

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕПТАНА И ТОЛУОЛА ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ СОВМЕСТНО С ПОРОШКОМ ТИТАНА

© 2023 г. В. В. Аксенова<sup>а,\*</sup>, О. М. Канунникова<sup>б</sup>, В. И. Ладьянов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук,  
426067 Ижевск, Россия

<sup>б</sup>Удмуртский государственный аграрный университет, 426069 Ижевск, Россия

\*e-mail: aksenova@udman.ru

Поступила в редакцию 12.07.2022 г.

После доработки 26.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

Методами молекулярной спектроскопии в УФ- и ИК-диапазонах проведено сравнительное исследование разложения толуола и гептана при механоактивации в присутствии титана. Показано, что высокоэнергетическая механическая обработка эффективна для получения низкомолекулярных алканов, количество которых в значительной степени определяется природой углеводородов. Изучено влияние скорости вращения водила мельницы на глубину разложения углеводородов и состав продуктов механообработки жидкой фазы. Показано, что при скорости вращения 600 об./мин разложение гептана начинается уже на малых временах механоактивации (МА), в то время как толуол стабилен до 30 ч МА. Значительные структурно-химические превращения в толуоле при скорости 890 об./мин происходят лишь к 20–30 ч механической обработки.

*Ключевые слова:* гептан, толуол, разложение, УФ-спектроскопия, ИК-фурье-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453723040039, EDN: TDWUFV

### ВВЕДЕНИЕ

Механоактивация (МА) в высокоэнергетической шаровой мельнице динамично развивающаяся методика, нашедшая применение в различных областях: от получения наноконпозитов и механохимического синтеза в различных технологиях, до утилизации токсичных отходов [1–5]. Отдельный интерес представляют механохимические реакции, происходящие при измельчении металлов в жидкой реакционной среде, например в жидких углеводородах, например [6, 7]. Исследования МА индивидуальных жидких углеводородов с порошками металлов показали, что измельченные порошки загрязняются элементами из органических жидкостей. При этом формируются карбиды, гидриды, карбогидриды различных составов [8–13].

В работе [8] исследован состав жидкой фазы после МА хрома и никеля в течение 384 ч с рядом органических жидкостей. Было высказано предположение, что загрязнения порошков (особенно углеродом и водородом) вызваны реакцией порошков хрома или никеля с органическими жидкостями во время измельчения. Было показано, что измельчение хрома или никеля в гептане дает алканы с более высокой температурой кипения,

чем у гептана. При измельчении хрома или никеля в бензоле и хрома в толуоле формировались соединения с более высокой температурой кипения, чем у бензола или толуола, а инфракрасные спектры этих соединений напоминали спектры полистирола. В работе [14] наблюдали, что образование карбидных фаз железа при МА порошка железа идет быстрее с ароматическими углеводородами, чем с предельными. Из этого наблюдения авторами был сделан вывод, что распад молекулы углеводородов с меньшим содержанием водорода до углерода и водорода идет быстрее, чем углеводородов с большим содержанием водорода.

Следует отметить, что исследования жидкой фазы – единичны, поскольку основной целью всех предыдущих работ было получение карбидных и гидридных твердых фаз. В данной работе рассматривается разложение углеводородов разной природы: предельного гептана и ароматического толуола при МА с карбидо- и гидридообразующим Ti.

Целью настоящего исследования было определение природы продуктов реакции, образующихся в результате взаимодействия порошка ти-

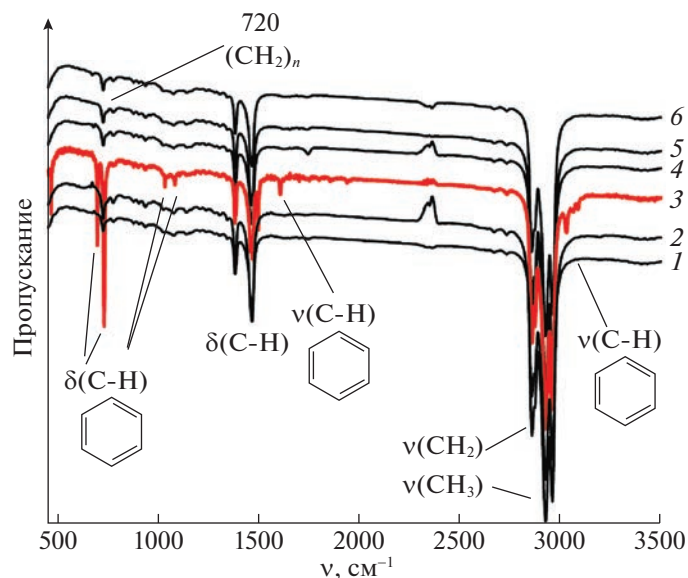


Рис. 1. Эволюция ИК-спектра гептана при МА (890 об./мин): 50 мин (1), 1.5 ч (2), 2.5 ч (3), 5 ч (4), 15 ч (5) и 20 ч (6).

