

УДК 547.622

ОЛИГОФЕНИЛЫ, ОЛИГОФЕНИЛЕНЫ И ПОЛИФЕНИЛЫ — КЛАСС ТЕРМИЧЕСКИ СТАБИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*В. Рид и Д. Фрайтаг**

Сравниваются классические и новейшие методы синтеза олигофенилов и полифенилов для иллюстрации значимости и области применения описанных методов синтеза. Исследовано соотношение между числом, порядком и типом замещения ароматического кольца и физическими свойствами продуктов. Температура плавления *p*-полифенилов повышается с увеличением степени полимеризации. Введение метильных групп и присоединение по мета-положению понижает температуру плавления и одновременно улучшает растворимость продуктов. *o*-Олигофенилы плавятся при более низких температурах по сравнению с *p*-изомерами. Наиболее высокоплавкое вещество этого класса — *p*-септифенил (т. пл. 545°).

Библиография — 77 наименований.

1. Введение

Современная техника и, в частности, космическая, требует новых, в основном термостойких материалов. Быстрое развитие¹⁻³ химии высокомолекулярных соединений привело к созданию на их основе огромного числа новых органических материалов. Стало возможным улучшать термические, электроизоляционные и механические свойства многих полимеров. Большие успехи достигнуты в области синтеза термостойких полимеров, и не являются уже необычными продукты с т. разм. выше 900°¹.

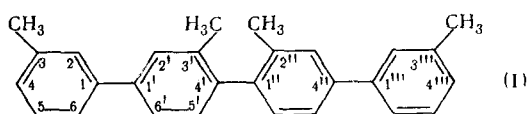
Сложные многостадийные синтезы исходных материалов затрудняют широкое применение этих веществ. Поэтому представляются очень перспективными предпринятые в последние годы, в первую очередь в США⁴, попытки получения термически устойчивых полифенилов непосредственно из бензола.

Природа и число связей, образующихся между циклами при полимеризации бензола, большей частью известны из исследования модельных реакций. В данной статье описаны методы синтеза олиго- и полифенилов, а также их физические свойства и связь между характером присоединения бензольных колец и термической устойчивостью продуктов.

2. *p*-Олигофенилы

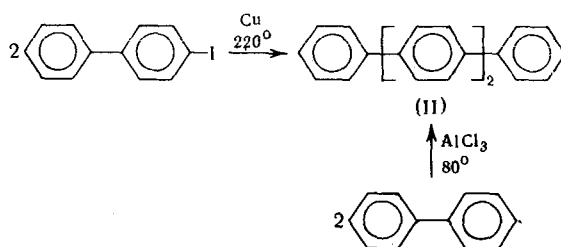
Номенклатура. Олигомерные низшие члены бензольного ряда — бифенилы, *p*-терфенил и т. д. Керн и Вирт⁵ назвали «*p*-олигофениленами». В настоящей работе эти соединения называются в соответствии с правилом ЮПАК А-54⁶, согласно которому приставка для числа соединенных колец (тер-, кватер-, квинкви-, секси-, септи-, окти-, нови-, деци- и т. п.) помещается перед словом «фенил». Соединения этого класса должны поэтому называться *p*-олигофенилами. Пример нумерации углеродных атомов дан в формуле (I)⁶⁻⁸ (для других см. ⁹):

* W. Ried, D. Freitag, Angew. Chem., 80, 932 (1968); Angew. Chem., internat. Edit., 7, 835 (1968). Перев. с нем. А. С. Лебедевой.

3,3',2'',3'''-тетраметил-*p*-кватерфенил

Получение *p*-олигофенилов. Синтез бифенила по Гаттерману¹⁰ хорошо известен. Модификация¹¹ этой реакции: восстановление диазониевых солей 78,5% муравьиной кислотой с последующим разложением медным порошком, привела в 1942 г. к получению не только бифенила, но и тер-, кватер- и до тех пор неизвестного квинквифенила, главным образом с пара-присоединением.

Ульман¹² получил кватерфенил (II) взаимодействием *p*-иодбифенила с медным порошком при 220°. Дайял и Рао¹³ недавно получили с хорошим выходом *p*-кватерфенил из бифенила в присутствии AlCl_3 в нитробензоле при 80°



p-Сексифенил⁷ был получен по реакции, подобной реакции Ульмана, взаимодействием *p*-иодтерфенила и порошкообразного серебра при 330°. Буш и Вебер¹⁴ синтезировали *p*-олигофенилы со степенью полимеризации до 7 (см. табл. 1) гидрированием *p*-дибромбензола под давлением с

ТАБЛИЦА 1

Свойства *p*-олигофенилов

Степень полимеризации	Выход, % ¹⁴	Т. пл., °С ¹⁴	Растворимость, г/л, толуол, 20° ²⁴	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{ м\mu}$		$\epsilon_{\text{макс.}} 10^{-3}$
				расчет. (а)	найдено ²⁶ (б)	
2	21	70	440	251,7	251,5	18,3
3	14	210	8,5	280,0	280,0	25,0
4	10	320	0,22	298,0	300,0	39,0
5	2	395	<0,1	309,7	340,0	62,5
6	0,7	475	<0,01	317,6	347,5	>56,0
7	0,2 (в)	545		323,1		
				343,8		

(а) Полосы поглощения рассчитывали по Куну²⁵.

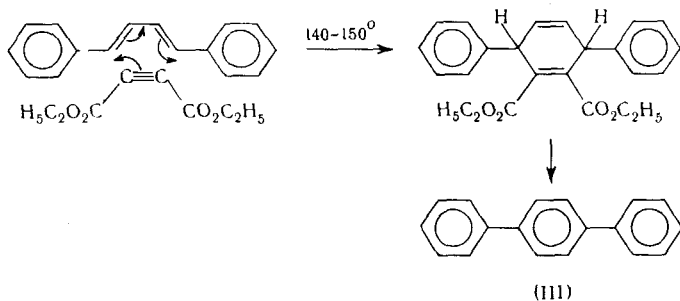
(б) В хлороформе.

(в) Молекулярный вес еще не определен.

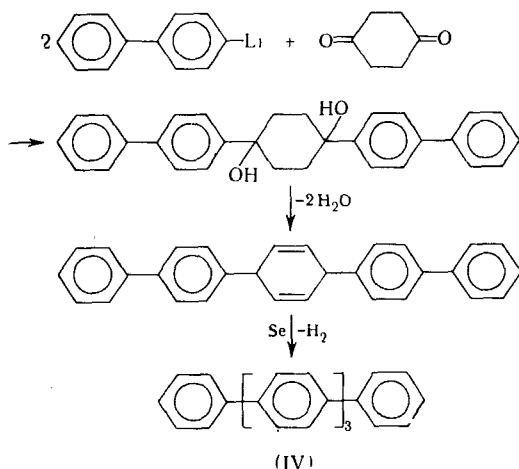
гидразингидратом как источником водорода над палладиевым катализатором. Строение *p*-септифенила не было подтверждено вследствие его плохой растворимости.

