

54
A87

СМЖ.

ТБИССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Н. Н. СХИРТЛАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ АНТРАЦЕНА И ПЕНТАЦЕНА
(072 — Органическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТБИССКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ТВИЛИСИ
1968

18

СК

Работа выполнена в лаборатории химии нефти Института физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР.

Научный руководитель: доктор химических наук,
проф. А. И. Ногайдели.

Официальные оппоненты:

1. Доктор химических наук, проф. Б. М. Михайлов;
2. Доктор химических наук, проф. А. И. Кахнашвили.

Ведущее высшее учебное заведение—Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Автореферат разослан «24» апреля 1968 г.

Защита диссертации состоится «25» мая 1968 г. на заседании Ученого совета химического факультета Тбилисского государственного университета.

Адрес: г. Тбилиси, просп. И. Чавчавадзе, 3, ТГУ, химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тбилисского государственного университета.

Ученый секретарь: Л. Сепиашвили

Кандидат химических наук, доц. Л. Сепиашвили

Центральная научная
Библиотека
Академии наук Игрской ССР

54

A 27

Полициклические ароматические углеводороды с конденсированными бензольными кольцами и их производные давно являются предметом широких исследований. Многие из них содержатся в природных веществах, применяемых в технике, сельском хозяйстве и медицине. Их высокая химическая активность, различное физиологическое действие и ценные физические свойства, все больше привлекая внимание химиков, становятся объектами глубоких и многосторонних исследований. Тем не менее химия этих соединений, особенно их высококонденсированных форм, все еще недостаточно изучена. Между тем, изучение химии этих углеводородов может способствовать развитию исследований в области химии и других соединений — алкалоидов, стероидов, красителей и др., в молекулах которых содержатся циклические углеводородные структуры.

Таким образом, важное научное и практическое значение исследований химической природы и свойств высококонденсированных ароматических углеводородов представляется несомненным. В частности, изучение физико-химических свойств и путей синтеза указанных углеводородов имеет существенное значение для выяснения химической природы и свойств все еще слабо исследованных высокомолекулярных ароматических углеводородов нефти. Недостаточная изученность существенно ограничивает возможности их рационального освоения.

Бопреки ранее господствовавшим представлениям, ряд специфических свойств нефтей и нефтепродуктов обусловлен, по новейшим данным, содержанием в них углеводородов с конденсированными ароматическими кольцами. Это относится в первую очередь к флуоресценции (в видимой области спек-

ра) и некоторым фотохимическим свойствам нефтей и их высокомолекулярных фракций.

За последнее время стало известно, что некоторые фотохимические процессы, выражающиеся в изменении флуоресцентных свойств высокомолекулярных углеводородных фракций нефтей под действием света (возгорание флуоресценции), также связаны с наличием в них конденсированных ароматических углеводородов с линейно конденсированными бензольными кольцами (содержащих мезоуглеродные атомы), присутствие которых в нефти оспаривалось многими исследователями.

Позднейшие исследования флуоресцентных свойств высокомолекулярных ароматических углеводородов нефти и обуславливающих эти свойства структурных факторов проводились в лаборатории химии нефти Института физической и органической химии АН ГССР путем изучения индивидуальных модельных углеводородов и сопоставления свойств последних со свойствами углеводородов, выделенных из нефти.

Были получены новые данные принципиального значения для познания природы ароматических углеводородов нефтей.

Скромным вкладом в эти исследования явились результаты и наших работ по синтезу и изучению полициклических ароматических углеводородов, легшие в основу данной диссертации.

Для моделирования свойств ароматических углеводородов нефти и опробования методов исследования на соединениях известного строения, а также сопоставления физико-химических свойств углеводородов нефти и индивидуальных углеводородов нами были синтезированы ароматические углеводороды антраценового и пентаценового ряда.

В первой главе обзорной литературной части диссертации описаны известные методы синтеза гомологов антрацена, а также других полициклических ароматических углеводородов и изложены результаты наших исследований по синтезу новых 9,10-диалкил (арил) производных антрацена и по изучению условий селективной дегидрогенизации некоторых полициклических гидроароматических углеводородов.

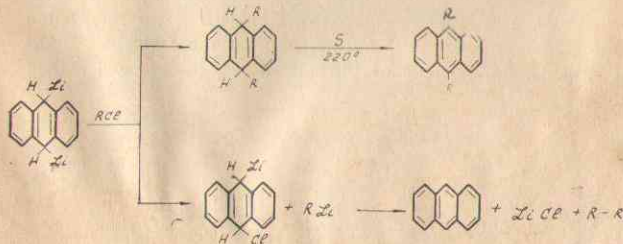
Широко используя метод Б. М. Михайлова, мы синтезировали новые гомологи антрацена и дигидроантрацена через литийорганические соединения действием на них галогеналкилов (арил), в частности хлористого *n*-бутила, хлористого изопропила и α -хлорметилнафталина на 9,10-дилитий — 9,10-дигидроантрацен.

