

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*-сентифенил (т. пл. 545°).

Библиография — 77 наименований.

### 1. Введение

Современная техника и, в частности, космическая, требует новых, в основном теплостойких материалов. Быстрое развитие<sup>1-3</sup> 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°<sup>1</sup>.

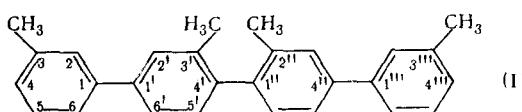
Сложные многостадийные синтезы исходных материалов затрудняют широкое применение этих веществ. Поэтому представляются очень перспективными предпринятые в последние годы, в первую очередь в США<sup>4</sup>, попытки получения термически устойчивых полифенилов непосредственно из бензола.

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

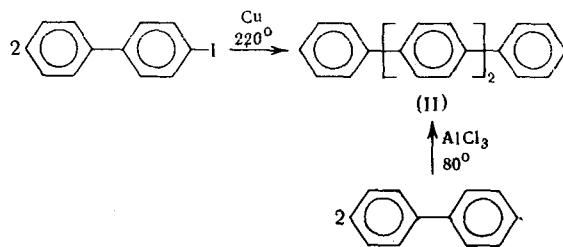
**Номенклатура.** Олигомерные низшие члены бензольного ряда — бифенилы, *p*-терфенил и т. д. Керн и Вирт<sup>5</sup> назвали «*p*-олигофениленами». В настоящей работе эти соединения называются в соответствии с правилом ЮПАК А-54<sup>6</sup>, согласно которому приставка для числа соединенных колец (тер-, 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)<sup>6-8</sup> (для других см.<sup>9</sup>):

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

3,3<sup>I</sup>,2<sup>II</sup>,3<sup>III</sup>-тетраметил-*p*-кватерфенил

*Получение p-олигофенилов.* Синтез бифенила по Гаттерману<sup>10</sup> хорошо известен. Модификация<sup>11</sup> 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.

Ульман<sup>12</sup> получил кватерфенил (II) взаимодействием *p*-иодбифенила с медным порошком при 220°. Дайял и Рао<sup>13</sup> недавно получили с хорошим выходом *p*-кватерфенил из бифенила в присутствии AlCl<sub>3</sub> в нитробензоле при 80°



*p*-Сексифенил<sup>7</sup> был получен по реакции, подобной реакции Ульмана, взаимодействием *p*-иодтерфенила и порошкообразного серебра при 330°. Буш и Вебер<sup>14</sup> синтезировали *p*-олигофенилы со степенью полимеризации до 7 (см. табл. 1) тидрированием *p*-дигидробензола под давлением с

ТАБЛИЦА 1

Свойства *p*-олигофенилов

Степень полимеризации	Выход, % <sup>14</sup>	Т. п.л., °C <sup>14</sup>	Растворимость, г/л, толуол, 20° <sup>24</sup>	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{ммк}$		$\epsilon_{\text{макс.}} 10^{-3}$
				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	310,0	62,5
6	0,7	475	<0,01	317,6	317,5	>56,0
7	0,2 (в)	545		323,4 343,8		

(а) Полосы поглощения рассчитывали по Куну<sup>25</sup>.

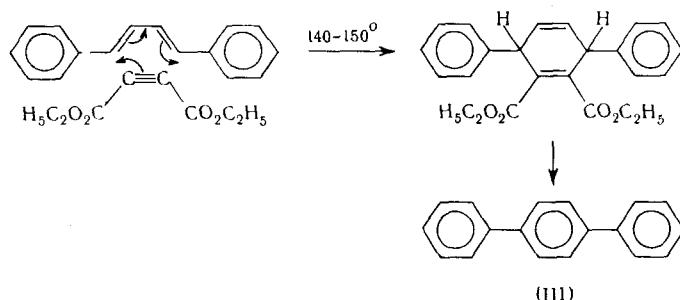
(б) В хлороформе.

(в) Молекулярный вес еще не определен.

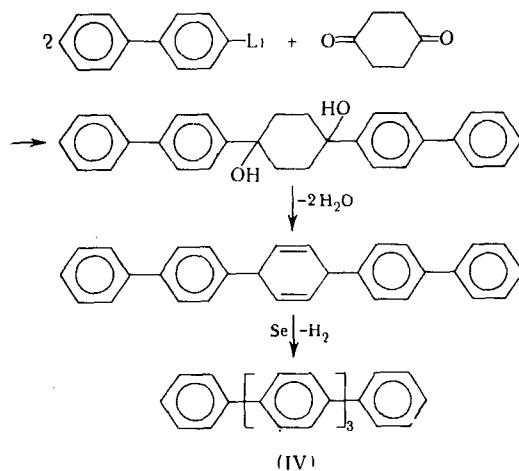
гидразингидратом как источником водорода над палладиевым катализатором. Строение *p*-септифенила не было подтверждено вследствие его плохой растворимости.