тана с органическими жидкостями при высокоэнергетическом шаровом измельчении.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механоактивация порошка титана в среде жидких углеводородов (*n*-гептане, толуоле) проводилась в планетарной шаровой мельнице АГО-2С с дискретным режимом работы. Порошок титана (98.92%, марка ТПП) с гептаном (99.8%, “х.ч.”, Экос-1) или толуолом (99.5%, “ч.д.а.”, Экос-1) загружали в два барабана мельницы объемом 150 мл каждый. Барабаны изготовлены из стали марки 20Х13, шары диаметром 6 мм — из стали ШХ15. Загрузка составляла: 200 г мелющих шаров, 30 г порошка титана и 50 мл углеводородов. Измельчение проводилось интервалами по 0.5 ч, с выдержкой 0.5 ч между интервалами. Общее время доводилось до 50 мин, 1 ч, 1.5 ч, 2.5 ч, 5 ч, 10 ч, 15 ч, 20 ч и 30 ч. Каждый образец готовился отдельно, при одной загрузке. Скорость вращения водила, в котором установлены барабаны (и обеспечивается вращение барабанов вокруг центральной оси) составляла 600 и 890 об./мин, а стаканов вокруг собственной оси — 1290 и 1820 об./мин соответственно.

По данным растровой электронной микроскопии частицы исходного порошка титана составляли 100–200 мкм. К 20 ч помола в толуоле образовались агломераты 10–20 мкм с размерами отдельных частиц 2–3 мкм, при МА в гептане (20 ч) размеры агломератов не превышали 5–10 мкм.

**УФ-вид- и ИК-фурье-спектроскопия.** Изучение жидкой фазы методом электронной спектроскопии проводили с помощью двухлучевого УФ-

вид.-спектрометра Lambda 650 (PerkinElmer). Спектры поглощения регистрировали в кварцевой кювете толщиной 10 мм при комнатной температуре. Измерения проводили относительно *n*-гептана.

ИК-спектры пропускания регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ФСМ-1202 (Инфраспек) в среднем ИК-диапазоне (400–4000 см<sup>-1</sup>) с оптическим разрешением 1 см<sup>-1</sup> и накоплением 14 сканов. Для получения спектров готовили образцы в виде жидкой пленки между окнами КВг.

**Газовая хроматография–масс-спектрометрия (ГХ-МС).** Анализ жидкой фазы методом хромато-масс-спектрометрии проводили на ГХ-МС Clarus SQ-8 (Perkin Elmer). Режимы измерений: нагрев термостата — от 40 до 250°C; время удерживания — 5 мин; скорость нагрева — 10 К/мин при скорости потока 1 мл/мин (He, ОСЧ 99.9995%); деление потока — 1/15. Температура инжектора и детектора составляла 270°C.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В наших предыдущих работах, например [12], загрузка барабанов мельницы составляла: 10 г Ti и 50 мл гептана (толуола). Существенных изменений в составе жидкой фазы спектроскопически методами выявлено не было. В настоящей работе для увеличения энергонапряженности обработки мы изменили соотношение компонентов: с таким же количеством размольных шаров в барабан загружали 30 г Ti и 50 мл углеводородов.

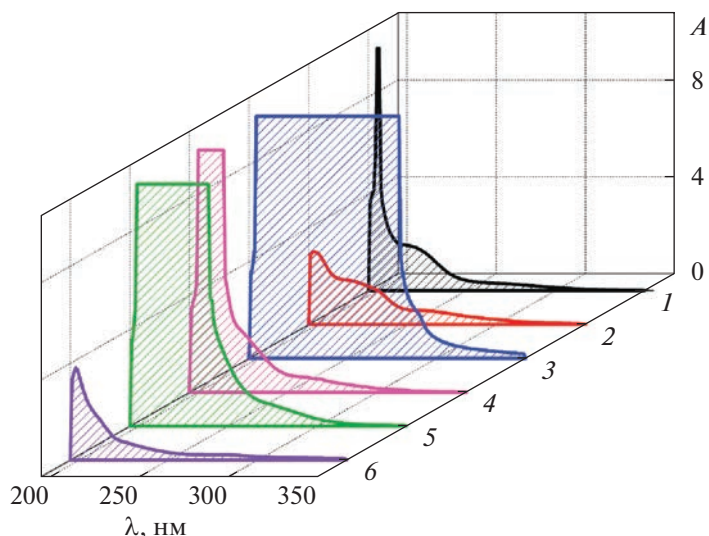


Рис. 2. УФ-видимые спектры поглощения гептана на последовательных стадиях МА (Ti-гептан; 890 об./мин): 50 мин (1), 1.5 ч (2), 2.5 ч (3), 5 ч (4), 15 ч (5) и 20 ч (6).

