

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 539.193

**КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА УФ-СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ МЕТИЛВИНИЛКЕТОНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

Лидия Александровна Королева¹, Александра Валерьевна Королева²

^{1,2} Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Автор, ответственный за переписку: Лидия Александровна Королева, koroleva.msu@rambler.ru

Аннотация. Получена разрешенная колебательная структура УФ-спектра поглощения исследуемой молекулы в газовой фазе. Определены (0-0)-полосы изомеров. Найдены фундаментальные колебательные частоты и (0- ν)-переходы крутильного колебания для *s-trans*- и *s-cis*-изомеров молекулы в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях. Проведено полное отнесение полученных 68 полос поглощения.

Ключевые слова: *s-trans*-, *s-cis*-изомер, крутильное колебание, ν -колебательное квантовое число, основное и возбужденное электронные состояния

Финансирование. Источник финансирования НИР: госбюджет, раздел 0110 (для тем по госзаданию).

Для цитирования: Королева Л.А., Королева А.В. Колебательная структура УФ-спектра поглощения высокого разрешения метилвинилкетона в газовой фазе // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 63. № 6. С. 395–404.

ORIGINAL ARTICLE

**VIBRATIONAL STRUCTURE OF A HIGH-RESOLUTION UV ABSORPTION
SPECTRUM OF METHYL VINYL KETONE IN THE GAS PHASE**

Lydia A. Koroleva¹, Alexandra V. Koroleva²

^{1,2} Lomonosov Moscow State University

Corresponding author: Lydia A. Koroleva, koroleva.msu@rambler.ru

Abstract. The resolved vibrational structure of the UV absorption spectrum of the studied molecule in the gas phase was obtained. The 0-0 bands of isomers were identified. Fundamental vibrational frequencies and (0- ν) transitions of torsional vibration for the *s-trans*- and *s-cis*-isomers of the molecule in the ground (S_0) and excited (S_1) electronic states were found. Complete assignment of the obtained 168 absorption bands was carried out.

Keywords: *s-trans*-, *s-cis*-isomer, torsional vibration, ν -vibrational quantum number, ground and excited electronic states

Financial Support. Source of research funding: state budget, section 0110 (for topics on the state task).

For citation: Koroleva L.A., Koroleva A.V. Vibrational Structure of a High-Resolution UV Absorption Spectrum Of Methyl Vinyl Ketone in the Gas Phase // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 63. N 6. S. 395–404.

Интерес к изучению заторможенного внутреннего вращения (ВВ) вокруг одинарной С–С-связи, находящейся в сопряжении с двойными связями С=C и С=O, в α , β -ненасыщенных карбонильных соединениях (I): $R_1CO-CR_2=CR_3R_4$, где $R_1 = H$, $R_1 = CH_3$, $R_1 = F$, $R_1 = Cl$, $R_1 = Br$; $R_2 = H$, $R_2 = CH_3$; $R_3 = R_4 = H$, $R_3 = CH_3$, и в бензойных соединениях (II): C_6H_5-COR , где $R = H$, $R = CH_3$, $R = F$, $R = Cl$, $R = Br$, наблюдается у различных групп исследователей в течение нескольких десятилетий [1–9].

Цель проведенных в настоящей работе исследований состоит в определении частот крутильного колебания и значений (0– ν)-переходов этого колебания для изомеров изучаемой молекулы, их фундаментальных частот и (0–0)-полос изомеров. В наших работах для достижения поставленной цели, связанной с изучением (ВВ) соединений рядов I и II, используется метод анализа разрешенной колебательной структуры полос $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения высоко разрешенных паров исследуемых соединений. Достоинство применяемого метода заключается в его информативности, так как колебательная структура УФ-спектров паров многих исследуемых соединений ряда I содержит около сотни полос поглощения (акрилоилфторид [6] и метакрилоилфторид [8]). Большинство из этих полос поглощения соответствуют определенному переходу между уровнями энергии крутильного колебания основного (S_0) и возбужденного (S_1) электронных состояний. Вероятно, это связано с высокой заселенностью уровней энергии крутильного колебания. Таким образом, в применяемом нами методе, в отличие от ИК-Фурье спектроскопии в дальней ИК-области и микроволновой спектроскопии, можно определять значения частот (0– ν)-переходов крутильного колебания изомеров молекулы до высоких значений колебательного квантового числа ν и фундаментальные колебательные частоты, проявляющиеся при внутреннем вращении относительно одинарной связи С–С не только в основном (S_0), но и в возбужденном (S_1) электронном состоянии.

По полученным значениям частот (0– ν)-переходов крутильного колебания в электронном состоянии S_0 или S_1 можно построить потенциальные функции одномерного внутреннего вращения (ПФВВ) вида:

$$V(\varphi) = 1/2 \sum V_n (1 - \cos n \varphi), \quad (1)$$

где φ – угол поворота одной группы атомов («волчка») относительно другой («остова»). Для построения $V(\varphi)$ необходимо также использовать

вращательную постоянную $F(\varphi)$ с разложением ее в ряд Фурье.

