

УДК 539.194.01

**ВЛИЯНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОЙ МАТРИЦЫ НА ЯДЕРНУЮ КОНФИГУРАЦИЮ
СВОБОДНОГО РАДИКАЛА
БЕНЗИЛА В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ**

И.Х.МАМЕДОВ, Ч.О.КАДЖАР, Х.И.МАМЕДОВ

*Национальная Академия Авиации
370045, Баку, "Аэропорт", Бина*

Показано, что равновесная ядерная конфигурация радикала бензила в возбужденном состоянии существенно искажается в различных поликристаллических углеводородных матрицах. Изменение симметрии молекулярной ядерной конфигурации радикала бензила (C_{2v}) приводит к существенным нарушениям правил отбора. В некоторых матрицах наблюдается тенденция приближения симметрии радикала бензила в возбужденном состоянии к симметрии молекулы бензола (D_{6h}).

Тонкоструктурные спектры поглощения и люминесценции органических многоатомных молекул, замороженных в углеводородных матрицах, благодаря своей квазилинейчатой структуре, отличаются богатой информативностью. Однако, наличие матрицы может оказывать значительные возмущающие воздействия на исследуемые молекулы, что находит свое отражение в регистрируемых спектрах.

О влиянии матрицы на ядерную конфигурацию радикала бензила в основном состоянии уже сообщалось нами в работе [1] на основе анализа спектров люминесценции радикала. Различие в вибронной структуре спектра бензила в различных матрицах, по-видимому, явилось основной причиной неоднозначной интерпретации спектра поглощения.

С целью изучения влияний поликристаллического окружения на ядерную конфигурацию свободного радикала бензила в возбужденном состоянии и проявлений этого влияния в спектрах, на установке СДЛ-2 были получены и исследованы спектры возбуждения люминесценции радикала бензила в матрицах *n*-пентане, изооктане и циклогексане при $T=4,2K$ (Рис.1). Образцы радикала создавались облучением исходных молекул толуола в углеводородной матрице (с концентрацией раствора $10^{-2}-10^{-3}$ моль/л) УФ светом ртутной лампы ДРШ-1000 при 77 К.

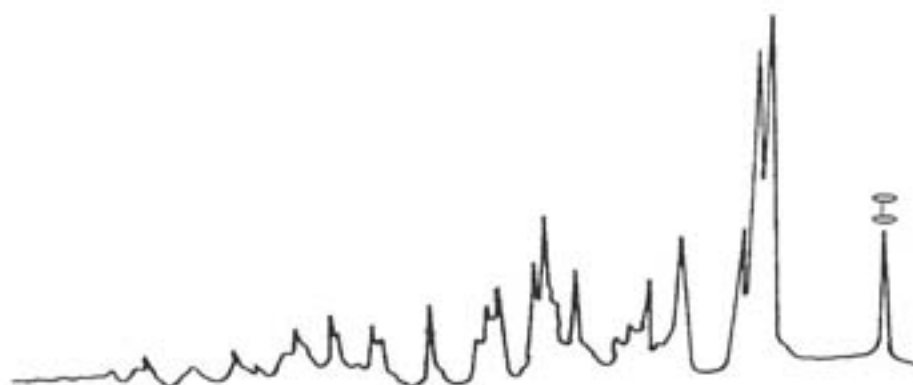
Из рисунка видно, что вибронная структура и интенсивности чистоэлектронных полос спектров возбуждения радикала бензила в различных матрицах отличаются. Особенно резко различаются интенсивности полос 0-0 перехода. Отношение интенсивности чистоэлектронной полосы к интенсивности полосы неполносимметричного колебания 460см^{-1} для циклогексана составляет 1:10, для изооктана - 1:2, а в *n*-пентане они имеют сравнимую интенсивность. По данным работы [2], подобное отношение в возбужденном состоянии для бензола и толуола в кристалле соответственно равно 1:3 и 5:1.

В таблице даются характерные частоты и интенсивности полос спектров возбуждения бензила во всех трех исследованных матрицах, а также для сравнения в аргоновой матрице [3]. Электронно-колебательные частоты спектра возбуждения (поглощения) радикала бензила сходны с электронно-колебательными частотами спектров поглощения кристаллов и КР исходной стабильной молекулы. Это показывает, что при образовании радикала бензила, в результате отщепления одного атома водорода от метильной группы молекулы толуола, в структуре и в симметрии молекулы существенных изменений не произошло. Поэтому при интерпретации основных электронно-колебательных частот радикала бензила исходными данными являлись сведения об ультрафиолето-

а)



б)



в)