### Гептан

Скорость вращения водила — 890 об./мин. ИК-спектры исходного гептана и жидкой фазы на последовательных стадиях МА со скоростью вращения водила 890 об./мин представлены на рис. 1. Отнесения полос поглощения проведены по [15–17].

Наиболее интенсивные полосы в спектрах образцов — характеристические полосы поглощения предельных углеводородов, связанные с колебаниями С–Н-групп в области 2800–3000  $\text{см}^{-1}$ . Интенсивность поглощения полосы при  $\sim 720 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей маятниковым колебаниям  $(\text{CH}_2)_n$ , свидетельствует о длине углеводородных цепочек. В наших экспериментах при увеличении продолжительности МА интенсивность пика при  $720 \text{ см}^{-1}$  не изменяется (рис. 1). В ИК-спектре образца жидкой фазы после 2.5 ч МА появляется совокупность полос поглощения, связанная с колебаниями ароматических структур: 460, 694 и  $728 \text{ см}^{-1}$ ; 1030 и  $1080 \text{ см}^{-1}$ ;  $1600 \text{ см}^{-1}$ ; а также в области  $>3000 \text{ см}^{-1}$ . При увеличении времени МА до 5 ч отмечается наличие только полос колебаний метильных и метиленовых групп.

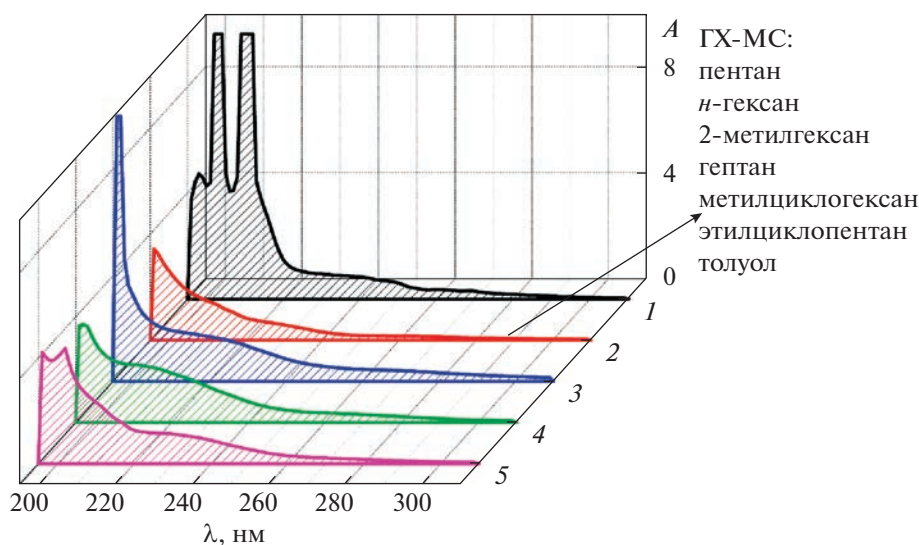
На рис. 2 представлены электронные спектры образцов жидкой фазы после МА со скоростью вращения водила 890 об./мин. Отнесения полос поглощения сделаны на основании [17]. В результате дегидрирования алканов начальная стадия превращений — 50 мин МА (рис. 2) завершается появлением диенов и ароматических соединений. Дегидрирование ненапряженных циклов из 6-ти атомов углерода приводит к появлению в реакционной смеси аренов, в результате чего увеличивается интенсивность поглощения при  $\sim 200 \text{ нм}$  и слабого пика в области 220–240 нм (“бензоль-

ное” поглощение). Алкильные заместители в бензольном кольце приводят к небольшому bathochromic сдвигу полос поглощения, соответствующих  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу. Пики при 200 и 250 нм также могут быть приписаны разветвленным структурам с алкильными заместителями у атомов углерода, участвующих в двойной связи С=C, а плечо при  $\sim 225 \text{ нм}$  — алкадиенам с сопряженными двойными связями. Таким образом, после 50 мин МА в реакционной среде происходит крекинг алканов на алканы и алкены с меньшей молекулярной массой. Параллельно идут процессы изомеризации.

В период от 50 мин до 1.5 ч МА интенсивность пика при  $\sim 200 \text{ нм}$  уменьшается, поскольку на этом этапе активизируются реакции гидрирования.

Наиболее значительные изменения структурно-химического состава жидкой фазы наблюдаются после 2.5 ч измельчения. Увеличение содержания ароматических углеводородов проявляется широкой полосой в области  $\sim 200\text{--}270 \text{ нм}$ , что коррелирует с данными ИК-спектроскопии (рис. 1, спектр 3). Поглощение в этой области также связано с изомеризацией и ростом сопряжения непредельных углеводородов. Таким образом, структурно-химические превращения, начавшиеся при малых временах МА, интенсивно продолжают до 2.5 ч.