Однако большинство описанных до сих пор синтезов не очень специфично. Они часто приводят к образованию смеси нескольких продуктов, которые только с трудом и со значительными потерями можно разделить фракционной возгонкой или кристаллизацией. Более сложный, однако специфичный, синтез *p*-терфенила (III) был описан Лохаузом¹⁵. Про-

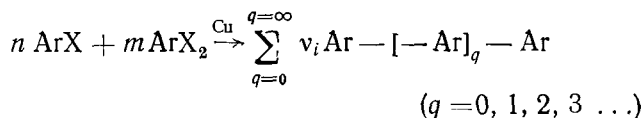
межуточный продукт подвергали омылению, затем декарбоксилированию и окислению.



В равной степени специфичный синтез *p*-терфенила (реакция металлоорганических соединений с карбонильными соединениями *) был впервые осуществлен Майером и Шиффером¹⁶. Этот метод был позднее использован Мюллером и Тепелем¹⁷ для синтеза *p*-квинквифенила (IV):



Керн и сотр.¹⁸ получили большое число индивидуальных замещенных *p*-олигофенилов с выходом 40—50% по видоизмененной реакции Ульмана. Взаимодействие металлоорганических и карбонильных соединений, которое включает в себя несколько стадий, в ряде случаев протекает с меньшим выходом конечного продукта, чем эта видоизмененная реакция Ульмана, где монофункциональное ароматическое галогенсодержащее соединение ($\text{Ar}-\text{X}$) реагирует с бифункциональным ароматическим галогенсодержащим соединением (ArX_2):



Степень полимеризации определяется молярным соотношением исходного вещества. Если $\text{Ar}-\text{X}$ присутствуют в достаточно большом избытке, основными продуктами практически являются первые два члена ряда ($q=0$ и $q=1$). Оптимальное молярное соотношение $\text{ArX} : \text{ArX}_2$, найденное Керном с сотр.¹⁸ для представляющего значительный препаративный интерес соединения с $q=1$, составляет 10 : 1.

* Обозначения см. 5.

Свойства *p*-олигофенилов. Благодаря линейному расположению *p*-фениленовых единиц, молекулы *p*-олигофенилов имеют стержневидную (rod-shaped) форму⁵; в этом аспекте они отличаются, подобно кумуленам, от линейных алифатических соединений. Простые связи допускают свободное вращение колец вокруг продольной оси молекулы, но не позволяют никаких изменений в ее конформации¹⁹.

Из табл. 1 видно, что растворимость *p*-олигофенилов быстро уменьшается с увеличением степени полимеризации *q*, в то время как температура плавления очень быстро повышается. Даже члены ряда с *q* = 5, 6 и 7 проявляют необычайно высокую для органических соединений термическую устойчивость. Это, очевидно, объясняется тем, что *p*-полифенил, кристаллическая решетка которого свободна от дефектов, может не плавиться и быть стабильным вплоть до 800 или 900°.

Растворимость и температура плавления сильно зависят от энергии кристаллической решетки, так как в процессе растворения или плавления кристаллическая решетка разрушается. Для исследования связи между растворимостью и термической устойчивостью *p*-олигофенилов Керн с сотр.^{5, 18, 20} синтезировали в качестве модельных соединений 29 метилзамещенных *p*-олигофенилов²¹ со степенью полимеризации вплоть до *q* = 12—16.

Было установлено, что растворимость *p*-олигофенилов при введении метильных групп значительно улучшается, а температура плавления одновременно понижается. Единственное исключение из этого правила представляют собой первые члены ряда дурола с *q* = 2 и 3²². Керн с сотр.²³ объясняют этот эффект главным образом нарушением симметрии молекул. Возможность вращения замещенных колец относительно продольной оси молекул становится совершенно очевидной только у *p*-олигофенилов с *q* = 3. На электронных спектрах соединений от бифенила до *p*-сексифенила в противоположность спектру бензола нет тонкого расщепления. С увеличением степени полимеризации максимумы поглощения смещаются к коротковолновой области и интенсивность их одновременно увеличивается.

Величины, подсчитанные по уравнению Куна²⁵ (2), хорошо согласуются с экспериментальными данными:

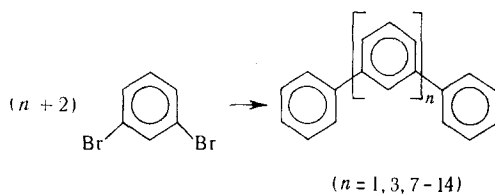
$$\lambda = \frac{2,08 \times 10^3}{\sqrt{1 - 0,634 \cos \frac{\pi}{q+1}}} \quad (2)$$

В 1939 г. Гиллам и Хей²⁶ пришли к выводу, что в *p*-олигофенилах все кольца копланарны и что молекула в целом находится в состоянии резонанса. Эти авторы использовали представление о непрерывном сопряжении, исходя из которого хиноидные структуры могут быть также включены в молекулы. Однако позднее Дале показал²⁷, что бифенил не планарен ни в растворе, ни в кристаллическом состоянии. Как было установлено²⁸ расчетом по методу МО, при интерпретации электронных спектров *p*-олигофенилов можно не принимать во внимание угол поворота между кольцами и сопряжение. Формула, используемая для расчета энергий возбуждения, выведена только на основе отталкивания π -электронов соседних колец.

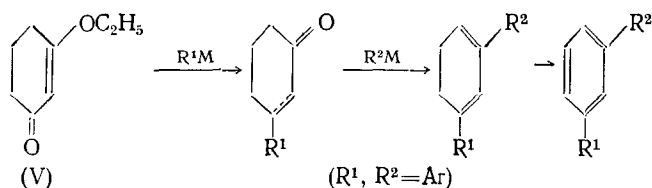
Особого упоминания заслуживает флюоресценция метилзамещенных *p*-олигофенилов. Например, 3,3'-2''',3''''-тетраметил-*p*-квинквифенил и 3,3',2''',3''''-тетраметил-*p*-сексифенил⁵ флюоресцируют так сильно, что их растворы описаны как голубые. *p*-Олигофенилы и, в первую очередь, метилзамещенные, используют в качестве сцинтилляторов²⁹.

3. Линейные *m*-олигофенилы

Получение. Выше упоминалось о соединении бензольных колец в линейную цепь при гидрировании *p*-дигалондароматических соединений под давлением¹⁴, что приводит к образованию продуктов до септифенила включительно. Используя модифицированный метод (Pd/гидразингидрат, раствор гидроокиси калия в метаноле, 140°, 10 атм, 2,5 часа), Буш и Вебер¹⁴ конденсировали циклы по мета-положению и получили продукты вплоть до седацифенила ($q=16$). Образуется 10 линейных *m*-олигофенилов с общим выходом 86%. Эти соединения были разделены фракционной перегонкой, фракционным растворением и кристаллизацией:

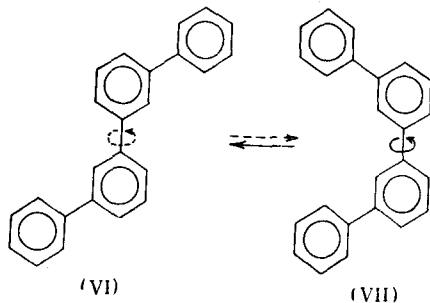


Вуд с сотр. описали первый специфичный синтез *m*-терфенила, *m*-кватерфенила и *m*-квинквифенила^{30, 31}. Этот двухстадийный синтез заключается во взаимодействии 3-этокси-2-циклогексен-1-она (V) (моноэтилового эфира дигидрорезорцина) с металлоорганическими соединениями ($R-M$) с образованием дигидроароматического соединения, которое затем дегидрируется над палладием, нанесенным на костяной уголь:



Подобным методом Александер³³ синтезировал *m*-сексифенил и *m*-октифенил и таким образом завершил ациклический ряд *m*-фенилов вплоть до члена со степенью полимеризации 16, за исключением *m*-септифенила.

