

54
A 89

C

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. И. Д. ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи

А. А. ПЕТРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ, СОЧЕТАЕМЫХ
С НАПРЯЖЕНИЯМИ СДВИГА

073 Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва
1968

54
A89

Работа выполнена в лаборатории химии высоких и сверхвысоких давлений Института органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

М. Г. Гонимберг

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Д. С. Циклис

кандидат химических наук, ст. научн. сотр.

А. А. Слякин

Ведущее предприятие:


Институт элементоорганической химии АН СССР.

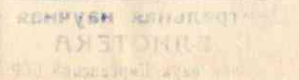
Автореферат разослан "19" II 1968 г.

Защита диссертации состоится " " март 1968 г.
на заседании Ученого Совета ИОХ АН СССР, Москва, Ленинский
проспект, 47, в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института.

Ученый секретарь ИОХ АН СССР
кандидат хим. наук

 (Г. И. Дели)



СК

Последние 15-20 лет характеризуются всё возрастающим интересом к исследованиям в области высоких давлений. Работы П.В. Бриджмена - пионера исследований в этой области, требования практики, необходимость решения проблемы синтеза искусственных алмазов в значительной степени способствовали созданию разнообразных аппаратов высокого и сверхвысокого давления. В настоящее время давление, как доступная термодинамическая переменная, встало рядом с температурой, не являясь, однако, столь же легко контролируемым. Диапазон статических давлений в несколько сотен кбар перекрывается с диапазоном динамических давлений в несколько Мбар, достигаемых в ударных волнах.

В исследованиях, выполненных за последние пять лет, сверхвысокое давление в основном использовалось для решения проблем физики твердого тела. Наряду с этим расширился и фронт химических исследований. Результаты изучения поведения твердых неорганических и органических веществ в условиях статических и динамических нагрузок свидетельствуют о сложности происходящих явлений. Накопление экспериментального материала в области химических превращений при высоких давлениях и попытки теоретического обобщения полученных результатов представляет несомненный большой интерес. При осуществлении полиморфных переходов, а также некоторых химических превращений в твердой фазе Бриджмен отметил, что сочетание сжатия со сдвигом может существенно облегчить протекание этих процессов.

К началу наших экспериментов было выполнено значительное число работ по изучению поведения металлов и неорганических соединений в условиях высокого давления, сочетаемого с напряжениями

сдвига, на так называемых "наковальных Бриджмена". Гораздо менее удовлетворительное положение сложилось в области исследования химических реакций твердых органических соединений в этих условиях. Бриджмен, а затем Дрикамер с сотрудниками опубликовали первые результаты исследования поведения некоторых твердых органических веществ преимущественно в интервале давлений до 50 кбар, сочетаемых с напряжениями сдвига. В нескольких работах были описаны взрывы, сопровождавшие подобные эксперименты. Для объяснения быстрых превращений в твердой фазе при сверхвысоком давлении были предложены механизмы, допускающие возможность коллективных взаимодействий в условиях сильного сжатия.

— o —

Нам представлялось целесообразным изучить при давлениях до 100 кбар, сочетаемых с напряжениями сдвига, поведение (химические и полиморфные превращения) широкого круга органических соединений различных классов. Наибольший интерес представляло выяснение возможности осуществления необратимых превращений, которые можно было бы зафиксировать после опыта с помощью современных методов исследования.

Диссертация состоит из пяти глав. В первой главе дается обзор литературы о состоянии и некоторых превращениях твердых неорганических и органических веществ при высоких давлениях.

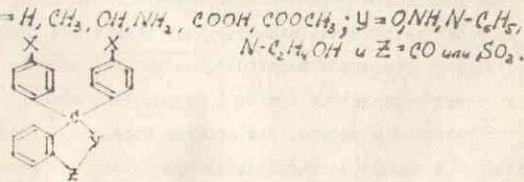
Во второй главе рассмотрены вопросы аппаратуры (описание и градуировка установки типа "наковален Бриджмена", природа напряжений в сжатом образце) и методики исследования. При проведении эксперимента порошкообразное вещество подвергалось сжатию между двумя отполированными поверхностями усеченных конусов; одновременно использовались две пары таких конусов (пуансонов).