До настоящего времени мы изучали нашим методом внутреннее вращение вокруг С–С-связи для соединений, которые являются производными альдегидов, где $R_1 = H$, $R_1 = F$, $R_1 = Cl$. Настоящая работа посвящена изучению заторможенного (ВВ) паров метилвинилкетона $CH_3-C(O)CH=CH_2$ (3-бутен-2-он) – простейшего ненасыщенного кетона. Метилвинилкетон – легко полимеризующая летучая жидкость с раздражающим запахом ($T_{кип} = 81,4$ °С). Он используется в процессах получения полимеров для модификации их свойств. Метилвинилкетон имеет большое значение в химии атмосферы. Он содержится в выхлопных газах [10, 11], образуется при сжигании биомассы [12] и при взаимодействии озона с изопреном [13], который выделяют деревья (дуб, тополь). Оставаясь в газовой фазе атмосферы в качестве основного продукта окисления изопрена, метилвинилкетон [14, 15] проявляет высокую реакционную способность [16]. Он оказывает большое влияние на фотохимическую активность в пограничном слое атмосферы, в частности в лесных массивах [17], и способствует уничтожению озона благодаря образованию таких соединений, как формальдегид и метилглиоксаль [13, 18]. В атмосфере он находится 10 ч [17, 19] из-за его быстрой реакции с гидроксильными радикалами. Продукты, выделяющиеся при атмосферном окислении изопрена, способствуют образованию тропосферного озона O_3 и вторичных аэрозолей [20, 21]. Эти загрязнители воздуха могут оказывать сильное влияние на радиационный баланс Земли и здоровье человека.

В работе [22] при изучении температурной зависимости ИК-спектров метилвинилкетона в жидкой фазе в температурном интервале от +30 до –75 °С и КР-спектров в интервале от +85 до +5 °С сделано предположение, что вещество существует как смесь двух плоских *s-транс* и *s-цис*-изомеров. *Транс*-изомер является более устойчивым. Разность энергии между изомерами в газовой фазе метилвинилкетона определялась по изменению интегральной интенсивности полос 1249 см^{-1} (*s-транс*) и 1180 см^{-1} (*s-цис*) при изменении температуры от +20 до 200 °С. Разность энергии определяли по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах:

по оси $y - \log (A_{цис}/A_{транс})$, где $A_{цис}$ – интегральная интенсивность полосы *s-цис*-изомера, $A_{транс}$ – интегральная интенсивность полосы *s-транс*-изомера;
по оси $x - 1/T$ [23].

Полученное в работе [23] значение разности энергии изомеров равно 565 ± 52 ккал/моль⁻¹. Плоское строение скелета исследуемой молекулы подтверждено в микроволновом исследовании работы [24]. Однако авторы обнаружили в газовой фазе только *s-транс*-изомер метилвинилкетона, предполагая, что концентрация *s-цис*-изомера незначительна. В более позднем микроволновом исследовании метилвинилкетона находится тоже только *s-транс*-изомер [25]. В этой работе рассчитаны вращательные постоянные для вращения относительно С–С-группы и вращательные постоянные для вращения метильной –CH₃-группы. Рассчитаны также торсионные частоты вокруг связи С–С и частоты вращения метильной группы: 115 (20) и 150 (20) см⁻¹. Эти значения находятся в хорошем согласии со значениями 116 и 125 см⁻¹, приведенными в работе [26]. Только в третьей работе [27] при исследовании микроволнового спектра на микроволновом спектрометре с Фурье-преобразованием авторам удалось обнаружить *s-цис*-изомер. Барьер внутреннего вращения метильной группы для *s-транс*- и *s-цис*-изомеров, полученный в этой работе, составляет 433,8 и 376,8 см⁻¹ соответственно. Были обнаружены изотопные разновидности тяжелых атомов, что позволило авторам работы рассчитать длины связей и углы для обоих изомеров метилвинилкетона с помощью анализа Крайчмана и сравнить результаты с полученными квантово-механическим расчетом [27]. Самой информативной по значениям колебательных фундаментальных частот обоих изомеров исследуемой нами молекулы является работа [26]. Авторы получили ИК-спектры в области 3500–50 см⁻¹ и КР-спектры в области 3200–10 см⁻¹ для газообразных, жидких и твердых образцов метилвинилкетона. В КР-спектрах определены поляризованные и деполаризованные полосы поглощения. Проведено полное отнесение как *s-транс*, так и *s-цис*-изомеров молекулы метилвинилкетона [26]. Довольно полное отнесение обеих изомерных форм исследуемой нами молекулы проведено также в работе [28]. В работе [29] были получены в ИК-спектре изучаемой молекулы в аргоновой матрице полосы поглощения в области от 1690 до 616 см⁻¹ для *s-транс*-изомера, а в области от 1710 до 603 см⁻¹ для *s-цис*-изомера, проведено отнесение. В работе [30] изучали ИК-спектр в области 80–850 см⁻¹ и отнесли значение 101 см⁻¹ к частоте крутильного колебания вокруг одинарной связи С–С. Это же значение для частоты крутильного колебания вокруг одинарной связи С–С приводят

