

Таблица 3
 Величины $R_{\text{взотр.}}$, отношений $\Delta R/R_{\text{взотр.}}$ исследованных соединений

	k							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$R_{\text{взотр.}}, \text{см}^3$	88.28	92.93	97.63	102.20	106.86	111.50	116.12	120.80
$\Delta R/R_{\text{взотр.}}$ {								
$(\Delta T = -10^\circ)$	—	0.27	0.26	0.25	0.24	0.24	0.23	0.22
$(\Delta T = -30^\circ)$	—	0.33	0.32	0.31	0.30	0.30	0.29	0.28

мости обусловлена в основном центральной частью молекулы. Добавление же группы CH_2 в алкоксильную цепь вызывает увеличение средней поляризуемости, а в анизотропию поляризуемости вносит незначительный вклад.

Следует отметить, что жидкие кристаллы данного гомологического ряда обладают довольно высокой анизотропией показателя преломления, уступая в этом отношении, по имеющимся к настоящему времени данным, лишь соединениям гомологического ряда 4,4'-диалкоксиазоксибензола [4].

Литература

- [1] Е. И. Рюмцев, А. П. Ковшик, И. П. Коломиец, В. Н. Цветков. Кристаллография, 18, 1246, 1973.
- [2] В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. П. Коломиец, А. П. Ковшик, Н. Л. Гандева. Опт. и спектр., 35, 880, 1973.
- [3] А. П. Ковшик, Ю. И. Дените, Е. И. Рюмцев, В. Н. Цветков. Кристаллография, 20, 861, 1975.
- [4] E. G. Hanson, Y. R. Shen. Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 36, 193, 1976.
- [5] F. B. Jones, J. J. Ratto. J. Phys. (Paris), Colloq., № 1, 413, 1975.
- [6] В. Г. Румянцев, Л. М. Блинов, П. Д. Березин, И. Н. Компанец. Кристаллография, 18, 1104, 1973.
- [7] J. L. Janning. Appl. Phys. Lett. 21, 173, 1972.

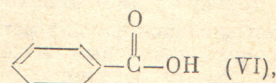
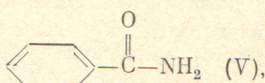
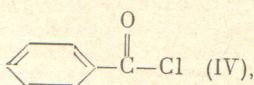
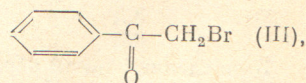
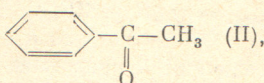
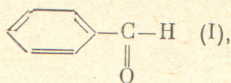
Поступило в Редакцию 6 июня 1977 г.

УДК 535.373+539.194

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДА

Ю. В. Помазан, В. Л. Глаголев и Н. Я. Бубен

Одной из важнейших задач молекулярной спектроскопии является установление зависимости между структурой молекулы и ее спектральными характеристиками. В работах [1-5] эта задача решалась, в частности, на примере карбонилсодержащих ароматических молекул, причем основное внимание было направлено на изучение влияния заместителя на спектры поглощения $S_j \leftarrow S_0$ и люминесценции. Публикаций, посвященных влиянию заместителей различной природы на положение высших триплетных уровней, практически нет. В настоящем сообщении мы приводим сведения о спектрах поглощения $T_i \leftarrow T_1$, $S_j \leftarrow S_0$, фосфоресценции и временах жизни молекул в возбужденном триплетном состоянии τ_T , для соединений



Триплетные состояния и фосфоресценцию возбуждали импульсами УФ света. Для регистрации спектров поглощения и фосфоресценции короткоживущих продуктов и для измерения τ_T применили скоростной спектрофотометр со сканированием луча

с частотой 200 Гц. Образцы представляли собой стеклообразную матрицу (изооктан- β -эфир- β -пропиловый спирт в соотношении 3:3:1 по объему, температура 81 К), в которую были введены исследуемые вещества (концентрация 10^{-3} М). Оптическая ячейка такая же, как и в работе [6]. Использовали компоненты растворителя марки «для хроматографии хч», соединения марки «хч», дополнительно очищенные перекристаллизацией либо перегонкой.