Сдвиг в твердом веществе достигался поворотом средних пуансонов на угол до 60° , так что исследуемое вещество подвергалось комбинированному воздействию нормальных и сдвиговых напряжений. Величина сопротивления сдвигу является характерной для каждого вещества и возрастает с ростом давления; аномалии (изломы, изменение хода) на кривых зависимости силы сдвига (τ) от давления обусловлены изменением механических свойств системы в результате полиморфных или химических превращений вещества под нагрузкой и в ряде случаев позволяют фиксировать указанные превращения. Для выяснения характера и природы превращений твердых органических соединений снимались рентгенограммы, ИК- и ЭПР-спектры исходных и деформированных веществ.

В главах 3-5 изложены и обсуждены результаты экспериментов с твердыми лактонами и лактамами, полимерами, полициклическими ароматическими углеводородами, а также некоторыми другими соединениями при давлениях до 100 кбар, сочетаемых с напряжениями сдвига.

Превращения замещенных дифенилфталидов и соответствующих лактамов (глава 3)

Была изучена устойчивость к воздействию давления и сдвига ряда твердых веществ, являющихся трифенилметановыми производными с внутримолекулярным циклом, общего строения, показанного на схеме:



Большинство исследованных лактонов и лактамов ($Z = 0$, см. табл. I) были синтезированы в ИНЭОС АН СССР; в исходном состоянии эти вещества - неокрашенные кристаллические порошки, не обнаруживающие сигнала ЭПР.

В условиях сжатия и сдвига на "наковальнях" изученные соединения в подавляющей своей части обнаружили следующие изменения:

а) появление (или углубление) окраски, сохраняющейся после снятия нагрузки, но исчезающей после растворения;

б) значительное разупорядочение кристаллической решетки (аморфизация вещества);

в) уменьшение расщепления некоторых полос поглощения в ИК-спектре;

г) появление интенсивного узкого сигнала ЭПР;

д) при высоких параметрах воздействия - резкое возрастание величины сопротивляемая сдвигу (τ) с увеличением угла поворота (при постоянном давлении), "срыв" пластического течения и взрывные явления.

Сульфоталейны ($Z = SO_2$) обнаруживают уже в исходном состоянии интенсивную окраску и узкий сигнал ЭПР; в изученных условиях эти соединения претерпели незначительные изменения.

Обнаруженные для лактонов и лактамов явления наблюдаются также при сжатии исследованных веществ в отсутствие специальных сдвиговых напряжений; однако в этом случае для достижения того же эффекта требуется гораздо более высокие давления, которые в изученных условиях не являются гидростатическими.

Величины давлений, при которых происходят описанные выше явления (табл. I), весьма закономерно зависят от состава и химического строения исследуемого соединения.

Влияние давления со сдвигом на некоторые свойства изученных соединений ($Z \neq 0$)