авторы работы [31]. В работе [32] в сочетании со спектроскопией миллиметрового диапазона проведены квантово-механические расчеты для характеристики основного и первого возбужденного колебательных состояний обоих стабильных изомеров метилвинилкетона, проведен расчет равновесных геометрий для обоих изомеров исследуемой молекулы. Объединив теоретические и экспериментальные данные, авторы [32] получили разность энергии между *s-транс*-изомером и *s-цис*-изомером метилвинилкетона, равную 164 ± 30 см⁻¹ (198 ± 18 см⁻¹ [23], 280 см⁻¹ [26]). В работе [33] применение лазеров на свободных электронах позволило авторам провести разделение изомеров метилвинилкетона в молекулярном пучке при температуре 1,2 (2) К из-за электростатического отклонения. Это важно для синтеза соединений определенной конфигурации. Полученные конформеры хорошо подходят для исследования их химической реакционной способности в реакциях циклоприсоединения Дильса–Адлера.

Экспериментальная часть

Перед съемкой УФ-спектра поглощения образец метилвинилкетона («х.ч.») очищали от примесей путем обычной и холодной перегонки с замораживанием и вакуумной откачкой. УФ-спектры поглощения метилвинилкетона получены на приборе высокого разрешения «ДФС-2».

Снимали во втором порядке решетки 2400 штрихов/мм с обратной линейной дисперсией 8,3 А/мм. В качестве источника сплошного излучения применяли лампу «ДКСШ-1000». Использовали многоходовую (3 м) кварцевую кювету с рубашкой, по которой пропускали нагретое силиконовое масло. Давление паров изменялось от 50 до 400 мм рт. ст. Давление паров удавалось менять из-за конструкции кюветы: от внутренней части кюветы отходил сборник вещества в виде небольшой пробирки. После откачивания кюветы до высокого вакуума с помощью замораживания сборника жидким азотом в него собирали метилвинилкетон. Давление паров повышали при нагреве сборника метилвинилкетона силиконовым маслом. Время экспозиции меняли от нескольких минут до нескольких часов, так что в область нормального почернения попадали разные участки спектра. Регистрацию спектров проводили фотографически на пленку КН-2. В области 24900–29200 см⁻¹ была получена хорошо разрешенная колебательная структура УФ-спектра паров метилвинилкетона

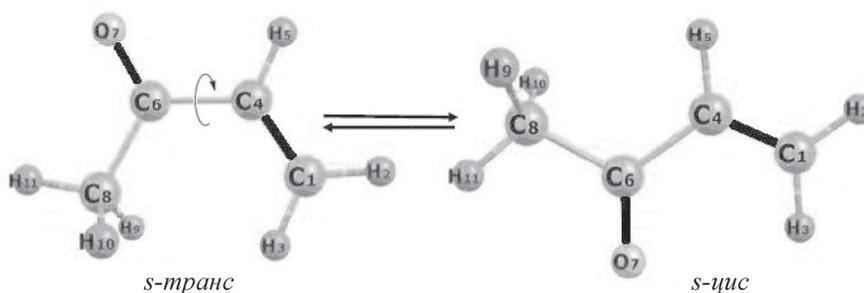
с 68 полосами поглощения сильной, средней и малой интенсивности. Для измерения волновых чисел полос поглощения паров метилвинилкетона снимали спектр железа.

Обсуждение результатов

Колебательная структура УФ-спектров высокого разрешения исследуемых нами соединений состоит из большого числа полос поглощения (обычно, около сотни), почти каждая из которых соответствует определенному переходу между уровнями энергии крутильного колебания *s-транс*- или *s-цис*-изомера из основного (S_0) электронного состояния в возбужденное (S_1). Кроме того, некоторые из полос поглощения колебательной структуры УФ-спектров соответствуют (0–0)-полосам (0₀⁰-переходам) обеих изомерных форм исследуемых соединений и фундаментальным колебательным частотам этих изомеров в электронных состояниях S_0 и S_1 .