После 5 ч МА в жидкой фазе вновь преобладают алифатические соединения (данные ИК-спектроскопии — рис. 1, спектр 4), но сохраняется незначительная доля ароматических углеводородов и сопряженных диенов. При увеличении времени МА интенсивность полос поглощения, соответствующая  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в непредельных соединениях изменяется циклически.



**Рис. 3.** УФ-спектры поглощения гептана на последовательных стадиях МА (Ti-гептан; 600 об./мин): 1ч (1), 5 ч (2), 10 ч (3), 15 ч (4) и 20 ч (5). Вставка: данные ГХ-МС анализа образца 5 ч МА.

Таким образом, при МА (890 об./мин) в реакционной среде системы Ti-гептан происходят циклические реакции, связанные со свободно-радикальным разрушением углеродного скелета алканов, переноса водорода, циклизацией и изомеризацией. На первом этапе высокоэнергетического шарового измельчения происходит разрыв углеродного скелета с образованием низкомолекулярных углеводородов, диенов. При этом происходит насыщение твердой фазы (Ti) углеродом и водородом, с формированием карбогидридов разной стехиометрии [12, 18–20]. Далее в результате дегидрирования 6-ти членных циклов в реакционной среде образуются ароматические структуры. По мере дальнейшего углубления механокрекинга происходит гидрирование алкилбензолов и диенов, что приводит к увеличению содержания в жидкой фазе алифатических углеводородов.

*Скорость вращения водила 600 об./мин.* Механохимическое взаимодействие характеризуется высоким количеством подводимой к веществу механической энергии и релаксации запасенной энергии путем структурно-фазовых превращений, химических реакций и т. д. Обычно принято рассматривать среднюю температуру в измельчающем сосуде мельницы и локальные кратковременные импульсы, возникающие при соударении мелющих шаров. Средняя температура может быть рассчитана теоретически или измерена экспериментально, в то время как локальные температурные эффекты можно оценить только расчетными методами. В работе [21] температура шаров, измеренная калориметрическим методом, достигала 600°C. Авторы других работ, например, [22] дают более скромные оценки – около 200°C. Вторым важным термодинамическим фактором, реа-

лизующимся при механообработке, является гидростатическое давление [23, 24]. Поскольку и температура, и давление определяются, в том числе, и скоростью вращения планетарной мельницы, мы снизили скорость вращения водила с 890 до 600 об/мин (скорость вращения стаканов вокруг собственной оси – 1290 об./мин). При этом остальные условия эксперимента (загрузка, соотношение твердой и жидкой фаз, масса мелющих шаров) не изменялись.

ИК-спектры образцов жидкой фазы после МА при скорости вращения водила 600 об./мин не показали видимых изменений (не приведены). Данные более чувствительной УФ-спектроскопии представлены на рис. 3.

Поглощение при ~200 нм связано с  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами в диенах. В свою очередь  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы в алкилбензолах дают вклад в интенсивные пики при ~200 нм и ~211 нм. Алканы с 6-ю и более атомами углерода образуют циклоалканы, а после 1 ч МА (рис. 3): при дегидрировании циклогексана и его алкильных производных происходит ароматизация. Широкое плечо ~215–270 нм можно отнести к  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в алкадиенах с сопряженными двойными связями (215–235 нм) и циклических диенах (235–270 нм). Алкилбензолам может быть приписано и поглощение в области 220–240 нм. Таким образом, на этом этапе МА в реакционной среде появляются в значительном количестве диены, в том числе и разветвленные, а также алкилбензолы.

Далее после 5 ч МА интенсивность поглощения в области ~215–270 нм значительно снижается (рис. 3). Следовательно, количество диенов и разветвленных диенов и алкилбензолов в образце уменьшается. Данные анализа образца методом

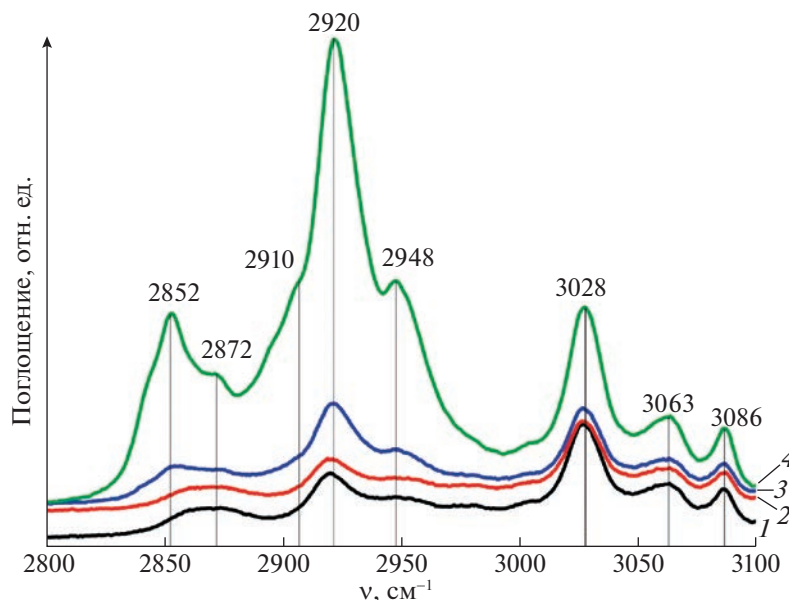


Рис. 4. Эволюция ИК-спектра толуола при МА (890 об./мин): исходный (1), 15 ч (2), 20 ч (3), 30 ч (4). Полосы валентных колебаний С–Н ароматических, олефиновых и алифатических групп.