Свойства линейных *m*-олигофенилов. При ангулярном расположении бензольных колец молекулы ациклических *m*-олигофенилов не являются жесткими. Для *m*-кватерфенила поворот относительно связей между средними кольцами приводит к вытянутой трансoidной форме (VI) и циклоподобной цисoidной форме (VII).



Нарушение симметрии молекул из-за вращения, подобное эффекту заместителя (см. раздел 2), приводит к значительному улучшению растворимости и значительному снижению температуры плавления по сравнению с *p*-олигофенилами. Это различие очень отчетливо проявляется при сравнении членов *p*- и *m*-ряда (см. табл. 1 и 2).

ТАБЛИЦА 2

Свойства линейных *m*-олигофенилов

Степень полимеризации, <i>q</i>	Т. пл., °С	$\lambda_{\text{макс.}}$, мкм	$\epsilon_{\text{макс.}} \cdot 10^{-3}$	Ссылки на литературу
3	85	251,5 ^а	44,0	13
4	85—86	247 ^б	61	29
5	112	249 ^в	79,5	13
6	147—148	248 ^б	105	31
8	129—131 ^г	248 ^б	142	31
9	166	253 ^а	184	13
10	184	253 ^а	213	13
11	202	253 ^а	215	13
12	223	253 ^а	233	13
13	245	253 ^а	252	13
14	270	253 ^а	283	13
15 ^д	292	254 ^а	309	13
16 ^д	321	255 ^а	320 ^е	13

а В хлороформе ²⁸.

б В изооктане ³².

в Циклогексане ³³.

г Т. пл., вероятно, несколько ниже.

д Молекулярный вес не определен.

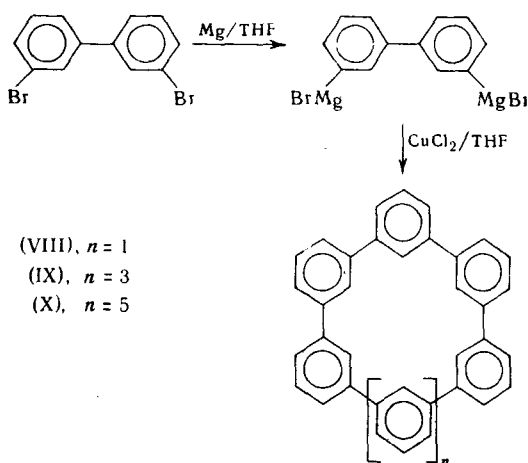
е По расчету.

УФ-спектры ациклических *m*-олигофенилов в противоположность спектрам *p*-олигофенилов имеют практически постоянный максимум поглощения при 250 мкм. Однако экстинкция постоянно увеличивается с ростом числа членов цепи. Растворы одинаковой концентрации обладают практически одинаковым поглощением.

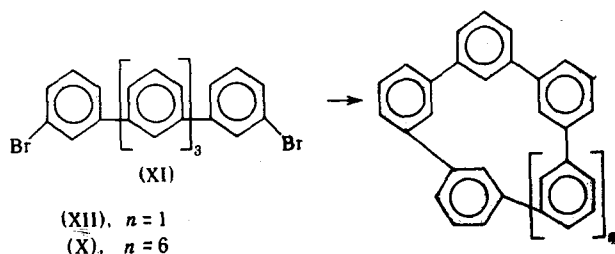
4. Циклические *m*-олигофенилены *

Получение. Взаимодействием соединений Гриньяра из 3, 3'-дибромдифенила в тетрагидрофуране (ТГФ) с безводной CuCl_2 , Штааб и Бинниг ³⁴ получили циклические *m*-олигофенилены (VIII) (11%), (IX) (1,8%) и (X) (~0,1%), которые были разделены фракционным осаждением и кристаллизацией. Масс-спектроскопическое исследование продуктов показало, что при этом также образуются высшие линейные олигофенилы:

* О номенклатуре циклических олигофениленов см. правило ЮПАК — А-21: 11, 35, 36.



3, 3-Дибром-*m*-квинквифенил (XI) был получен методом металлоорганического синтеза с карбонильными соединениями³⁷. Его превращение в бифункциональное соединение Гриньяра и взаимодействие с CuCl_2 приводит к образованию соединений (XII) (3,2%) и (X) (2,5%):



Свойства. Штаб и Бинниг^{33, 34} исследовали физические свойства циклических *m*-олигофениленов.

Из данных структурного анализа было известно, что по крайней мере у *m*-гептафенилена (VIII) и *m*-октафенилена (IX) кольца повернуты под углом $\sim 30^\circ$ друг относительно друга. С другой стороны, спектр ЯМР *m*-пентафенилена (XII) показывает, что пять внутренних протонов эквивалентны, откуда можно предположить, что все кольца в XII должны быть копланарны. Однако планарное расположение колец дало бы расстояние для $\text{H}-\text{H} = 1,5 \text{ \AA}$, чему пока нет аналогии. Выяснить это можно с помощью рентгеновского структурного исследования, которое уже начато.

ТАБЛИЦА 3

Свойства циклических *m*-олигофениленов

Степень полимеризации, q	Т. пл., $^\circ\text{C}$ (испр.)	$\lambda_{\text{макс.}}$, м.мк	$\epsilon_{\text{макс.}}$, 10^{-3}
5	344	250 ^б	89,25
6	510—511	251 ^в	119
8	449—451	243 ^б	125
10	385—386 ^а	251 ^в	187

^а По данным масс-спектрометрии соединение содержит еще растворитель и *m*-полифенилен с открытой цепью.

^б В циклогексане.

^в В тетрагидрофуране.

Температура плавления циклических *m*-олигофениленов намного выше, чем температура плавления *m*-олигофениленов с открытой цепью. Кроме термической устойчивости *m*-гексафенилен обладает замечательной устойчивостью к ионизирующему излучению. При этом не было за-

мечено никаких изменений физических свойств даже после экстремальной дозы облучения. УФ-спектры содержат максимум поглощения при 251 мкм (за исключением *m*-октафенилена, максимум поглощения которого лежит при 243 мкм) и схожи со спектром бифенила. Молярная экстинкция увеличивается с ростом числа колец (см. табл. 3).

