

УДК 547.911; 547.921

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОЛИГО- И ПОЛИФЕНИЛЕНОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

*В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, Л. Г. Григорьева*

Рассмотрены известные к настоящему времени способы получения олиго- и полифениленов, содержащих различные функциональные группы, и некоторые области их применения.

Библиография — 120 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1842
II. Методы синтеза олиго- и полифениленов с функциональными группами . . . . .	1842
III. Полимераналогичные превращения олиго- и полифениленов . . . . .	1864
IV. Практическое применение олиго- и полифениленов, содержащих различные функциональные группы . . . . .	1866

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие интенсивно развиваются исследования полимеров с ароматическими кольцами в цепи и полимерных материалов на их основе. Помимо устойчивости к тепловым воздействиям, важным показателем таких материалов является их стойкость к различным агрессивным средам, в том числе и к окислителям. В этом отношении наибольший интерес представляют полимеры, содержащие бензольные кольца в основной цепи. К таким полимерам, прежде всего, следует отнести полимеры типа полифениленов (ПФ), синтезу которых посвящен ряд обзоров<sup>1-4</sup>. Однако известные в настоящее время способы получения ПФ в основном приводят к образованию неплавких и нерастворимых полимеров, что крайне затрудняет их переработку и тем самым ограничивает применение.

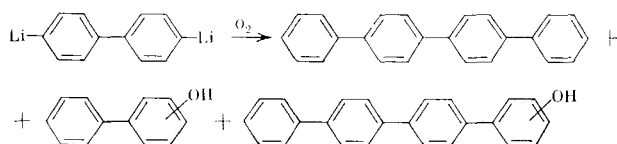
Одним из возможных путей преодоления этого недостатка является получение олигофениленов (ОФ) и ПФ, содержащих различные функциональные группы. Так, ПФ, содержащие гидроксильные или карбоксильные группы, хорошо растворимы в органических растворителях и легко реагируют с метилольными производными фенолов, фенолформальдегидными резолами, эпоксидными олигомерами, солями металлов и т. п., образуя неплавкие термостойкие шитые полимеры<sup>5</sup>. Настоящий обзор и посвящен рассмотрению методов синтеза, свойств и применения ОФ и ПФ, содержащих различные функциональные группы.

### II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОЛИГО- И ПОЛИФЕНИЛЕНОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

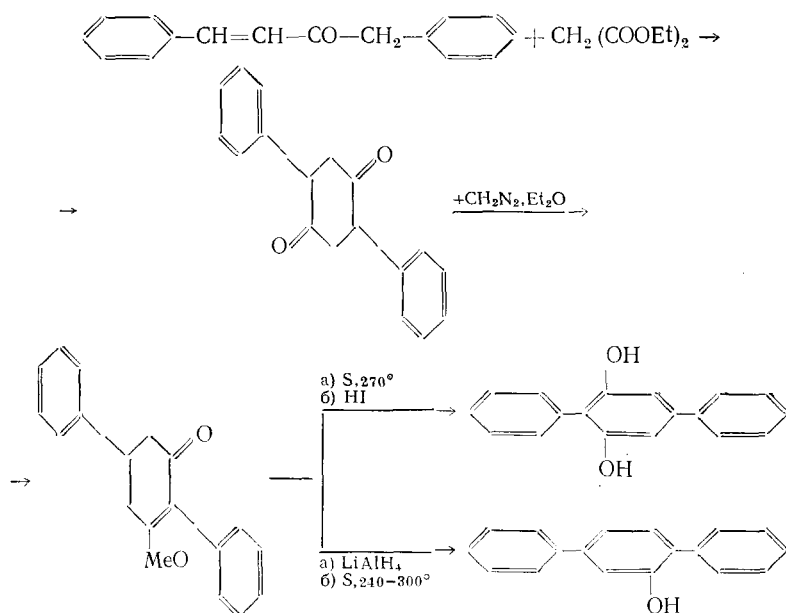
#### 1. Оксизамещенные олиго- и полифенилены