Колебательная структура УФ-спектров высокого разрешения метилвинилкетона ($\text{CH}_3\text{-C(O)CH=CH}_2$), исследуемого нами в настоящей работе, состоит из 68 полос поглощения сильной, средней и малой интенсивности в области 24900–29200 см^{-1} . Как установлено в работах [26, 27], метилвинилкетон в газообразном состоянии представляет смесь *s-транс*- и *s-цис*-изомеров (рисунок). Полосы поглощения метилвинилкетона, судя по интенсивности обзорного спектра, принадлежат к $n\text{-}\pi^*$ -переходу синглетного электронного перехода $S_0 \rightarrow S_1$ симметрии ($^1A' - ^1A''$), что согласуется с изучением кетонов в работе [34]. Анализ колебательной структуры исследуемой молекулы показал, что полосы поглощения для каждого изомера этого соединения по своему контуру являются полосами «перпендикулярного» (C-типа), «параллельного» или «гибридного» (A + B)-типа, как это наблюдалось для плоских в обоих электронных состояниях молекул произ-

водных акролеина [6, 8]. Выражение для волновых чисел всех возможных колебательных переходов данного электронного перехода (системы полос) приведено в [35]. Интенсивная полоса с волновым числом 26122,8 см^{-1} колебательной структуры УФ-спектра высокого разрешения метилвинилкетона в газовой фазе отнесена к 0₀⁰-переходу *s-транс*-изомера этого соединения. От (0–0)-полосы *s-транс*-изомера исследуемого соединения в сторону уменьшения волновых чисел находятся полосы, отстоящие на величины $\Delta\omega_i$, которые близки к значениям фундаментальных частот этого изомера в состоянии S_0 (табл. 1). Отнесение 0₀⁰-перехода *s-транс*-изомера метилвинилкетона подтверждается фундаментальными частотами в основном электронном состоянии (S_0): частотой крутильного колебания относительно C–C-связи, равной 115.7 см^{-1} , торсионной частотой метильной группы CH_3 со значением 125 см^{-1} , $\nu'' = 291 \text{ см}^{-1}$, $\nu'' = 491 \text{ см}^{-1}$ (табл. 1, 2). Эти значения фундаментальных частот *s-транс*-изомера, полученные нами при анализе колебательной структуры УФ-спектра высокого разрешения паров метилвинилкетона в основном электронном состоянии (S_0) совпадают со значениями фундаментальных частот в этом электронном состоянии, полученными из ИК-Фурье-спектров [26] (табл. 1). 0₀⁰-переход *s-транс*-изомера изучаемого соединения также подтверждается найденными нами фундаментальными частотами возбужденного электронного состояния (S_1): $\nu' = 383 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 605 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1192 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1306 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1342 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1461 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 2757 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 2826 \text{ см}^{-1}$ (табл. 1, 2). От (0–0)-полосы *s-транс*-изомера исследуемого соединения в сторону увеличения волновых чисел находятся полосы, отстоящие на величины $\Delta\omega_i$, которые близки к значениям фундаментальных частот этого изомера в состоянии S_1 (табл. 1). Перечисленные выше частоты воз-



Равновесная смесь *s-транс*- и *s-цис*-изомеров в молекуле метилвинилкетона

Таблица 1

Фундаментальные колебательные частоты *транс*- и *цис*-изомеров метилвинилкетона в газовой фазе, найденные при анализе колебательной структуры УФ-спектра (см^{-1})

№	Симметрия [26]	Отнесение [26]	ИК-спектр газ [26]		КР-спектр газ [26]	ИК-спектр газ [28]		УФ-спектр				
			<i>транс</i>	<i>цис</i>		<i>транс</i>	<i>цис</i>	основное состояние (S_0)		возбужденное состояние (S_1)		
1	a''	COCH_3 torsion	116	87	–	<i>транс</i>	101	116	87	<i>транс</i>	230	175
2	a''	CH_3 torsion	125	121	–	–	–	125	121	–	–	–
3	a''	OCC deformat.	292	–	291	–	300	291	–	–	–	–
4	a''	ν_{17} Skeletal deform	492	422	–	–	416	493	421	383	–	–
5	a''	H_2CCC deform	530	606	–	538	–	–	–	605	–	–
6	a''	CH bend	691	662	–	–	–	–	662	–	–	–
7	a'	CCC antis. stretch	1249	–	1257	1248	–	–	–	1306	–	–
8	a''	CH_3 sym.deformat	1366	–	–	1365	–	–	–	1461	1430	–
9	a'	$\text{C}=\text{C}$ stretch	1620	–	–	1624	1624	–	–	1342	1324	–
10	a'	$\text{C}=\text{O}$ stretch	1705	1729	–	1712	1730	–	–	1192	1182	–
11	a'	CH_3 sim. stretch	2936	–	–	–	–	–	–	2876	–	–
12	a'	CH_3 antisim stret	2971	2955	–	–	–	–	–	2757	–	–