ГХ-МС подтверждают отнесения УФ-полос (рис. 3, выноска).

Последующая механообработка повторяет цикл структурно-химических превращений в жидкой фазе. При этом содержание ароматических углеводородов и диенов в реакционной среде при скорости водила 600 об./мин меньше, чем при скорости 890 об./мин.

Таким образом, при уменьшении скорости вращения водила с 890 до 600 об./мин преобладают процессы изомеризации и роста сопряжения. При этом доля ароматических структур (максимумы поглощения при  $\sim 200$  нм и 260–290 нм) в жидкой фазе невелика.

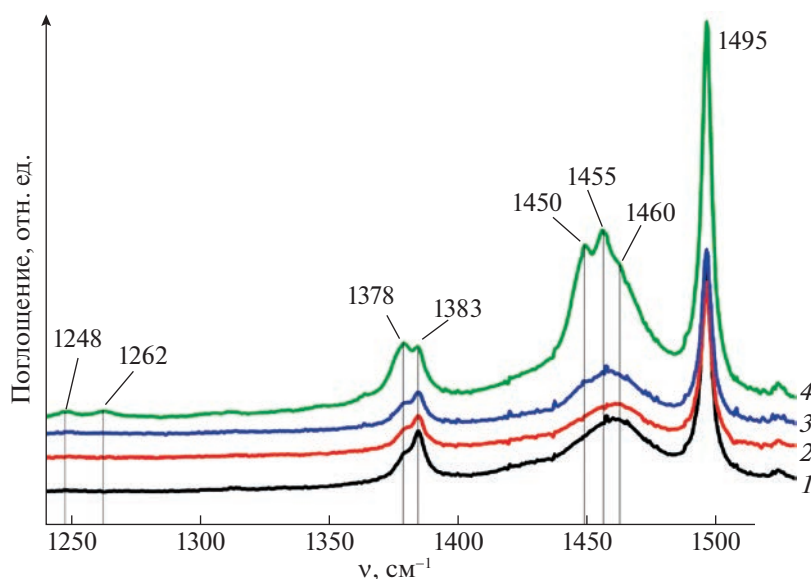
#### Толуол

На рис. 4–6 представлены области колебательного спектра жидкой фазы на разных стадиях МА системы Ti+толуол. До 15 ч МА видимых изменений в структурно-химическом состоянии толуола не наблюдается. В ИК-спектре образца после 20 ч МА (рис. 4, спектр 3) в диапазоне 2800–3100  $\text{см}^{-1}$  по-прежнему присутствуют полосы валентных колебаний  $\nu(\text{CH})$  ароматического кольца при 3028, 3063 и 3086  $\text{см}^{-1}$ . На широкой полосе при 2872  $\text{см}^{-1}$  симметричных валентных колебаний метильной группы  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  появляется плечо при  $\sim 2852$   $\text{см}^{-1}$ , приписываемое асимметричным колебаниям метиленовой группы  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ . Небольшое плечо при 2910  $\text{см}^{-1}$  соответствует обертому полюсу деформационных колебаний –  $2 \times 1455$   $\text{см}^{-1}$ . При этом сдвиг пика  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  (1460  $\rightarrow$  1455  $\text{см}^{-1}$ )