Спектры поглощения $S_j \leftarrow S_0$ в этаноле и гептане при комнатной температуре измеряли при помощи спектрофотометра «Specord UV Vis» по стандартной методике. Результаты сведены в таблицу. В третьем столбце показаны положения максимумов поглощения $S_j \leftarrow S_0$. Интенсивные полосы в спектрах поглощения соединений I, II относятся к $\pi\pi^*$ -переходам. Слабые длинноволновые полосы — к переходам $\pi\pi^*$. Полосы поглощения $\pi\pi^*$ у II претерпевают влияние группы C=O как электроакцепторного [7] заместителя в бензольном кольце при непосредственном взаимодействии с ней радикала $\text{C}\dot{\text{N}}_2$.

Спектральные характеристики замещенных бензальдегида

Соединение	$\tau T, \text{ мс}$	$S_j \leftarrow S_0 \cdot 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$	Фосфоресценция $\nu_0 \cdot 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$	$T_i \leftarrow T_1, \nu T_{\text{max}} \cdot 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$	$E_T = \nu_0 + \nu T_{\text{max}}, 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$		
1	2	3	4	5	6		
I бензальдегид	2.4	30.0 $\pi\pi^*$	25.0 $\pi\pi^*$	30.0	55.0		
		34.3 $\pi\pi^*$			33.3	58.3	
		40.3					
II ацетофенон	9.0	31.1 $\pi\pi^*$	26.0 $\pi\pi^*$	30.6	56.6		
		35.0 $\pi\pi^*$					
		41.3					
III ω -бромацетофенон	103	29.2 $\pi\pi^*$	25.4 $\pi\pi^*$	—	—		
		34.4 $\pi\pi^*$					
		40.0					
IV хлористый бензоил	296	36.0 $\pi\pi^*$	25.4 $\pi\pi^*$	29.6	55.0		
		43.4					
V бензамид	420	37.0 $\pi\pi^*$	27.0 $\pi\pi^*$	32.2	59.2		
		44.1					
VI бензойная кислота	$2.9 \cdot 10^3$	37.0 $\pi\pi^*$	27.2 $\pi\pi^*$	33.8	61.0		
		44.2					

Присоединение к группе C=O электронодонорных [1] заместителей, таких как NH_2 и OH , приводит к значительному повышению уровней $\pi\pi^*$, и в спектрах поглощения V и VI самыми длинноволновыми являются полосы $\pi\pi^*$. Они, как и полосы $\pi\pi^*$, сдвинуты в синюю область по отношению к полосам $\pi\pi^*$ бензальдегида.

Согласно нашим измерениям, хлор ведет себя как электронодонорный заместитель. Известно [7], что атомы галогенов могут проявлять донорные свойства за счет сверхобращения, когда они являются заместителями вблизи сопряженной системы. В спектре поглощения IV мы не наблюдали полосы $\pi\pi^*$, поскольку она скрыта более интенсивной полосой $\pi\pi^*$.

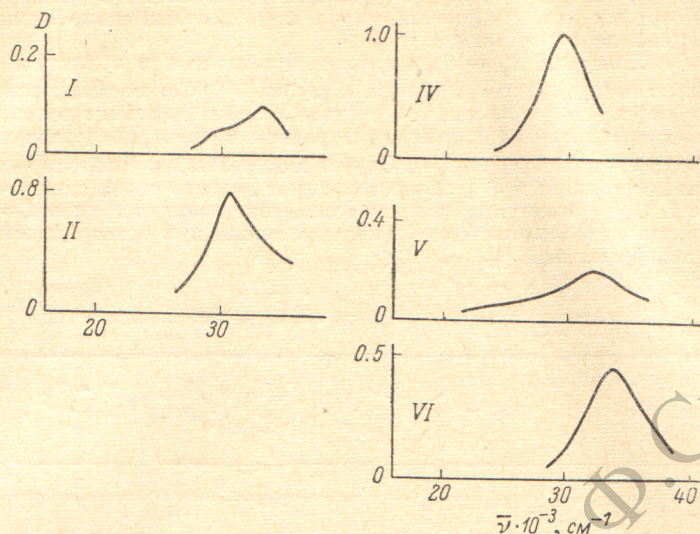
Введение в альдегидную группу $\text{C}\dot{\text{N}}_2\text{Br}$ не приводит к заметному смещению полос $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$, но вызывает сильное размытие спектра.