№ вещества	X	Y	Появление (изменение) окраски	Разупорядочение решетки при сжатии	Концентрация ПМЧ, z^{-1} $\Delta H, \text{э.}$	Сила сдвига; $\tau, \text{кг/см}^2 \cdot 10^3$		Рост τ с увеличением угла поворота
						τ_{50}	τ_{90}	
1.	H	O	желтая (50)* красн. (90)	-(90)	$\sim 10^{15}/8$ (90)	3,4	8,0	- (90)
2.	CH ₂	O	желтая (50) оранж. (70)	-(90)	$\sim 10^{16}/3$ (70) $2,5 \cdot 10^{16}/3$ (90)	4,0	8,2	- (90)
3.	CH ₂	NH	св.зел. (70) св.зел. (90)	-(90)	- (90)	4,3	7,0	- (90)
4.	CH ₂	NH	св.зел. (50) коричн. (90)	+ (70)	$5 \cdot 10^{16}/9$ (50) $2 \cdot 10^{18}/9$ (90)	4,7	9,0	+ (90)
5.	OH	O	красная (>10)	+ (>15)	$2 \cdot 10^{17}/9$ (50) $3 \cdot 10^{18}/9$ (75)	4,5	10,6 (100)	+ (60)
6.	OH	NH	я-желт. (50) коричн. (65)	+	$10^{16}/7$ (50) $8 \cdot 10^{17}/7$ (90)	4,0	8,5	+ (85)
7.	OH	NH	малиновая (50)	+	$7 \cdot 10^{16}/7$ (50) $6,5 \cdot 10^{17}/7$ (85)	4,2	8,5	+ (80)
8.	OH	NH	красная (50)	+	$2 \cdot 10^{16}/8$ (50) $6 \cdot 10^{17}/8$ (85)	5,1	9,1	+ (90)
9.	NH ₂	O	темно-синяя (>20)	+	$10^{18}/8$ (50) $5 \cdot 10^{17}/3$ (60)	4,8	6,2 (60)	+ (50)
10.	NH ₂	NH	св.зеленая (50)	+ (60)	$(-50) \cdot 10^{17}/8$ (65) $4 \cdot 10^{17}/8$ (85)	4,3	8,2	+ (90)
11.	COOM	O	красная (>30)	+	$10^{18}/8$ (50) $10^{19}/8$ (90)	6,0	10,8	+ (90)
12.	COOM	O	желтая (50) красн. (90)	+	$10^{16}/8$ (50) $10^{18}/8$ (90)	5,5	10,0	+ (90)
13.	тетра- бром- фталейн	O	синяя (>2) зелен. (>20)	+	$5,5 \cdot 10^{17}/10$ (50) $2,5 \cdot 10^{18}/10$ (80)	5,1	9,3	- (90)
14.	NO	OH		-(90)	-(90)	3,0	7,0	- (90)
	CH ₂	CH ₃						

* Цифры в скобках означают величину давления в кбар.

Изменения в лактонах протекают в более мягких условиях по сравнению с соответствующими лактамами. Наличие электронодонорных и электроноакцепторных заместителей снижает необходимое давление, причем этот эффект заместителей наблюдается как в лактонах, так и в лактамах.

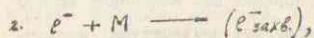
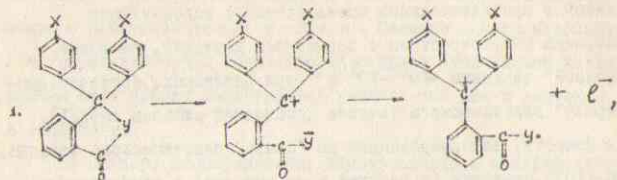
На примере фенолфталеина, тимолфталеина и анилинфталеина установлено, что появление окраски и аморфизация, происходящие в узком интервале давлений, характерном для каждого вещества, сопровождаются скачкообразным необратимым уменьшением сопротивления сдвигу (для фенолфталеина - вещество № 5 - при давлении 12-15 кбар, рис.1). В аморфном состоянии вещества напряжения могут "сниматься" также в результате разрыва химических связей самих молекул. Из результатов экспериментов следует, что величина ζ не является мерой интенсивности протекания обнаруженных превращений лактонов и лактамов. Так, заметный сигнал ЭНР для наиболее устойчивого вещества № 1, показавшего при давлении 50 кбар наименьшее сопротивление сдвигу, появился при $\zeta \approx 8 \cdot 10^3$ кг/см², тогда как для веществ № 5 и № 9 сигнал ЭНР был обнаружен при $\zeta \approx 2,4 \cdot 10^3$ (см. рис.1) и $3,0 \cdot 10^3$ кг/см² соответственно.

Для изученных соединений с полярными группами, участвующими в образовании межмолекулярных водородных связей, в условиях пластической деформации под высоким давлением возможно изменение типа водородных связей, приводящее к уменьшению расщепления на которых полосу поглощения в ИК-спектре.