Т а б л и ц а 2

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

№	ω_i	Отнесение изомеров		№	ω_i	Отнесение изомеров	
		<i>s-транс</i>	<i>s-цис</i>			<i>s-транс</i>	<i>s-цис</i>
1	24928,8	–	$6_1^0 1_2^0$	35	26842,6	$5_0^1 1_1^1$	–
2	25013,3	–	$6_1^0 1_1^0$	36	26857,7	–	$10_0^1 1_1^0$
3	25099,8	–	6_1^0	37	26915,2	–	$9_0^1 1_2^0$
4	25169,4	–	$4_1^0 1_2^0$	38	26944,4	–	10_0^1
5	25253,8	–	$4_1^0 1_1^0$	39	26965,1	–	$9_0^1 2_1^0$
6	25274,5	–	$6_0^1 1_0^1$	40	26999,8	–	$9_0^1 1_1^0$
7	25341,0	–	4_1^0	41	27021,5	–	$8_0^1 1_2^0$
8	25513,8	$4_1^0 1_1^0$	–	42	27032,4	–	$10_0^1 1_1^1$
9	25591,3	–	1_2^0	43	27071,6	–	$8_0^1 2_1^0$
10	25629,6	4_1^0	–	44	27086,4	–	9_0^1
11	25641,2	–	2_1^0	45	27105,6	–	$8_0^1 1_1^0$
12	25675,5	–	1_1^0	46	27118,5	–	$10_0^1 1_0^1$
13	25715,3	$3_1^0 1_1^0$	–	47	27192,7	–	8_0^1
14	25744,1	$4_1^0 1_1^1$	–	48	27198,2	$10_0^1 1_1^0$	–
15	25762,3	–	0_0^0	49	27202,3	$7_0^1 1_2^0$	–
16	25831,4	3_1^0	–	50	27238,7	$9_0^1 1_2^0$	–
17	25850,3	–	1_1^1	51	27261,6	–	$9_0^1 1_0^1$
18	25859,9	$4_1^0 1_0^1$	–	52	27314,4	10_0^1	–
19	25937,5	–	1_0^1	53	27349,0	$9_0^1 1_1^0$	–
20	25956,4	$3_1^0 2_1^0$	–	54	27366,8	–	$8_0^1 1_0^1$
21	25997,8	2_1^0	–	55	27429,2	$7_0^1, 10_0^1 1_1^1$	–
22	26007,1	1_1^0	–	56	27457,0	$8_0^1 2_1^0$	–
23	26061,6	$4_1^0 1_0^1$	–	57	27465,1	9_0^1	–
24	26122,8	0_0^0	–	58	27469,1	$8_0^1 1_1^0$	–
25	26237,1	1_1^1	–	59	27544,2	$10_0^1 1_0^1$	–

Окончание табл. 2

№	ω_i	Отнесение изомеров		№	ω_i	Отнесение изомеров	
		<i>s-транс</i>	<i>s-цис</i>			<i>s-транс</i>	<i>s-цис</i>
26	26352,6	1_0^1	–	60	27584,2	8_0^1	–
27	26389,6	$4_0^1 1_1^0$	–	61	27632,0	$12_0^1 2_0^2$	–
28	26505,3	4_0^1	–	62	27659,2	$7_0^1 1_1^0$	–
29	26611,8	$5_0^1 1_1^0$	–	63	27696,1	$9_0^1 1_0^1$	–
30	26619,2	$4_0^1 1_1^1$	–	64	27814,2	$8_0^1 1_0^1$	–
31	26728,2	5_0^1	–	65	28764,2	$12_0^1 1_1^0$	–
32	26735,3	$4_0^1 1_0^1$	–	66	28880,3	12_0^1	–
33	26773,6	–	$10_0^1 1_2^0$	67	28998,5	11_0^1	–
34	26823,6	–	$10_0^1 2_1^0$	68	29229,1	$11_0^1 1_0^1$	–

бужденного электронного состояния (S_1) равны найденным $\Delta\omega_i$ в сторону увеличения волновых чисел. Критерием отнесения полос поглощения колебательной структуры УФ-спектра паров исследуемых соединений к фундаментальным частотам возбужденного (S_1) электронного состояния является наличие от этих полос поглощения частоты крутильного колебания относительно связи С–С или (0–v)-переходов этого колебания соответствующего изомера в основном электронном состоянии (S_0) (табл. 3.) Значение волнового числа $26122,8 \text{ см}^{-1}$ полосы поглощения колебательной структуры УФ-спектра, полученного в настоящей работе и отнесённое нами к 0_0^0 -переходу *s-транс*-изомера, совпадает со значением 0_0^0 -перехода *s-транс*-изомера метилвинилкетона работы [34]. В работе [34], как указывают авторы, анализировался УФ-спектр паров исследуемого соединения слабой интенсивности. В работе [34] не определена частота крутильного колебания относительно С–С-связи *s-транс*-изомера исследуемой молекулы. Ее среднее значение, полученное в нашей работе, равно $115,9 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ (табл. 1, 3). Значения частот крутильного колебания относительно С–С-связи для обеих изомерных форм метилвинилкетона в обоих электронных состояниях находили по программе NONIUS. Различаются также торсионные частоты метильной группы: в нашей работе значение этой частоты составля-

ет 125 см^{-1} и совпадает с полученным в результате анализа ИК-Фурье-спектра [26] (табл. 1), в то время, как в [34] приведено значение 111 см^{-1} . Следует отметить, что при анализе колебательной структуры УФ-спектра высокого разрешения и УФ-спектра, полученного в работе [34], совпадает пять частот возбужденного электронного состояния: $\nu' = 383 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 605 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1192 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1306 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1461 \text{ см}^{-1}$ (табл. 1). Отнесение некоторых частот мы взяли иным, чем в работе [34] (табл. 1).