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 Лохаузом<sup>15</sup>. Про-

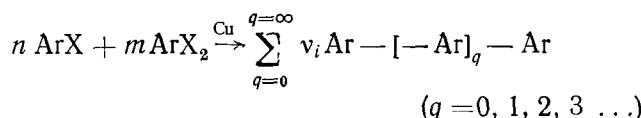
межуточный продукт подвергали омылению, затем декарбоксилированию и окислению.



В равной степени специфичный синтез *p*-терфенила (реакция металлоорганических соединений с карбонильными соединениями \*) был впервые осуществлен Майером и Шиффнером<sup>16</sup>. Этот метод был позднее использован Мюллером и Тепелем<sup>17</sup> для синтеза *p*-квинквенила (IV):



Керн и сотр.<sup>18</sup> 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 галоидсодержащее соединение ( $\text{Ar}-\text{X}$ ) реагирует с бифункциональным ароматическим галоидсодержащим соединением ( $\text{ArX}_2$ ):



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.<sup>18</sup> 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) форму<sup>5</sup>; в этом аспекте они отличаются, подобно кумуленаам, от линейных алифатических соединений. Простые связи допускают свободное вращение колец вокруг продольной оси молекулы, но не позволяют никаких изменений в ее конформации<sup>19</sup>.

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.<sup>5, 18, 20</sup> синтезировали в качестве модельных соединений 29 метилзамещенных *p*-олигофенилов<sup>21</sup> 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 3<sup>22</sup>. Керн с сотр.<sup>23</sup> 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 Куна<sup>25</sup> (2), хорошо согласуются с экспериментальными данными:

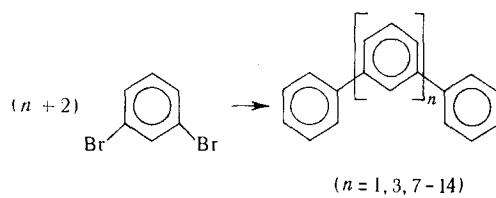
$$\lambda = \frac{2,08 \times 10^3}{\sqrt{1 - 0,634 \cos \frac{\pi}{q+1}}} \quad (2)$$

В 1939 г. Гиллам и Хей<sup>26</sup> 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 показал<sup>27</sup>, что бифенил не пластинарен ни в растворе, ни в кристаллическом состоянии. Как было установлено<sup>28</sup> 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.

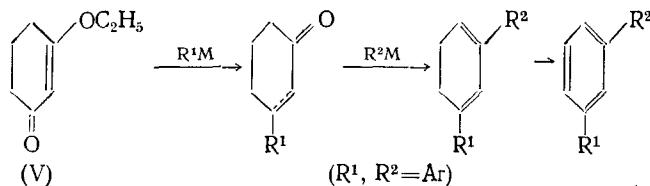
Особого упоминания заслуживает флюоресценция метилзамещенных *p*-олигофенилов. Например, 3,3'-2'',3''''-тетраметил-*p*-квинквифенил и 3,3',2'',3''''-тетраметил-*p*-сексифенил<sup>5</sup> флюоресцируют так сильно, что их растворы описаны как голубые. *p*-Олиофенилы и, в первую очередь, метилзамещенные, используют в качестве сцинцилляторов<sup>29</sup>.

### 3. Линейные *m*-олигофенилы

**Получение.** Выше упоминалось о соединении бензольных колец в линейную цепь при гидрировании *p*-дигалоидароматических соединений под давлением<sup>14</sup>, что приводит к образованию продуктов до септифенила включительно. Используя модифицированный метод (Pd/гидразиногидрат, раствор гидроокиси калия в метаноле, 140°, 10 atm, 2,5 часа), Буш и Вебер<sup>14</sup> конденсировали циклы по мета-положению и получили продукты вплоть до седецифенила (*q*=16). Образуется 10 линейных *m*-олигофенилов с общим выходом 86%. Эти соединения были разделены фракционной перегонкой, фракционным растворением и кристаллизацией:

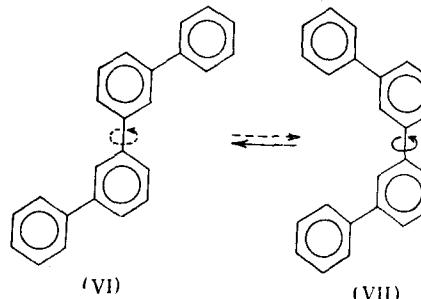


Буд с сотр. описали первый специфичный синтез *m*-терфенила, *m*-кватерфенила и *m*-квинквифенила<sup>30, 31</sup>. Этот двухстадийный синтез заключается во взаимодействии 3-этокси-2-циклогексен-1-она (V) (моноэтилового эфира дигидрорезорцина) с металлоорганическими соединениями (*R*—*M*) с образованием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



Подобным методом Александр<sup>33</sup> 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. п.л., °C	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{мкм}$	$\epsilon_{\text{макс.}} \cdot 10^{-3}$	Ссылки на литературу
3	85	251,5 <sup>a</sup>	44,0	13
4	85—86	247 <sup>b</sup>	61	29
5	112	249 <sup>b</sup>	79,5	13
6	147—148	248 <sup>b</sup>	105	31
8	129—131 <sup>c</sup>	248 <sup>b</sup>	142	31
9	166	253 <sup>a</sup>	184	13
10	184	253 <sup>a</sup>	213	13
11	202	253 <sup>a</sup>	215	13
12	223	253 <sup>a</sup>	233	13
13	245	253 <sup>a</sup>	252	13
14	270	253 <sup>a</sup>	283	13
15 <sup>d</sup>	292	254 <sup>a</sup>	309	13
16 <sup>d</sup>	321	255 <sup>a</sup>	320 <sup>e</sup>	13

<sup>a</sup> В хлороформе <sup>26</sup>.

<sup>b</sup> В изооктане <sup>32</sup>.

<sup>c</sup> В Циклогексане <sup>33</sup>.

<sup>d</sup> Т. п.л., вероятно, несколько ниже.

<sup>d</sup> Молекулярный вес не определен.

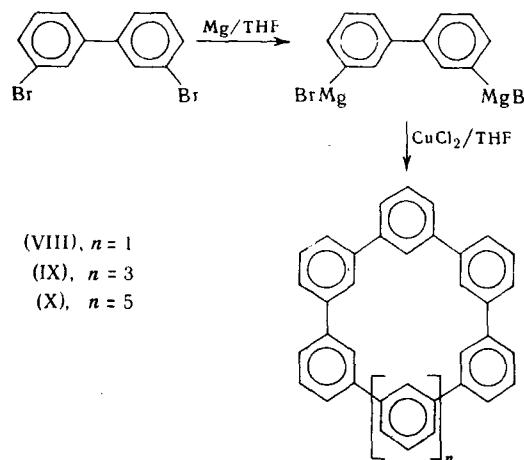
<sup>e</sup> По расчету.

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.

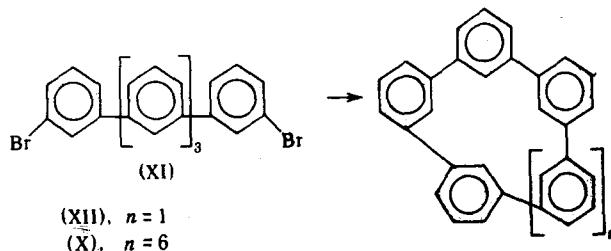
#### 4. Циклические *m*-олигофенилены \*

**Получение.** Взаимодействием соединений Гриньара из 3, 3'-дигидрофенила в тетрагидрофуране (ТГФ) с безводной CuCl<sub>2</sub>, Штааб и Бинниг <sup>34</sup> получили циклические *m*-олигофенилены (VIII) (11%), (IX) (1,8%) и (X) (~0,1%), которые были разделины 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: <sup>11, 35, 36</sup>.



3, 3-Дибром-*m*-квинквифенил (XI) был получен методом металлоорганического синтеза с карбонильными соединениями<sup>37</sup>. Его превращение в бифункциональное соединение Гриньяра и взаимодействие с  $\text{CuCl}_2$  приводит к образованию соединений (XII) (3,2%) и (X) (2,5%):



*Свойства.* Штааб и Бинниг<sup>33, 34</sup> исследовали физические свойства циклических *m*-олигофениленов.

Из данных структурного анализа было известно, что по крайней мере у *m*-пентафенилена (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

ТАБЛИЦА 3

Свойства циклических *m*-олигофениленов

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

<sup>а</sup> По данным масс-спектрометрии соединение содержит еще растворитель и *m*-полифенилен с открытой цепью.