Спектры ЭНР деформированных веществ представляют собой узкие симметричные линии без СТС с ζ -фактором чисто спинового значения. В интервале температур $77^{\circ} + 298^{\circ}$ К интенсивность сигналов

изменялась в приблизительном соответствии с законом Кюри. Концентрация ПМЧ возрастала с повышением давления, достигая "предельной" величины $\sim 10^{18} - 10^{19} \text{ г}^{-1}$ при давлениях, соответствующих "орыву" пластического течения (последний столбец табл.1). Нагрев веществ, деформированных до "орыва" пластического течения, до 100-110°C приводил (в вакууме и на воздухе) к необратимому уменьшению концентрации ПМЧ на 2-3 порядка без изменения ширины сигнала. Если же вещества были подвергнуты воздействию, приведшему к значительному увеличению силы сдвига при повороте наковален (при постоянном давлении), то наблюдались иные эффекты давления. Для вещества № 9 такое воздействие привело к сужению сигнала (см. табл.1). Для фенолфталеина (вещество № 5) откачка воздуха до 10^{-4} мм рт.ст. привела к обратимому сужению сигнала (с 9 до 2 э); для анилинфталеина (вещество № 9) - к обратимому увеличению в несколько раз интенсивности сигнала ЭНР; для вещества № 4 - к появлению нового узкого (~ 3 э) сигнала на фоне прежнего сигнала (9а) и т.д.; для веществ № 5 и 9 повышение температуры до 100-120°C не вызвало каких-либо изменений.

Для объяснения обнаруженных превращений предложена гипотетическая схема, включающая изменение характера межмолекулярных водородных связей и аморфизацию вещества, а также поляризацию молекул в условиях сдвига под давлением. Согласно этой схеме, возможна ионизация молекул изученных соединений в результате перехода протона и гетеролитического разрыва связей C-O и C-N в лактонном и соответственно в лактамном циклах; таким образом образуются частицы с нескомпенсированным отрицательным зарядом у атомов O и N, способные "поставлять" радикалы, ион-радикалы и свободные электроны, ответственные за появление сигнала ЭНР и окраски веществ:



где M - ловушка электрона

Высокое давление и сдвиг способствуют протеканию стеченных изменений: можно ожидать, что образующиеся плоские частицы характеризуются меньшим объемом и меньшим сопротивлением сдвигу, чем молекулы исходных веществ. Результаты экспериментов свидетельствуют также в пользу предположения, что при высоких давлениях возможны "сшивки" реакционноспособных частиц, приводящие к изменению механических свойств деформируемых веществ.

Поведение некоторых полимеров в условиях давления и сдвига (глава 4)

Методом ЭПР исследовано влияние давления до 50 кбар в сочетании со сдвигом на некоторые свойства твердых высокомолекулярных соединений. Вначале было изучено поведение двух полимеров, синтезированных на основе фенолфталеина и *О*- или *Р*-фталевых кислот (Ф-1 и Ф-2). Исходные полимеры рентгеноаморфны и не обнаруживают сигнала ЭПР. В исследованных полимерах отсутствуют межмолекулярные водородные связи, а фрагменты молекул фенолфталеина зафиксированы в определенном порядке в макромолекулах, которые можно рассматривать как молекулы фенолфталеина, связанные группами в положениях X (например, для Ф-2 группами $-O-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-O-$);

очевидно, что в этом случае образование хиноидных структур невозможно. Найдено, что полимеры Ф-1 и Ф-2, подобно фенолфталеину и ряду других соединений этого типа, обнаруживают в изученных условиях появление красной окраски и интенсивного узкого ($\sim 8 \text{ \AA}$) сигнала ЭПР). Результаты экспериментов указывают, что наличие межмолекулярных *H*-связей и образование хиноидных структур не является необходимым условием изменений, происходящих с тетраэдрическими структурами типа фенолфталеина при высоком давлении. По-видимому, наблюдавшиеся изменения полимеров Ф-1 и Ф-2 также обусловлены гетеролитическими разрывами внутримолекулярных лактонных связей и появлением частиц с нескомпенсированным зарядом.