Из работ, посвященных синтезу низкомолекулярных оксизамещенных ОФ, следует отметить работы Пасевитца и Гильмана<sup>6</sup>, которые при окислении сухим воздухом фениллития в бензольном растворе (10—

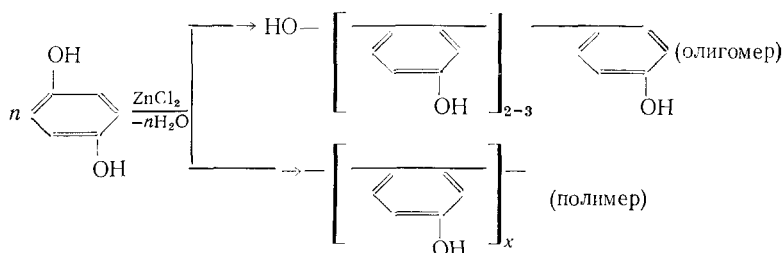
15°, 10 час) получили *n*-фенилфенол с небольшим выходом. Аналогично при окислении на воздухе 4,4'-дилитийдифенила<sup>7</sup> были получены кватерфенил и линейные ОФ, содержащие гидроксильные группы:



Авторы работы<sup>8</sup> конденсацией бензилстирилкетона с малоновым эфиром получили 2,5-дифенилциклогександион-1,3 (выход ~80%) — исходное соединение для синтеза 2<sup>5</sup>-окси-*n*-терфенила (т. пл. 192—193°, выход 45%) и 2<sup>2,5</sup>-диокси-*n*-терфенила (т. пл. 206—207°, выход 35%):



Гидроксилсодержащие ОФ и ПФ были впервые получены Паушкиным с сотр.<sup>9, 10</sup> нагреванием (200—350°, 6 час) ди- и триоксибензолов в присутствии хлористого цинка. На основании данных ИК-спектров авторы приписали этим продуктам строение *o*-ПФ (по аналогии с<sup>11</sup>):



Однако предложенную авторами схему реакции и структуру образующихся продуктов следует рассматривать как весьма приближенные,

так как высокотемпературная окислительная поликонденсация оксипроизводных бензола в присутствии большого количества  $ZnCl_2$  может происходить с образованием фенильных и феноксирадикалов, и структура полученных продуктов будет определяться их дальнейшими превращениями.

ТАБЛИЦА 1  
Молекулярные массы и выходы оксизамещенных ПФ<sup>9</sup>

Исходные соединения	Выход полимера, %		$\bar{M}_n$ растворимой фракции
	растворимая фракция	нерастворимая фракция	
Гидрохинон	30,6	54,4	1730
Резорцин	67,0	9,3	1450
Пирогаллол	87,0	нет	1840

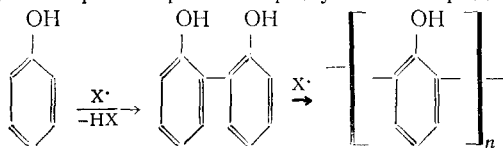
В зависимости от условий дегидратации были получены растворимые и нерастворимые в обычных органических растворителях полиоксифенилены. В табл. 1 приведены выходы и молекулярные массы ( $\bar{M}_n$ ) растворимых фракций полиоксифениленов на основе гидрохинона, резорцина и пирогаллола. В последнем случае выход, растворимость и величина  $\bar{M}_n$  полимера были максимальными.

ТАБЛИЦА 2  
Некоторые характеристики фракций олигооксифениленов на основе гидрохинона<sup>9</sup>

№ фракции	$\bar{M}_n$	Гидроксильное число, %	Т. пл., °С	Строение
1	330	22,8	160—180	
2	460	21,3	360—380	
3	2020	19,6	>550	

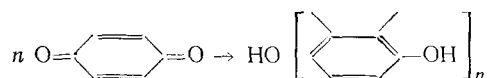
Показано<sup>9</sup>, что с ростом  $\bar{M}_n$  фракций полиоксифениленов на основе гидрохинона (табл. 2) их температура плавления резко повышается, а полимер с  $\bar{M}_n=2020$  не плавится до 550°.

