

УДК 541.124.16

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Г. ДЗАМУКАШВИЛИ, А. А. ЖАРОВ, Н. П. ЧИСТОТИНА,
Ю. В. КИССИН, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

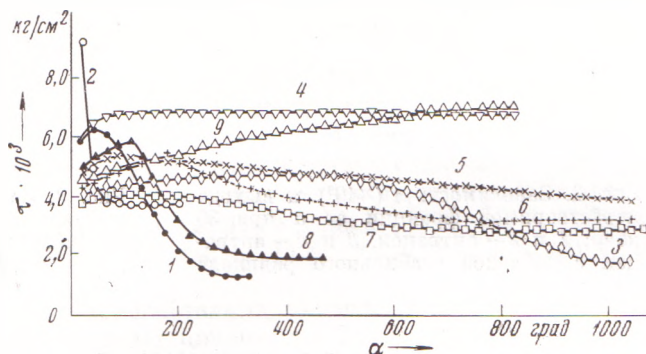
ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ В СОЧЕТАНИИ С ДЕФОРМАЦИЕЙ СДВИГА

В статье ⁽¹⁾ сообщалось, что при высоких давлениях в сочетании с деформацией сдвига (в.д.+д.с.) бензол раскрывает свое кольцо и превращается в полимерный продукт со структурой полиена.

Согласно ⁽²⁾, при в.д.+д.с. нафталин превращается в окрашенный частично нерастворимый продукт, имеющий и.к. спектр, отличный от исходного нафталина. Антрацен, *n*- и *o*-терфенилы, а также хризен, коронен и перилен после действия в.д.+д.с. изменяют окраску и дают сигнал э.п.р.

В настоящем сообщении изучалось превращение ароматических углеводородов с целью сравнения их реакционной способности в условиях в.д.+д.с. и исследовались продукты их превращения. Были взяты следующие

Рис. 1. Зависимость τ от α при 100 кбар: 1 — нафталин, 2 — антрацен, 3 — дифенил, 4 — дибензил, 5 — фенантрен, 6 — *n*-терфенил, 7 — *m*-терфенил, 8 — *o*-терфенил, 9 — 2,3-диметилнафталин



вещества, нафталин (Н), антрацен (А), дифенил (ДФ), дибензил (ДБ), фенантрен (Ф), *n*-, *m*-, *o*-терфенилы (*n*-Т, *m*-Т, *o*-Т) и 2,3-диметилнафталин. Очистку этих веществ производили кристаллизацией и сублимацией. Температуры плавления исследованных веществ были 80,2 Н, 216 А, 68,7—69 ДФ, 51,5—52 ДБ, 98,5—99,2 Ф, 210,5 *n*-Т, 85,5—86 *m*-Т, 56,8 *o*-Т, 101,5—102,5° 2,3-диметилнафталина.

Исследования проводились при давлении до 10 000 МПа (100 кбар) и температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$ на аппаратуре типа наковален Бриджмена, позволяющей проводить измерения напряжения сдвига ⁽³⁾.

В зависимости от величины давления были использованы наковальни с различными диаметрами рабочих поверхностей (4, 5, 10 мм). Перед опытом образец в виде таблетки помещали между наковальнями, создавали давление и производили поворот наковален относительно друг друга. При этом измерялось напряжение сдвига. После опыта образцы многократно промывались растворителем А, Ф, ДФ *m*-Т — эфиром, продукт, полученный из *n*-Т и Н горячим бензолом, из *o*-Т — горячей смесью бензола и хлороформа (1:1). Полученные вещества анализировались методами э.п.р. и и.к. спектроскопии. При этом применяли приборы ЭПР-2 и UR-10. Для снятия и.к. спектров использовали таблетки из 150 мг КВг 4—6 мг полученного продукта.

При давлении 10 000 МПа наблюдается превращение для всех испытанных веществ, кроме ДБ и 2,3-диметилнафталина, причем выходы нерастворимых фракций лежат между 50 и 70%. Нерастворимые фракции образцов представляют собой вещества темного красновато-коричневого цвета, неплавкие и нерастворимые в обычных органических растворителях, дающих сигнал э.п.р. (синглет), характерный для полисопряженных систем.

На рис. 1 представлены зависимости напряжения сдвига (τ) веществ от угла поворота наковален (α), $\tau-\alpha$. Все эти вещества, за исключением 2,3-диметилнафталина и ДБ, претерпевают превращения при этих условиях.

Обращает на себя внимание, что зависимость τ от α имеет противоположный характер, чем при полимеризации акриламида и других олефиновых мономеров. Это объясняется тем, что образованный полимер имеет коэффициент трения значительно ниже исходного мономера.