Ранее Ларсен и Дрикамер установили, что на "наковальнях" имеет место деструкция макромолекул в результате разрыва углерод-углеродных связей основной цепи в полиэтилене, поливинилхлориде, полиметилметакрилате и полистироле (ПС); авторы высказали предположение, что в условиях высокого давления (до 100 кбар) со сдвигом осуществляется гомолитический разрыв ковалентных связей.

В наших экспериментах с этими полимерами, а также с акрилонитрилом (ПАН) и целлофаном в интервале давлений до 50 кбар со сдвигом наблюдалось появление интенсивной красной окраски лишь у ПС и ПАН, т.е. только у полимеров с кратными связями. Кроме того, для ПАН отмечено очень большое сопротивление сдвигу ($\sim 20 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^2$); при давлении 50 кбар со сдвигом у этого полимера наблюдались взрывные явления. Сигнал ЭПР не был обнаружен ни в одном случае.

Было изучено влияние давления до 50 кбар со сдвигом на полимеры с системой сопряженных связей - полифенилацетилены ПФАП-2 и ПФАТ, а также политоланы - ПТТ-40 и ПТТ-300, синтезированные в

ИХФ АН СССР. Исходные полимеры обладают окраской и обнаруживают узкий одиночный сигнал ЭНР. Результаты экспериментов приведены в табл.2, см. также рис.1Б.

Для аморфного темноокрашенного полимера ПТТ-40 отмечены наименьшие изменения окраски и интенсивности сигнала ЭНР. Для остальных трех полимеров воздействие давления со сдвигом привело к значительному углублению окраски, росту концентрации ПМЧ и для частично кристаллических ПФАЦ-2 и ПФАТ - к полной аморфизации. ИК-спектры полимеров (исходных и деформированных) не показали существенных различий; не было обнаружено изломов на кривых $\epsilon''(\rho)$. Для полимеров ПФАЦ-2 и ПФАТ приложение односторонних напряжений при высоком давлении привело к взрывным явлениям.

В интервале температур $77^{\circ} + 298^{\circ}K$ интенсивность сигналов ЭНР исходных и деформированных полимеров изменялась в приблизительном соответствии с законом Кюри. Повышение температуры до $160-170^{\circ}C$ приводило к некоторому увеличению [ПМЧ]; отсюда (до 10^{-4} мм рт.ст.) деформированных образцов приводила к обратимому уменьшению в несколько раз интенсивности сигнала ЭНР.

Результаты экспериментов с полимерами позволяют сделать некоторые выводы. Гомолитические разрывы связей в молекулах полимеров, не содержащих системы сопряженных связей, не могли быть зафиксированы методом ЭНР после снятия нагрузки. Можно полагать, что обнаруженные изменения сопряженных полимеров обусловлены появлением радикалов, нон-радикалов и свободных электронов в результате разрыва ковалентных связей поляризованных молекул, а также увеличением длины цепей сопряжения - в частности, путем включения в них фрагментов макромолекул, выведенных из плоскости в исходном состоянии вследствие наличия кристаллических участков.

Таблица 2

Полимер	Концентрация ПМЧ, $g^{-1}, \Delta H, \epsilon$		Изменение окраски, 50 кобар со сдвигом	ϵ''_{50} , 10^3 кг/см $^2 \cdot 10^3$	Измеренные изменения
	исходные	50 кобар со сдвигом			
ПФАМ-2	$2 \cdot 10^{16}/10$	$10^{17}/10$	$2,3 \cdot 10^{18}/10$ #	9,8	желтая \rightarrow красная > 40 + ϵ
ПФАТ	$3 \cdot 10^{16}/10$	$10^{17}/10$	$8,5 \cdot 10^{17}/10$ #	8,3	желтая \rightarrow красная > 50 + ϵ
ПТТ-300	$10^{16}/7$	$5 \cdot 10^{16}/7$	$1,2 \cdot 10^{18}/7$	7,0	желтая \rightarrow красная -
ПТТ-40	$6 \cdot 10^{18}/7$	$10^{19}/7$	$1,3 \cdot 10^{19}/7$	5,9	коричневая \rightarrow черная -

/ при давлении 35 кобар со сдвигом
мм/ в результате поворота образца на угол 10° .