<sup>б</sup> В циклогексане.

<sup>в</sup> В тетрагидрофуране.

Температура плавления циклических выше, чем температура плавления *m*-олигофенилов 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 мк (за исключением *t*-октафенилена, максимум поглощения которого лежит при 243 мк) и схожи со спектром бифенила. Молярная экстинкция увеличивается с ростом числа колец (см. табл. 3).

### 5. Линейные *o*-олигофенилы

**Получение.** Бахманн и Кларк<sup>38</sup> 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 Naturkurfer C. Два новых способа получения *o*-терфенила с более высокими выходами описали Керн с сотр.<sup>39</sup>. Виттиг и Лейманн<sup>40</sup> 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-,екси- 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	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{мк}$	Ссылки на литературу	$\epsilon_{\text{макс.}} \cdot 10^{-3}$
3	57	233 <sup>a</sup>	43	29
4	118	6	42	
6	216—217	6	40, 41	
8	312—320			

<sup>a</sup> В циклокексане.

<sup>6</sup> Максимум выражен неявно.

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

УФ-спектр *o*-терфенила имеет максимум поглощения<sup>43</sup> при 233 мк. Наблюдаемое гипсохромное смещение по сравнению с *t*-терфенилом более заметно, так как сопряжение может реализоваться более легко в *o*-терфениле, чем в *t*-терфениле. Относительно малое расстояние между двумя орто-атомами водорода фенильных колец приводит к закручиванию<sup>44</sup> 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.* Манних<sup>45-47</sup> синтезировал додекагидротрифенилен конденсацией циклогексана с серной кислотой, растворенной в метаноле. Последующее дегидрирование привело к образованию трифенилена. Представляющий теоретический интерес бифенилен был впервые получен Лотропом<sup>48, 49</sup> дегалогенированием 2,2'-дигалогенифенила окисью меди. Рапсон с сотр.<sup>50</sup> синтезировал *o*-тетрафенилен взаимодействием бифункциональных соединений Гриньяра из 2,2'-дигалогенифенила с безводной  $CuCl_2$ . *o*-Гексафенилен и *o*-октафенилен впервые получили Виттиг и Леманн<sup>40, 41</sup> взаимодействием 2,2-дилитийбифенила с хлоридами металлов — через металлоорганические комплексы.

*Свойства* *o*-олигофениленов. На примерах модельных соединений Виттиг и Леманн<sup>40</sup> показали, что циклические *o*-олигофенилены не имеют стереоизомеров. 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<sup>40, 42</sup>. 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).

ТАБЛИЦА 5

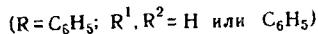
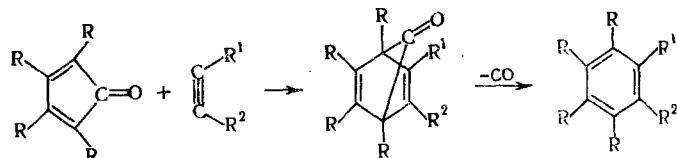
Температура плавления циклических *o*-олигофениленов

Степень полимеризации, $\eta$	Т. пл., °С
2	110
3	196
4	233
6	334—335
8	424—425

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<sup>40, 42</sup>. 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. Высокоарилированные олигофенилы

*Получение изmonoалкинов и mono- и бис-цикlopентадиенононов.* Простой и специфичный метод синтеза разветвленных олигофенилов основан на реакции Дильса — Альдера. Таким путем Дильтей с сотр.<sup>51</sup> получили из тетрациклона и ацетилена, фенилацетилена или толана арилированные олигофенилы ряда терфенила:



В то время как каждая из двойных связей бутадиена реагирует с молекулой тетрациклона образуя гексафенил-*p*-кватерфенил<sup>50</sup>, в соединениях типа дифенилдиацетилена в обычных условиях реагирует только одна тройная связь<sup>52, 53</sup>. Позднее было найдено<sup>54</sup>, 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.<sup>54, 55</sup> синтезировали десять глубокоокрашенных «бис-тетрацикло-