5. Линейные *o*-олигофенилы

Получение. Бахманн и Кларк³⁸ получили *o*-терфенил и *o*-кватерфенил с низким выходом взаимодействием кипящего хлорбензола с натрием. Для подтверждения строения оба вещества были синтезированы по реакции Ульмана — из *o*-иодбифенила и иодбензола и из *o*-иодбифенила в присутствии Naturkupfer C. Два новых способа получения *o*-терфенила с более высокими выходами описали Керн с сотр.³⁹ Виттиг и Лейманн⁴⁰ синтезировали *o*-сексифенил и *o*-октифенил разложением металлоорганических соединений.

Свойства линейных *o*-олигофенилов. Сравнение ациклических терфенилов с фенильными группами, соединенными в разных положениях, показало, что температура плавления уменьшается в ряду $p > m > o$. С другой стороны, для кватер-, секси- и октифенилов температура плавления изменяется в последовательности $p > o > m$ (табл. 1, 2 и 4 и рис. 1).

ТАБЛИЦА 4

Свойства линейных *o*-олигофенилов

Степень полимеризации, <i>q</i>	T, пл., °C	$\lambda_{\text{макс.}}$, мкм	Ссылки на литературу	$\epsilon_{\text{макс.}}$ 10 ⁻³
3	57	233 ^a	43	29
4	118	б	42	
6	216—217	б	40, 41	
8	312—320			

^a В циклокетсане.

б Максимум выражен неявно.

Различия в термической устойчивости, несомненно, связаны с линейностью или ангулярностью структур. Модели Стюарта — Бриглеба *o*-олигофенилов показывают^{40, 41}, что у *o*-кватерфенила стереоизомеры невозможны, у сексифенила — два изомера и у *o*-октифенила больше двух стереоизомеров. Тот факт, что *o*-октифенил плавится в интервале 8° (312—320°), тогда как более низшие гомологи плавятся в интервале (1—2°), согласуется с предположением, что *o*-октифенил представляет собой смесь изомеров.

УФ-спектр *o*-терфенила имеет максимум поглощения⁴³ при 233 мкм. Наблюдаемое гипсохромное смещение по сравнению с *m*-терфенилом более заметно, так как сопряжение может реализоваться более легко в *o*-терфениле, чем в *m*-терфениле. Относительно малое расстояние между двумя орто-атомами водорода фенильных колец приводит к закручиванию⁴⁴ колец, так что сопряжение распространяется на более короткое расстояние в *o*-терфениле, чем в *p*-терфениле. Максимум поглощения олигофенилов на УФ-спектрах как следствие различия энергий между невозбужденным и возбужденным состоянием может быть четко объяснен только эффектом сопряжения (см. раздел 2).

6. Циклические *o*-олигофенилены

Получение. Манних⁴⁵⁻⁴⁷ синтезировал додекагидротрифенилен конденсацией циклогексана с серной кислотой, растворенной в метаноле. Последующее дегидрирование привело к образованию трифенилена. Представляющий теоретический интерес бифенилен был впервые получен Лотропом^{48, 49} дегалогенированием 2,2'-дибромдифенила окисью

ТАБЛИЦА 5

Температура плавления циклических *o*-олигофениленов

Степень полимеризации, <i>q</i>	Т. пл., °C
2	110
3	196
4	233
6	334—335
8	424—425

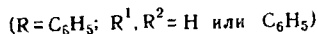
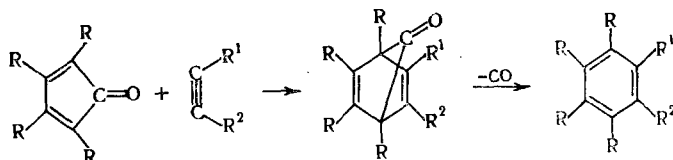
меди. Рапсон с сотр.⁵⁰ синтезировал *o*-тетрафенилен взаимодействием бифункциональных соединений Гриньяра из 2,2'-дибромбифенила с безводной CuCl_2 . *o*-Гексафенилен и *o*-октафенилен впервые получили Виттиг и Леманн^{40, 41} взаимодействием 2,2-дигетилбифенила с хлоридами металлов — через металлоорганические комплексы.

Свойства *o*-олигофениленов. На примерах модельных соединений Виттиг и Леманн⁴⁰ показали, что циклические *o*-олигофенилены не имеют сте-

реоизомеров. Молекулы *o*-гексафениленов и *o*-октафениленов построены в виде трубы. В противоположность *o*-трифениленам, в которых внешние кольца копланарны, внутренние кольца в *o*-тетра-, *o*-гекса- и *o*-октафениленах некопланарны. Представления о конформации молекул получены при изучении УФ-спектров^{40, 42}. По сравнению с аналогами с открытой цепью циклические *o*-олигофенилены имеют относительно высокие температуры плавления. Температура плавления повышается с увеличением размера молекулы, в то время как растворимость уменьшается (см. табл. 5).

7. Высокоариллированные олигофенилы

Получение из моноалкинов и моно- и бис-циклопентадиенонов. Простой и специфичный метод синтеза разветвленных олигофенилов основан на реакции Дильса — Альдера. Таким путем Дильтей с сотр.⁵¹ получили из тетрациклона и ацетилена, фенилацетилена или толана ариллированные олигофенилы ряда терфенила:



В то время как каждая из двойных связей бутадиена реагирует с молекулой тетрациклона образуя гексафенил-*p*-кватерфенил⁵⁰, в соединениях типа дифенилдиацетилена в обычных условиях реагирует только одна тройная связь^{52, 53}. Позднее было найдено⁵⁴, что реакция двух молей тетрациклона с одним молем дифенилдиацетилена с образованием октафенил-*p*-кватерфенила (XVI) может быть проведена в значительно более жестких условиях (под давлением при 315°). Бекер с сотр.^{54, 55} синтезировали десять глубокоокрашенных «бис-тетрацикло-

ТАБЛИЦА 6

Свойства *p*-тер-, *p*-кватер-, *p*-квинкви- и *p*-сексипроизводных соединений (XIV) и (XVI)

