

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.

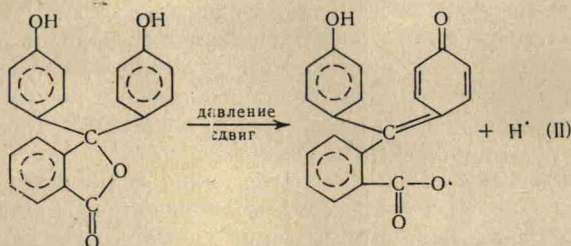
Величина резонансных сигналов образцов индикаторов №№ 1—4, 8, полученных при 50 кбар со сдвигом, практически не изменялась при нагреве до $50-55^\circ$, дальнейшее повышение температуры до $100-110^\circ$ приводило к необратимому уменьшению величины сигнала в 10^2-10^3 раз. Прогрев образцов при более 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).