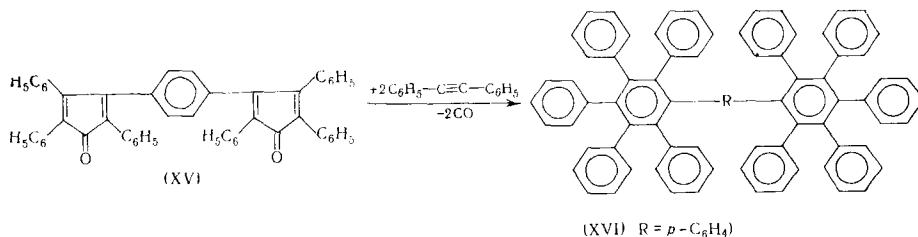
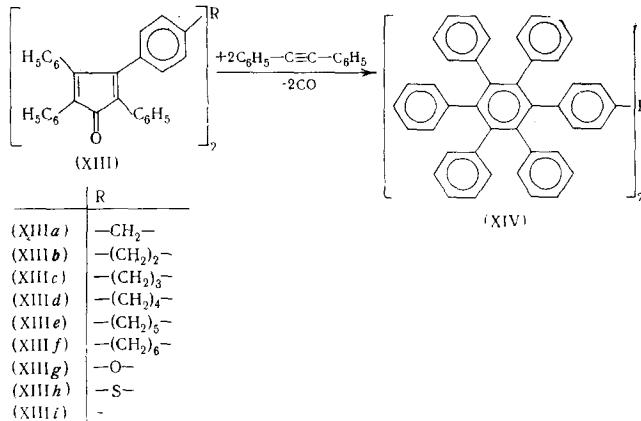
ТАБЛИЦА 6

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

Соединение	R	T. п.л., °C	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{ммк}$	$\varepsilon_{\text{макс.}} \cdot 10^{-3}$ <sup>54</sup>	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{ммк}^{**}$	$\varepsilon_{\text{макс.}} \cdot 10^{-3}$
XIV a	—CH <sub>2</sub> —	440—444	247	102,8	267	50,7
XIV b	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	422—424	247	97,8	266	54,6
XIV c	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —	404—406	247	93,0	268	51,3
XIV d	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	398—400	247	98,3	268	53,2
XIV e	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	337—340	248	99,0	267	62,8
XIV f	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —	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 <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	468—470	252	77,7	278	53,0
Гексафенил- бензол		465	247	56,8	266	34,7

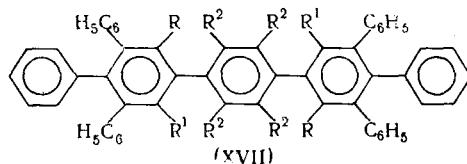
<sup>\*</sup> В 1,2-дихлорэтане.<sup>\*\*</sup> Пленка.<sup>\*\*\*</sup> Ранее получено Ридом и Беннигхаузеном <sup>53</sup> из тетрациклона и 1,4-бис(фенилэтинил)бензола.

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



Получение из ди- и триалкинов иmono- и бис-цикlopентадиенонов. Кипячением 1 моля ароматического диэтинильного соединения <sup>56—58</sup> с двумя молями замещенного цикlopентадиенона в высококипящем инерт-

ном растворителе ( $\beta$ -декалоле), были получены<sup>53</sup> с хорошим выходом соединения (XVII) — (XX).



(a)  $R=C_6H_5$ ;  $R'=R''=H$ ; Т. пл.  $417-418^\circ$

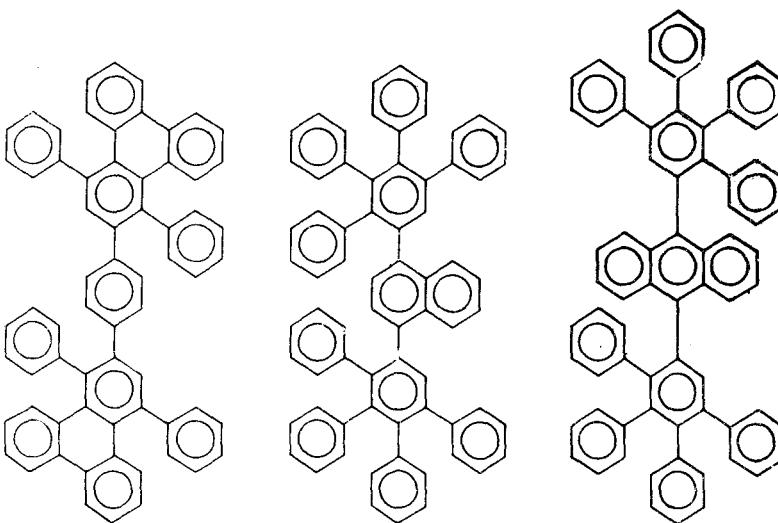
(b)  $R=CH_3$ ;  $R=R''=H$ ; Т. пл.  $311-312^\circ$

(c)  $R=R'=C_6H_5$ ;  $R''=H$ ; Т. пл.  $478-479^\circ$  (размягчается выше  $448^\circ$ ).

