

замещения на положение полос поглощения нейтральных молекул меньше, чем у соответствующих катионов, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными [7].

Данная методика может быть использована при описании и других явлений возбуждения возбужденных состояний, например линейного эффекта Штарка.

Литература

- [1] М. М. Местечкин. В сб.: Строение молекул и квантовая химия, 111. «Наукова думка», Киев, 1970.
- [2] М. М. Местечкин, Л. С. Гутыря, В. Н. Полтавец. Опт. и спектр. 28, 454, 1970; 30, 1022, 1971.
- [3] А. К. Шейнман, М. М. Местечкин, А. П. Кучеренко, В. В. Артемова, В. Н. Полтавец, Ю. Б. Высоцкий. Химия гетероциклических соединений, 537, 1974; А. К. Шейнман, М. М. Местечкин, А. П. Кучеренко, Н. А. Ключев, В. Н. Полтавец, Г. А. Мальцева, Л. А. Палагушкина, Ю. Б. Высоцкий. Химия гетероциклических соединений, 1096, 1974.
- [4] Ю. Б. Высоцкий. ЖСХ, 16, 985, 1975; 17, 525, 1976; 19, № 1, 1978.
- [5] А. В. Лузанов, Ю. Б. Малыханов, М. М. Местечкин. ТЭХ, 6, 723, 1970; Опт. и спектр., 28, 936, 1970.
- [6] Ч. И. Рао. Электронные спектры в химии. «Мир», М., 1964.
- [7] С. Ф. Мейнсон. В сб.: Физические методы в химии гетероциклических соединений (под ред. А. Р. Катрицкого), сл. 7. «Химия», М.—Л., 1966.
- [8] К. Ф. Herzfeld. Chem. Revs., 41, 233, 1947.
- [9] Ю. Б. Высоцкий. Депонированные рукописи № 9 (59), 71, 1976.
- [10] Э. Штерн, К. Тиммонс. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. «Мир», М., 1974.
- [11] О. В. Свердлов. Электронные спектры в органической химии, 146. «Химия», 1973.
- [12] S. Nagakura, J. Tanaka. J. Chem. Phys., 22, 236, 1954.

Поступило в Редакцию 16 мая 1977 г.

УДК 535.012.2 : 548.0

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ РЯДА 4-ЦИАНФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ 4'-Н.-АЛКОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ

В. А. Грожек и П. В. Адоменас

Оптическая анизотропия жидких кристаллов является одним из важнейших свойств, на которых основано их практическое применение в различных устройствах отображения и обработки информации.

В литературе имеется довольно большое число отдельных измерений показателей преломления различных жидких кристаллов, однако систематических работ по таким измерениям (прежде всего в гомологических рядах) пока что очень немного [1-4].

В настоящем сообщении приводятся результаты измерений оптических свойств жидких кристаллов гомологического ряда 4-цианфениловых эфиров 4'-н.-алкоксикоричных кислот $C_kH_{2k+1}O-C_6H_4-SH=CN-COO-C_6H_4-CN$, представленного первыми восемью членами ($k=1-8$). Соединения были синтезированы по методике [5] и очищены многократной перекристаллизацией из этанола до постоянного температур фазовых переходов. Все соединения обладают нематической мезофазой, температурные пределы которой приведены в табл. 1.

Был использован интерференционный метод измерения абсолютных значений n_o и n_e [6], в качестве источника света использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны 632.8 нм. Ориентация призматического слоя жидкого кристалла обеспечивалась использованием в измерительной ячейке стекол с нанесенным на них путем косого

Таблица 1

Температуры фазовых переходов
4-цианфениловых эфиров
4'-н.-алкоксикоричных кислот

k	T _{пл.} , °C	T _{проев.} , °C
1	156	162
2	133	161.5
3	110	147
4	92	144
5	84	133
6	73	134
7	71	127
8	85	129

напыления стекла толщиной 0,5 мм [7]. Для поворота плоскости поляризации лазерного луча на 90° использовалась «квант-ячейка» с жидким кристаллом.