Для синтеза оксизамещенных ПФ, наряду с окислительной поликонденсацией, Паушкин и сотр. предложили метод поликонденсации<sup>12</sup>. Так, при продолжительном нагревании в автоклаве фенола в присутствии бромформа (мольное отношение фенол : бромформ 1 : 1, 250°, 6 час) были получены растворимые продукты по предполагаемой схеме:



Здесь  $n=4-15$ , X — радикалы, образующиеся при термическом распаде бромформа. Фракционированием полиоксифенилена были выделены олигомеры с  $n=4-7$  (растворимые в метаноле) и  $n \leq 15$  (растворимые в ДМФА), причем с увеличением  $\bar{M}_n$  температура размягчения повышалась от 110 до 250°. Исходя из термической устойчивости и состава продуктов гидролиза полученных полиоксифениленов, авторы<sup>12</sup> делают вывод о линейной структуре образующихся полимеров.

Полиоксифенилены, растворимые в спирте, ацетоне, ДМФА и в водных растворах щелочей, Паушкин и сотр.<sup>13</sup> получили радикальной полимеризацией *n*-бензохинона по схеме:

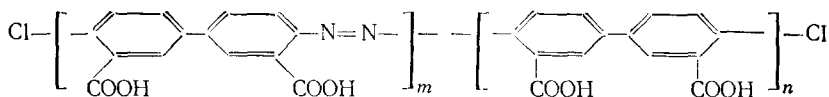


Нагреванием фенола при 40—90° в присутствии FeCl<sub>3</sub> синтезирован<sup>14</sup> поли(2-окси-1,4-фенилен) — («полифенол»), представляющий собой неплавкий, растворимый только в ДМФА, темноокрашенный продукт с  $\bar{M}_n=1400$  (определено вискозиметрически). По данным ТГА ( $\Delta T=2,5$  град/мин), в атмосфере азота полимер начинает терять в весе при 350°, а при 900° потери в весе составляют 25%. На основании данных ЯМР- и ИК-спектроскопии и химических исследований авторы предполагают, что образующийся полимер содержит, наряду с оксифениленовыми, и циклогексадиеноновые группировки.

## 2. Карбоксилсодержащие олигофенилены

Для получения ароматических полимеров Берлин и сотр.<sup>15-21</sup> использовали реакцию разложения *бис*-дiazосоединений солями Cu(I) по Зандмейеру. Наличие наряду с «чисто» углеводородными радикалами diaзорадикалов типа  $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—N}_2\cdot$  приводит к частичному включению азогрупп в полимерную цепь.

В случае разложения diaзониевых солей бензидиндикарбоновой-3,3' кислоты<sup>18</sup> получен полимер желто-коричневого цвета с  $\bar{M}_n \sim 3000$ , в котором, по данным элементного анализа, на 6—10 бензольных ядер приходится одна азогруппа, и на 5—16 бензольных ядер — 2 атома хлора. Найдено также, что каждое бензольное ядро содержит карбоксильную группу. На основании данных ИК-спектрокопии авторы считают, что полимеры являются линейными или слабо разветвленными<sup>20</sup>, а в качестве концевых групп могут содержать хлор или перекисные группы. В результате структуру образующихся продуктов представляют следующим образом<sup>18</sup>:



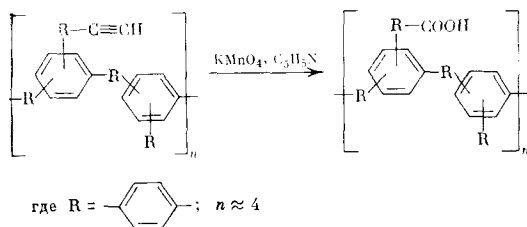
Однако приведенная авторами общая формула весьма условна и не может соответствовать истинному строению полимерной молекулы, так как не только структура блоков, но и чередование азогруппировок в полимерной цепи могут быть представлены другими вариантами.

Карбоксилсодержащие ОФ при нагревании в атмосфере аргона в течение 1 часа при 400° или в течение 4 часов при 250—400° претерпевают полное декарбоксилирование; при этом внешний вид образца не меняется. Интенсивные потери в весе полимера происходят выше 450°.