Главным отличием колебательной структуры УФ-спектра высокого разрешения, полученного в нашей работе, от колебательной структуры УФ-спектра, приведенного в [34], является присутствие значительного числа полос поглощения второго *s-цис*-изомера. В работе [34] *s-цис*-изомер полностью отсутствует. Наличие в колебательной структуре УФ-спектра полос поглощения менее устойчивого *цис*-изомера позволило нам сделать их отнесение. Интенсивная полоса с волновым числом $25762,3 \text{ см}^{-1}$ колебательной структуры УФ-спектра высокого разрешения метилвинилкетона в газовой фазе отнесена к 0_0^0 -переходу *s-цис*-изомера этого соединения. Аналогично *s-транс*-изомеру, от (0–0)-полосы *s-цис*-изомера исследуемого соединения в сторону уменьшения волновых чисел находятся полосы, отстоящие на величины $\Delta\omega_i$, которые близки к значениям фун-

Т а б л и ц а 3

Частоты переходов крутильного колебания *s-транс*-изомера метилвинилкетона в основном (S_0) электронном состоянии, полученные из УФ-спектра

(0- ν)-переходы	ν_{00}	$\nu'' = 291$	$\nu'' = 493$	$\nu' = 383$	$\nu' = 605$	$\nu' = 1192$	$\nu' = 1342$	$\nu' = 1461$	$\nu' = 2757$	Средние значения
0-1	115,7	116,1	115,8	115,7	116,4	116,2	116,1	115,1	116,1	115,9±0,5
0-2	–	–	–	–	–	–	226,3	–	–	226±1,0

Т а б л и ц а 4

Частоты переходов крутильного колебания для *s-цис*-изомера метилвинилкетона в основном (S_0) электронном состоянии, полученные УФ-спектра и из ИК-Фурье-спектра

(0- ν)-переходы	ν_{00}	УФ-спектр					средние значения	ИК-Фурье-спектр [26]	
		$\nu'', \text{см}^{-1}$		$\nu', \text{см}^{-1}$				значения переходов ($\nu+1$)- ν	значения (0- ν)-переходов
		421	662	1182	1324	1430			
0-1	86,8	87,2	86,5	86,7	86,6	87,1	86,8±0,4	87,0	87,0
0-2	171,0	171,6	171,0	–	171,2	171,2	171,2±0,4	84,0	171,0

даментальных частот *s-цис*-изомера в состоянии S_0 (табл. 1). Отнесение 0_0^0 -перехода *s-цис*-изомера метилвинилкетона подтверждается фундаментальными частотами в основном электронном состоянии (S_0): частотой крутильного колебания относительно С–С-связи, равной $86,8 \text{ см}^{-1}$, торсионной частотой метильной группы CH_3 со значением 121 см^{-1} , $\nu'' = 421 \text{ см}^{-1}$, $\nu'' = 662 \text{ см}^{-1}$ (табл. 1, 2). Эти значения фундаментальных частот *s-цис*-изомера, полученные нами при анализе колебательной структуры УФ-спектра высокого разрешения паров метилвинилкетона в основном электронном состоянии (S_0) совпадают со значениями фундаментальных частот этого изомера в этом электронном состоянии, полученными из ИК-Фурье-спектров [26] (табл. 1). 0_0^0 -переход *s-цис*-изомера изучаемого соединения также подтверждается найденными нами фундаментальными частотами возбужденного электронного состояния (S_1): $\nu' = 1181 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1324 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1430 \text{ см}^{-1}$ (табл. 1, 2). Эти значения фундаментальных частот *s-цис*-изомера метилвинилкетона в возбужденном электронном (S_1) состоянии равны величинам $\Delta\omega_i$, расположенным в сторону увеличения волновых чисел от волнового числа (0-0)-полосы (0_0^0 -перехода). От фундаментальных частот в состоянии S_1 для *s-цис*-изомера изучаемого соединения в сторону уменьшения волновых

чисел находится такая же по значению частота крутильного колебания вокруг С–С-связи этого изомера в основном электронном состоянии, как от 0_0^0 -перехода и фундаментальных частот основного электронного состояния (S_0) этого изомера (табл. 4). Значение волнового числа $25762,3 \text{ см}^{-1}$ полосы поглощения колебательной структуры УФ-спектра, полученного в настоящей работе и отнесенное нами к 0_0^0 -переходу *s-цис*-изомера, совпадает со значением 0_0^0 -перехода *s-цис*-изомера метилвинилкетона, приведенном в работе [36]. В табл. 4 приведены значения (0-2)-переходов *s-цис*-изомера метилвинилкетона в состоянии S_0 , определенные в нашей работе от 0_0^0 -перехода и всех фундаментальных частот этой молекулы как в основном (S_0), так и в возбужденном (S_1) электронном состоянии.