Для подтверждения того, что характер кривой $\tau-\alpha$ связан с появле-

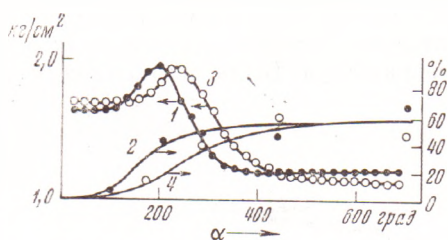


Рис. 2. Зависимость $\tau (\times 10^3)$ и выхода нерастворимой фракции от α при 30 кбар; 1 и 2 — антрацен, 3 и 4 — антрацен с добавкой стабильного радикала

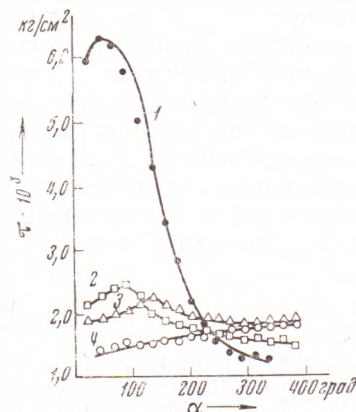


Рис. 3. Зависимость τ от α для нафталина при разных давлениях (кбар): 1 — 100, 2 — 60, 3 — 50, 4 — 30

нием полимера, были сняты зависимости $\tau-\alpha$ и выход нерастворимой фракции от α . На рис. 2, 1, 2 показаны эти зависимости для антрацена. Видно, что максимум на кривой $\tau-\alpha$ связан с появлением нерастворимой фракции, т. е. полисопряженного полимера.

Из кинетических кривых рис. 1 и 2 хорошо видно, что глубины превращения веществ увеличиваются с величиной деформации сдвига (с углом поворота наковален).

На рис. 3 представлены зависимости $\tau-\alpha$ для нафталина при разных давлениях. По мере увеличения давления излом на кривых $\tau-\alpha$ наблюдается раньше, т. е. скорость превращения веществ увеличивается с ростом давления.

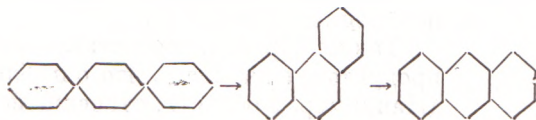
Наряду с величинами давления и д.с. на устойчивость соединения к воздействию в.д.+д.с. большое влияние оказывают их природа, способ соединения циклов в молекуле, число циклов, и наличие заместителей.

С увеличением числа циклов устойчивость вещества в условиях в.д.+д.с. уменьшается:

Н более устойчив (\rightarrow) А; ДФ \rightarrow n-Т.



В соединениях, содержащих три ароматических цикла, устойчивость падает в ряду:



а в случае терфенилов в ряду $m\text{-T} \rightarrow n\text{-T} \rightarrow o\text{-T}$.

Для ДБ и 2,3-диметилнафталина не было обнаружено изменения в изучаемом интервале давлений и д.с.

Кривые 3 и 4 (рис. 2) получены для образцов антрацена с добавкой стабильного иминоксильного радикала (2,2,6,6-тетраметил, 4-окси-пиперидил-1-оксил). Видно, что добавка снижает скорость превращения антрацена. Так как стабильные радикалы являются сильными акцепторами свободных радикалов, то этот факт может служить указанием на образование свободных радикалов в процессе превращения антрацена при в.д. + д.с.

На рис. 4 приведены и.к. спектры продуктов превращения исследованных ароматических соединений в области внеплоскостных колебаний СН-ароматических циклов ($670\text{--}900\text{ см}^{-1}$). Отнесение полос в спектрах выполнено при использовании спектров различных ароматических соединений (³⁻⁶), а также спектров продуктов каталитической и термической дегидрополиконденсации ароматических соединений (⁷). Анализ спектров показывает, что во всех случаях продукты превращения содержат ароматические группировки с различным характером замещения.

Ниже приводится краткий обзор спектров продуктов, образующихся при превращениях различных углеводородов.

Нафталин. Наиболее интенсивная полоса расположена при 750 см^{-1} и, по всей вероятности, относится к 1,2-дизамещенным циклам (скорее всего, незамещенные кольца в дизамещенных нафталиновых группировках). В спектрах также присутствуют полосы средней интенсивности при 700 см^{-1} (монозамещенные бензольные кольца), 780 см^{-1} (1,3- или 1,2,3-замещенные кольца), 830 см^{-1} (1,4- или 1,2,4-замещенные кольца).