(d)  $R=R'=C_6H_5$ ;  $R''=Cl$ ; Т. пл.  $492-495^\circ$  (размягчается выше  $480^\circ$ )

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-спектров<sup>60</sup>. Структурные формулы основаны на наиболее предпочтительном стерическом расположении колец, установленном на моделях.



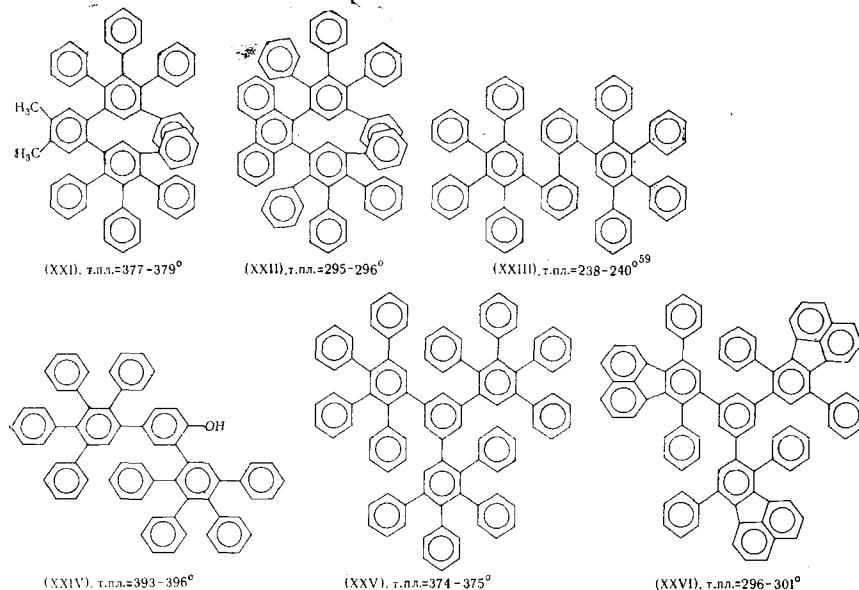
(XVIII), т.пл.= $411-413^\circ$

(XIX), т.пл.= $368-370^\circ$

(XX), т.пл.= $404-406^\circ$

Соединения (XVIIc) и (XVIId) 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 анализ<sup>61</sup>, с помощью которого начали исследовать соединения (XVIIc) и (XXV),

сможет дать информацию о пространственном расположении колец.

