

СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ТОЛУОЛА И *p*-КСИЛОЛА В МАТРИЦЕ И ИХ СООТВЕТСТВИЕ СПЕКТРАМ ПАРОВ В СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУЕ

Х.И. МАМЕДОВ, И.К. НАСИБОВ, И.Х. МАМЕДОВ, С.Г. ШУКЮРОВ

Институт Физики АН Азербайджана
Баку-370143, пр. Г.Джавида, 33.

Для выявления возможного влияния матричного окружения на примесные реакционно-активные частицы свободных радикалов, в работе проведены сравнительные исследования спектров возбуждения люминесценции радикалов толуола и *p*-ксилола в матрицах парафинов и парах сверхзвуковой струи. Анализ спектров свободных радикалов бензильного типа позволил установить энергию их двух близкорасположенных нижних уровней.

Известно, что при УФ - облучении метилзамещенных гомологов бензола, в частности толуола и ксилола, получают свободные радикалы бензильного типа. В литературе имеются обширные данные о спектрах люминесценции бензильного типа радикалов, а в последнее время стали появляться теоретические и экспериментальные данные об их спектрах возбуждения в стеклирующихся средах и нейтральных газовых (неон, аргон) матрицах [1-5].

Для радикала бензила C_7H_7 наблюдаются три возбужденных уровня: 1^2A_2 (450 нм), 2^2A_2 (310 нм) и 3^2B_2 (260 нм). Две полосы поглощения в УФ - области бензила из-за высокой интенсивности описаны раньше, чем видимая полоса поглощения [6,7]. Сопряженный по отношению к изучению, видимый спектр поглощения имеет слабое зеркальное изображение относительно спектров люминесценции и обладает сложной структурой. Попытки анализа спектра видимого поглощения радикала бензила были неудачны не из-за различия симметрии в двух состояниях, а, как полагают, вследствие расположения в непосредственной близости первого и второго возбужденных дублетных состояний D_1 (1^2A_2) и D_2 (2^2B_2) [7,8].

Известно, что достоверные экспериментальные результаты об электронно-колебательных частотах и о наличии близкососедствующих дублетных состояний радикала бензила и его гомологов можно получить на основе данных более информативных тонкоструктурных спектров, где вероятность перекрытия полос уменьшается. С этой целью нами проведены сравнительные исследования спектров возбуждения флуоресценции свободных радикалов бензила и *p*-ксилола в матрицах парафинов и парах сверхзвуковой струи.

Радикал бензила

Спектр возбуждения 1-го электронного перехода радикала бензила в *n*-пентане (при $\nu_{00}=21580 \text{ см}^{-1}$) состоит из одиночных полос, расположенных в видимой области. Одной из важных особенностей этого спектра является то,

что все проявленные частоты не имеют кратных повторений колебаний, не образуют прогрессии. Вследствие этого весь спектр возбуждения люминесценции расположен в маленьком интервале длин волн (рис.1). В спектре наиболее интенсивные полосы относятся к колебаниям 427 и 460 см^{-1} .

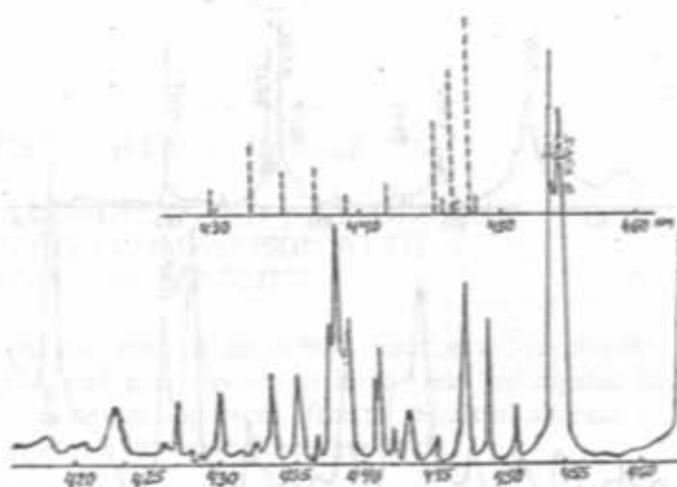


Рис.1. а) Спектр возбуждения радикала бензила в *n*-пентане при 4,2 К.
б) Положение полос спектра возбуждения свободной молекулы радикала бензила в сверхзвуковой струе.