Антрацен. Как и в случае нафталина, наиболее интенсивной полосой является полоса 1,2-дизамещенных циклов при 745 см^{-1} . В спектрах присутствуют также полосы при 880 см^{-1} (колебания изолированных групп СН), полоса 778 см^{-1} (1,3-дизамещенные циклы) и слабая полоса монозамещенных бензольных циклов при 700 см^{-1} (только в спектрах некоторых растворимых фракций). В области $730\text{--}760\text{ см}^{-1}$, наряду с полосой 746 см^{-1} , присутствуют также плечи при 730 и 755 см^{-1} , что, по-видимому, связано с наличием 1,2-дизамещенных циклов различного типа.

Фенантрен. Интенсивная широкая полоса при 736 см^{-1} с плечом 745 см^{-1} , соответствующая 1,2-дизамещенным циклам, две полосы поглощения 1,4-замещенных структур (830 и 813 см^{-1}) и слабая полоса при 776 см^{-1} , по-видимому, относящаяся к 1,3-замещенным циклам. Полосы колебаний монозамещенных бензольных групп практически отсутствуют.

Дифенил. В спектре продукта присутствует серия полос примерно одинаковой интенсивности, свидетельствующих об образовании полизамещенных циклов различного типа. С наибольшей достоверностью может быть идентифицировано наличие 1,4-дизамещенных циклов (полоса 830 см^{-1}); вероятно также присутствие монозамещенных и 1,2- и 1,3-дизамещенных циклов.

Терфенилы. Как и в случае дифенила, в сравнимых количествах присутствуют полизамещенные циклы различного типа. Большинство полос в спектрах продуктов превращения дифенила и трех изомерных терфе-

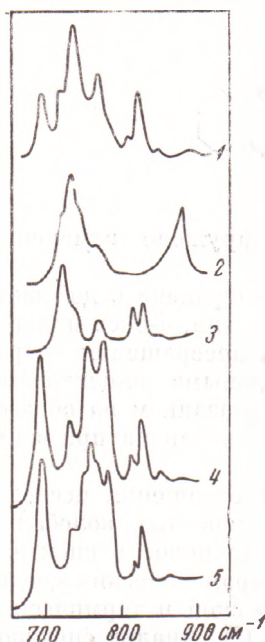


Рис. 4. И.-к. спектры продуктов превращения: 1 — нафталина, 2 — антрацена, 3 — фенантрена, 4 — дифенила, 5 — *o*-терфенила

нилов совпадает (за исключением полосы 750—760 см^{-1}), что свидетельствует о подобии структур полученных продуктов.

Таким образом, сопоставление спектров всех продуктов показывает, что они близки друг другу. (Например, в области, относящейся к поглощению бензольных колец с различным характером замещения (700—900 см^{-1}).) Так, например, в случае нафталина и дифенила набор полос практически одинаков (рис. 4) и спектры различаются только интенсивностями полос.

Данные и.-к. спектроскопии наводят на мысль, что разорвавшиеся ароматические кольца вступают в какие-то однотипные реакции, приводящие к продуктам, которые имеют одинаковые структурные элементы, а также содержат алифатические группировки (преимущественно группы CH_2 с характерными интенсивными полосами при ~ 2850 и $\sim 2920 \text{ см}^{-2}$).

Как уже указывалось, на устойчивость ароматических соединений влияет как число ароматических колец в молекуле, так и характер их соединения друг с другом. Особенно сильно влияет на устойчивость соединения введение алифатических группировок. Так, диметилнафталин и ДБ не реагировали в условиях в.д.+д.с. Так как введение групп CH_3 и $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ мало влияет на прочность бензольных колец, то малую реакционную способность диметилнафталина и ДБ можно объяснить подвижностью алифатических группировок,

что позволяет молекуле легко релаксировать при д.с. и уменьшать тем самым возникновение локальных напряжений.

Таким образом, реакционную способность соединений в условиях в.д.+д.с. зависят не только от прочности химических связей, но и от способности молекул к релаксации напряжений.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. П. Чистогина, А. А. Жаров и др., ДАН, т. 191, 632 (1970). ² А. А. Петров, Кандидатская диссертация, ИОХ АН СССР, 1968. ³ Н. L. McMurry, V. Tornton, Anal. Chem., v. 24, 318 (1952). ⁴ C. G. Cannon, G. B. B. M. Sutherland, Spectrochim. acta, v. 4, 373 (1951). ⁵ R. L. Werner, W. Kennard, D. Rayson, Austr. J. Chem., v. 8, 346 (1955). ⁶ P. Kovačic, A. Kyriakis, J. Am. Chem. Soc., v. 85, 454 (1963). ⁷ А. А. Берлин, В. А. Григоровская, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., v. A12, № 7, 1497 (1970). ⁸ А. А. Жаров, Н. П. Чистогина, Приборы и техн. эксп., № 2 (1974).