

УДК 539.194.01

ЗАВИСИМОСТЬ ОРИЕНТАЦИИ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП СВОБОДНОГО РАДИКАЛА П-КСИЛОЛА ОТ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКРУЖЕНИЯ

И. Х. МАМЕДОВ

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

На основе исследования спектров люминесценции свободных радикалов п-ксилола в различных поликристаллических матрицах при $T=4,2\text{K}$ сделан вывод о влиянии матрицы на ориентацию метильных групп радикала. Показано, что симметрия радикала п-ксилола в матрице н-гексана отличается от его симметрии в изооктане и собственном окружении.

Молекула п-ксилола изучалась многими исследователями различными методами. Однако отнесение данной молекулы к определенной точечной группе симметрии (C_{2h} или C_{2v}) было затруднено из-за отсутствия данных о взаимном расположении бензольного кольца и метильных групп.

В ранних работах, исходя из соблюдения альтернативного запрета, при расчетах [1] было принято, что п-ксилол принадлежит к группе симметрии C_{2h} . В этом случае в каждой метильной группе один атом Н расположен в плоскости кольца, а два других атома Н расположены симметрично по обе стороны от нее. При такой конфигурации молекула имеет центр симметрии i и одну ось симметрии второго порядка, перпендикулярную к плоскости бензольного кольца.

С другой стороны, согласно [2] молекула п-ксилола в кристалле при 77 К не имеет центра симметрии. Отсутствие центра симметрии свидетельствует о том, что из двух точечных групп C_{2h} и C_{2v} в действительности осуществляется симметрия C_{2v} . В случае группы C_{2v} все атомы водорода метильных групп лежат вне плоскости, в которой расположено бензольное кольцо.

В работе [3] на основании температурной зависимости ширины линии $\nu=645\text{cm}^{-1}$ спектров комбинационного рассеяния кристаллов п-ксилола, также сделан вывод о том, что молекула имеет симметрию C_{2v} .

В данной работе, в целях исследования влияния поликристаллической матрицы на ориентацию метильных групп радикала п-ксилола, изучались электронно-колебательные спектры радикала п-ксилола в различных парафиновых матрицах.

Радикалы п-ксилола были получены УФ облучением растворов п-ксилола полным светом ртутной лампы при азотной температуре. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции были получены при 4,2К в матрицах н-гексана и изооктане и собственной матрице.

На Рис.1 показаны спектры люминесценции свободного радикала п-ксилола в н-гексана (а) и изооктане (б) при температуре 4,2К. Электронно-колебательная структура проявляется с достаточно хорошим разрешением. В спектре люминесценции, полученном в изооктане, в отличие от спектра в н-гексана, хорошо видна "мультиплетность", состоящая из трех компонент. Из сравнения спектров сразу заметно, что интенсивность линии с частотой 640cm^{-1} и некоторых других менее интенсивных линий в собственной матрице и в изооктане значительно ослаб-