В настоящей работе найдена частота крутильного колебания вокруг С–С-связи в возбужденном электронном состоянии для *s-транс*-изомера от ν_{00} , $\nu'' = 493 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1192 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 1342 \text{ см}^{-1}$, $\nu' = 2876 \text{ см}^{-1}$. Среднее значение этой частоты равно $230,5 \pm 0,7 \text{ см}^{-1}$. Полученное в работе значение частоты совпало со значением аналогичной частоты, приведенным в [34]. Для *цис*-изомера от ν_{00} , $\nu'' = 662 \text{ см}^{-1}$, $\nu'' = 1182 \text{ см}^{-1}$, $\nu'' = 1324 \text{ см}^{-1}$, $\nu'' = 1430 \text{ см}^{-1}$ также найдена частота крутильного колебания вокруг С–С-связи в

возбужденном электронном состоянии. Среднее значение этой частоты для *s-цис*-изомера равно $174,7 \pm 0,6 \text{ см}^{-1}$. Поскольку все частоты в колебательной структуре УФ-спектра находятся как разностные величины, очень важно полосы одного типа измерять единообразно. Все полосы С-типа измеряли по максимуму поглощения, полосы (А + В)-типа – по провалу на контуре полосы. Так измеряли все полосы, волновые числа которых приведены в табл. 2. В этой таблице дано полное отнесение всех полученных в эксперименте 68 полос поглощения колебательной структуры УФ-спектра высокого разрешения молекулы метилвинилкетона.

Выводы

Анализ колебательной структуры УФ-спектра высокого разрешения метилвинилкетона показал, что его колебательная структура отличается от аналогичной производных альдегидов [6, 8, 9]. Применение программы NONIUS для производных альдегида позволило находить прогрессии и секвенции по частотам крутильного колебания основного (S_0) и возбужденного (S_1) электронных состояний, которые являлись строками и столбцами многочисленных таблиц Деландра. Из этих таблиц находили частоты крутильного колебания, (0– ν)-переходы этого колебания до высоких значений колебательного квантового числа ν , которые повторялись многократно в разных таблицах Деландра. Применение программы NONIUS в настоящей работе позволило найти частоты крутильного колебания вокруг С–С-связи обеих изомерных форм исследуемой молекулы в обоих электронных состояниях. Значение частоты *s-транс*-изомера метилвинилкетона в основном (S_0) электронном состоянии подтверждено совпадением со значением частоты этого изомера, полученной из ИК-Фурье-спектров [26]. Значение

частоты крутильного колебания *s-транс*-изомера в возбужденном электронном (S_1) состоянии совпало с ее значением, приведенном в работе [34]. Все полосы колебательной структуры УФ-спектра *s-цис*-изомера метилвинилкетона в нашей работе получены впервые. Это позволило высокое разрешение прибора. Значения частоты и (0–2)-перехода крутильного колебания вокруг связи С–С *s-цис*-изомера исследуемой молекулы в основном (S_0) состоянии подтверждены совпадением с их значениями, полученными из ИК-Фурье-спектров [26]. Однако при анализе колебательной структуры УФ-спектра нами не были найдены (0– ν)-переходы крутильного колебания до высоких значений колебательного квантового числа ν . Вероятно, это можно связать со стерическими затруднениями при вращении группы $\text{CH}_3\text{--C(O)}$ в молекуле метилвинилкетона ($\text{CH}_3\text{--C(O)CH=CH}_2$) относительно С–С-связи. Кроме того, в состоянии S_0 частоты крутильного колебания вокруг связи С–С и торсионные частоты метильной группы в молекуле метилвинилкетона близки между собой как для *s-транс*, так и для *s-цис* изомеров (табл. 1). Это, вероятно, может изменить колебательную структуру по сравнению с альдегидами. В результате анализа колебательной структуры УФ-спектра высокого разрешения метилвинилкетона были определены значения полос, отнесенных к 0_0^0 -переходам обоих изомеров. Эти значения подтверждены фундаментальными частотами *s-транс* и *s-цис* изомеров в основном (S_0) электронном состоянии работы [26]. Значение 0_0^0 -перехода *s-транс*-изомера совпало со значением этого перехода, приведенном в работе [34]. Значение 0_0^0 -перехода *s-цис*-изомера совпало со значением этого перехода, приведенном в работе [36].

