

SEP 22 1966

GONI-MG 66-0219

Д О К Л А Д Ы

АКАДЕМИИ НАУК СССР

1966

ТОМ 166, № 6

УДК 543.4+539.374+539.893

ХИМИЯ

M. G. Goni Kberg, A. A. Petrov, Dzh. N. Aneli,
М. Г. ГОНИКБЕРГ, А. А. ПЕТРОВ, ДЖ. Н. АНЕЛИ,

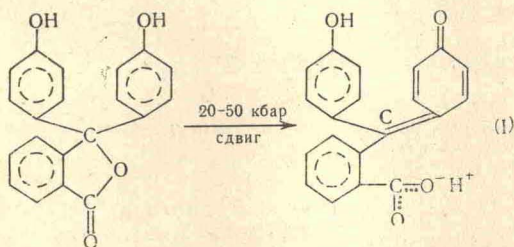
И. П. ЯКОВЛЕВ, Л. Г. ВОРОНЦОВА

I. P. Yakovlev, L. G. Vorontsova

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ИНДИКАТОРОВ
В РЕЗУЛЬТАТЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 18 VI 1965)

Недавно Ларсен и Дрикэмер ⁽¹⁾ нашли, что белый фенолфталеин становится красным, если его подвергнуть пластической деформации сдвигом при давлении 20—50 кбар. Эта окраска сохраняется при атмосферном давлении, но исчезает при растворении вещества в метиловом и этиловом спиртах и в ацетоне. И.-к. спектр красного фенолфталеина, полученного под давлением, не содержал полос поглощения при 1572 и 1356 см⁻¹, характерных для красной двунатриевой соли фенолфталеина ⁽²⁾. Авторы ⁽¹⁾ постулировали, что весьма малая доля (менее 1%) фенолфталеина в изученных условиях претерпевает химическое превращение, аналогичное вызываемому реакцией с NaOH в растворе, причем протон занимает место иона натрия:



Настоящая работа посвящена изучению изменений некоторых свойств фенолфталеина и других твердых индикаторов этого типа в результате пластической деформации сдвигом под давлением до 50 кбар. Аппаратура типа «наковален Бриджмена» ⁽³⁾, применявшаяся для приложения усилия сдвига к образцу вещества под высоким давлением, описывается нами в другом месте. Рентгенографическое исследование проводилось методом порошка в камере РКД на Си-излучении с Ni-фильтром. И.-к. спектры твердых индикаторов получались на двухлучевом спектрофотометре DS-301 в области 670—3700 см⁻¹; образцы готовились прессованием с KBr. Содержание вещества в таблетке составляло ~0,5—1,0 вес.%. Спектры э.п.р. регистрировались радиоспектрометром РЭ-1301; чувствительность прибора, при соотношении сигнал/шум, равном 2, составляла 10¹⁴ неспаренных спинов на грамм вещества.

Результаты исследования

Наиболее детально были обследованы фенолфталеин и тимолфталеин. Слабое окрашивание этих индикаторов в красный цвет наблюдается уже после приложения усилия сдвига при давлении 8 и 10 кбар соответственно. В отсутствие сдвига слабое окрашивание фенолфталеина в желтый цвет происходит при давлениях выше 20 кбар; при давлении 15 кбар без

сдвига окраска не появилась даже при увеличении продолжительности опыта до 18 час. При 50 кбар со сдвигом фенолфталеин и тимолфталеин окрашиваются в красный цвет, при 50 кбар без сдвига — в ярко-желтый цвет. Из приводимых в табл. 1 данных видно, что пять из семи исследованных индикаторов в указанных условиях претерпевают изменения окраски.

Рентгенографическое исследование образцов фенолфталеина, подвергнутых пластической деформации при различных давлениях, показало, что