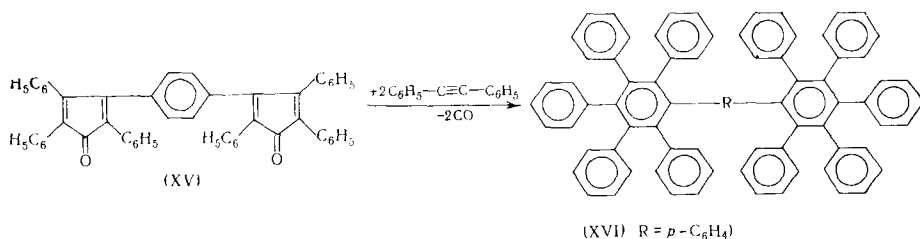
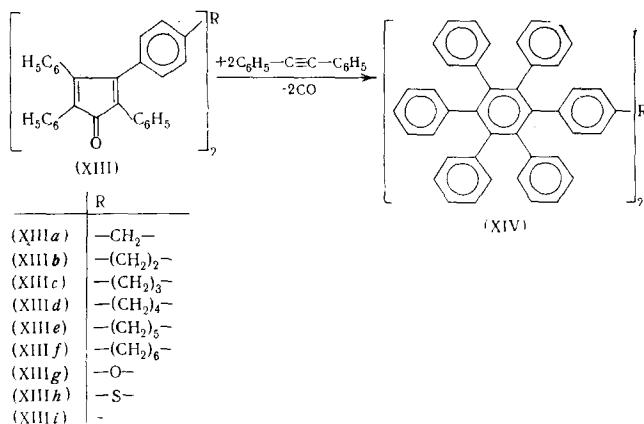
Соединение	R	Т. пл., °C	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{ммк}$	$\epsilon_{\text{макс.}} \cdot 10^{-3}$ ⁵⁴	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{ммк}^{**}$	$\epsilon_{\text{макс.}} \cdot 10^{-3}$
XIV a	—CH ₂ —	440—444	247	102,8	267	50,7
XIV b	—(CH ₂) ₂ —	422—424	247	97,8	266	54,6
XIV c	—(CH ₂) ₃ —	404—406	247	93,0	268	51,3
XIV d	—(CH ₂) ₄ —	398—400	247	98,3	268	53,2
XIV e	—(CH ₂) ₅ —	337—340	248	99,0	267	62,8
XIV f	—(CH ₂) ₆ —	356—358	247	99,3	268	58,5
XIV g	—O—	456—459	248	95,4	270	59,0
XIV h	—S—	442—446	248	96,3	268	63,3
XIV i	—	440—442	247	78,5	279	54,2
XVI a	—	322—324	254	63,5	272	49,0
XVI ***	<i>p</i> -C ₆ H ₄	468—470	252	77,7	278	53,0
Гексафенил-бензол		465	247	56,8	266	34,7

* В 1,2-дихлорэтано.

** Плечо.

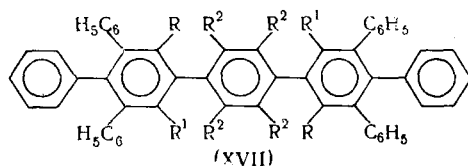
*** Ранее получено Ридом и Беннигхаузенем⁵³ из тетрациклона и 1,4-бис(фенилэтинил)бензола.

нов» (XIIIa—XIIIh) и (XV), которые реагируют с толаном с образованием аналогов гексафенилбензола (XIVa—XIVi) и (XVI).



Получение из ди- и триалкинов и моно- и бис-циклопентадиенонов. Кипячением 1 моля ароматического диэтинильного соединения^{56—58} с двумя молями замещенного циклопентадиенон в высококипящем инерт-

ном растворителе (β -декалоле), были получены⁵³ с хорошим выходом соединения (XVII) — (XX).



(a) $R=C_6H_5$; $R'=R^2=H$; Т. пл. 417—418°

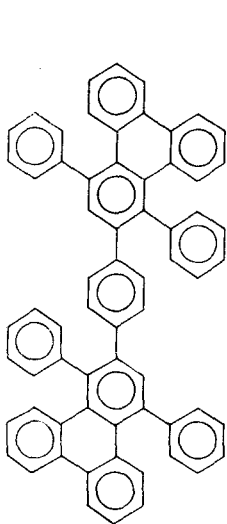
(b) $R=CH_3$; $R=R^2=H$; Т. пл. 311—312°

(c) $R=R'=C_6H_5$; $R^2=H$; Т. пл. 478—479° (размягчается выше 448°).

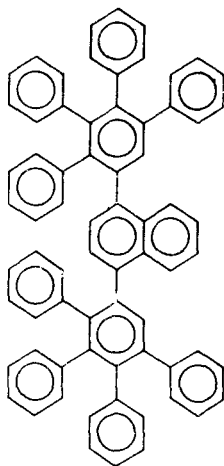
(d) $R=R'=C_6H_5$; $R^2=Cl$; Т. пл. 492—495° (размягчается выше 480°)

Таким же образом реагируют *o*- и *m*-диэтинилароматические соединения с образованием соединений (XXI) — (XXIV).

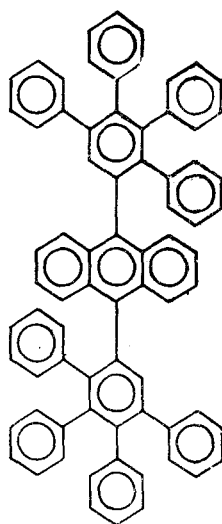
Строение XVII—XXIV было легко подтверждено данными элементарного анализа и ИК-спектров⁶⁰. Структурные формулы основаны на наиболее предпочтительном стерическом расположении колец, установленном на моделях.



(XVIII), т.пл.=411-413°



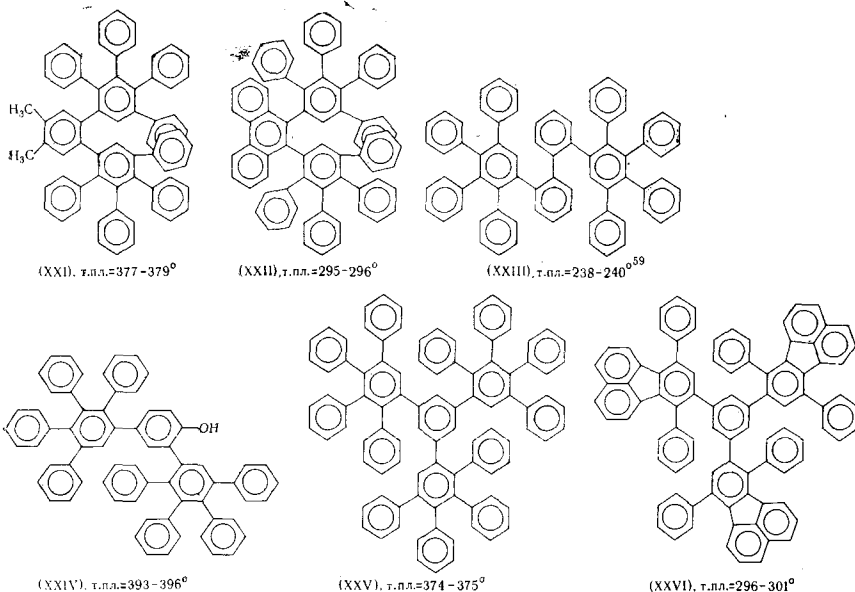
(XIX), т.пл.=368-370°



(XX), т.пл.=404-406°

Соединения (XVIIc) и (XVIIId) не имели стереоизомеров, тогда как для соединений (XVIIa) и (XVIIb) допустимо несколько конформаций, так же как и для XVIII—XXIV. Однако различие становится очевидным, если вращение ограничено. Рентгеноструктурный анализ⁶¹, с помощью которого начали исследовать соединения (XVIIc) и (XXV),