После четырехчасовой термообработки при 200—400° полимер не растворялся ни в ДМФА, ни в водных растворах щелочей<sup>17</sup>.

В работах<sup>22, 23</sup> олигофениленкарбоновые кислоты были получены окислением ОФ, содержащих различные кратные углерод-углеродные связи. Для окисления были выбраны растворимые в бензоле и пиридине и нерастворимые в спирте фракции ОФ с  $\bar{M}_n = 1000-2200$ , полученные полициклотримеризацией смеси *n*-диэтилбензола и фенилацетилена в присутствии различных катализаторов<sup>24-26</sup>:  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{Al}(\text{изо-Bu})_3$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PPh}_3 \times 2\text{NaBH}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{PPh}_3$  и  $[(\text{EtO})_3\text{P}]_4\text{CoBr}$ .

Окисление ОФ с кратными связями (например, содержащих концевые этинильные группы) проводили действием  $\text{KMnO}_4$ <sup>23</sup> при нагревании в растворе пиридина



Полученные олигофениленкарбоновые кислоты представляли собой порошки светло-серого цвета, растворимые в пиридине, диоксане, ТГФ и т. п. В зависимости от структуры исходного ОФ олигофениленкарбоновые кислоты имели температуру плавления в диапазоне 130—280° и кислотные числа в пределах 63—80. При нагревании олигофениленкарбоновых кислот в атмосфере аргона происходит их декарбоксилирование; этот процесс с заметной скоростью начинается лишь при 220—230°. Образующиеся при этом ОФ хорошо растворяются в бензоле, имеют значения  $\bar{M}_n$ , близкие к  $\bar{M}_n$  исходных ОФ до окисления, и не содержат карбоксильных групп. По данным ДТА ( $\Delta T = 4,5$  град/мин), в атмосфере гелия олигофениленкарбоновые кислоты начинают терять в весе при температуре  $\sim 230^\circ$ , интенсивное разложение происходит в области от 350—370 до 650°, и выход углеродистого остатка при 900° составляет 55% от первоначального веса образца.

Олигофениленкарбоновые кислоты, полученные окислением ОФ с кратными связями, могут быть использованы в качестве исходных соединений для получения полиэфиров и полиамидов.

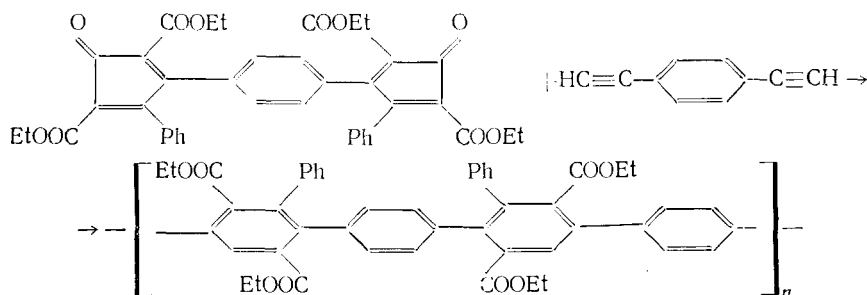
### 3. Карбалкоксизамещенные олиго- и полифенилены

Метилловые эфиры олигофениленкарбоновых кислот с  $\bar{M}_n = 1800$  были получены обработкой олигофениленовых кислот раствором диазометана в толуоле<sup>23</sup> и содержали в олигомерной молекуле около четырех карбометоксильных групп. Эти соединения представляли собой порошки серого цвета, хорошо растворимые в бензоле, диоксане, хлороформе и т. п.

Харрис и Рейнхардт<sup>27</sup> синтезировали карбэтоксизамещенные ОФ и ПФ по реакции Дильса — Альдера из карбэтоксизамещенных бис-циклопентадиенонов и ароматических бис-ацетиленов. Так, при взаимодействии 2,5-дикарбэтокси-3,4-дифенилциклопентадиенона-4 с *n*-диэтилбензолом в бензоле был получен с выходом около 97% 1<sup>2</sup>,1<sup>5</sup>,3<sup>2</sup>,3<sup>5</sup>-тетракарбэтокси-1<sup>1</sup>,1<sup>6</sup>,3<sup>3</sup>,3<sup>4</sup>-тетрафенил-*n*-терфенил (белый порошок с

температурой плавления 223—224°, хорошо растворимый в хлорированных углеводородах).