Описанные выше эксперименты с замещенными дифенилфталидами и соответствующими лактамами, а также с некоторыми высокомолекулярными соединеними сопровождались взрывными явлениями, происходившими при некоторых "критических" давлениях (со сдвигом), характерных для каждого вещества. По-видимому, в большинстве случаев эти взрывы представляли собой выброс вещества из незамкнутой зоны высокого давления, описанные Бриджменом. Однако наблюдавшиеся нами взрывы некоторых веществ (перекисей, динитрила азоизомасляной кислоты, некоторых неустойчивых дивосаминосоединений и др.), очевидно, следует рассматривать как взрывное разложение, инициированное трением.

Полиморфные и химические превращения твердых полициклических ароматических углеводородов (глава 5)

В интервале давлений до 50-100 кбар был обследован ряд твердых ароматических углеводородов. Большинство веществ (за исключением перилена, хризена и коронена) было предварительно очищено перекристаллизацией и зонной плавкой; после очистки анализ веществ методом газо-жидкостной хроматографии не обнаружил каких-либо примесей. Результаты экспериментов приведены в табл. 3.

В результате изучения зависимости сопротивления сдвигу от давления зафиксированы обратимые полиморфные превращения нафталина и антрацена при давлениях, близких к определенным ранее Бриджменом. Обратимые полиморфные переходы обнаружены на нашей установке для 2-метилнафталина, 2,3-диметилнафталина и *p*-терфенила (см. табл. 3). Результаты экспериментов указывают, что полиморфные переходы в твердых органических веществах происходят в некотором интервале давлений, что, по-видимому, обусловлено наличием градиентов давления и

Таблица 3

Влияние давления со сдвигом на свойства ароматических углеводородов

Вещество	Концентрация ПМЧ, 2 ⁻¹ $\Delta H, \text{э}$	Сила сдвига при давлении; τ , кг/см ² · 10 ³		Давление полиморфного перехода в кбар при постоянной температуре
		τ_{50}	τ_{100}	
I. Нафталин	$10^{18}/13$ (95)*	4,2	10,0	25-27
2. 2-метилнафталин	-	4,6	10,6	33-35
3. 2,3-диметилнафталин	-	3,5	8,4	29-32
4. Дабензил	-	4,9	-	
5. Дифенил	-	3,4	7,6	
6. <i>o</i> -терфенил	$10^{16}/14$ (95)	3,0	7,0	
7. <i>m</i> -терфенил	-	3,6	8,8	
8. <i>p</i> -терфенил	$7 \cdot 10^{17}/12$ (95)	1,8	6,2	45-55
9. Антрацен	$10^{18}/11$ (50)	4,8		23-27
10. Хризен	$10^{17}/10$ (50)	6,0		
11. Коронен	$10^{17}/8$ (50)	4,6		

*/ в скобках указано давление в кбар.

одвига на "наковальнях" и неодновременностью перехода в разных частях образца.

При давлениях до 100 кбар, сочетаемых с напряжениями сдвига, ряд углеводородов претерпел химические превращения. Были обнаружены (по появлению темноокрашенных частичек нерастворимого вещества и интенсивного сигнала ЭПР) превращения не только веществ с длинной цепью сопряжения (хризен и коронен), но и соединений с "короткой" цепью сопряженных связей (нафталин, *o*- и *p*-терфенилы, антрацен). В изученных условиях некоторые ароматические углеводороды (см. табл. 3) не претерпели заметных изменений.

Интенсивность сигналов ЭПР (узкие (8-14э) симметричные линии без СТС с g -фактором чисто σ -спинового значения) изменялась в интервале температур $77^{\circ} \pm 298^{\circ} \text{K}$ в приблизительном соответствии с законом Кюри. Откачка воздуха до 10^{-4} мм рт.ст. при комнатной температуре для деформированных образцов нафталина, *p*-терфенила и антрацена не вызвала каких-либо изменений спектра ЭПР. Повышение температуры до 50°C не привело для нафталина к существенным изменениям формы и величины сигнала. Спектр деформированного *p*-терфенила состоял из двух перекрывающихся сигналов (2 и 12э); нагрев вакуумированных образцов приводил вначале к некоторому уменьшению интенсивности сигнала, а при температурах 100-140 $^{\circ} \text{C}$ - к исчезновению более широкого (12э) сигнала ЭПР. Для антрацена повышение температуры от 20°C до 90°C привело к некоторому уменьшению величины сигнала ЭПР; выше 100°C - к исчезновению этого сигнала ЭПР (11э) и появлению более узкого (2-3э) сигнала.