В результате наших исследований подтверждена применимость метода Б. М. Михайлова для получения разнообразных алкил (арил) производных антрацена и дигидроантрацена с выходом в 30—70%. При этом, в случае α -хлорметилнафталина заметно увеличивается выход побочного продукта — α , α -динафтилэтана, выделение которого в чистом виде лишний раз доказывает правильность механизма предложенной реакции.

Нами показано, что не все гомологи галогеналкилов (арил) с одинаковой скоростью действуют на 9,10-дилитий — 9,10-дигидроантрацен и что почти во всех случаях одним из продуктов реакции является регенерированный антрацен.

При дегидрировании 9,10-диалкил (арил) — 9,10-дигидроантрацена с помощью серы получают 9,10-диалкил (арил) производные антрацена.

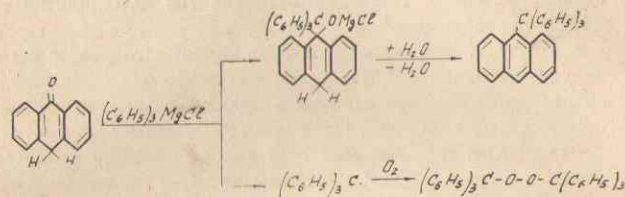
Общая схема реакции такова:



где R = n-C₄H₉, i-C₃H₇, α -C₁₀H₇CH₂.

Полученный нами 9,10-диизопропилантрацен по физико-химическим константам не идентичен полученному К. Кларком из антрахинона с помощью магнийорганического синтеза.

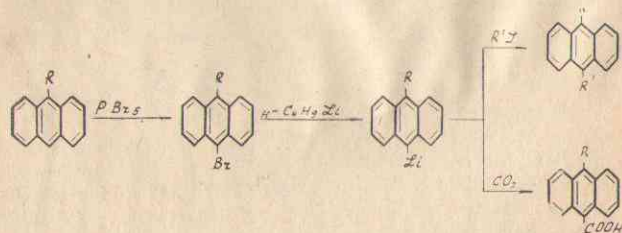
Нами осуществлен по приведенной ниже схеме синтез монопроизводного антрацена 9-трифенилметилантрацена с помощью магниорганического синтеза. Выход его составил 60%.



Были исследованы УФ-спектры поглощения вышеуказанных моно-арил- и 9,10-диалкил (арил) производных антрацена (рис. 1).

Выяснено, что эти вещества сохраняют скелет антраценового ядра, только спектры их смещены в сторону длинноволновой области.

С помощью литийорганического соединения нами был получен по методу Б. М. Михайлова ряд мезоалкил- и карбоксипроизводных антрацена. При действии *n*-бутиллития на алкилбромпроизводные антрацена получались 9-алкил-10-литийантрацены, в дальнейшем использовавшиеся для получения мезо-диалкилпроизводных антрацена и соответствующих 9-алкил-10-карбоновых кислот антрацена по следующей общей схеме:



где $R=R'=C_2H_5$, $n-C_6H_{13}$

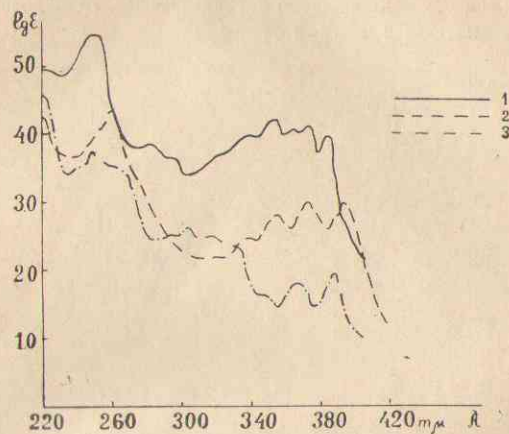


Рис. 1. УФ-спектры:

1. 9,10- α , α -диметилнафталилантрацен в гептане.
2. 9,10-диизопропилантрацен в гептане.
3. 9-трифенилметилантрацен в гептане

Были исследованы УФ-спектры поглощения 9-алкил-10-бромпроизводных и 9-алкил-10-карбоновых кислот антрацена (рис. 2). Их спектры аналогичны спектру антрацена, но смещены в сторону длинноволновой области спектра.

Продолжая исследования в области конденсированных систем, мы заинтересовались металлизированием литием трифенилена, полученного дегидрированием додекагидротрифенилена. Как выяснилось, металлизирования трифенилена в бензольно-эфирном растворе не происходит, по-видимому, вследствие сильно аугулярного строения углеводорода.

Нами изучалось также селективное дегидрирование додекагидротрифенилена при температуре 280—290° в присутствии селена. Вопреки литературным данным, в продуктах дегидрирования трифенилена не оказалось, и вместо побочного тетра-

гидротрифенилена основным продуктом явился гексагидротрифенилен, что подтверждено каталитическим гидрированием этого вещества и другими анализами.