Для выяснения возможного влияния матрицы на спектр возбуждения исследуемой молекулы-радикал бензила, проводилось сравнение его со спектрами возбуждения люминесценции свободной молекулы бензила в парах сверхзвуковой струи [9]. На рис.1 схематичный спектр возбуждения паров по длинам волн совмещен со спектром возбуждения в матрице. Первая наиболее длинноволновая полоса спектра возбуждения бензила, которая совпадает по положению с первой полосой спектра люминесценции радикала бензила в пентановой матрице, отсутствует в спектрах возбуждения в парах свободной мо-

лекулы. Спектр возбуждения в парах радикала бензила начинается с 00-полосы 454,4 нм. Подобная полоса, с такой же величиной частоты 22007 см⁻¹, также интенсивно проявляется в спектре возбуждения в матрице пентана.

Интенсивная полоса 22007 см⁻¹, по-видимому, является началом последовательности электронно-колебательных частот. Частоты колебаний этой последовательности полос спектра, возникающего в результате 1³A₂ - 1³B₂ перехода. Можно предположить, что дополнительная последовательность полос принадлежит П-электронному переходу (2³B₂ - 1³B₂).

Значительное усиление в спектре возбуждения полосы 427 и 460 см⁻¹ 1-ого электронного перехода имеет тот же тип, что и чисто электронная волновая функция П-ого возбужденного уровня, в связи с чем возможно взаимодействие указанных уровней.

Радикал p-ксилола. На рис. 2 приведен спектр возбуждения радикала p-ксилола в n-гексане при 4,2 К, где электронно-колебательная структура проявляется с достаточно

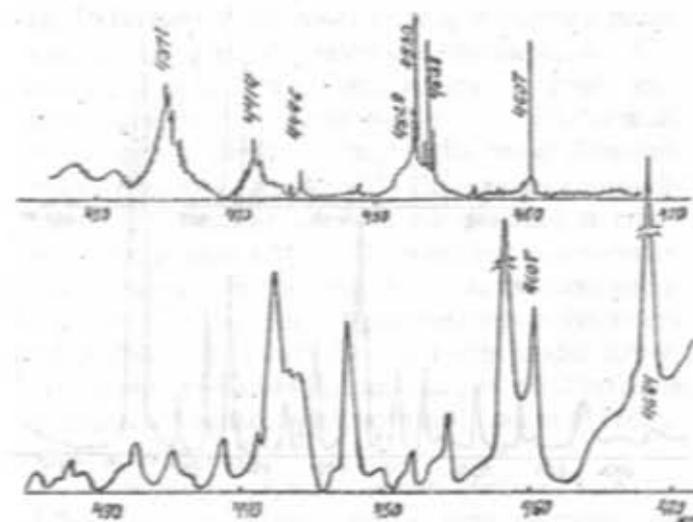


Рис. 2. а) Спектр возбуждения радикала p-ксилола в n-гексане при 4,2 К.
б) Спектр возбуждения свободной молекулы радикала p-ксилола в сверхзвуковой струе.

хорошим разрешением. Регистрация спектра проводилась по изучению интенсивной полосы $\lambda=4875 \text{ \AA}$. 0-0-переходу соответствует полоса 4684 \AA , которая совпадает с первой полосой спектра люминесценции радикала p-ксилола в этой же матрице. На этом же рисунке для сравнения схематично приводится спектр возбуждения радикала p-ксилола в парах сверхзвуковой струи [9].

Сравнение спектров радикала p-ксилола в матрице и свободной молекулы радикала p-ксилола в парах сверхзвуковой струи (с температурой 5 К) показывает, что сходство спектров

достаточно хорошее: длинноволновая часть спектров удивительно точно совпадает. В табл. приведены положения совпадающих полос спектра возбуждения радикала p-ксилола в матрице гексана с подобными полосами в спектре возбуждения в парах сверхзвуковой струи. Такое совпадение спектров возбуждения наводит на мысль о том, что ближнее окружение радикала p-ксилола в матрице и парах одинаково. А это может быть в том случае, если в парах, наряду с отдельными молекулами, сосуществуют ассоциаты, и радикал p-ксилола образовался в ближнем окружении этих ассоциатов.

Однако авторы [9], по-видимому, неправы, исключив наличие в условиях их эксперимента ассоциатов p-ксилола или ван-дерваальсовых комплексов. Подобное объяснение подтверждается нашими ранними исследованиями люминесценции радикала p-ксилола [10]. Нами было обнаружено, что радикал p-ксилола в концентрированных растворах 10⁻³ моль/л n-гексана образует 2 типа центров излучения из них первый-идентичный со спектром радикала p-ксилола и n-гексане, который наблюдается при малых концентрациях, а второй- со спектром радикала в собственном кристалле - агрегате p-ксилола [10].