Таблица 1

Влияние давления 50 кбар со сдвигом на свойства твердых индикаторов

№№ п.п.	Наименование индикатора	Окраска твердого индикатора		Разупорядочение кристаллической решетки	Уменьшение расщепления полос поглощения и-к. спектра	Интенсивность сигналов э.п.р. при 18° (число неспаренных электронов в 1 г вещества)	
		до опыта	после опыта			до опыта	после опыта
1	Фенолфталеин	белая	красная	+	+	—	10^{16} — 10^{17}
2	Тимолфталеин	белая	красная	+	+	—	10^{16} — 10^{17}
3	<i>n</i> -Ксиленолфталеин	розовая	красная	—	—	—	10^{16} — 10^{17}
4	Тетрабромфенолфталеин	белая	темно-зеленая	+	+	—	10^{16} — 10^{17}
5	Тетранитрофенолсульфофталеин	коричнево-желтая	темно-красная	—	—	10^{15}	10^{17}
6	Тимолсульфофталеин *	темно-красная	темно-красная	—	—	10^{16}	10^{16}
7	<i>n</i> -Ксиленолсульфофталеин *	сиреневая	сиреневая	—	—	10^{16}	10^{16}
8	Расплав фенолфталеина	желтая	красная	+	+	—	10^{16} — 10^{17}

* Эти индикаторы были любезно предоставлены нам проф. А. И. Шатенштейном, которому мы выражаем искреннюю благодарность.

при давлении 12—15 кбар напряжения сдвига приводят к значительному разупорядочению кристаллической решетки: на рентгенограммах образцов фенолфталеина, деформированных сдвигом при 20—50 кбар, имеется только сильно размытое диффузное кольцо в области углов 8—13°, в отличие от четких дифракционных колец на рентгенограмме исходного индикатора. Аналогичная диффузная рентгенографическая картина, обусловленная разупорядочением (аморфизацией) кристаллической решетки, наблюдалась нами и у образцов фенолфталеина, полученных быстрым охлаждением расплава исходного белого порошка. Тот же характер изменения кристаллической решетки наблюдался у индикаторов №№ 2 и 4 (см. табл. 1); рентгенограммы индикаторов №№ 3, 5, 6 и 7 до и после приложения давления 50 кбар со сдвигом оказались идентичными.

И-к. спектры образцов фенолфталеина, полученных при давлениях выше 15 кбар со сдвигом, обнаруживают уменьшение расщепления некоторых полос поглощения. Аналогичное уменьшение расщепления тех же полос поглощения наблюдалось нами при сравнении и-к. спектров исходного фенолфталеина и образцов затвердевшего расплава фенолфталеина. Уменьшение расщепления полос поглощения в результате приложения усилия сдвига при 50 кбар наблюдается также у индикаторов №№ 2 и 4. Спектры э.п.р. всех семи индикаторов, подвергавшихся пластической деформации при давлении 50 кбар, содержат узкие симметричные линии с *g*-фактором неспаренного электрона. Для исходных индикаторов сигнал э.п.р. был обнаружен только у трех соединений (см. табл. 1), причем для тимолсульфофталеина и *n*-ксиленолсульфофталеина приложение давления

50 кбар со сдвигом не привело к изменению интенсивности сигнала, которая формально соответствует содержанию $\sim 10^{16}$ неспаренных электронов в грамме вещества; для тетранитрофенолсульфопфталеина интенсивность сигнала э.п.р. увеличилась на два порядка. Образцы желтого фенолфталеина, полученные при воздействии давления 50 кбар (без сдвига), дают сигнал э.п.р., величина которого соответствует содержанию 10^{15} — 10^{16} неспаренных электронов в 1 г вещества, т. е. на 1—2 порядка ниже, чем при сочетании того же давления со сдвигом.

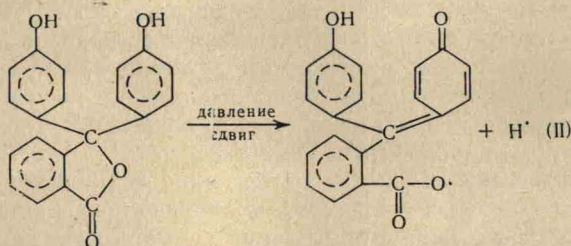
Величина резонансных сигналов образцов индикаторов №№ 1—4, 8, полученных при 50 кбар со сдвигом, практически не изменялась при нагреве до 50 — 55° , дальнейшее повышение температуры до 100 — 110° приводило к необратимому уменьшению величины сигнала в 10^2 — 10^3 раз. Прогрев образцов при более высокой температуре приводил к росту интенсивности сигнала э.п.р.; так, для образца фенолфталеина при 170° сигнал нельзя было обнаружить, а вблизи температуры плавления ($\sim 250^\circ$) он достиг величины 10^{16} — 10^{17} неспаренных электронов в 1 г вещества. Эти данные позволяют заключить, что пластическая деформация при высоком давлении приводит к образованию свободных радикалов, которые достаточно стабильны при комнатной температуре, но в значительной степени исчезают при нагревании до 100° . Для образцов индикаторов №№ 5, 6 и 7 (как до, так и после приложения давления со сдвигом) повышение температуры до $\sim 150^\circ$ не приводило к изменению величины резонансного сигнала; при дальнейшем повышении температуры интенсивность сигнала возрастала. Наличие резонансного сигнала у исходных сульфопфталеинов, вероятно, обусловлено (⁴, ⁵) примесями, образующимися при синтезе этих индикаторов, а рост величины сигнала всех изученных нами индикаторов при высоких температурах — их низкой термической стабильностью. Нагревание образцов индикаторов, полученных при давлении 50 кбар со сдвигом, не вызвало исчезновения окраски; лишь у индикатора № 4 повышение температуры до 120° привело не только к значительному уменьшению величины сигнала э.п.р., но и к изменению окраски от темно-зеленой к синей.