Рентгенографический анализ ни в одном случае не показал значительного разупорядочения решетки деформированных веществ.

Из деформированного при 100 кбар нафталина выделена и изучена

методом ИК-спектроскопии и ЭПР темноокрашенная нерастворимая в бензоле и эфире фракция (по весу до 10%), ответственная (на 50-70%) за парамагнетизм всего образца в целом.

В ИК-спектре нерастворимой фракции (рис. 2) значительно уменьшаются интенсивности всех полос, соответствующих ароматической структуре исходного нафталина; в области колебаний кратных углеродных связей 1500-1700 cm^{-1} появляется широкая полоса, частота которой отличается от частоты колебаний ароматического кольца; в области 2850-3000 cm^{-1} появляются полосы, которые обычно соответствуют валентным колебаниям С-Н-связей в алкильных группах. Широкая полоса в области 3450 cm^{-1} свидетельствует о наличии в образце ассоциированных гидроксильных групп; полосы 750 и 790 cm^{-1} могут быть отнесены к деформационным колебаниям атомов водорода в ароматических системах. Эти данные указывают на нарушение ароматической структуры исходного нафталина, по-видимому, в результате разрыва сопряжения в одном из колец, а также на появление гидроксильных групп.

ВЫВОДЫ

1. На созданной установке типа "наковален Бриджмена" при давлениях до 100 кбар, сочетаемых с напряжениями сдвига, изучено поведение 70 твердых органических соединений различных классов.
2. В изученных условиях ряд замещенных дифенилфталидов и соответствующих лактамов в подавляющей своей части обнаруживают следующие устойчивые изменения:
 - а) появление (углубление) окраски;
 - б) значительное разупорядочение решетки (аморфизация);
 - в) уменьшение интенсивности полос поглощения в ИК-спектре;

г) появление интенсивного узкого (3-10 μ) сигнала ЭНР без ГЭС с ξ -фактором чисто спинового значения; концентрация ПМЧ возрастает с повышением давления, достигая "предельной" величины $\sim 10^{18-10^{19}} \text{г}^{-1}$.

Указанные изменения наблюдаются также при сжатии исследованных веществ в отсутствие специальных сдвиговых напряжений; однако в этом случае для получения того же эффекта требуются гораздо более высокие давления, которые в изученных условиях не являются гидростатическими.

3. Величины давлений, при которых происходит явления, отмеченные в п.2, весьма закономерно зависят от состава и химического строения исследуемого соединения. Изменения в лактонах протекают в более мягких условиях по сравнению с соответствующими лактамами. Наличие электронодонорных и электроноакцепторных заместителей снижает необходимое давление, причем этот эффект заместителей наблюдается как в лактонах, так и в лактамах.

4. В интервале давлений до 50 кбар, сочетаемых с напряжениями сдвига, полимеры с системой сопряженных связей (полифенилацетилены и политоланы), обнаруживающие сигнал ЭНР уже в исходном состоянии, претерпели углубление окраски, аморфизацию (частично кристаллических полимеров) и рост интенсивности узкого сигнала ЭНР, достигающего величины, отвечающей "предельной" концентрации ПМЧ $\sim 10^{18-10^{19}} \text{г}^{-1}$.

5. В результате изучения зависимости сопротивления сдвигу от давления зафиксированы обратимые полиморфные превращения нафталина, 2-метилнафталина, 2,3-диметилнафталина, антрацена и ρ -терфенила при давлениях соответственно 25-27, 33-35, 29-32, 23-27 и 45-55 кбар.