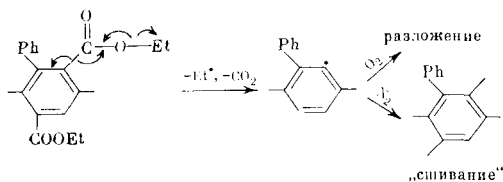
Аналогично при взаимодействии 3,3'-(1,4-фенилен)-бис-[2,5-дикарбоэтоксиг-4-фенилциклопентадиенона] с *n*-диэтинилбензолом в растворе 1,1,2,2-тетрахлорэтана были получены карбоэтоксизамещенные ПФ:



На схеме условно изображено образование замещенного *n*-ПФ, хотя по условиям проведения реакции Дильса — Альдера образуются ароматические кольца, соединенные друг относительно друга как в *мета*-, так и в *пара*-положениях. Полученные карбоэтоксизамещенные ПФ имели  $\eta_{\text{лог}} \sim 3,0$  (определено в 1,1,2,2-тетрахлорэтано при 30° и концентрации ПФ 0,25 г/дл), и образовывали бесцветные прозрачные пленки, ИК-спектры которых совпадали со спектрами модельных соединений.

По данным ДТА, карбоэтоксизамещенные ПФ начинают терять в весе на воздухе только при 370° и полностью разлагаются при нагревании до 520°. В атмосфере азота интенсивные потери в весе происходят при температурах выше 370°, а при 800° выход коксового остатка составляет 55%. Как показали ИК-спектроскопические исследования<sup>27</sup> карбоэтоксизамещенных ПФ, их потери в весе при 370—450° обусловлены процессами декарбоксилирования. В изотермических условиях процесс декарбоксилирования образцов пленок в атмосфере азота протекает уже при температурах ниже 300° с образованием нерастворимых продуктов.

Для объяснения этих фактов авторы<sup>27</sup> высказывают предположение о свободнорадикальном механизме процесса декарбоксилирования:

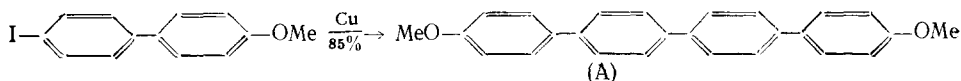


По-видимому, радикалы, образующиеся в цепи ПФ, на воздухе быстро окисляются; в атмосфере азота свободные радикалы или отрывают водород, обеспечивая место «сшивания», или участвуют в реакциях, в результате которых возникают графитоподобные структуры.

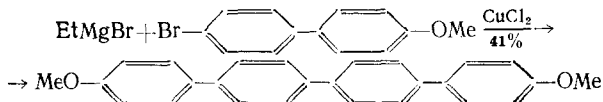
#### 4. Метоксизамещенные олигофенилены

Метоксизамещенные ОФ легко образуются в условиях реакции Ульмана. Так, 3,3',5,5'-тетраметоксидифенил (т. пл. 208°) был получен нагреванием 4-иод-2,6-диметоксибензола в присутствии медного порошка при 220—260°<sup>28</sup>, а 1',4'-диметокси-*n*-кватерфенил (т. пл. 338—340°) —

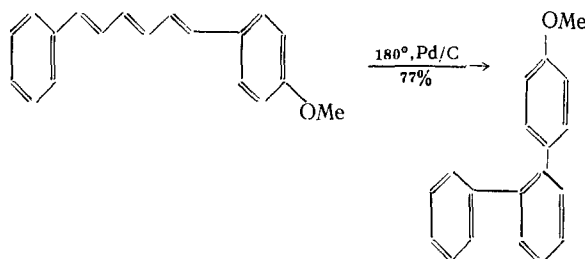
при нагревании 4-иод-4'-метоксидифенила в течение одного часа при температуре 280° в присутствии медной бронзы<sup>29</sup>:



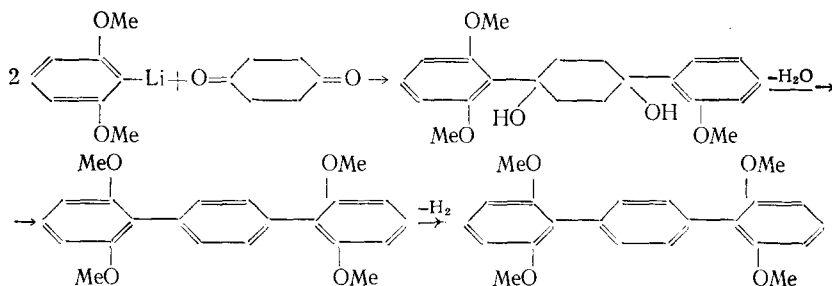
В условиях реакции окислительной димеризации выход соединения (A) гораздо ниже<sup>29</sup>:



Пиролизом 6-(4-метоксифенил)-1-фенилгексатриена-1,3,5 в вакууме при температуре 180° в присутствии палладий-угольного катализатора (10% по весу) был получен *n*-метокси-*o*-терфенил (бесцветное масло с температурой кипения 153° при 0,2 мм рт. ст.)<sup>30</sup>:



Ряд метоксизамещенных *n*-ОФ — от дифенила до октафенила — синтезировали Керн и сотр.<sup>28</sup> на основе циклических кетонов и литийариллов через промежуточные гидроароматические соединения:



В табл. 3 приведены свойства полученных продуктов и, для сравнения, свойства их незамещенных аналогов. Как видно из табл. 3, все метоксизамещенные *n*-ОФ плавятся при более низких температурах и лучше растворяются в толуоле, чем соответствующие незамещенные *n*-ОФ.

### 5. Галогенсодержащие олиго- и полифенилены

Галогенсодержащие дифенилы образуются при высокотемпературной обработке галогенбензолов, например<sup>31</sup>:

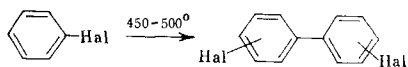


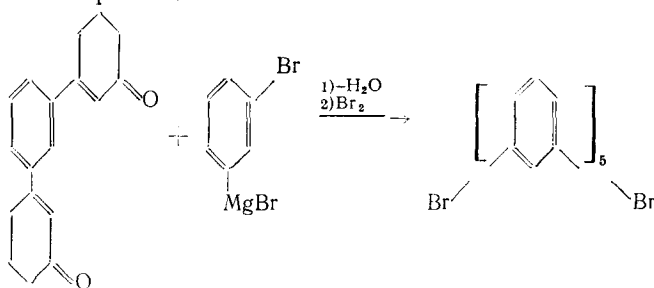
ТАБЛИЦА 3

Температуры плавления и растворимость в толуоле (при 20°) метоксизамещенных *n*-олигофениленов<sup>28</sup>

Формула	Т. пл., °С	Раст-ворим-ость, г/л
	320	0,22
	158	22,0
	395	0,1
	165	3,5
	475	0,01
	210	2,0
	545	—
	253	0,5
	277	0,2

В продуктах пиролиза смеси *n*-нитротолуола с хлорбензолом (600°, 20 сек) были найдены хлордифенилы<sup>32</sup>.

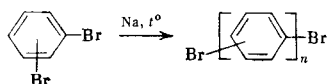
Представляет интерес способ<sup>33</sup> получения *m*-ОФ, содержащих бром на концах полимерной цепи:



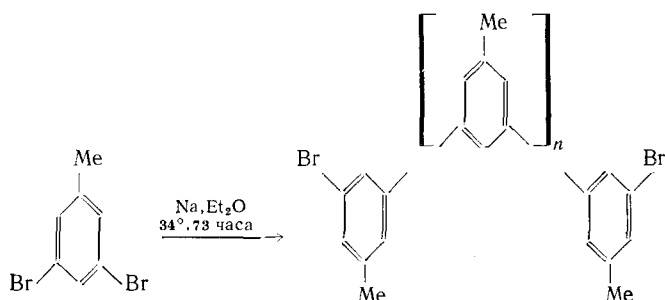
При взаимодействии 1,3-ди(3-оксоциклогексан-1-ил)бензола с *m*-бромфенилмагниибромидом с последующей дегидратацией и ароматизацией получен 1<sup>3</sup>,5<sup>3</sup>-дибром-*m*-квинквифенил (выход 9%), представляющий собой желто-оранжевый порошок с т. пл. 104—106° (из спирта). Аналогично синтезированы 1<sup>3</sup>,3<sup>3</sup>-дибром-*m*-терфенил (некристаллизующееся масло) и 1<sup>3</sup>,6<sup>3</sup>-дибром-*m*-сексифенил, плавящийся при 143—145°. Данный метод является многостадийным, выход целевого продукта не превышает 10%<sup>33</sup>.



Для синтеза галогенсодержащих ОФ была успешно использована реакция Вюрца — Фиттига. Еще в 1886 г. Голдшмидт<sup>34</sup> при нагревании *м*- и *п*-дибромбензолов с металлическим натрием в эфире получил желтые аморфные порошки, имеющие интервалы плавления соответственно 200—250 и 245—300°. Схема реакции может быть представлена следующим образом ( $n=8-13$ ):



Смесь олигомерных продуктов с  $n=2, 3, 4$  и 6, содержащих *мета*-замещенные группировки, получена при поликонденсации 3,5-дибромтолуола под воздействием металлического натрия<sup>35</sup>:



При поликонденсации *п*-дихлорбензола в присутствии металлического Na или сплава Na—K образуется красно-коричневый порошок, растворимый в ароматических углеводородах и не плавящийся до 550°<sup>36, 37</sup>. По данным элементного анализа, полимерная молекула содержит около 5 атомов хлора. Предполагается, что в структуре полимера, наряду с *п*-фениленовыми группами, содержатся и *п*-хиноидные группировки.

В патенте<sup>38</sup> приведен способ синтеза  $\alpha, \omega$ -дибром-*п*-ПФ из *п*-дибромбензола в среде диоксан-ксилол под действием металлического Na.

Сравнительно недавно Ковачик с сотр.<sup>39-42</sup> провели окислительную дегидрополиконденсацию бензола в различных органических растворителях (CS<sub>2</sub>, бензол, дихлорбензол и др.) в присутствии каталитической системы AlCl<sub>3</sub>—CuCl<sub>2</sub> и получили ПФ, содержащие хлор. При проведении реакции в присутствии FeCl<sub>3</sub><sup>43, 44</sup> образуются также в небольших количествах и низкомолекулярные продукты, например, хлорбензол, 4,4'-дихлордифенил и т. п. В этих работах было показано, что термоокислительная стабильность *п*-ПФ увеличивается с увеличением процентного содержания хлора в полимере (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Потери в весе на воздухе ( $\Delta T=8$  град/мин) хлорсодержащих поли-*п*-фениленов<sup>43, 44</sup>

Температура, °C	Потери в весе, %		Температура, °C	Потери в весе, %	
	<i>п</i> -ПФ с 6,0% хлора	<i>п</i> -ПФ с 23,6% хлора		<i>п</i> -ПФ с 6,0% хлора	<i>п</i> -ПФ с 23,6% хлора
350	0,49	0,35	500	55,50	15,55
400	0,99	0,94	550	97,00	73,0
450	16,15	2,70	600	100	99,9

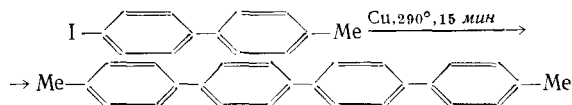
При проведении окислительной дегидрополиконденсации бензола в присутствии SbCl<sub>5</sub> ПФ содержали до 31% хлора<sup>40, 45</sup>.

Следует отметить работы японских исследователей<sup>46-48</sup>, которые получили ПФ разложением дифенил-4,4'-бис(дiazонийхлорида) в водном растворе в присутствии хлоридов Cu(I) и Fe(II) при 50—80°. В полимере с  $\bar{M}_n=10\,000$  один атом хлора приходился на каждые 3—4 бензольных кольца. