

плетного уровня олефина, то фосфоресценция раствора полностью отсутствовала вследствие  $T \rightarrow T$ -переноса энергии от добавки на окружающие молекулы олефина. Последовательным подбором пары соединений, одно из которых еще фосфоресцирует, а фосфоресценция другого уже потушена, удается заключить триплетный уровень олефина в достаточно узкий интервал энергий. Фосфоресценцию наблюдали визуально или с помощью обычной люминесцентной установки. Полученные таким образом результаты представлены в таблице.

Олефин	$E_T$	
Цис-2-бутен (ПК) Транс-2-бутен (ПК) Цис-2-пентен (Ст)	} Между 25150 (дифениламин) и 25750 $\text{см}^{-1}$ (ацетофенон); 71.8—73.6 ккал./моль	
1-Гексен (Ст) Цис-2-гептен (Ст) 1-Октен (ПК) 1-Децен (ПК)		} Между 24500 (трифениламин) и 25150 $\text{см}^{-1}$ (дифениламин). 70.0—73.6 ккал./моль

Примечание. В скобках указано состояние олефина при 77° К: ПК — поликристаллическое, Ст — стеклообразное.

Следует отметить, что полученные значения  $E_T$  оказались заметно ниже тех 75—80 ккал./моль, которые приписывали [10] триплетному состоянию 2-олефинов. Кроме того, данные для 2-бутенов говорят о том, что высоты триплетных уровней цис- и транс-изомеров если и не равны, то отличаются друг от друга не более чем на 1.8 ккал./моль. Это согласуется с результатом работы [8], согласно которой разность между значениями  $E_T$  цис- и транс-пиперилена (1,3-пентадиен) составляет 2 ккал./моль.

Очевидно, что использованный прием может оказаться полезным при определении  $E_T$  многих других нефосфоресцирующих соединений.

#### Литература

- [1] G. S. Hammond, N. J. Turro, P. A. Leermakers. *J. Phys. Chem.*, **66**, 1144, 1962.
- [2] G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt, C. Dalton. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3197, 1964.
- [3] R. S. H. Liu, J. R. Edman. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1492, 1969.
- [4] М. В. Алфимов, И. Г. Батеха, Ю. Б. Шекк. *Химия выс. энергий*, **2**, 215, 1968.
- [5] Н. Hartmann. *Z. physik. Chem.*, **B53**, 96, 1943; D. P. Craig. *J. Chem. Phys.*, **16**, 158, 1948; R. Pariser, R. Parr. *J. Chem. Phys.*, **21**, 767, 1953.
- [6] G. N. Lewis, M. Kasha. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2100, 1944.
- [7] D. F. Evans. *J. Chem. Soc.*, 1735, 1960.
- [8] R. E. Kellogg, W. T. Simpson. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4230, 1965.
- [9] А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, 114. Л., 1967.
- [10] M. A. Golub, C. L. Stephens. *J. Phys. Chem.*, **70**, 3576, 1966.

Поступило в Редакцию 26 апреля 1971 г.

УДК 539.193 : 545.43

## КОРРЕЛЯЦИЯ ЧАСТОТ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ $\nu(\text{NH}_2)$ И $\nu(\text{OH})$ СО ЗНАЧЕНИЯМИ $\pi$ -ЭЛЕКТРОННЫХ ЗАРЯДОВ НА АТОМАХ N И O

А. Е. Луцкий, Г. Г. Шеина и Н. И. Горохова

Поскольку силовая постоянная связи зависит от эффективного заряда на атомах колеблющейся группы, следует ожидать для таких групп, как NH и OH (при допущении пренебрежения эффектом массы), наличие связи между частотами характеристических полос и величиной зарядов на N и O. Квантовомеханический расчет силовых постоян-

Значения  $\pi$ -электронных зарядов на атомах N и O и максимумы частот валентных колебаний  $\nu(\text{NH}_2)$  и  $\nu(\text{OH})$  замещенных анилина и фенола в основном состоянии

Но- мер п./п.	Заместители в положении						$q_N$	$q_O$	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{сим.}}$	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{ас.}}$	$\nu(\text{OH})$
	1	2	3	4	5	6					
1	NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	0,0834	—	3492	3399	—
2	NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	0,0833	—	3488	3396	—
3	NH <sub>2</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	0,0873	—	3486	3399	—
4	NH <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	0,0878	—	3483	3398	—
5	NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	0,0830	—	3487	3395	—
6	NH <sub>2</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	0,0867	—	3481	3396	—
7	NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	Cl	H	0,0832	—	3498	3404	—
8	NH <sub>2</sub>	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	0,0922	—	3498	3408	—
9	NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	0,0872	—	3501	3406	—
10	NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	H	0,0942	—	3515	3414	—
11	NH <sub>2</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	0,0992	—	3511	3416	—
12	NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	0,1048	—	3516	3397	—
13	NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	0,1076	—	3524	3401	—
14	NH <sub>2</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	0,0847	—	3464	3386	—
15	NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	Cl	H	H	0,1034	—	3521	3400	—
16	OH	H	H	H	H	H	—	0,0389	—	—	3612
17	OH	NH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	—	0,0326	—	—	3623
18	OH	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	—	0,0352	—	—	3616
19	OH	NH <sub>2</sub>	H	Cl	H	H	—	0,0344	—	—	3621
20	OH	H	H	Cl	H	H	—	0,0371	—	—	3610
21	OH	NO <sub>2</sub>	H	H	OH	H	—	0,0358	—	—	3184
22	OH	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	—	0,0458	—	—	3239
23	OH	H	H	H	OH	H	—	0,0389	—	—	3613
24	OH	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	H	—	0,0496	—	—	3190
25	OH	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	—	0,0430	—	—	3597
26	OH	NO <sub>2</sub>	H	Cl	H	H	—	0,0424	—	—	3246
27	OH	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	—	0,0420	—	—	3248
28	OH	H	OH	NO <sub>2</sub>	H	H	—	0,0432	—	—	3590
29	OH	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	—	0,0406	—	—	3602

ных освоено лишь для простых молекул, но и для них точность расчета остается недостаточной [1, 2]. Естественно, могут представлять интерес корреляции между силовыми постоянными, а значит, и частотами, и значениями  $\pi$ -электронных зарядов на колеблющихся атомах.

Расчет значений  $\pi$ -электронных зарядов на атомах подзамещенных бензола производился методом самосогласованных МО ЛКАО в приближении Паризера—Парра—Пола на ЭВМ М-20 по программам работы [3]. Используемые в расчете параметры потенциалов ионизации, электронного сродства, резонансных интегралов, характеристик геометрии молекул приведены в [4, 5].

В таблице представлены значения  $\pi$ -электронных зарядов на атомах азота и кислорода группы NH<sub>2</sub> и OH, рассчитанных для ряда моно- и дизамещенных анилина и фенола. Там же приведены значения  $\nu(\text{NH}_2)$  и  $\nu(\text{OH})$ , измеренные для вышеуказанных соединений на спектрометре UR-10 в растворе CCl<sub>4</sub> [5, 6].

Как видно из рис. 1 и 2, частоты  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{ас.}}$ ,  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{сим.}}$  и  $\nu(\text{OH})$  удовлетворительно коррелируют со значениями  $\pi$ -электронных зарядов на атомах колеблющихся групп. Наиболее высокий коэффициент корреляции (0,948) наблюдается для замещенного фенола. При этом знаки коэффициентов корреляции для  $\nu(\text{OH})$  и  $\nu(\text{NH}_2)$  противоположны, что наблюдалось и при соотношении приращения частот с приращением потенциала ионизации монозамещенного бензола под влиянием заместителя для замещенных анилина и фенола [5].

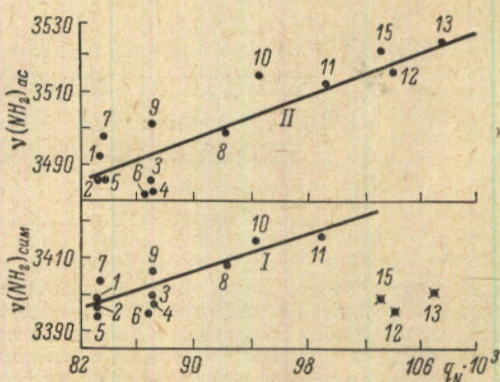


Рис. 1. Зависимость частот  $\nu(\text{NH}_2)$  от величины  $\pi$ -электронных зарядов на азоте  $q_N$  для замещенных анилина.