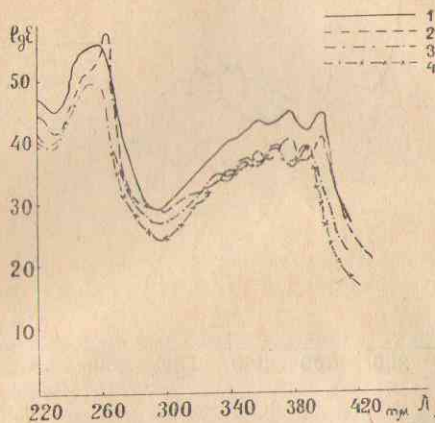
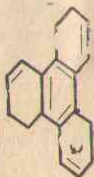


Рис. 2. УФ-спектры:

1. 9-этил-10-бромантрацен в гептаноле,
2. 9-н.-пропил-10-бромантрацен в гептаноле,
3. 9-н.-пропил-10-антрацен карбоновая кислота в спирте,
4. 9-этил-10-антрацен карбоновая кислота в спирте

Приводимое ниже строение гексагидротрифенилена установлено также по данным ИК- и УФ-спектрального анализа (рис. 3).



Во второй главе дан обзор литературы по химии пентацена. Известно, что хотя синтезом и изучением пентацена занимался и занимается ряд видных ученых, строение и химическая природа пентацена и его производных пока недостаточно

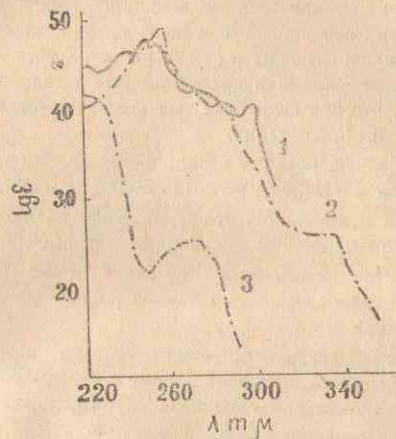


Рис. 3. УФ-спектры:

1. Трифенилен в гексане,
2. 3, 4, 7, 8, 11, 12-гексагидротрифенилен в гексане,
3. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12-додекагидротрифенилен в гексане

изучены. Между тем, ознакомление с химией пентацена, его физическими и химическими свойствами приводят к заключению, что химия этого углеводорода и его производных заслуживает особого внимания как с теоретической, так и практической точки зрения.

Изыскание новых путей синтеза производных пентацена, изучение их свойств и возможностей превращения полученных продуктов несомненно будет способствовать внесению ясности в эту интересную, но еще мало исследованную область.

В нашу задачу входил синтез ряда производных дигидропентацена.

Третья глава посвящена разработке методики синтеза металлоорганических соединений пентацена с превращением натрий- и литийорганических соединений пентацена. На основе 6,13-дилитиевых соединений пентацена разработан метод синтеза 6,13-дигидропентацена и симметрических мезодиакил- и других функциональных производных 6,13-дигидропентацена. Установлено, что оба щелочных металла присоединяются к пентацену в 6,13-положении.

Изучена также реакция металлирования дигидросоединений пентацена и выявлены ее оптимальные условия.

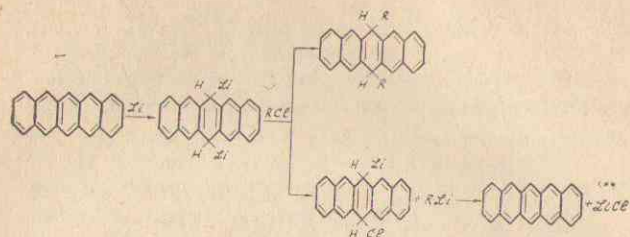
Доказана возможность существования диакилдигидропроизводных пентацена в виде изомерных форм — 6,13 и 5,14.

Для синтеза производных пентацена могут служить, в числе других, рассмотренные в данной работе литий- и натрийорганические методы.

Литийорганические соединения пентацена не описаны в литературе. Отсутствуют также данные о существовании других методов получения диакилдигидропроизводных пентацена.

Наши исследования показали, что пентацен, в отличие от соединений с меньшим числом конденсированных ядер, полностью вступает в реакцию с литием. Он весьма реакционноспособен в 6,13-мезоположении, и литий присоединяется к пентацену в 6,13-положении. Полученный таким путем в бензольно-эфирном растворе в среде азота при встряхивании на качалке в течение 100 часов 6,13-дилитий-6,13-дигидропентацен — зеленого цвета — оказался очень реакционноспособным. При действии на него галогеналкилов получают 6,13-диакил-6,13-дигидропроизводные пентацена. Регенерация пентацена (в количестве до 16%) наблюдается только в случае реакции с хлористым метилом.

Образование 6,13-диакил-6,13-дигидропроизводных пентацена протекает по следующей схеме:



где $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}$.