Таким образом, указанные экспериментальные результаты показывают, что в парах сверхзвуковой струи p-ксилол не состоит из одиночных молекул, а образует ассоциаты молекул, и радикал p-ксилола образовался внутри этих ассоциатов в собственном окружении исходных молекул.

Спектр возбуждения люминесценции радикала p-ксилола

Таблица

| в n-гексане | | | в парах в сверх. звук струи [9] | |
|----------------------|-----------------------|----|---------------------------------|-----------------------|
| $\lambda(\text{нм})$ | $\nu(\text{см}^{-1})$ | J | $\lambda(\text{нм})$ | $\nu(\text{см}^{-1})$ |
| 468,4 | 00 ₁ | 60 | 468,38 | 00 ₁ |
| 460,7 | 00 ₂ | 16 | 460,79 | 351 |
| 458,6 | 456 | 57 | 458,58 | 456 |
| 454,7 | 643 | 9 | 454,64 | 643 |
| 453,6 | 696 | 2 | 453,85 | 683 |
| 452,2 | 765 | 3 | 452,32 | 757 |
| 450,3 | 858 | 2 | 450,36 | 853 |
| 447,8 | 982 | 21 | 448,28 | 956 |
| 444,6 | 1143 | 2 | 444,61 | 1141 |
| 443,6 | 1193 | 2 | 443,28 | 1208 |
| 442,6 | 1244 | 22 | 442,72 | 1237 |
| 441,5 | 1301 | 4 | 441,61 | 1293 |

1. H.Hiratsuka, T.Okamura, I.Tanaka, V.Tanizika. *J.Phys.Chem.* 84, 285 (1980).
2. J.Ripoche. *Spectrochim. Acta* 23A, 1003 (1967).
3. L.Grajcar, S.Leach. *J.Chem. Phys. et phys.chem. biol.* 61, 1523 (1964).
4. J.Ripoche. *J.Phys.* 28, 153 (1967).
5. J.H.Miller, L.Andrews, *J.Mol. Spect.* 90, 20 (1981).
6. L.Andrews, J.H.Miller, B.W.Keclan. *Chem. Phys. Lett.* 71, 207 (1980).
7. G.Porter, B.Ward. *J.Chem.Phys.* 61, 1523 (1964).
8. G.Cossart-Macos, S.Leach. *J.Chem. Phys.* 64, 4008 (1976).
9. M.Fukushima, K.Obi. *J.Chem. Phys.* 93, 8418 (1990).
10. X.И.Мамедов, М.М.Халилов. *Опт. и спектр.* 38, 701 (1975).

X.LƏMMƏDOV, İ.K.NƏSİBOV, İ.MƏMMƏDOV, S.G.ŞÜKÜROV

TOLUOL VƏ p-KSİLOL SƏRBƏST RADİKALLARININ MATRİSADAKI HƏYƏCANANMA FLORENSSIYA SPEKTRLƏRİ VƏ ONLARIN İFRAT SƏS SÜRƏTLİ BUXARLARIN AXINI SPEKTRLƏRİNƏ UYGUNLUĞU

İşdə aktiv reaksiya təbiətli aşqar molekula hissəciklərinə - toluol və p-ksilol tipli ərbəst radikallara - matris əhatəsinin mümkün tə'irini üzə çıxarmaq üçün parafin marisasındaki həyəcanlanma spektrləri onların ifrat səs sürətli buxarların axının həyəcanlanma spektrləri ilə müqayisəsi tədqiq olunmuşdur.

Benzil tipli sərbəst radikalların spektrlərinin analizi onların yaxın 2 ən aşağı səviyyələrinin enerjisini tə'yin etməyə imkan vermişdir.

KH.I.MAMEDOV, I.K.NASIBOV, I.KH.MAMEDOV, S.G.SHUKUROV

FLUORESCENCE EXCITATION SPECTA OF TOLUOL AND p-XYLOLS FREE RADICALS IN MATRICES AND THEIR COMPARISON WITH SIMILAR SPECTA IN SUPERSONIC FREEJET

Far discovering of possible influence of matrix environment on impurity reaction-active particle-free radical, excitation and fluorescence spectra of benzyl and p-nrethylbenzyl have been investigated in paraffin matrices and have been compared with similar spectra in supersonic free jet. Spectral analysis of benzyl type free radicals allows to obtain the energy values of two lower neighbouring levels.

Дата поступления: 15.04.96.

Редактор: М. Керимов.