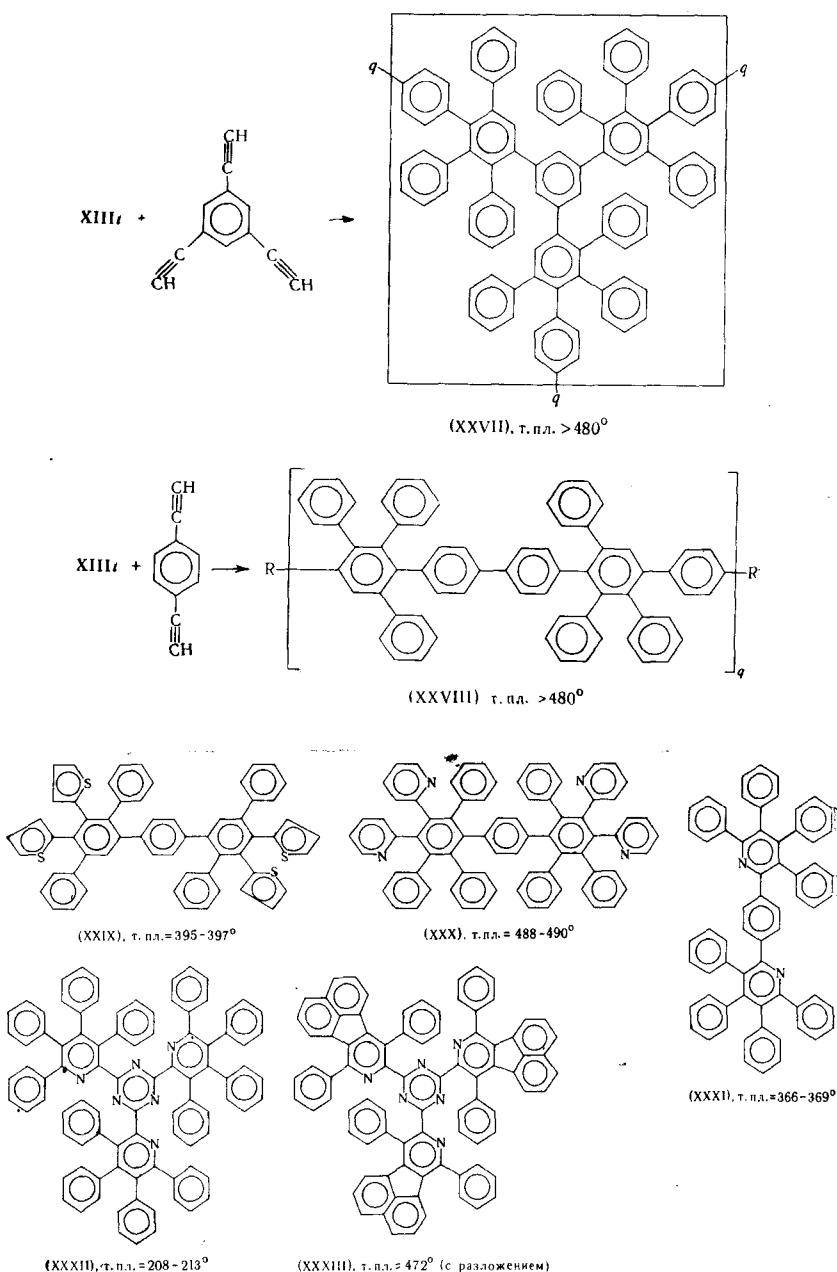


Керн с сотр.<sup>62</sup> уже сообщили о синтезе разветвленных олигофенилов циклопримеризацией. Авторы получили с количественным выходом олигофенилы (XXV) и (XXVI) по реакции Дильса — Альдера 1,3,5-тетрафенилбензола<sup>63</sup> в качестве диенофилла с циклопентадиенонами. Оба продукта<sup>64</sup> имели 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 триэтинилбензолом с элиминированием CO и образованием соответственно олиго- и полифенилов (XXVIII) и (XXVII)<sup>64</sup>. На ИК-спектре XXVIII имеется также слабое поглощение карбонильной группы при 1689  $\text{cm}^{-1}$ , но нет полосы поглощения связи C≡C при 2200  $\text{cm}^{-1}$ ; 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°). Стилл с сотр.<sup>65, 66</sup> также синтезировали XXVIII и нашли, что молекулярный вес полимера равен ~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)<sup>67</sup> и (XXX)<sup>68</sup>, содержащие гетероатомы, были недавно получены классическим диеновым синтезом из замещенных гетероциклическими циклопентадиенонов или их гидратов.

Тетрациклон взаимодействует таким же образом<sup>69</sup> с тетрафталодинитрилом с образованием XXXI и с трициано-*s*-триазином с образованием XXXII. Соединение (XXXIII) было получено из ациклона (ди-фенилнафтопенталенона) и трициано-*s*-триазина<sup>69</sup>.

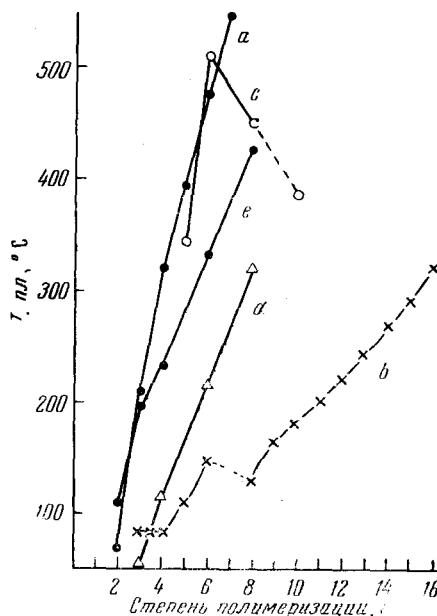


**Свойства олигофенилов с гетероатомами.** Как и следовало ожидать, температура плавления этих соединений уменьшается с увеличением доли алифатических компонентов в ряду высокоарилированных систем (XIVa) — (XIVh). Соединение (XVIa), в котором вращение внешних колец сильно блокировано заместителями, имеет 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 мк. Коэффициент молярной экстинкции олигофенилов приблизительно в два раза выше, чем у гексафенилбензола. Эти данные<sup>53</sup> показывают, что спектральные свойства молекул (XIVa) — (XIVh) почти аддитивны по свойствам двух неконьюгированных 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*-квинквифенола (395°) при симметричном арилировании температура плавления еще увеличивается. Дальнейшее, хотя и незначительное увеличение температуры плавления, достигается при введении галогена [тетрахлороктафенил-*p*-квинквифенил (XVIId), 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 энталпии плавления ( $\Delta H_{\text{пл}}$ ), так что температура плавления понижается. Соотношение между температурой плавления  $T_{\text{пл}}$  и энтропией плавления ( $\Delta S_{\text{пл}}$ ) 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