Выход 6,13-диакил-6,13-дигидропроизводных пентацена составил 50—70% от теоретического. 6,13-диметил-6,13-дигидропентацен с т. пл. 140—190°, по-видимому, является смесью цис- и транс-изомеров. Очищенные с помощью хроматографии

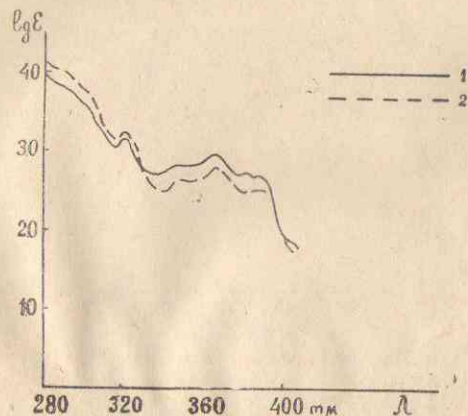


Рис. 4. УФ-спектры:

1. 6,13-диметил-6,13-дигидропентацен (цис-изомер) в бензоле,
2. 6,13-диметил-6,13-дигидропентацен (транс-изомер) в бензоле

на окиси алюминия и выделенные фракционной перекристаллизацией из бензола, бледно-розовые кристаллы с т. пл. 140—145° оказались *цис*-изомерами, а розовые кристаллы с т. пл. 185—190° — *транс*-изомерами. По элементарному составу и УФ-спектрам поглощения эти два вещества идентичны (рис. 4).

С удлинением цепи в алкилхлоридах пентацен не регенерируется и разделить смеси *цис*- и *транс*-изомеров не удается.

Таким образом, литийорганический метод получения диалкилдигидропентаценов очень прост и легко осуществим, дает высокий выход достаточно чистых продуктов, не требующих перегонки.

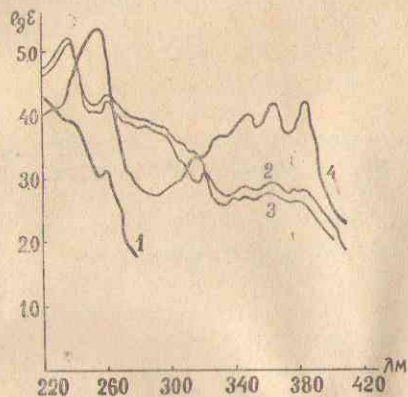


Рис. 5. УФ-спектры:

1. 6,13-диэтил-6,13-дигидропентацен в бензоле,
2. 6,13-ди-*n*-пропил-6,13-дигидропентацен в бензоле,
3. 6,13-ди-*n*-бутил-6,13-дигидропентацен в бензоле,
4. 6,13-дициклогексил-6,13-дигидропентацен в бензоле

Физические константы их представлены в таблице, помещенной в приложении.

УФ-спектры поглощения алкилпроизводных дигидропентацена весьма сходны (рис. 5). В области 220—420 м μ в этих спектрах наблюдается ряд максимумов.

В спектрах диалкилдигидропентаценов поглощение охватывает участок, характерный как для 5,14, так и для 6,13-изомеров. При этом область 220—320 м μ напоминает спектр нафталина, а длинноволновая часть — спектр антрацена. Такой характер спектра поглощения производных диалкилдигидропентацена можно приписать проявлению двух изомерных форм с заместителями в 6,13 и 5,14-положениях (рис. 6).

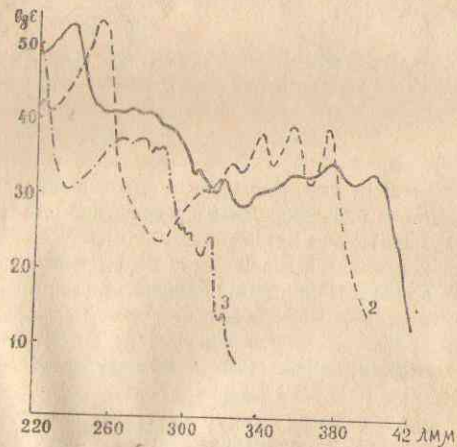
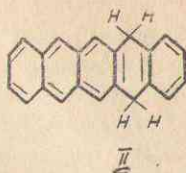
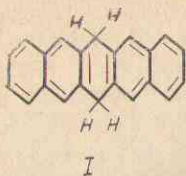


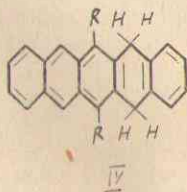
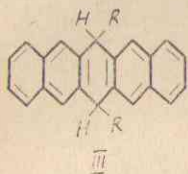
Рис. 6. УФ-спектры:

1. 6,13-динизопропил-6,13-дигидропентацен в гептане,
2. Антрацен,
3. Нафталин

Таким образом, как и в дигидропентацене по Е. Клару (I и II)



в алкилпроизводных дигидропентацена существуют две изомерные формы (III и IV)



Следовательно, изомерия производных диалкилдигидропентацена может быть следствием превращения 6,13-диалкил-6,13-дигидропентацена в 5,14-изомер.

С целью выяснения возможности образования изомеров 6,13 и 5,14 в процессе синтеза 6,13-диалкил-6,13-дигидропроизводных пентацена были исследованы спектры флуоресценции бензольных растворов 6,13-дигидропентацена (I), 6,13-диметил-6,13-дигидропентацена (II) и 6,13-диизопропил-6,13-дигидропентацена (III). Измерения спектров флуоресценции производились в видимой области на установке, состоящей из монохроматора УМ-2 и приемника излучения — фотоумножителя ФЭУ-19М, а в ультрафиолетовой — на спектрофотометре СФ-4 (используемой в качестве монохроматора) с фотоумножителем ФЭУ-18. Спектральная чувствительность обеих установок была градуирована по эталонной лампе. Флуоресценция возбуждалась с помощью ртутно-кварцевой лампы ДРШ-250, из спектра которой с помощью фильтров выделялось монохроматическое излучение 365 мк, а также 313 мк.

