

С. А. Варданян и А. Г. Варданян

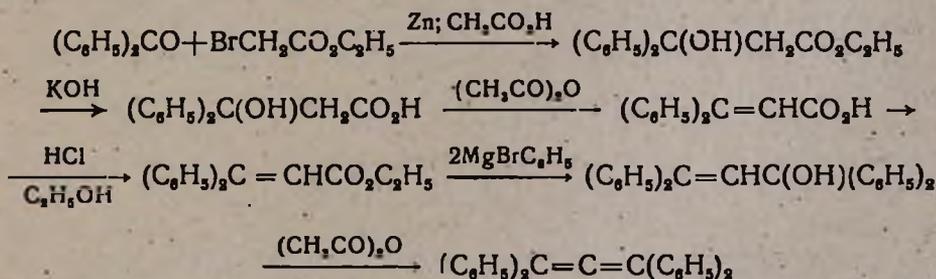
Синтез тетрафенилаллена и его скинтилляционные свойства

В литературе имеются указания о том, что скинтилляционными свойствами обладают некоторые углеводороды, не имеющие сопряженной системы π -электронов [1].

С этой точки зрения представляет интерес исследование скинтилляционных свойств соединений, содержащих систему кумулированных связей. В качестве такого вещества нами был выбран тетрафенилаллен, являющийся сравнительно устойчивым, легко очищаемым и содержащим фенильные радикалы веществом.

Известно, что имеется почти количественная связь между скинтилляционной способностью и кривой люминесценции ряда органических соединений. Ввиду отсутствия в литературе каких-либо данных об оптических свойствах тетрафенилаллена (кроме спектра в области инфракрасных лучей), естественно, нельзя было сделать заранее хотя бы качественных предсказаний о его скинтилляционных свойствах.

С этой целью нами синтезирован тетрафенилаллен существенным изменением описанного в литературе способа [2]. Согласно этому способу, тетрафенилаллен синтезируется по схеме:



Авторы указывают удовлетворительные выходы для всех стадий синтеза, за исключением третьей.

Наши опыты показали, что дегидратация оксикислоты по указанному авторами способу происходит с чрезвычайно низкими выходами, причем очистка образующейся дифенилакриловой кислоты весьма затруднительна. Поэтому мы подвергли дегидратации непосредственно этиловый эфир дифенилоксипропионовой кислоты с помощью хлорокиси фосфора, рекомендуемой для дегидратации эфиров β -оксикислот [3]. С выходом 85,2% был получен эфир дифенилакриловой кислоты. Это изменение в схеме не только позволило избежать

указанного затруднения, но и сократило синтез на две стадии. Благодаря этому изменению значительно повысился общий выход.

Испытание сцинтилляционных свойств тетрафенилаллена, произведенное на обычной установке с ФЭУ—33 в бензольном растворе, показало полное их отсутствие.

В литературе имеются указания [4] о том, что на сцинтилляционные свойства, как и следовало ожидать, особенно резко влияют разрыв и укорочение сопряженной системы π -электронов и образование циклов, препятствующих свободному вращению ароматических радикалов вокруг σ -связи. С этой точки зрения полное отсутствие сцинтилляционных свойств у тетрафенилаллена следует объяснить разрывом сопряженности, обусловленным отсутствием копланарности в алленовой группировке.

Экспериментальная часть

Этиловый эфир β -окси- β,β -дифенилпропионовой кислоты получен по прописи Рупе и Базольта [5] с выходом 64% теории.

Этиловый эфир β,β -дифенилакриловой кислоты. К раствору 29 г этилового эфира β -окси- β,β -дифенилпропионовой кислоты в 100 мл сухого бензола при помешивании прибавлено 3 мл хлорокиси фосфора. Смесь кипятилась с обратным холодильником полтора часа, затем оставлена на ночь. Содержимое колбы слито в ледяную воду, бензольный слой отделен, промыт разбавленной щелочью, затем водой и высушен над серноокислым натрием. После удаления бензола остаток перегнан в вакууме. Получено 23 г (85,2% теории) светло-желтой жидкости с т. кип. 160—162° при 4 мм; в литературе указана [3] т. кип. 157—158°/3 мм.