6. В интервале давлений до 100 кбар со сдвигом обнаружено протекание химических превращений у нафталина, антрацена, орто- и пара-терфенилов, хризена и коронена; эти превращения приводят к образованию темноокрашенных частиц нерастворимого вещества и появлению узкого интенсивного сигнала ЭНР. Из деформированного нафталина выделена нерастворимая в бензоле и эфире фракция, ИК-спектр которой обнаружил существенные отличия от спектра исходного нафталина.

7. Предложена гипотетическая схема превращений изученных твердых органических соединений в условиях сжатия и сдвига при высоком давлении, объясняющая повышенную реакционную способность деформируемых веществ поляризацией и ионизацией молекул.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Гоникберг М.Г., Шаховской Г.П., Петров А.А., ЖФХ, 40, 10, 2510, 1966.
2. Гоникберг М.Г., Петров А.А., Анели Дж.Н., Яковлев И.П., Воронцова Л.Г., ДАН СССР, 166, 1351, 1966.
3. Гоникберг М.Г., Петров А.А., Анели Дж.Н., Изв.АН СССР, сер.Хим., 6, 1090, 1966.
4. Анели Дж.Н., Петров А.А., ФТТ, 8, 1277, 1966.
5. Гоникберг М.Г., Петров А.А., Шаховской Г.П., Изв.АН СССР, сер.хим., 2, 470, 1967.
6. Гоникберг М.Г., Петров А.А., Анели Дж.Н., Шаховской Г.П., Яковлев И.П., Изв.АН СССР, сер.хим., 3, 1968.
7. Петров А.А., Гоникберг М.Г., Анели Дж.Н., Выс.мол.соед., № 4-А, 1968.
8. Петров А.А., Гоникберг М.Г., Анели Дж.Н., Салазкин С.Н., Выгодский Я.С., Изв.АН СССР, сер.хим., 3, 1968.
9. Анели Дж.Н., Петров А.А., Доклад на 7 международном конгрессе кристаллографов, Тезисы докладов, XI.2, стр.157, 1966.

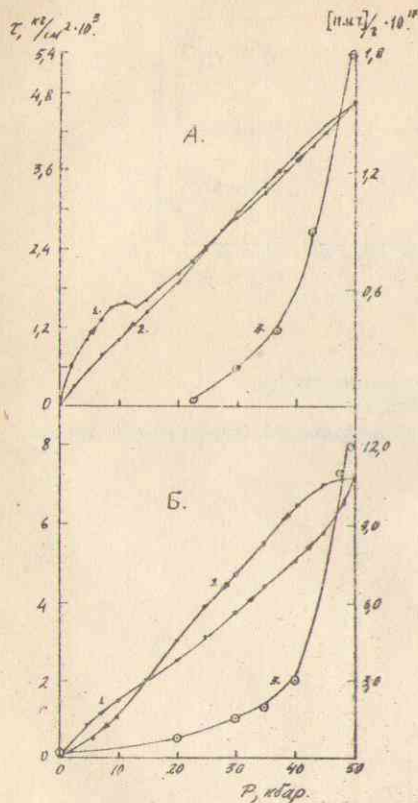


Рис.1. Зависимость силы сдвига (кривые 1,2) и $[\eta]$ (кривые 3) от давления.
А - для фенолфталеина, Б - для полимера ПТТ-300.

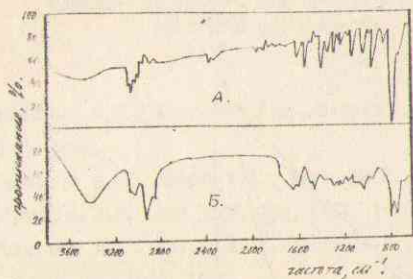


Рис. 2. ИК-спектры нафталина

А - исходного,

Б - деформированного (нерастворимая фракция).

ТО1480

Издательский сектор ВНИИЭТТИ

Подп. к печати 6/II-66 г., 1,37 усл.пол.л., Тир. 200 экз.,

Изд. № 5

Репродукт ВНИИЭТТИ. Зен 232.