При возбуждении излучением 365 мк, попадающим для всех трех соединений в область длинноволновой полосы поглощения, растворы I и II флуоресцируют частично в видимой, а частично в ультрафиолетовой областях спектра, раствор же III флуоресцирует в видимой области. Положение полос в спектрах флуоресценции дано в таблице 1.

Таблица 1

Соединение	Положение максимумов полос флуоресценции в мк		
I	392	415	440
II	396	420	445
III	415	445	470

Как видно из таблицы, при переходе от I к III спектры смещаются в длинноволновую сторону. Наибольшей суммарной интенсивностью флуоресценции обладает раствор III, наименьшей — I.

Полученные нами спектры флуоресценции близки к таковым растворов алкилзамещенных антрацена.

Известно, что флуоресценция появляется в результате излучательного перехода с низшего возбужденного электронного уровня молекулы на основной не возбужденный. При возбуждении в различных полосах поглощения спектр флуоресценции обычно соответствует переходу с низшего возбужденного уровня.

В нашем случае, при возбуждении во второй (более коротковолновой) полосе поглощения — 313 мк появляется не тот спектр флуоресценции, что при возбуждении в полосе 365 мк (указанный в табл. 1), а наблюдаемый в более коротковолновой области с максимумами от 330 мк (I) до 335 мк (III), в которой расположены спектры флуоресценции растворов нафталина и его алкилзамещенных.

Наличие двух спектров флуоресценции при возбуждении в различных полосах поглощения свидетельствует о том, что в растворах всех трех исследованных нами пентаценов (I, II,

III) содержатся два соединения, из которых одно флуоресцирует в более длинноволновой области (табл. 1), а другое — в более коротковолновой.

Учитывая данные спектров поглощения растворов I, II и III, а также предположение Клара об изомеризации 6,13-дигидропентацена, можно сделать вывод, что флуоресценция растворов I, II и III в коротковолновой области принадлежит непосредственно молекулам 6,13-дигидропентацена (I) и его диметил- (II) и диизопропил- (III) замещенных. Свечение в более длинноволновой области (табл. 1) обусловлено наличием 5,14-дигидропентацена и соответственно его диметил- и диизопропил замещенных.

Таким образом, полученные нами данные спектров флуоресценции растворов I, II и III подтверждают высказанное Кларом предположение об изомеризации указанных соединений и наличии в них 5,14-дигидропентацена наряду с 6,13-дигидропентаценом.

Окисление диалкилдигидропроизводных пентацена хромовым ангидридом приводит к образованию пентацен-6,13-хинона с т. пл. 380—390°, что также доказывает правильность нашего представления о строении 6,13-дилитий-6,13-дигидропентацена и соответствующих диалкилпроизводных пентацена.

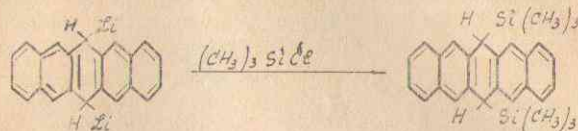
При замене хлоралкила йодистым алкилом получаются аналогичные результаты.

Натрий присоединяется к пентацену в 6,13-положении также гладко, как литий. И в данном случае с йодметилом образуется смесь 6,13-диметил-6,13-дигидропентацен с выходом ее 60% и уменьшением выхода побочных продуктов.

Б. М. Михайловым доказано, что Li и Na присоединяются к антрацену в цис-транс-положениях. Как показали наши исследования, эта закономерность является общей и для других ароматических систем, в частности для пентацена, образующего и в нашем случае цис-транс-изомеры.

По литературным данным, дилитийдигидропроизводные нафталина, антрацена и других конденсированных систем легко вступают в реакцию с алкилхлорсиланами. Представляло интерес изучить поведение 6,13-дилитий-6,13-дигидропентаце-

на в этом отношении. Оказалось, что при действии триметилхлорсилана на литийорганический комплекс дигидропентацена образуется смесь цис-транс-изомеров 6,13-ди(триметилсилил)-6,13-дигидропентацены по следующей схеме:



Следует указать, что и в данном случае следов пентацена не было обнаружено. Эти изомеры были разделены. УФ-спектры поглощения изомеров почти совпадают (рис. 7).