1,1,3,3-Тетрафенилпропенол. К раствору фенолмагнийбромиды, приготовленному из 36 г бромбензола и 5,5 г магния, при охлаждении и перемешивании по каплям прибавлен раствор 29 г этилового эфира дифенилакриловой кислоты в 100 мл эфира. После прибавления всего раствора смесь кипятилась еще два часа, затем оставлена на ночь. Реакционная смесь разложена прибавлением воды и разбавленной соляной кислоты, эфирный слой отделен, промыт водой и высушен над серноокислым натрием. После удаления эфира остаток закристаллизовался. Кристаллы несколько раз промыты небольшим количеством метанола. После перекристаллизации из разбавленного ацетона получено 17 г бесцветных кристаллов тетрафенилпропенола (41,6% теории) с т. пл. 138°; литературные данные [2], т. пл. 138—139°.

Найдено %: С 89,52; Н 5,96

$C_{27}H_{22}O$. Вычислено %: С 89,50; Н 6,08.

1,1,3,3-Тетрафенилаллен. Смесь 4 г 1,1,3,3-тетрафенилпропенола и 16 г свежеперегнанного уксусного ангидрида кипятилась с обратным холодильником в течение 5 часов. К реакционной смеси

прибавлена вода и после стояния в течение одного часа кристаллический осадок отфильтрован, промыт водой и высушен в эксикаторе. После перекристаллизации желтого сырого продукта из ацетона получено 2 г (52,6% теории) бесцветных кристаллов с т. пл. 163°; по литературным данным [5], т. пл. тетрафенилаллена 165° [2].

Найдено %: С 94,08; Н 5,81
 $C_{27}H_{20}$. Вычислено %: С 94,18; Н 5,81.

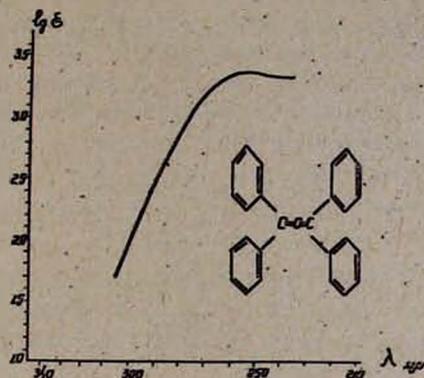


Рис. 1. Кривая поглощения в области ультрафиолетовых лучей.

В ы в о д ы

1. Существенным образом улучшен синтез тетрафенилаллена и снят спектр его поглощения в ультрафиолетовой области.
2. Показано, что тетрафенилаллен не обладает сцинтилляционной способностью и дано объяснение этому.

Физический институт
 АН АрмССР

Поступило 8 I 1962

Ս. Ս. Վարդանյան և Ս. Գ. Վարդանյան

ՏԵՏՐԱՖԵՆԻԼԱԼԼԵՆԻ ՍԻՆՏԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱ ՍՑԻՆՏԻԼԱՑԻՈՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. մ փ ո փ ո լ մ

Գրականության մեջ չկան կոմուլացված կրկնակի կապեր պարունակող միացությունների սցինտիլյացիոն հատկությունների վերաբերյալ տվյալներ: Այդ տեսակետից հետաքրքիր էր ուսումնասիրել տետրաֆենիլալենը, որը այդ շարքի միացությունների համեմատաբար կայուն ներկայացուցիչն է:

Ներկա աշխատանքում նկարագրված տետրաֆենիլալենի սինթեզը կատարել ենք գրականության մեջ տրված եղանակով, որոշ չափով վերա-

փոխելով այն՝ Մեր կատարած փոփոխությունները ընդհանուր սինթեզը կրճատեցին երկու ստադիայով և զգալիորեն բարձրացրին վերջնական պրոդուկտի ելքը:

Տետրաֆենիլալենի հատկությունների փորձարկումը ցույց տվեց, որ այդ նյութը սցինտիլացիոն հատկություններ չունի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Holstadter, S. H. Leibson, J. O. Elliot, Phys. Rev. **78**, 81 (1950).
2. D. Vortänder, C. Stabert, Ber. **39**, 1924 (1906).
3. R. Heilmann, R. Glend, Bull. Soc. Chem. France **1855**, 1586.
4. R. S. Sangster, J. W. Irvine, J. Chem. Phys. **24**, 670 (1958).
5. H. Rupe, E. Busolt, Ber. **40**, 4537 (1907).