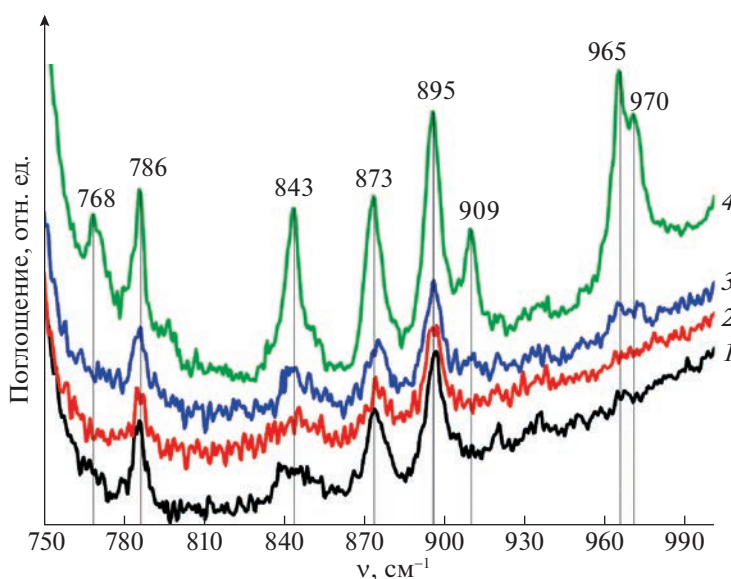
связан с изменением типа замещения в аренах. Кроме того, пик при  $\sim 2910$   $\text{см}^{-1}$  может относиться к валентным колебаниям  $\text{CH}_2$ -группы в ациклических углеводородах. Поглощение при 2948  $\text{см}^{-1}$  обусловлено валентными колебаниями  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ , а сдвиг полосы метильных колебаний (2954  $\rightarrow$  2948  $\text{см}^{-1}$ ) зависит от типа замещения в алкилбензолах. Кроме того, в пик при 2948  $\text{см}^{-1}$  могут давать вклад колебания метиленовых групп в циклопентановых и циклогептановых системах. Однако качественно соотношение интенсивностей полос поглощения предельных и ароматических углеводородов не изменяется. О появление алифатических цепочек в реакционной смеси говорят и изменения в волновом диапазоне 1200–1600  $\text{см}^{-1}$  инфракрасного спектра. После 20 ч МА (рис. 5, спектр 3) у широкого пика  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  при  $\sim 1460$   $\text{см}^{-1}$  появляется плечо при  $\sim 1450$   $\text{см}^{-1}$ , соответствующее ножничным колебаниям группы  $\text{CH}_2$ . В области малых волновых чисел (700–900  $\text{см}^{-1}$ ) первые незначительные изменения в структурно-химическом состоянии жидкой фазы также намечаются только после 20 ч МА (рис. 6, спектр 3).

Таким образом, на первом этапе МА образуются различные алкилбензолы поскольку преобладают процессы деалкилирования и перемещения алкильной группы. На втором этапе структурно-химических превращений в результате реакций гидрогенизации в жидкой фазе появляются алифатические углеводороды.

И, наконец, наиболее заметные структурно-химические превращения наблюдаются в образ-



**Рис. 5.** Эволюция ИК-спектра толуола при МА (890 об./мин): исходный (1), 15 ч (2), 20 ч (3), 30 ч (4). Плоскостные колебания ароматического кольца, деформационные колебания метильных и метиленовых групп и валентные колебания углерод-углерод алифатических соединений.



**Рис. 6.** Эволюция ИК-спектра толуола при МА (890 об./мин): исходный (1), 15 ч (2), 20 ч (3), 30 ч (4). Верные колебания С–Н, внеплоскостные колебания ароматического кольца и олефиновых групп.

це, подвергшемся механообработке в течение 30 ч (рис. 4–6 спектр 4). В области валентных колебаний С–Н ( $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ ) существенно меняется соотношение интенсивностей поглощения аренов и алифатических углеводородов. Относительная интенсивность полос поглощения алканов ( $2850\text{--}2950\text{ см}^{-1}$ ) становится значительно выше, чем аренов ( $>3000\text{ см}^{-1}$ ). Увеличивается интенсивности полос валентных колебаний метильных

и метиленовых групп:  $\nu_s(\text{CH}_2)$  при  $2852\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  при  $2922\text{ см}^{-1}$  (перекрывается с обертоном  $\delta_{as}(\text{CH}_3) - 2 \times 1460\text{ см}^{-1}$ ), а также полос  $\nu_s(\text{CH}_3)$  при  $2872\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$  при  $2948\text{ см}^{-1}$ . Увеличивается интенсивность колебаний  $\text{CH}_2$ -группы в метиленовой цепи при  $\sim 2910\text{ см}^{-1}$ . В целом, интенсивность полос  $\text{CH}_2$ -групп значительно превышает интенсивность полос  $\text{CH}_3$ -групп, однако, сделать заключение о длине алифатиче-

ских цепочек или о количестве алкилбензолов невозможно. Известно [25], что интенсивность поглощения метиленовых групп значительно возрастает с увеличением их числа, в то время как интенсивность полос метильных групп изменяется мало.