с энталпийей плавления ( $\Delta H_{\text{пл}}$ ) и быть выражено уравнением (3)<sup>22</sup>:

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

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 ( $\Delta S_{\text{пл}}$ ) и, следовательно, к уменьшению температуры плавления при постоянной величине ( $\Delta H_{\text{пл}}$ ). Однако, поскольку ( $\Delta H_{\text{пл}}$ ) изменяется, температура плавления может быть предсказана, только если значения энталпии и энтропии точно известны.

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

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

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

Арилированные олигофенилены были с успехом использованы в газовой хроматографии<sup>70</sup>. 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 изменились после длительного испытания (более чем 2 месяца) при температуре анализа 450—480°.

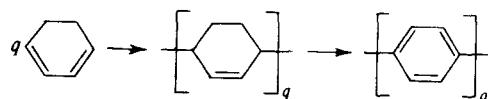
## 8. *p*-Полифенилы

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 Гольдфингер<sup>71</sup> получили «*p*-полифенил» с молекулярным весом 2700—2800 конденсацией *p*-дихлорбензола в присутствии жидкого сплава натрий—калий (KNa<sub>2</sub>); однако физические свойства полимера показали, что бензольные кольца связаны предпочтительно в *p*-положении, но не полностью. Несмотря на это полифенил не плавится ниже 550°.

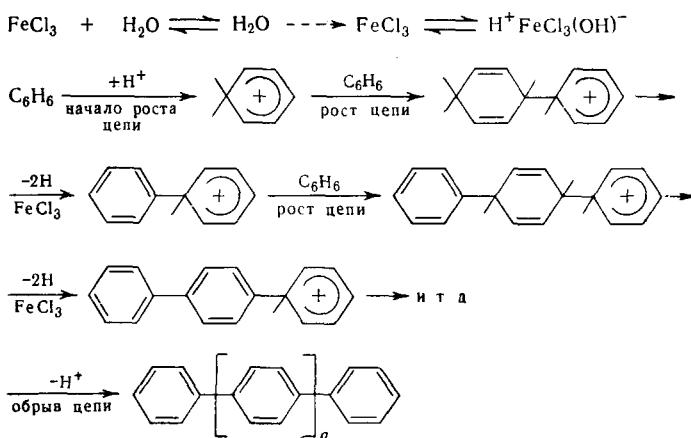
Керн и сотр. пытались получить метилзамещенные *p*-полифенилы, имеющие молекулярно-однородное строение (uniform) из метилированных дигалоидароматических соединений с медью по Ульману<sup>72</sup>, с натрием по Вюрцу—Фиттигу<sup>20</sup> и через магнийорганические соединения в комбинации с безводными хлоридами тяжелых металлов по Карапшу<sup>73</sup>. Попытки привели к получению растворимых высокомолекулярных соединений, но кроме пара-присоединения они содержали другие связи и были разветвленными<sup>74</sup>. Метилированные полифенилы, полученные по Ульману, имели самый большой интервал температур плавления (290—310°).

Марвел с сотр.<sup>75, 76</sup> 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 плавились и были стабильны вплоть до 530°.

Ковачик и Кох<sup>77</sup> синтезировали *p*-полифенил, имеющий подобные свойства, одностадийным методом — окислительной катионной дегидрополиконденсацией бензола. Авторы предполагают, что реакция протекает согласно схеме:



Недавно опубликованный<sup>4</sup> и наиболее удобный метод синтеза *p*-полифенила представляет собой окислительное связывание бензола хлором. В этом случае катализатор Циглера — 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. Göpner, 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. Göpner, 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. Gilliam, 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. Staaab, 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. Staaab, 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. Niekerk, J. Chem. Soc., **1943**, 326.
51. W. Dilthey, W. Schommer, O. Trösser, Ber., **66**, 1627 (1933).
52. W. Dilthey, W. Schommer, W. Höschen, 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. L. 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. Holdighausen, 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. Kovacic, F. W. Koch, J. Org. Chem., **28**, 1864 (1963).

Институт органической химии  
Франкфуртского университета, ФРГ