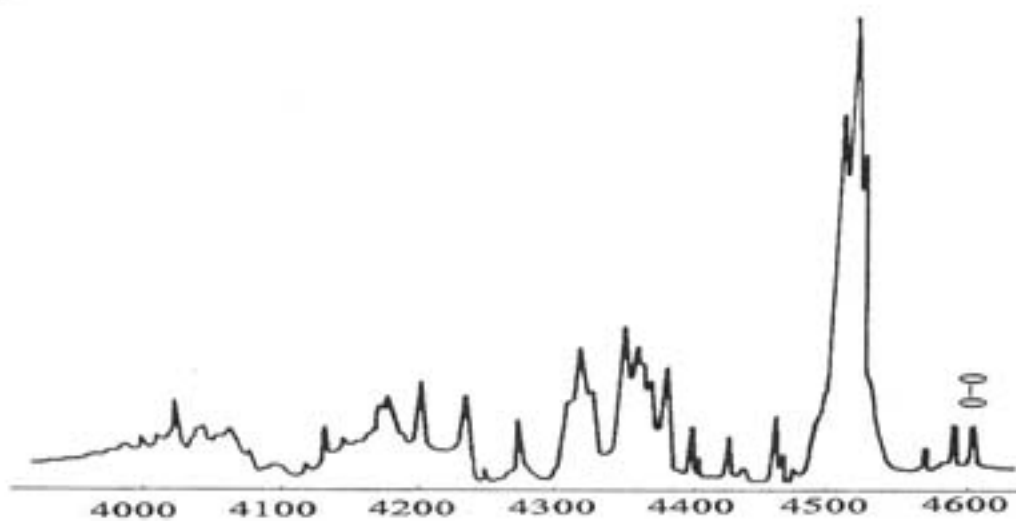


Рис.1

Спектры возбуждения люминесценции свободного радикала бензила при 4,2К в различных матрицах: н-пентане (а), изооктане (б), циклогексане (в)

вых спектрах поглощения толуола - исходной стабильной молекулы [2], а также теоретические и экспериментальные данные колебательных спектров.

Из таблицы видно, что полоса спектра возбуждения, соответствующая колебанию бензила с частотой 700см^{-1} в матрицах н-пентана и изооктана, в циклогексане уменьшилась примерно на 30см^{-1} , а в аргоне ее уменьшение достигает 60см^{-1} . Следовательно, в спектрах с запрещенным 0-0 переходом частота колебания бензила 700см^{-1} склонна к уменьшению.

Таблица

Основные внутримолекулярные колебания радикала бензила проявляющиеся в спектре возбуждения люминесценции при 4,2 К

Номер колебания по Вильсону и симметрия	Н-пентан		Изооктан		Циклогексан		Аргон		Колебания толуола, проявляющиеся в эл. спектре поглощения				
									Пары		Кристалл		
	$\nu(\text{см}^{-1})$	I	$\nu(\text{см}^{-1})$	I	$\nu(\text{см}^{-1})$	I	$\nu(\text{см}^{-1})$	I	$\nu(\text{см}^{-1})$	I	$\nu(\text{см}^{-1})$	I	
	(0-0) 21580	10	(0-0) 21640	3,9	(0-0) 21650	0,5	(0-0) 21860						
					380	6,8	360	10				333	
	427	9,3	420	10	420	10	372 442	407 3,3 3,2				427	1
ν_{6a} B ₁	460	10	459	8	459	7,8	456	3,3	456	7	454	1	
	593	1,1	518	1,2					528	8	526	5	
	701	2,8	691	1,3	668	1	639	5			670	1	
ν_1 B ₁	776	3,8	811	1,1	811	0,5	798	2,0	751	9	751	1	
											846	2	
ν_{12} A ₁	887	1,1	918	0,7	930	1,4	910	3,5	932	8	940	10	
	983	1,3			1020	1,2	1010	2	964	7	969	10	
	1060	2,6	1077	2,3	1066	3,5							
					1140	4	1144	2,3					
	1178	3	1196	3,7	1161	4,1	1151	2	1187	7	1197	8	
	1255	5	1238	1,2									
					1208	4,1							
	1324	0,9					1327	0,8					
	1382	2,2	1391	2,1	1375	3,6					1362	2	
	1472	2,1	1433	2									
	1665	1,8	1659	1,8							1544	2	

Вероятно, описанная изменчивость частоты колебания $\sim 700\text{см}^{-1}$ связана с тем, что оно, так же как колебание 776см^{-1} , очень чувствительно к структурным изменениям молекулы бензила.

По сравнению с толуолом- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, величина колебания $\text{C}_{sp}-\text{C}_{ал}$ бензила, с одной стороны, должна возрастать вследствие уменьшения массы заместителя $-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, а с другой стороны, должна уменьшаться, если симметрия фенильного кольца из-за малого воздействия заместителя или кристаллической решетки матрицы приближается к бензольной. Последнее может быть связано с уменьшением эффективного расстояния между центрами масс фенильного кольца и $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ группы-заместителя.