Для образца после 30 ч МА очевидны изменения и в области деформационных колебаний метильных и метиленовых групп ( $1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ ). Так полоса ножничных колебаний метиленовой группы расщепляется на дуплет  $1450 + 1455\text{ см}^{-1}$  (рис. 5, спектр 4). Известно [15, 16], что замыкание метиленовой цепи в ненапряженные циклы приводит к небольшому смещению ножничного колебания группы  $\text{CH}_2$  в сторону меньших волновых чисел —  $\sim 1450\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, полоса при  $1450\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям группы  $(-\text{CH}_2-)$ , если она находится между двумя кратными связями. Возможно присутствие метилциклогексанов. Пик при  $1455\text{ см}^{-1}$ , по-видимому, является следствием сдвига полосы колебаний метильной группы  $\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3) - 1460 \rightarrow 1455\text{ см}^{-1}$ , что характерно при замещении ароматического кольца в разных положениях. Присутствию в реакционной среде разветвленных алканов можно приписать дуплет  $1248 + 1262\text{ см}^{-1}$  в области скелетных валентных колебаний  $\text{C}-\text{C}$ . Также в этом диапазоне могут быть и полосы плоских деформационных колебаний  $\text{C}=\text{C}$  ароматического кольца с разным типом замещения. Интерес представляет и область симметричных деформационных колебаний метильной группы. Заметно изменение в соотношении интенсивности полос колебаний  $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$  в дуплете  $1378 + 1383\text{ см}^{-1}$  ( $\sim 1383\text{ см}^{-1}$  — арил- $\text{CH}_3$ ). Известно [25], что в алифатических группах стерическое препятствие колебаниям из-за присутствия двух или трех соседних метильных групп может привести к образованию очень характерных полос. Поскольку положение полосы метильной группы  $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$  зависит от того, вблизи какой группы она находится, то дуплет  $1378 + 1383\text{ см}^{-1}$  может быть вызван как присутствием гем-диметильных групп —  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , так и метилированных производных бензола. Следовательно, изменение соотношения интенсивностей полос в дуплете (рис. 5, спектр 4) связано с увеличением в реакционной смеси доли алкилбензолов и алифатических цепочек.

К скелетным  $\text{C}-\text{H}$  колебаниям ароматического кольца в области  $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$  (пики при  $843$ ,  $873$  и  $895\text{ см}^{-1}$ ) после 30 ч МА добавляется пик при  $768\text{ см}^{-1}$ . Сдвиги пиков связаны с колебаниями  $\text{CH}$  в алкилбензолах с разным типом замещения. Кроме того, появляется пик при  $\sim 909\text{ см}^{-1}$  и дуплет  $965 + 970\text{ см}^{-1}$  (рис. 6, спектр 4). Известно, что полоса веерного  $\text{C}-\text{H}$ -колебания в алкилзаме-

щенных олефинах наблюдается около  $910\text{ см}^{-1}$  для виниловых групп, а для *транс*-1,2-дизамещения (*орто*-замещения) — около  $970\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, на основании анализа ИК-спектров можно сделать вывод, что в результате МА толуола ( $890\text{ об./мин}$ ) происходит элиминирование метильной группы, перемещение алкильной группы и водорода, образование алифатических цепочек, в том числе и с гем-диметильными группами. В результате гидрирования ароматического кольца образуются циклоалифатические соединения. В реакционной смеси формируются и алкил-замещенные олефины. К радикально-цепному характеру механокрекинга присоединяется изомеризация, характерная для каталитического крекинга.

*Скорость вращения водила 600 об./мин.* При МА со скоростью вращения водила  $600\text{ об./мин}$  структурно-химические превращения толуола сводятся главным образом к элиминированию метильной группы и образованию алкилбензолов, поэтому на ИК-спектрах образцов не выявлены какие-либо заметные изменения даже после 30 ч обработки (спектры не приведены).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что при МА смеси твердое вещество — жидкость их взаимодействие ускоряется, могут реализоваться условия, близкие к гидротермальным [24]. Кроме того, в результате интенсивного механического воздействия на порошковую смесь кроме активации реагентов происходит измельчение твердой фазы и образование межфазной поверхности, необходимой для реализации химического взаимодействия. Увеличение контактной поверхности влияет на скорость абсорбции. При МА металлов с углеводородами образуются гидриды, карбиды и карбогидриды металлов, состав и количество которых зависит от длительности и режимов процесса, а также от природы используемых углеводородов. Ранее проведенные нами исследования твердой фазы при МА порошка  $\text{Ti}$  в среде углеводородов [13] показали, что использование толуола позволяет получить карбогидриды с большим содержанием углерода, а использование гептана увеличивает сорбцию водорода. В настоящей работе методами молекулярной спектроскопии в УФ- и ИК-диапазонах и хромато-масс-спектрометрии исследовались структурно-химические превращения жидкой фазы в условиях МА  $\text{Ti}$  в среде толуола или гептана. МА толуола со скоростью вращения водила  $600\text{ об./мин}$  активизирует процессы деалкилирования толуола и образования различных алкилбензолов. При этом количество механической энергии, подведенной к системе, недостаточно для деструкции ароматического кольца да-

же после 30 ч МА и основной состав жидкой фазы представлен ароматическими соединениями. Повышение скорости вращения до 890 об./мин приводит к последовательным структурно-химическим превращениям и после 30 ч МА в реакционной смеси присутствуют различные алкилбензолы, однако преобладают алифатические соединения, в том числе и алициклические, транс-изомеры олефинов и алканы с гем-диметильными группами.

Гептан при скорости вращения водила 890 об./мин подвергается последовательным структурно-химическим превращениям: деструкции углеводородной цепочки, циклизации, дегидрирования с образованием ароматических структур. При скорости 600 об./мин преобладают реакции изомеризации. Таким образом, варьирование условий эксперимента позволяет смещать равновесие в сторону образования определенных органических структур.

Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3). Исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. Отв. ред. О.И. Ломовский, Новосибирск: СО РАН, 2010, 424 с.
2. *Baláz P.* Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. Springer: Berlin, Heidelberg, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74855-7>
3. *Michalchuk A.A., Boldyreva E.V., Belenguer A.M., et al.* // *Front. Chem.* 2021. V. 9. 685789. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.685789>
4. *El-Eskandarany M.S.* Mechanical Alloying: Energy, Surface Protective Coating and Medical Applications. 3rd ed.; Elsevier: Oxford, UK, 2020. <https://www.elsevier.com/books/mechanical-alloying/el-eskandarany/978-0-12-818180-5>.
5. *Baláz M.* Environmental Mechanochemistry. Recycling Waste into Materials Using High-Energy Ball Milling. Springer Cham, Switzerland, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-75224-8>
6. *Eze A.A., Sadiku E.R., Kupolati W.K. et al.* // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. 22422. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-01916-w>
7. *Musalat M., Schoenitz M., Dreizin E.L.* // *Adv. Powder Technol.* 2019. V. 30. P. 1319. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.04.007>
8. *Arias A.*, Chemical reactions of metal powders with organic and inorganic liquids during ball milling, Washington, NASA TN, D-8015, 1975.
9. *Yelsukov E.P., Barinov V.A., Ovetchkin L.V.* // *J. Mater. Sci. Lett.* 1992. V. 11 (10). P. 662. <https://doi.org/10.1007/BF00728898>
10. *Ullah M., Eaqub A.Md., Hamid S.B.A.* // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. V. 37 (1). P. 1. [https://ipme.ru/e-journals/RAMS/no\\_13714/01\\_13714\\_ali.pdf](https://ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13714/01_13714_ali.pdf).
11. *Лубнин А.Н., Дорофеев Г.А., Никонова Р.М. и др.* // *Физика твердого тела.* 2017. М. 59. № 11. С. 2206. <https://doi.org/10.1134/S1063783417110191>. <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.11.45063.015>
12. *Dofofeev G.A., Lad'yanov V.I., Lubnin A.N. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39 (18). P. 9690. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.101>
13. *Аксенова В.В., Канунникова О.М., Бурнышев И.Н. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2022. Т. 96. № 3. С. 350. <https://doi.org/10.1134/S003602442203003>. <https://doi.org/10.31857/S0044453722030037>
14. *Lomaeva S.F.* // *Phys. Met. Metallogr.* 2007. V. 104. P. 388.
15. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 319 с.
16. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство. М.: Мир, 1965. 216 с. (*Nakanishi K.* “Infrared Absorption spectroscopy – Practical”, San Francisco: Holden-Day, Inc., 1962. 233 p.)
17. *Pretsch E., Bühlmann Ph., Badertscher M.* Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data. 4th ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. 433 p.
18. *Lubnin A.N., Dorofeev G.A., Lad'yanov V.I. et al.* Metastable Interstitial Phases by Ball Milling of the Titanium in Liquid Hydrocarbons. “Multifunctional Materials and Modeling”, Apple Academic Press, Oakville, Canada, 2015. Part II: Surface and interface investigations. Chapter 20. P. 189. <https://doi.org/10.1201/b18552>
19. *Kanunnikova O.M., Akseanova V.V., Dorofeev G.A.* // *Mater. Sci. Forum.* 2019. V. 946. P. 351. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.351>
20. *Kanunnikova O.M., Akseanova V.V., Dorofeev G.A.* // *Ibid.* 2020. V. 989. P. 532. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.989.532>
21. *Kwon Y.-S., Gerasimov K.B., Yoon S.-K.* // *J. Alloys Comp.* 2002. V. 346. P. 276. [http://www.crystallography.ru/MA/articles/BallTemperature2002\\_Gerasimov.pdf](http://www.crystallography.ru/MA/articles/BallTemperature2002_Gerasimov.pdf).
22. *Takacs L., McHenry J.S.* // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. P. 5246. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0312-4>
23. **Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий.** Отв. ред. Е.Г. Аввакумов, Новосибирск: СО РАН, 2009, 343 с.
24. *Boldyrev V.V.* // *Powder Technology* V. 122. 2002. P. 247. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(01\)00421-1](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00421-1)
25. *Larkin P.J.* Infrared and Raman Spectroscopy: principles and spectral interpretation. Elsevier, 2011. 230 p.