Обсуждение результатов

Исследованные индикаторы можно условно разделить на две группы: а) индикаторы №№ 1, 2, 4 (см. табл. 1) характеризуются весьма существенными изменениями, вызываемыми приложением высокого давления в сочетании с напряжениями сдвига, — появлением интенсивного сигнала э.п.р. и изменением (углублением) окраски, а также разупорядочением (аморфизацией) кристаллической решетки и уменьшением расщепления полос поглощения в и.-к. спектре; б) индикаторы №№ 6, 7 не обнаруживают изменений окраски кристаллической решетки и и.-к. спектров; этим индикаторам присущ еще в исходном состоянии (до сжатия) довольно интенсивный сигнал э.п.р., сохраняющийся после приложения сдвига при давлении 50 кбар. Близкое к группе а) положение занимают индикаторы №№ 3 и 5. У индикатора № 3 наблюдалось появление сигнала э.п.р., а для индикатора № 5 — возрастание интенсивности сигнала приблизительно на два порядка; у обоих происходит также некоторое изменение окраски, но кристаллическая решетка и и.-к. спектры остаются неизменными.

Естественно, что наибольший интерес представляют изменения, наблюдающиеся у индикаторов группы а). Изложенные в настоящей работе данные приводят к заключению, что в изученных условиях некоторая (небольшая) доля молекул этих индикаторов претерпевает разрыв, по-видимому, наименее прочной лактонной связи углерод — кислород с образованием радикалов хиноидной структуры. Для фенолфталеина это выра-

жается схемой:



Образующиеся радикалы отличаются от исходных молекул (с тетраэдрическим центральным атомом углерода) более плоской структурой и представляют собой сопряженные системы. При насыщении их свободной валентности сопряжение внутри молекулы сохраняется. По-видимому, такая картина может объяснить углубление окраски твердых индикаторов (см. также ⁽⁶⁾) в изученных условиях и ее устойчивость. Не исключена возможность, что образующиеся по реакции (II) радикалы в изученных условиях вступают в цепную реакцию с соседними молекулами индикатора, приводящую к переходу последних в плоскую конформацию. В этом случае количество плоских молекул могло бы значительно превышать количество свободных радикалов, обнаруживаемое по сигналу э.п.р.

Переход к плоской (или почти плоской) структуре должен приводить к уменьшению спротивления сдвигу; весьма вероятно, что этот переход сопровождается и уменьшением объема. Следовательно, образование плоских радикалов и молекул под действием высокого давления в сочетании со сдвигом представляется вполне возможным. Можно полагать, что наблюдавшееся разупорядочение (аморфизация) кристаллической решетки и уменьшение расщепления в и.-к. спектрах отражают изменение характера межмолекулярных (и в частности, водородных) связей, обусловленное появлением плоских радикалов и молекул при сжатии и пластической деформации кристаллов индикатора группы а).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2 VI 1965

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. A. Larsen, H. G. Drickamer, J. Phys. Chem., 62, 119 (1958). ² M. Davies, R. Lumley Jones, J. Chem. Soc., 1954, 120. ³ P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts and Sci., 71, 387 (1937). ⁴ D. I. E. Ingram, I. G. Tapley et al., Nature, 174, 797 (1954). ⁵ В. Е. Холмогоров, Д. Н. Глебовский, Оптика и спектроскопия, 12, 6, 728 (1962). ⁶ S. Dähne, Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss., Berlin, 5, № 4, 258 (1963).