сможет дать информацию о пространственном расположении колец

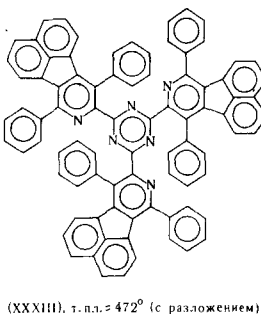
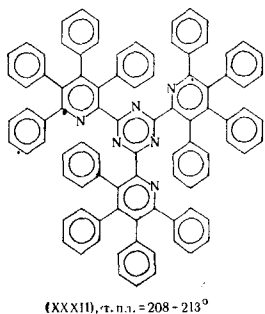
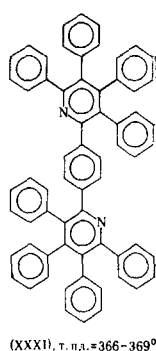
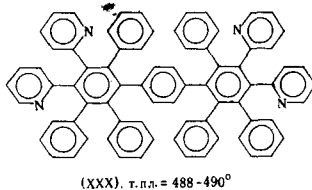
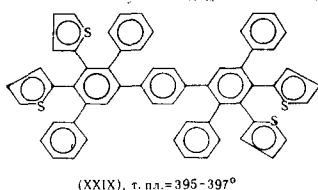
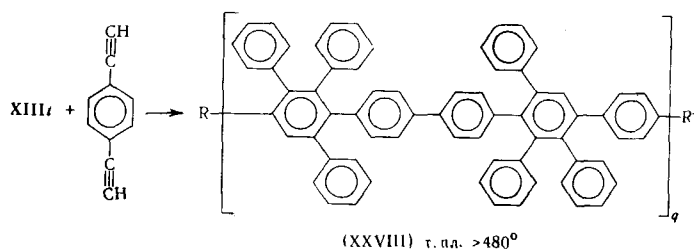
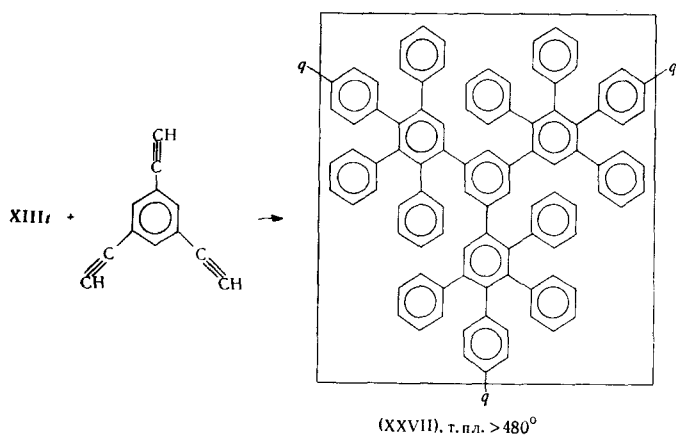


Керн с сотр.⁶² уже сообщили о синтезе разветвленных олигофенилов циклотримеризацией. Авторы получили с количественным выходом олигофенилы (XXV) и (XXVI) по реакции Дильса — Альдера 1,3,5-тетрафенилбензола⁶³ в качестве диенофила с цикlopentadiенонами. Оба продукта⁶⁴ имели специфичную звездообразную форму. Их строение было подтверждено элементарным анализом, определением молекулярного веса и ИК-спектрами.

2,2',4,4',5,5'-Гесафенил-3,3'-бициклопентадиенил-1,1'-дион (XIIIi) реагирует с ди- и триэтилбензолом с элиминированием СО и образованием соответственно олиго- и полифенилов (XXVIII) и (XXVII)⁶⁴. На ИК-спектре XXVIII имеется также слабое поглощение карбонильной группы при 1689 см^{-1} , но нет полосы поглощения связи $\text{C}\equiv\text{C}$ при 2200 см^{-1} ; концевые группы поэтому предполагаются такими же, как концевые группы соединения (XIIIi). Нелинейное соединение бензольных колец в XXVIII, очевидно, маловероятно вследствие его чрезвычайно высокой температуры плавления ($>480^\circ$). Стилл с сотр.^{65,66} также синтезировали XXVIII и нашли, что молекулярный вес полимера равен $\sim 40\,000$. Из XXVIII были получены прозрачные пленки, стабильные на воздухе вплоть до 550° . Хорошее соответствие ИК-спектров XXV и XXVII подтверждает строение XXVII, тем более, что строение модельного соединения (XXV) было точно установлено. Другие методы синтеза полифенилов описаны в разделе 8.

Получение олигофенилов с гетероатомами. Олигофенилы (XXIX)⁶⁷ и (XXX)⁶⁸, содержащие гетероатомы, были недавно получены классическим диеновым синтезом из замещенных гетероциклами цикlopentadiенонов или их гидратов.

Тетрациклон взаимодействует таким же образом⁶⁹ с тетрафталодинитрилом с образованием XXXI и с трициано-*s*-триазином с образованием XXXII. Соединение (XXXIII) было получено из ациклона (дифенилнафтопенталенона) и трициано-*s*-триазина⁶⁹.

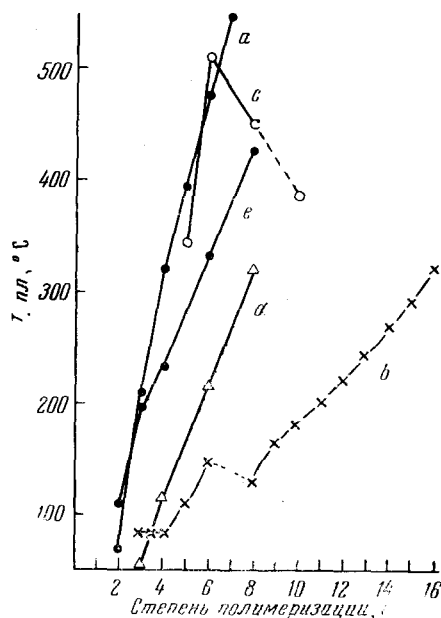


Свойства олигофенилов с гетероатомами. Как и следовало ожидать, температура плавления этих соединений уменьшается с увеличением доли алифатических компонентов в ряду высокоариллированных систем (XIVa) — (XIVh). Соединение (XVIa), в котором вращение внешних колец сильно блокировано заместителями, имеет особенно низкую температуру плавления. На электронных спектрах олигофенилов (XIVa) — (XIVh) не видно совершенно тонкого расщепления, спектры подобны спектру гексафенилбензола и имеют основную полосу поглощения при

247 мкм. Коэффициент молярной экстинкции олигофенилов приблизительно в два раза выше, чем у гексафенилбензола. Эти данные⁵³ показывают, что спектральные свойства молекул (XIVa) — (XIVh) почти аддитивны по свойствам двух неконоjugированных гексафенильных единиц. Из рисунка видно, что температуры плавления олигофенилов и олигофениленов зависят главным образом от характера присоединения, и в меньшей степени от числа колец. Наибольшие значения найдены для *p*-олигофенилов.

Как видно из сравнения температур плавления гексафенил- и октафенил-*p*-квинквифенила (XVIIa) и (XVIIe) (417—418° и 478—479°, соответственно), и *p*-квинквифенила (395°) при симметричном арилировании температура плавления еще увеличивается. Дальнейшее, хотя и незначительное увеличение температуры плавления, достигается при введении галогена [тетрахлороктафенил-*p*-квинквифенил (XVIIId), плавится при 492—495°].