Необходимые для вычисления молярных рефракций величины молярных объемов при разных температурах были найдены путем измерений плотности соединений двух- и трехатомных диаметром объемом 0,6 см³. Точность измерений плотности ±0,002 г/см³, величина показателей преломления не хуже 0,2%. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Плотности и показатели преломления исследованных соединений

$\Delta T = T - T_{\text{проев.}}$	k											
	1			2			3			4		
	ρ , г/см ³	n_e	n_o	ρ , г/см ³	n_e	n_o	ρ , г/см ³	n_e	n_o	ρ , г/см ³	n_e	n_o
-5	1.104	1.747	1.548	1.078	1.727	1.540	1.069	1.713	1.535	1.057	1.699	1.533
-10	—	—	—	1.082	1.746	1.535	1.074	1.730	1.531	1.062	1.714	1.527
-20	—	—	—	1.092	1.774	1.530	1.083	1.753	1.526	1.071	1.740	1.522
-30	—	—	—	1.101	1.784	1.524	1.093	1.768	1.521	1.081	1.752	1.517
-40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.090	1.761	1.515
+10	1.087	1.603	1.603	1.061	1.588	1.588	1.052	1.583	1.583	1.041	1.577	1.577

Таблица 2 (продолжение)

$\Delta T = T - T_{\text{проев.}}$	k											
	5			6			7			8		
	ρ , г/см ³	n_e	n_o	ρ , г/см ³	n_e	n_o	ρ , г/см ³	n_e	n_o	ρ , г/см ³	n_e	n_o
-5	1.046	1.687	1.526	1.035	1.675	1.524	1.025	1.663	1.520	1.016	1.655	1.516
-10	1.051	1.701	1.523	1.039	1.693	1.518	1.030	1.680	1.514	1.020	1.667	1.512
-20	1.062	1.726	1.517	1.050	1.717	1.515	1.039	1.707	1.511	1.030	1.694	1.508
-30	1.071	1.740	1.515	1.059	1.731	1.511	1.049	1.718	1.508	1.039	1.705	1.506
-40	1.082	1.749	1.512	1.068	1.742	1.509	1.058	1.730	1.505	1.048	1.717	1.504
+10	1.029	1.570	1.570	1.018	1.562	1.562	1.008	1.557	1.557	0.998	1.552	1.552

Для вычисления молярных рефракций из экспериментальных данных были использованы известные формулы

$$\left. \begin{aligned} R_e &= \frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} V_M, \\ R_o &= \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} V_M, \\ R_{\text{изотр.}} &= \frac{n_{\text{изотр.}}^2 - 1}{n_{\text{изотр.}}^2 + 2} V_M, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где V_M — молярный объем при соответствующей температуре и

$$R_{\text{изотр.}} = \frac{1}{3} (R_e + 2R_o). \quad (2)$$

Вычисленные таким образом величины R приведены в табл. 3. $R_{\text{изотр.}}$ не зависит от температуры и линейно возрастает в гомологическом ряду. Величина R_{CH_2} , приходящаяся на одну метиленовую группу, в среднем составляет 4,65 см³, что весьма близко к табличным значениям для органических жидкостей. Значения $R_{\text{изотр.}}$, определенные из экспериментальных данных и вычисленные по формуле (2), совпадают с погрешностью 1–2%.

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, отношение $\Delta R/R_{\text{изотр.}}$ при фиксированной температуре для исследованных соединений уменьшается с номером гомолога. Это свидетельствует о том, что в данном ряду анизотропия поляризуемости растет медленно, чем средняя поляризуемость, вследствие того что анизотропия поляризуе-

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

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

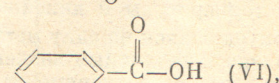
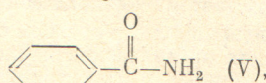
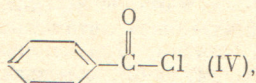
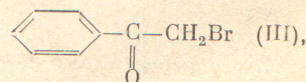
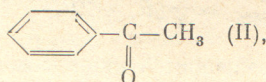
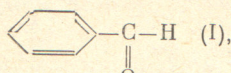
Поступило в Редакцию 6 июня 1977 г.

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