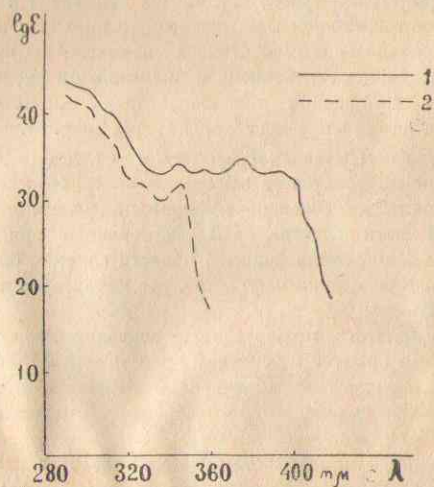
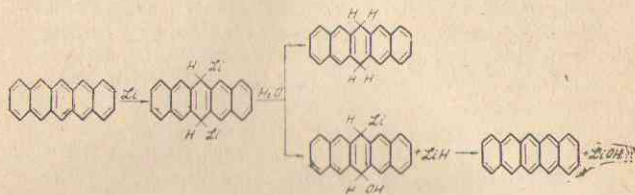


Рис. 7. УФ-спектры:

1. 6,13-ди(триметилсилил)-6,13-дигидропентацен (цис-изомер) в бензоле,
2. 6,13-ди(триметилсилил)-6,13-дигидропентацен (транс-изомер) в бензоле

Нам не удалось синтезировать свободный от пентафена 6,13-дигидропентацен по методу Е. Клара. Чистый 6,13-дигидропентацен был синтезирован нами по приведенной ниже схеме гидролизом 6,13-дидитий-6,13-дигидропентацена с т. пл. 270°. Выход его составил 50%.



Отсутствие анулярного соединения пентафена и образование аддукта действием маленового ангидрида с полученным дигидропроизводным пентацена указывают на присутствие в нем 5,14-дигидропентацена в минимальном количестве. Уф-спектры поглощения дигидропентацена подтверждают наш взгляд на строение дигидропентацена (рис. 8).

В полученном металлоорганическом синтезом дигидропентацене не содержится ни пентафена, ни 1,2-бензтетрацена. В нем преобладает соединение, флуоресцирующее в ультрафиолетовой части спектра, а фосфоресценция при 77°K в н-гексане наблюдается в видимой области спектра, близкой к области фосфоресценции нафталина, что характерно для 6,13-дигидропентацена.

Исходя из этого, можно считать доказанным, что полученный нами продукт в основном представлен 6,13-дигидропентаценом и содержит в подчиненном количестве компонент, область флуоресценции которого совпадает с областью высвечивания 5,14-дигидропентацена.

Таким образом, разработан удобный способ синтеза свободного от пентафена 6,13-дигидропентацена через литийорганические соединения.

Нами были исследованы дальнейшие превращения 6,13-дигидропентацена.

Окислением хромовым ангидридом был получен пентацен 6,13-хинон.

Впервые нами осуществлено металлизирование 6,13-дигидропентацена н-бутиллитием. Оказалось, что 6,13-дигидропентацен, подобно дигидроантрацену, образует 6,13-дидитий-6,13-дигидропентацен, который при карбоксилировании дает дигидро-6,13-пентацендикарбоновую кислоту.

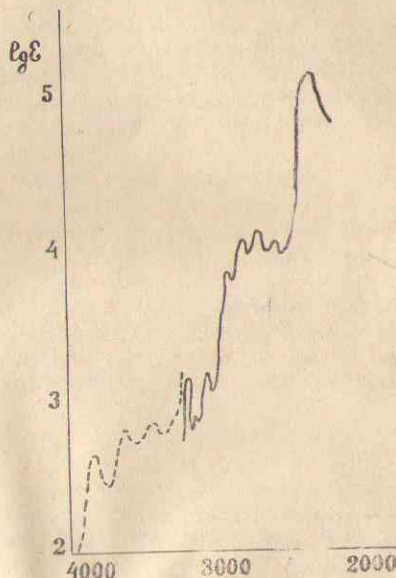
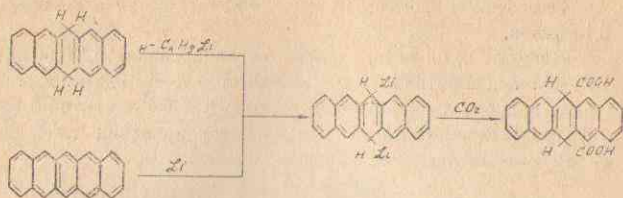


Рис. 8. УФ-спектры:
6,13-дигидропентацен в спирте

Встречный синтез последней из пентацена с литием через стадию образования 6,13-дидитий-6,13-дигидропентацена показал, что реакция протекает по следующей схеме:



По-видимому, 6,13-дигидро-6,13-пентацендикарбоновая кислота с т. пл. 290—300° и 310—320° представляет собою смесь цис-транс-изомеров, так как их элементарный состав и УФ-спектры поглощения совпадают (рис. 9).

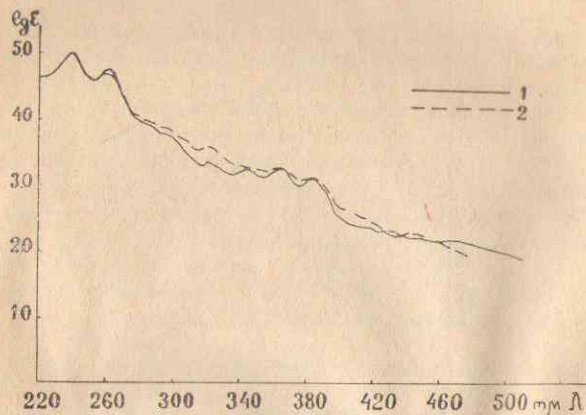


Рис. 9. УФ-спектры:

1. 6,13-дигидро-6,13-пентацендикарбоновая кислота (цис-изомер) в спирте.
2. 6,13-дигидро-6,13-пентацендикарбоновая кислота (транс-изомер) в спирте.