Увеличение стерических препятствий (ср. октифенил-*p*-кватерфенил и гексафенил-*p*-квинквифенил), которые приводят к увеличению объема молекулы, вызывает уменьшение плотности упаковки в кристаллической решетке и, следовательно, уменьшение энтальпии плавления ($\Delta H_{пл}$), так что температура плавления понижается. Соотношение между температурой плавления $T_{пл}$ с энтальпией плавления ($\Delta H_{пл}$) и энтропией плавления ($\Delta S_{пл}$) может



Зависимость температуры плавления олигофенилов и олигофениленов от степени полимеризации q : *a* — *p*-олигофенилы, *b* — линейные *m*-олигофенилы; *c* — циклические *m*-олигофенилы; *d* — линейные *o*-олигофенилы; *e* — циклические *o*-олигофенилы

быть выражено уравнением (3)²²:

$$T_{пл} = \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta S_{пл}} \quad (3)$$

Это уравнение показывает, что нарушение симметрии вследствие замещения (ср. XVIIa с XXIX и XXXI, XVIIc с XXX, XXV с XXXII и XXVI с XXXIII) приводит к увеличению энтропии ($\Delta S_{пл}$) и, следовательно, к уменьшению температуры плавления при постоянной величине ($\Delta H_{пл}$). Однако, поскольку ($\Delta H_{пл}$) изменяется, температура плавления может быть предсказана, только если значения энтальпии и энтропии точно известны.

Олиго- и полифенилы (XXVII) и (XXVIII) очень термостойкие для органических молекул соединения (т. пл. > 480°). Хорошая растворимость XXVIII в бензоле также представляет интерес.

На УФ-спектрах XVIIa, XXIII и XXV (в 1,2-дихлорэтано) виден гипохромный сдвиг полосы поглощения от 255 через 248 к 244 мкм. На спектре XXVIII имеется два максимума поглощения от 250 и 310 мкм, которые, вероятно, образуются вследствие суперпозиции электронных

спектров гексафенил-*p*-квинквифенильных единиц и концевых групп R.

Арилированные олигофенилены были с успехом использованы в газовой хроматографии⁷⁰. Разделительные колонны со стационарной фазой (графитированная сажа), покрытой менее, чем мономолекулярным слоем октафенил-*p*-квинквифенила, более надежны и эффективны, чем просто графитированная сажа для разделения газовых смесей. Сильно полярные вещества, как производные анилина и сложные эфиры жирных кислот, также можно разделять на этих колонках при более низких температурах. Термическая стабильность жидкой фазы таких колонок очень высокая. Их свойства не изменялись после длительного испытания (более чем 2 месяца) при температуре анализа 450—480°.

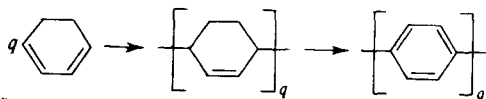
8. *p*-Полифенилы

Как видно из рисунка, *p*-полифенилы могут быть использованы в условиях, где требуется очень высокая термическая устойчивость. Этот вывод привел к попыткам синтезировать их различными методами.

Эдвард и Гольдфингер⁷¹ получили «*p*-полифенил» с молекулярным весом 2700—2800 конденсацией *p*-дихлорбензола в присутствии жидкого сплава натрия — калий (KNa₂); однако физические свойства полимера показали, что бензольные кольца связаны предпочтительно в *p*-положении, но не полностью. Несмотря на это полифенил не плавится ниже 550°.

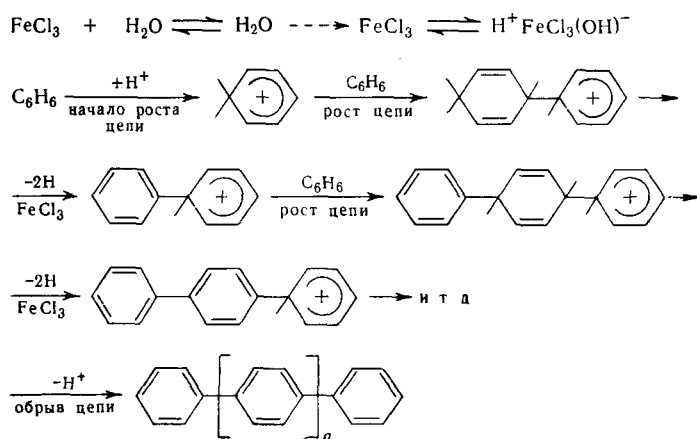
Керн и сотр. пытался получить метилзамещенные *p*-полифенилы, имеющие молекулярно-однородное строение (unifom) из метилированных дигалоидароматических соединений с медью по Ульману⁷², с натрием по Вюрцу — Фиттигу²⁰ и через магниорганические соединения в комбинации с безводными хлоридами тяжелых металлов по Карашу⁷³. Попытки привели к получению растворимых высокомолекулярных соединений, но кроме пара-присоединения они содержали другие связи и были разветвленными⁷⁴. Метилированные полифенилы, полученные по Ульману, имели самый большой интервал температуры плавления (290—310°).

Марвел с сотр.^{75, 76} получили полициклогексен полимеризацией 1,3-циклогексадиена с катализаторами Циглера или с катионными инициаторами; обработка хлоранилом или галогенирование с последующим пиролизом привели затем к образованию *p*-полифенила (молекулярный вес 7000—8000), содержащего некоторое количество неполностью ароматизированных единиц:



Полимеры имели окраску от коричневой до черной (в зависимости от экспериментальных условий), не плавилась и были стабильны вплоть до 530°.

Ковачик и Кох⁷⁷ синтезировали *p*-полифенил, имеющий подобные свойства, одностадийным методом — окислительной катионной дегидрополиконденсацией бензола. Авторы предполагают, что реакция протекает согласно схеме:



Недавно опубликованный⁴ и наиболее удобный метод синтеза *p*-полифенила представляет собой окислительное связывание бензола хлором. В этом случае катализатор Циглега — Натта реагирует с бензолом с образованием комплекса. Последующая обработка газообразным хлором приводит к образованию желто-коричневого *p*-полифенила, имеющего температуру размягчения выше 500°. В настоящее время проводится исследование стабилизации комплекса пригодными сокатализаторами и исследование процесса переработки полимерных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. T. Wallenberger, *Angew. Chem.*, **76**, 484 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.*, **3**, 460 (1964).
2. G. Greber, *Umschau*, **67**, 60 (1967).
3. C. L. Segal, *High-temperature Polymers*, Dekker, N. Y., 1967.
4. H. F. Mark, Vortrag am 26. Okt. 1967 bei den Farbwerken Hoechst AG.
5. W. Kern, O. H. Wirth, *Kunststoffe-Plastics (Solothurn)*, **6**, 12 (1959).
6. International Union of Pure and Applied Chemistry: *Nomenclature of Organic Chemistry. Definitive Rules for Section A and B*. 2. Aufl, Butterworths, London, 1966, стр. 44.
7. R. Pummerer, K. Bittner, *Ber.*, **57**, 84 (1924).
8. J. v. Braun, G. Irmisch, J. Nelles, Там же, **66**, 1471 (1933).
9. W. Kern, M. Seibel, H. O. Wirth, *Makromol. Chem.*, **29**, 164 (1959).
10. L. Gattermann, R. Erhardt, *Ber.*, **23**, 1226 (1890).
11. O. Gerngross, M. Dunkel, Там же, **57**, 739 (1924).
12. F. Ullmann, *Lieb. Ann. Chem.*, **332**, 38 (1904).
13. S. K. Dayal, K. N. Rao, *Indian J. Chem.*, **5**, 122 (1967).
14. M. Busch, W. Weber, *J. prakt. Chem.*, **146**, 1 (1936).
15. H. Lohaus, *Lieb. Ann. Chem.*, **516**, 295 (1935).
16. F. Mayer, R. Schiffner, *Ber.*, **65**, 1337 (1932).
17. E. Müller, T. Töpel, Там же, **72**, 273 (1939).
18. H. O. Wirth, K. H. Gönner, R. Stück, W. Kern, *Makromol. Chem.*, **63**, 30 (1963).
19. S. Claesson, R. Gehm, W. Kern, Там же, **7**, 46 (1951).
20. H. Weitz, R. Ullrich, Там же, **98**, 29 (1966).
21. Частное сообщение Керна.
22. H. O. Wirth, F. U. Herrmann, W. Kern, *Makromol. Chem.*, **80**, 120 (1964).
23. H. O. Wirth, K. H. Gönner, W. Kern, Там же, **63**, 53 (1963).
24. W. Kern, H. W. Ebersbach, I. Ziegler, Там же, **21**, 154 (1959).
25. W. Kuhn, *Helv. chim. acta*, **31**, 1780 (1948).
26. A. E. Gillam, D. E. Hey, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1770.
27. J. Dale, *Acta chem. scand.*, **11**, 640, 650 (1957).
28. J. N. Murrell, H. C. Longuer-Higgins, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2552.
29. U. Nay, H.-J. Eichhoff, G. Hermann, H. O. Wirth, *Ztschr. Elektrochim., Ber. Bunsenges physik. Chem.*, **64**, 1098 (1960).
30. G. F. Woods, I. W. Tucker, *J. Am. chem. Soc.*, **70**, 2174 (1948).

31. G. F. Woods, F. Reed, Там же, **71**, 1348 (1949).
32. M. Bennett, N. B. Sunshine, G. F. Woods, J. Org. Chem., **28**, 2514 (1963).
33. R. L. Alexander, Там же, **21**, 1464 (1956).
34. H. A. Staab, F. Binning, Chem. Ber., **100**, 293 (1967).
35. International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature of Organic Chemistry Definitive Rules for Section A and B. 2nd ed. Butterworths, London, 1966, стр. 22.
36. G. Wittig, G. Lehmann, Там же, **90**, 875 (1957).
37. H. A. Staab, F. Binning, Там же, **100**, 889 (1967).
38. W. E. Bachmann, J. T. Clarke, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2089 (1927).
39. W. Kern, W. Heitz, N. O. Wirth, Makromol. Chem., **42**, 177 (1960).
40. G. Wittig, G. Lehmann, Chem. Ber., **90**, 875 (1957).
41. G. Wittig, G. Klar, Lieb. Ann. Chem., **704**, 91 (1967).
42. W. S. Rapson, H. M. Schwartz, E. T. Stewart, J. Chem. Soc., **1944**, 73.
43. G. F. Woods, A. L. Van Artsdale, F. T. Reed, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3221 (1950).
44. C. L. B. Clews, K. Linsdale, Proc. Roy. Soc., Ser. A **161**, 493 (1937).
45. C. Mannich, Ber., **40**, 153, 159 (1906).
46. E. Bergmann, O. Blum-Bergmann, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1441 (1937).
47. T. Sato, Y. Goto, K. Hata, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1944 (1967).
48. W. C. Lothrop, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1187 (1941).
49. G. Wittig, H. Herwig, Chem. Ber., **87**, 1511 (1954).
50. W. S. Rapson, R. G. Shuttleworth, J. N. Niekirk, J. Chem. Soc., **1943**, 326.
51. W. Dilthey, R. Schommer, O. Tröscher, Ber., **66**, 1627 (1933).
52. W. Dilthey, W. Schommer, W. Hörschen, H. Dierixhs, Там же, **68**, 1159 (1935).
53. W. Ried, K. H. Bönnighausen, Chem. Ber., **93**, 1769 (1960).
54. M. A. Ogliaruso, E. I. Becker, J. Org. Chem., **30**, 3354 (1965).
55. M. A. Ogliaruso, L. A. Shadoff, E. I. Becker, Там же, **28**, 2725 (1963).
56. W. Ried, H. J. Schmidt, A. Urschel, Chem. Ber., **91**, 2472 (1958).
57. W. Ried, K. Wesselborg, Naturwiss., **46**, 142 (1959).
58. W. Ried, Angew. Chem., **76**, 933, 973 (1964).
59. W. Ried, V. B. Saxena, Там же, **80**, 366 (1968); Angew. Chem. Internat. Edit., **7**, 378 (1968).
60. K. H. Bönnighausen, Dissertation, Universität Frankfurt/M., 1959.
61. G. Habermehl, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.
62. H. O. Wirth, W. Kern, E. Schmitz, Makromol. Chem., **68**, 69 (1963).
63. W. Hübel, R. Merényi, Angew. Chem., **74**, 781 (1962); Angew. Chem. Internat. Edit., **1**, 781 (1962).
64. W. Ried, D. Freitag, Naturwiss., **53**, 305, 306 (1966).
65. J. K. Stille, F. W. Harris, R. D. Rahutis, H. Mukamal, J. Polymer Sci., **4**, 791 (1966).
66. H. Mukamal, F. W. Harris, J. K. Stille, Там же, **A1**, 2721 (1967).
67. W. Ried, A. Göbel, Chem. Ber., **100**, 3405 (1967).
68. P. Bergmann, H. Paul, Там же, **100**, 828 (1967).
69. A. Göbel, Dissertation, Universität Frankfurt/M., 1967.
70. F. A. Holdinghausen, D. Freitag, W. Ried, I. Halasz, Angew. Chem., **80**, 754 (1968); Angew. Chem. Internat. Edit., **7**, 724 (1968).
71. G. A. Edwards, G. Goldfinger, J. Polymer Sci., **16**, 589 (1955).
72. W. Kern, K. Gehm, Angew. Chem., **62**, 337 (1950).
73. W. Kern, R. Gehm, M. Siedel, Makromol. Chem., **15**, 170 (1955).
74. R. Gehm, Acta chem. scand., **5**, 270 (1951).
75. C. S. Marvel, G. E. Hatzell, J. Am. chem. Soc., **81**, 448 (1959).
76. D. A. Frey, M. Hasegawa, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **A1**, 2057 (1963).
77. P. Kovačič, F. W. Koch, J. Org. Chem., **28**, 1864 (1963).

Институт органической химии
Франкфуртского университета, ФРГ