I —  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{сим.}}$ ,  $r=0,779 \pm 0,118$ ; II —  $\nu(\text{NH}_2)_{\text{ас.}}$ ,  $r=0,875 \pm 0,063$ . Крестиками обозначены точки, выпадающие из корреляции.

Соединения, имеющие заместители в мета-положении (см. таблицу, № 1, 3, 5—9), также подчиняются общей зависимости  $\nu - q$  (частота— $\pi$ -электронный заряд), что подтверждает проявление эффекта сопряжения в основном состоянии и у мета-изомеров [7].

Понижение коэффициента корреляции  $\nu - q$  для замещенных анилина (рис. 1), возможно, связано с вводными параметрами для С1, которые определяют проявление

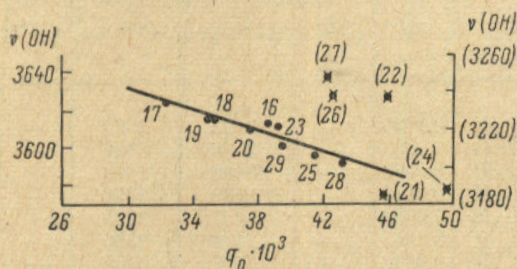


Рис. 2. Зависимость частот  $\nu$  (ОН) от величины  $\pi$ -электронного заряда на атоме кислорода  $q_0$  для замещенных фенола.

$r = -0.948 \pm 0.034$ . Крестиками обозначены точки, выпадающие из корреляции.

донорных свойств С1, тогда как экспериментальные данные ИК спектров показали преобладание индуктивного эффекта у галогенов и участие в сопряжении их вакантных  $d$ -орбиталей [5].

Резко выпадают из удовлетворительной корреляции лишь молекулы, у которых группы  $\text{NH}_2$  и  $\text{OH}$  участвуют в образовании внутримолекулярной водородной связи (рис. 1, № 12, 13, 15; рис. 2, № 21, 22, 24, 26, 27), что находится в согласии с тем, что примененный метод расчета не учитывает влияние этой связи.

### Литература

- [1] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.
- [2] Н. Ф. Коваленко. Канд. дисс., Госуниверситет, Днепропетровск, 1971.
- [3] Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша, В. А. Куприевич, Л. М. Подольская, Г. Н. Каган. Методы расчета электронной структуры и спектров молекул. Изд. «Наукова думка», 1969.
- [4] Н. И. Горохова. Канд. дисс., Госуниверситет, Ростов, 1970.
- [5] Г. Г. Шейна. Канд. дисс., Политехн. инст., Харьков, 1971.
- [6] А. Е. Луцкий, Г. Г. Шейна. ЖОХ, 41, 1136, 1971.
- [7] А. Е. Луцкий. ЖОХ, 40, 2455, 1970.

Поступило в Редакцию 19 мая 1971 г.

УДК 535.375.5

## ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ЛИНИЙ РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

И. И. Кондиленко, В. Е. Погорелов и Хунь Хуэ

По мере приближения частоты возбуждающего света к частоте электронного перехода интенсивность линий комбинационного рассеяния (КР) существенно увеличивается. Особенно быстрый рост интенсивности наблюдается при возбуждении вблизи максимума полосы электронного поглощения. В этой области возбуждающих частот комбинационное рассеяние называют резонансным.

Задача настоящей работы — экспериментально рассмотреть вопрос о том, есть ли зависимость ширины поляризованных линий резонансного комбинационного рассеяния (РКР) от частоты возбуждающего света.

В качестве объектов исследования были выбраны нитросоединения: нитробензол, нитрометан,  $n$ -нитротолуол,  $n$ -нитрофенол,  $n$ -нитроанилин. Два первых из них при комнатной температуре находятся в жидком состоянии, а остальные — в поликристаллическом.

При выборе объектов мы исходили из того, что их полосы поглощения расположены в видимой или близкой ультрафиолетовой области спектра. При этом условии появляется возможность регистрировать РКР, используя в качестве возбуждающих линии ртути с длинами волн  $\lambda = 5461 \text{ \AA}$  ( $18\,307 \text{ см}^{-1}$ ),  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$  ( $22\,938 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\lambda = 4047 \text{ \AA}$  ( $24\,705 \text{ см}^{-1}$ ). Все перечисленные объекты, кроме нитрометана, были растворены в бензоле. Бензол в качестве растворителя был выбран потому, что, во-первых, линии бен-