В четвертой главе описаны методы дегидроенизации частично гидрированных полициклических ароматических угле-

20

водородов, которые использованы при наших, не увенчавшихся успехом, попытках дегидроенизации 6,13-диалкил-6,13-дигидропроизводных пентацена. У нас сложилось убеждение, что эти вещества не дегидрируются. Создается впечатление, что, по-видимому, увеличение числа колец в той части молекулы, которая пространственно удалена от дегидрирующего агента, и введение алкильных групп в мезоположении (6,13) тормозят действие дегидрирующего агента.

Как уже отмечалось, синтезированные нами полициклические ароматические углеводороды были использованы в качестве модельных соединений для изучения флуоресцирующих и фотохимических свойств высокомолекулярной ароматической части нефти.

Таким образом, результаты, полученные нами в области исследования пентацена, показывают, что металлоорганические соединения пентацена с успехом можно использовать для синтеза разнообразных дигидропроизводных пентацена, получение которых другими методами сопряжено с большими трудностями. Кроме того, выявлен ряд закономерностей металлирования, алкилирования, карбоксилирования и дегидрирования пентацена и дигидропентацена, которые следует принимать во внимание при синтезе соединений пентаценового ряда.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез некоторых новых производных антрацена и разработан способ синтеза производных пентацена на основе дилитиевых и диатриевых соединений этих углеводородов.

Воздействием галоалкилпроизводных углеводородов на 9,10-дилитий-9,10-дигидроантрацен синтезированы ранее неизвестные углеводороды 9,10-дизопропил-9,10-дигидроантрацен, 9,10-ди-*n*-бутил-9,10-дигидроантрацен и 9,10- α -диметил-нафтил-9,10-дигидроантрацен.

Путем дегидрирования 9,10-дигидропроизводных антрацена получены его 9,10-диалкил (арил) производные и исследованы их УФ-спектры поглощения.

21

С помощью литийорганического соединения получен ряд мезоалкил- и карбоксипроизводных антрацена.

2. При дегидрировании додекагидротрифенилена в присутствии селена при 280—290° основным продуктом реакции явился не трифенилен, как это указывается в литературе, а 3, 4, 7, 8, 11, 12-гексагидротрифенилен, выход которого составил 70%.

Изучены ИК- и УФ-спектры поглощения трифенилена и его гидрированных производных.

3. Впервые исследованы реакции натрия и лития с пентаценом и на основе образующихся при этом металлоорганических соединений синтезированы различные дигидропроизводные пентацена. Взаимодействием их с галогенными алкилами синтезирован ряд алкил-производных 6,13-дигидропентацена: 6,13-диметил-, 6,13-диэтил-, 6,13-дипропил-, 6,13-диизопропил-, 6,13-дибутил- и 6,13-диизобутил-6,13-дигидропроизводные пентацена в виде смеси цис-транс-изомеров. Из смеси цис-транс-изомеров 6,13-диметил-6,13-дигидропентацена выделены цис- и транс-изомеры.

Кроме того, получены в виде смеси цис-транс-изомеров: 6,13-ди- (триметилсилил) - 6,13-дициклогексил-6,13-дигидропентацены, а также 6,13-дигидро-6,13-пентацендикарбоновая кислота. Дикарбоновые кислоты и кремнийорганические производные удалось разделить на цис- и транс-изомеры.

4. Установлено, что в УФ-спектрах диалкил-дигидропентаценов поглощение фиксируется на участке, характерном как для 5, 14, так и для 6,13-изомеров; поэтому изомеризация пентаценов, возможно, является следствием превращения 6,13-изомера в 5,14-изомер.

5. По спектрам поглощения растворов 6,13-дигидропентацена (I), 6,13-диметил-6,13-дигидропентацена (II) и 6,13-диизопропил-6,13-дигидропентацена (III), а также, имея в виду

вероятность изомеризации 6,13-дигидропентацена, можно сделать вывод, что наблюдаемая флуоресценция растворов I, II и III в коротко-волновой области спектра принадлежит непосредственно молекулам 6,13-дигидропентацена и его диметил- и диизопропил замещенным. Свечение в более длинноволновой области спектра обусловлено наличием 5,14-дигидропентацена и соответственно его диметил- и диизопропилпроизводных.

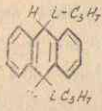
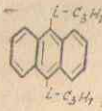
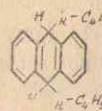
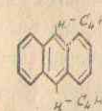
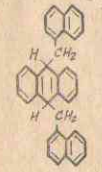
Таким образом, полученные нами спектры флуоресценции растворов I, II и III подтверждают предположение Клара.