Из расчета смещений атомов толуола [2, 4] в возбужденном состоянии следует, что отличительной особенностью этого колебания являются значительные осцилляции длины связи $\text{C}_{sp}-\text{C}_{ал}$ и, прилегающих к ней связей C-C углеродного кольца, которые в несколько раз превосходят изменения размеров других валентных связей. А это может быть в том

случае, если в бензиле заместитель $C_{sp}-C_{ал}$ отклонен от направления, совпадающего с исходной осью второго порядка. При исследовании спектральных особенностей бензила в различных матрицах, было обнаружено характерное изменение величины этого колебания. Например, в спектре возбуждения бензила в пентане величина рассматриваемого колебания составляет 776см^{-1} , а в изооктане и циклогексане достигает 811см^{-1} .

Указанное отклонение связи $C_{sp}-C_{ал}$ приводит к понижению симметрии молекулы. При этом, так как поглощение алкилбензолов согласно [4], в основном, обусловлено возбуждением π -электронного облака бензольного кольца, к небольшим искажениям оказываются чувствительными электронные переходы с участием колебаний, в которых велика роль заместителя и, прилегающих к нему, атомов углерода бензольного кольца. В этом случае отклонение связи $C_{sp}-C_{ал}$ от первоначального направления придает ранее полносимметричному колебанию неполносимметричный характер. По-видимому, это положение подтверждается отсутствием в спектре возбуждения бензила прогрессии обсуждаемого колебания.

Известно, что в бензоле, по относительной силе полос чистоэлектронного перехода и неполносимметричного колебания, можно судить о степени отклонения симметрии облака шести π -электронов от симметрии правильного шестиугольника. Проведенные расчеты показывают, что в бензиле, в отличие от толуола, гексагональная симметрия фенильного кольца очень мало отличается от симметрии углеродного кольца бензола. Наименьшее отклонение, среди изученных нами матриц, имеет место в циклогексановой матрице. По-видимому, искажение углеродного каркаса фенильного кольца бензила в поле кристаллической решетки циклогексана приводит к выравниванию различия между отдельными связями С-С кольца.

Следует обратить внимание и на тот факт, что в спектре возбуждения бензила в циклогексане, за исключением очень интенсивных полос, многие полосы с частотами колебаний $811, 930, 1066, 1208, 1375\text{см}^{-1}$ (Таблица) соответствуют частотам колебаний спектра поглощения кристаллов бензола $815, 925, 1070, 1210, 1375\text{см}^{-1}$ [2]. Подобное явление в других матрицах, например в *n*-пентане, не наблюдается, как бы колебания не подвергаются возмущению замещающей группой.

По данным работ [3, 5, 6], 0-0 полоса спектра возбуждения бензила в аргоне не проявляется. В отличие от матрицы *n*-пентана, где 0-0 переход проявляется с достаточно заметной интенсивностью, в спектрах возбуждения бензила с "запрещенным" 0-0 переходом (циклогексане и аргоне [3]) проявляются одинаковые электронно-колебательные моды (ср. таб.).

На основании вышеизложенных фактов можно сделать вывод, что радикал бензила весьма податлив возмущениям окружающей среды и его, по-видимому, следует считать весьма гибкой молекулой. Такая особенность несомненно связана с наличием в бензиле замещающей группы $\dot{C}H_2$, нарушающей плоскостность, жесткость и симметрию π -электронной системы молекулы. Геометрическая структура испытывает сильное искажение со стороны "клетки" матричного кристалла, и это приводит к изменению электронно-колебательной структуры. И хотя общая закономерность построения спектра согласуется с симметрией C_{2v} , в некоторых матрицах наблюдается тенденция приближения симметрии радикала бензила в возбужденном состоянии к симметрии молекулы бензола (D_{6h}).

1. И.Х.Мамедов, И.К.Насибов, Х.И.Мамедов, *Хябярляр*, XIX №6 (2000) 183.
2. В.Л.Броуде, Г.В.Климушева, А.Л.Либерман, М.И.Онопrienко, А.Ф.Прихотько, А.И.Шатенштейн, *Спектры поглощения молекулярных кристаллов*. Киев, (1965).
3. J.Miller and L.Andrews, *J. Mol. Spectr.*, 90 (1981) 20.
4. А.М.Богомоллов, *Опт. и спектр.*, 9 (1960) 311.

THE THERMOELEMENTS with NEGATIVE BRANCH
on the BASIC of [Bi₂Te₃-In₂Se₃]-CdCl₂

F.K.ALESKEROV, EMEL CHINGI, N.P.KEKELIDZE, Z.KVINIKADZE, V.A.ALIYEV
AND K.SH.KAKHRAMANOV

The solid solutions [Bi₂Te₃-In₂Se₃] were formed by simultaneous substituting of bismuth and tellurium to indium and selenium as well as the considerable lowering of thermal conductivity has taken place. The combined effect of such substitutions hindering the forming of antistructural defects of bismuth has reduced to decrease of concentration of carriers of current. The further alloying with CdCl₂ has permitted to obtain the samples with the optimum concentration of electrons as well as with high thermoelectric durability $Z_m=3.5 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ (T=300K).

Редактор: Дж. Абдинов