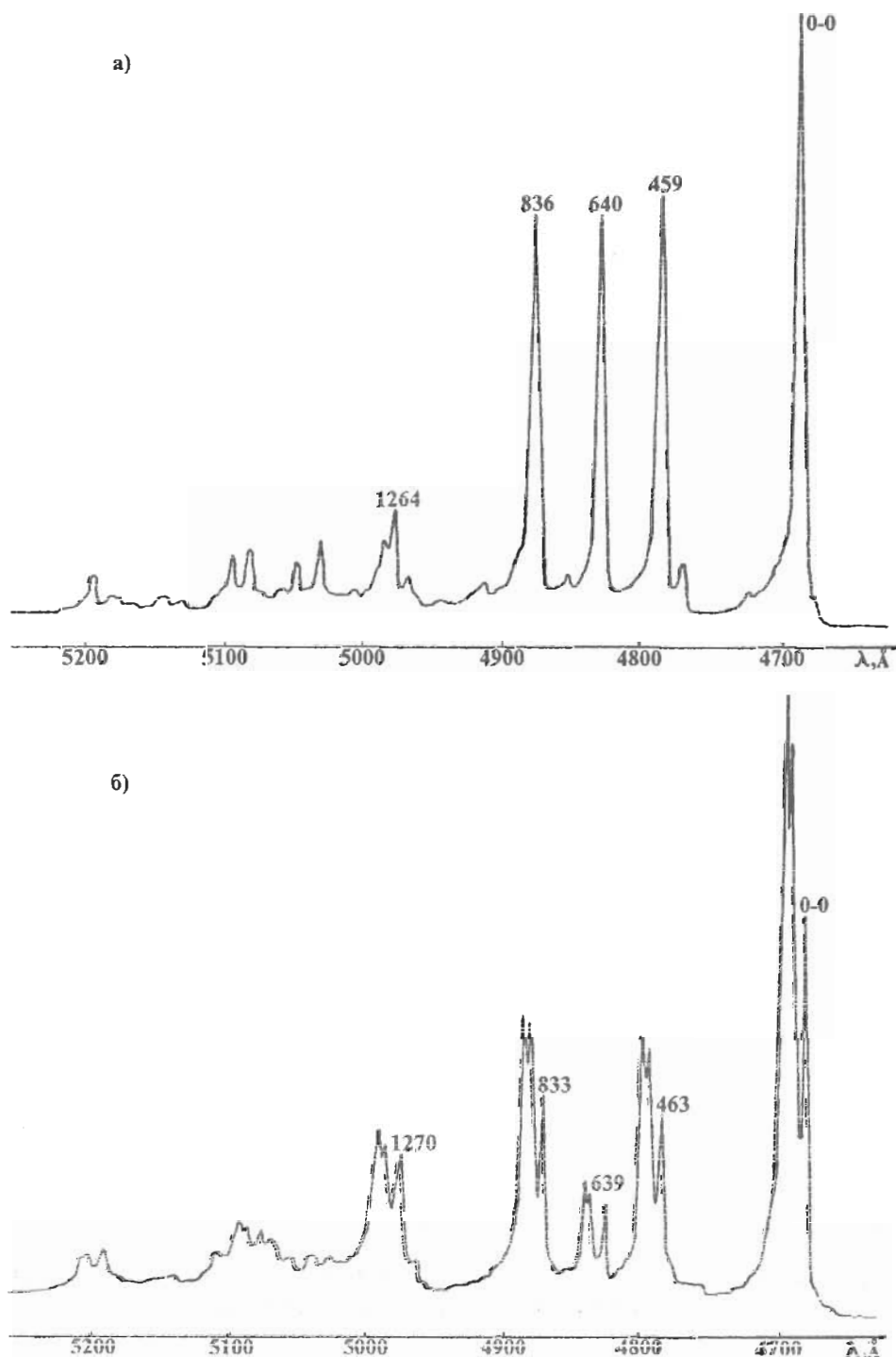


Рис.1
Спектры люминесценции свободного радикала п-ксилола в н-гексане (а) и изооктане (б) при 4,2К

лена по сравнению с соответствующими полосами спектра люминесценции свободного радикала п-ксилола в н-гексане. Так как свободные монорадикалы

параксилола образуются отщеплением одного атома водорода от метильной группы, тогда наблюдаемое в спектре радикала перераспределение интенсивностей линий электронно-колебательных частот, по-видимому, связано с неидентичной симметрией молекулы радикала в матрице n-гексана, с одной стороны, и изооктане, а также собственной матрице, с другой. Недавние исследования крутильных колебаний метильной группы в стабильных органических молекулах [4-11] и измерения барьеров крутильных колебаний п-метилбензольного радикала в основном и возбужденном состояниях [12] говорят о возможности поворота метильной группы.

На основании вышесказанного можно предположить, что происходят конформационные изменения радикала п-ксилола под влиянием поля кристаллического окружения, в результате чего симметрия радикала в матрице изооктана и собственном окружении, по-видимому, оказывается близка к C_{2v} , а в н-гексане - к C_{2h} .

1. М.А. Ковнер, *ДАН СССР*, **97** (1954) 229.
2. S.G. Bismas, *Indian J. Phys.*, **34** (1960) 263.
3. А.В. Раков, *Оптика и спектроскопия*, **10** (1961) 713.
4. P.J. Breen, J.A. Warren, E.R. Bernstein, J.I. Seeman, *J. Chem. Phys.*, **87** (1987) 1917.
5. K. Okuyama, N. Mikami, M. Ito, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 5617.
6. M. Ito, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 517.
7. L.H. Spangler, D.W. Pratt, *J. Chem. Phys.*, **84** (1986) 4789.
8. J.L. Tomer, L.H. Spangler, D.W. Platt, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 1615.
9. L.H. Spangler, W.B. Bosma, R.D. Van Zee, T.S. Zwier, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 6768.
10. T. Aota, T. Ebata, M. Ito, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 3519.
11. M. Baba, I. Hanaraki, U. Nagashima, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 3938.
12. T-Y.D. Lin, T.A. Miller, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 3554.

P-KSİLOLUN SƏRBƏST RADİKALININ METİL QRUPLARININ ORİYENTASIYASININ POLİKRIŞTALLİK MATRİSADAN ASİLİLİĞİ

I.X.MƏMMƏDOV

P-ksilolun sərbəst radikallarının müxtəlif polikristallik matrisalarda $T=4,2K$ temperaturunda lüminessensiya spektrlərinin tədqiqi əsasında radikalın metil qruplarının oriyentasiyasına matrisanın təsiri araşdırılmışdır. N-hekzan matrisasında p-ksilol radikalının simmetriyasının onun izooktanda və öz əhatəsindəki simmetriyadan fərqləndiyi müəyyən edilmişdir.

DEPENDENCE OF p-XYLENE FREE RADICAL METHYL GROUP ORIENTATION FROM POLYCRYSTALLINE ENVIRONMENT.

I.KH.MAMEDOV

Luminescence spectra of p-xylene radicals has been studied in different polycrystalline matrixes at $T=4,2K$. Influence of matrix on radical methyl group orientation was established. It was shown, that symmetry of p-xylene radical in hexane matrix differ from radicals symmetry in isoctane matrix and its own environment.