В таблице приведены частоты O—O-переходов ν_0 , полученные по спектрам фосфоресценции. Видно, что введение Cl, NH_2 , OH (непосредственно взаимодействующих с группой C=O) повышает энергию уровней $\pi\pi^*$. Это приводит к тому, что у III—VI нижним триплетным состоянием становится состояние типа $\pi\pi^*$. Как показано в таблице, замещение ведет к симбатному увеличению времени жизни в нижнем триплетном состоянии и энергии нижнего триплетного состояния типа $\pi\pi^*$.

В спектрах поглощения $T_i \leftarrow T_1$ наблюдается интенсивная полоса в ближней УФ области (см. рисунок). Как следует из таблицы, у соединений с фосфоресцентным состоянием типа $\pi\pi^*$ энергия высшего триплетного уровня (как и нижнего) повышается в ряду III, V, VI.

Как мы определили поглощения $T_i \leftarrow T_1$ ω -бромацетофенона. Интенсивность его фосфоресценции во крайней мере на два порядка меньше, чем соединений III. Следовательно, следует, что нижним синглетным состоянием III является

состояние типа $\pi\pi^*$, а нижним триплетным — состояние типа $\pi\pi^*$. Следовательно, имеет место последовательность энергетических уровней S_0 , $T_{\pi\pi^*}$, $T_{n\pi^*}$, $S_{n\pi^*}$, $S_{\pi\pi^*}$, при которой, согласно [1], квантовый выход флуоресценции мал.



Спектры триплет-триплетного поглощения замещенных бензальдегида.

$D = \ln(T_0/T)$ — оптическая плотность, обусловленная молекулами в возбужденном триплетном состоянии, I — бензальдегид, II — ацетофенон, IV — хлористый бензоил, V — бензамид, VI — бензойная кислота.

Литература

- [1] Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. «Химия», М., 1971.
- [2] В. И. Герко, П. Н. Коваленко, В. А. Смирнов, М. В. Алфимов, М. Н. Бардашова, И. Л. Котляревский. Опт. и спектр., 41, 220, 1976.
- [3] В. Г. Плотников. Опт. и спектр., 22, 735, 1967; 23, 39, 1967.
- [4] В. Г. Тищенко, М. М. Фетисова. Опт. и спектр., 30, 23, 1971.
- [5] E. C. Lim, R. Li, M. Li. J. Chem. Phys., 53, 2443, 1970; 50, 4925, 1969.
- [6] М. В. Алфимов, Н. Я. Бубен, В. Л. Глаголев, Э. С. Куюмджи, Ю. В. Помазан, В. Н. Шамшев. Опт. и спектр., 42, 476, 1977.
- [7] К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум. Квантовая органическая химия, «Мир», М., 1967.

Поступило в Редакцию 4 июля 1977 г.

УДК 539.194.01

К ВОПРОСУ О ПОСТРОЕНИИ ГАМИЛЬТониАНА ДЛЯ ЯДЕРНЫХ ДВИЖЕНИЙ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Л. А. Грибов и Н. И. Прокофьева

В литературе неоднократно исследовался вид гамильтониана в обобщенных координатах для ядерных движений в многоатомных молекулах. Особенно возрос к этому интерес в последние годы [1-10]. Однако во всех этих работах не рассматривался вопрос о форме гамильтониана в тех случаях, когда задача формулируется в пространстве с числом координат n , меньшим чем $3N$, где N — число ядер в молекуле. Такая задача не возникает, если совершается переход к новым обобщенным координатам с учетом колебаний (или деформаций) молекулы, поступательных движений и вращений, так как мерность пространства при этом сохраняется. Тогда кинетическая часть гамильтониана в обобщенных координатах может быть получена путем преобразования исходного лапласиана в обычных прямоугольных декартовых координатах к обобщен-