

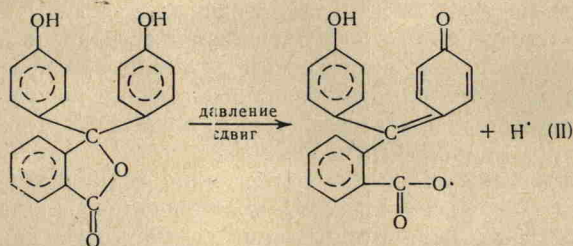
Естественно, что наибольший интерес представляют изменения, наблюдающиеся у индикаторов группы а). Изложенные в настоящей работе данные приводят к заключению, что в изученных условиях некоторая (небольшая) доля молекул этих индикаторов претерпевает распад, по-видимому, наименее прочной лактоной связи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

жениями. окраски, но кристаллическая решетка и и-к. спектры остаются неизменными. Точно на два порядка; у обоих происходит также некоторое изменение а для индикатора № 5 — возрастающие интенсивности сигнала приближаются к 50 кбар. Ближайшее к группе а) положение занимают индикаторы № 3 и 5. У индикатора № 3 наблюдается появление сигнала э.п.р., интенсивный сигнал э.п.р., сохраняющийся после приложенного сдвига при индикаторам присущ еще в исходном состоянии (до сжатия) довольно ватот изменений окраски кристаллической решетки и и-к. спектров; этим полог положением в и-к. спектре; 6) индикаторы № 6, 7 не обнаруживают (аморфизацией) кристаллической решетки и уменьшением расщепления э.п.р. и изменением (улучшением) окраски, а также разупорядочением соединения с напряжением сдвига, — появлением интенсивного сигнала в венными изменениями, вызываемыми приложением высокого давления в 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

Обусловленные результаты

ной к синей. шению величин сигнала э.п.р., но и к изменению окраски от темно-зелено-вышнее температуры до 120° привело не только к значительному уменьшению сигнала, но и к исчезновению окраски; лишь у индикатора № 4 по нагреванию образцов индикаторов, полученных при давлении 50 кбар со товор при высоких температурах — их низкой термической стабильности. этих индикаторов, а рост величин сигнала всех изученных нами индикаторов, вероятно, обусловлено (4, 5) примесью, образующимися при синтезе ла возрастает. Наличие резонансного сигнала у исходных сульфидов фталата; при дальнейшем повышении температуры интенсивность сигнала перах до ~150° не приводит к изменению величин резонансного (как до, так и после приложения давления со сдвигом) повышение температуры до 100°. Для образцов индикаторов № 5, 6 и 7 точно стабильны при комнатной температуре, но в значительной степени давления приводит к образованию свободных радикалов, которые доста- данные позволяют заключить, что пластическая деформация при высоком он достиг величины 10^{16} — 10^{17} неспаренных электронов в 1 г вещества. Эти наг нельзя было обнаружить, а величина температуры плавления (~250°) тенсивности сигнала э.п.р.; так, для образца фенолфталеина при 170° ин-Пример образцов при более высокой температуре приводит к росту ин-вошло к необратимому уменьшению величин сигнала в 10^2 — 10^3 раз. греве до 50—55°, дальнейшее повышение температуры до 100—110° при-полученных при 50 кбар со сдвигом, практически не изменялась при на-Величина резонансных сигналов образцов индикаторов № 1—4, 8, при сжатии того же давления со сдвигом. неспаренных электронов в 1 г вещества, т. е. на 1—2 порядка ниже, чем дают сигнал э.п.р., величина которого соответствует содержанию 10^{15} — 10^{16} фталата, полученные при воздействии давления 50 кбар (без сдвига), нов в рамке вещества; для тетранитрофенолсульфидов интенсивность сигнала э.п.р. увеличилась на два порядка. Образцы желтого фенол-торая формально соответствует содержанию ~ 10^{16} неспаренных электро-50 кбар со сдвигом не привело к изменению интенсивности сигнала, ко-

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 сопротивления 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).