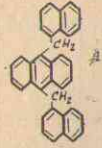
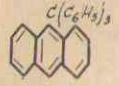

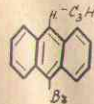
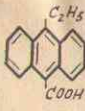
6. Доказано, что окисление дигидродиалкилпроизводных пентацена хромовым ангидридом приводит к образованию пентацен-6,13-хинона.

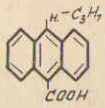
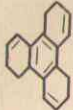
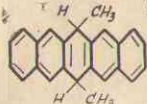
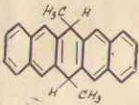
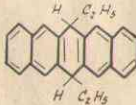
7. Разработан простой и удобный способ получения дигидропентацена гидролизом дилитий-дигидропентацена, свободного от пентафена и других примесей, но содержащего следы 5,14-дигидропентацена.

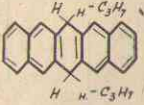
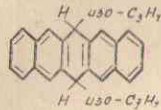
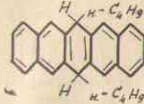
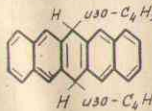
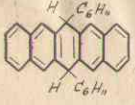
8. Установлено, что существующие методы дегидрогенизации дигидропроизводных конденсированных систем неприемлемы для дегидрогенизации диалкилдигидропроизводных пентацена. В данном случае, по-видимому, решающее значение имеет стерическое затруднение, создающее концентрацию алкильных групп в мезоположении у ароматических ядер.

9. В процессе работы синтезировано и охарактеризовано 20 новых соединений.

№ пп	Структурная формула	Выход (в %)	Т. пл. (°C)	d_4^{20}	n_D^{20}
1		70	66—67		
2		60	102—103		
3		40		0,9793	1,5721
4		40	100—101		
5		30			

№ пп	Структурная формула	Выход (в %)	Т. пл. (°C)	d_4^{20}	n_D^{20}
6		70	176—181		
7		60	92—94		
8		70	103—104		
9		70	103—104		
10		60	189—190		

№ пп	Структурная формула	Выход (в %)	Т. пл. (°C)	d_4^{20}	n_D^{20}
11		60	189—190		
12			96—97		
13		20	140—145		
14		30	185—190		
15		70	162—166		

№ пп	Структурная формула	Выход (в %)	Т. пл. (°C)	d_4^{20}	n_D^{20}
16		60			1,6170
17		70	215—218		
18		60			1,6050
19		60			1,6050
20		50	310—320		

№ пп	Структурная формула	Выход (в %)	T: пл. (°C)	d_4^{20}	n_D^{20}
21		20	260—290		
22		40	290—300		
23		45	290—300		
24		45	310—320		
25		50	270—273		
26		80	380—390		

Основное содержание диссертации опубликовано
в следующих работах автора:

1. А. И. Ногайдели, Н. Н. Схиртладзе. Синтез некоторых производных антрацена с помощью литийорганических соединений. Сообщения АН ГССР, XXIX, 2, 151, 1962.

2. А. И. Ногайдели, Н. Н. Схиртладзе, Г. Д. Багратишвили, Н. И. Онишвили. Получение и спектры 3, 4, 7, 8, 11, 12-гексагидротрифенилена. Журнал общей химии, XXXIII, 5, 1517, 1963.

3. А. И. Ногайдели, Н. Н. Схиртладзе, Н. И. Табашидзе. Синтез некоторых производных антрацена. Сообщения АН ГССР, XLII, 3, 593, 1966.

4. Н. Н. Схиртладзе, А. И. Ногайдели, И. И. Абхазава. Металлоорганический синтез и изучение некоторых свойств 6,13-дигидропентацена. Сообщения АН ГССР, XLIV, 3, 603, 1966.

5. А. И. Ногайдели, Н. И. Схиртладзе, Г. Д. Багратишвили. Алкилпроизводные 6,13-дигидропентацена. Журнал органической химии, т. 3, в. 4, 736, 1967.

Материалы диссертационной работы доложены:

1. А. И. Ногайдели, Н. Н. Схиртладзе — на XII научной конференции аспирантов и молодых научных работников. Тезисы докладов. Изд. АН ГССР, Тбилиси, 1961, 59.

2. Л. Д. Медикадзе, А. И. Ногайдели, Н. Н. Схиртладзе — на XIII научной конференции аспирантов и молодых научных работников. Тезисы докладов. Изд. АН ГССР, Тбилиси, 1962, 60.

3. Н. Н. Схиртладзе — на научной сессии молодых научных сотрудников отделения химии и химической технологии АН ГССР, 1965.

4. А. Н. Никитина, Н. Н. Схиртладзе — на Всесоюзном совещании по органическим люминофорам. Тезисы докладов. Харьков, 1967, 58.

ნათელა ნესტორის ასული სხირტლაძე
ანტრაცენისა და პენტაცენის ნაერთების გამოკვლევები

(რუსულ ენაზე)

თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა
თბილისი—1968

Заказ № 965

УД 06665

Печ. л. 2

Тираж 200

გამომცემლობა „მეცნიერების“ სტამბა, თბილისი, 60, კუტუზოვის ქ. 15
Типография Издательства «Мецниереба», Тбилиси, 60, ул. Кутузова, 15