От 0_0^0 -переходов обоих изомеров найдены фундаментальные частоты *s-транс*- *s-цис* изомеров в возбужденном (S_1) электронном состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hollas J.M., Gregorek E., Goodman L. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 49. № 4. P. 1745.
- Glebova L.A., Abramnikov A.V., Margolin L.N., Zenkin A.A., Pentin Y.A., Tyulin V.I. // J. Struct. Chem. 1979. Vol. 20. N 6. P. 884.
- Durig J.R., Church J.S., Compton D.A.C. // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 71. N 3. P. 1175.
- Balfour W. // J. Mol. Spectr. 1980. Vol. 84. N 1. P. 60.
- Durig J.R., Li Y., Jin Y. // Mol. Phys. 1997. Vol. 91. P. 421.
- Koroleva L.A., Tyulin V.I., Matveev V.K., Pentin Yu.A. // Spectrochimica Acta A.: Mol. and Biomol. Spectros. 2014. Vol. 22. P. 609.
- Koroleva L.A., Abramnikov A.V., Krasnoshchekov S.V., Korolyova A.V., Bochenkova A.V. // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1181. P. 228.
- Королева Л.А., Матеев В.К., Королева А.В., Пентин Ю.А. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 3. С. 415.
- Королева Л.А., Андриасов К.С., Королева А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2021. Т. 62. № 6. С. 481.
- Biesenthal T.A., Shepson P.B. // Geophys. Res. Lett. 1997. Vol. 24. P. 1375.
- Zhang D., Lei W., Zhang R. // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 358. P. 171.

12. Brillì F., Gioli B., Ciccioli P., Zona D., Loreto F., Janssens I.A., Ceulemans R. // *Atmos. Environ.* 2014. Vol. 97. P. 54.
13. Gutbrod R., Kraka E., Schindler R.N., Cremer D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119. P. 7330.
14. Tuazon E.C., Atkinson R. // *Int. J. Chem. Kinet.* 1989. Vol. 21. P. 1141.
15. Galloway M.M., Huisman A.J., Yee L.D., Chan A.W.H., Loza C.L., Seinfeld J.H., Keutsch F.N. // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. Vol. 11. P. 10779.
16. Pierotti D., Wofsy S.C., Jacob D., Rasmussen R.A.J. // *J. Geophys. Res. Atmos.* 1990. Vol. 95. P. 1871.
17. Karl M., Dorn H.-P., Holland F., Koppmann R., Poppe D., Rupp L., Schaub A., Wahner A. // *J. Atmos. Chem.* 2006. Vol. 55. P. 167.
18. Praske E., Crounse J.D., Bates K.H., Kurtén T., Kjaergaard H.G., Wennberg P.O. // *J. Phys. Chem. A.* 2015. Vol. 119. P. 4562.
19. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J., Subcommittee I. // *J. Atmos. Chem. Phys.* 2006. Vol. 6. P. 3625.
20. Matsunaga S.N., Wiedinmyer C., Guenther A.B., Orlando J.J., Karl T., Toohey D.W., Greenberg J.P., Kajii Y. // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2005. Vol. 5. P. 11143.
21. Fu Y., Liao H. // *Atmos. Environ.* 2012. Vol. 59. P. 170.
22. Noack K., Jones R.N. // *Can. J. Chem.* 1961. Vol. 39. P. 2225.
23. Bowles A.J., George W.O. // *J. Chem. Soc. (B).* 1969. P. 810.
24. Foster P.D., Rao V.M., R.F. Curl M.F. // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 43. N 3. P. 1064.
25. Fantoni A.C., Caminati W., Meyer R. // *Chem. Phys. Lett.* 1987. Vol.133. N 1. P. 27.
26. Durig J.R., Little T.S. // *Chern. Phys.* 1981. 15 Oct. 1981. Vol. 75. N 8. P. 3660.
27. Wilcox D.S., Shirar A.J., Williams O.L., Dian B.C. // *Chem. Phys. Lett.* 2011. Vol. 508. P. 10.
28. Oelichmann H.-J., Eougeard D., Schrader B. // *J. Mol. Struct.* 1981. Vol.77. P. 179.
29. Krantz A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1972. Vol. 94. P. 4022.
30. Harris R. K., Witkowski R.E. // *Spectrochim. Acta.* 1964. Vol. 20. P. 1651.
31. Fateley W.G., Harris R.K., Miller F.A., Witkowski R.E // *Spectrochim. Acta.* 1965. Vol. 21. P. 231.
32. Zakharenko O., Motiyenko R.A., Moreno J.R.A., Huet T.R. // *J. Phys. Chem. A.*, 2017. Vol. 121. N 3. P. 6420.
33. Wang J., Kilaj A., He L., Dlugolecki K., Willitsch S., Küpper J. // *J. Phys. Chem. A.*, 2020. Vol. 124. P. 8341.
34. Birge R.R., Pringle W.C., Leermakers P.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1971. Vol. 93. N 25. P. 6715.
35. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., 1969. С. 149.
36. Марголин Л.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1975.

Информация об авторах

Королева Лидия Александровна – ст. науч. сотр. лаборатории молекулярной спектроскопии кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук, koroleva.msu@rambler.ru;

Королева Александра Валерьевна – ст. науч. сотр. кафедры общей физики и молекулярной электроники физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. физ.-матем. наук, koroleva.phys@mail.ru.

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 16.04.2022;
одобрена после рецензирования 12.05.2022;
принята к публикации 14. 05.2022.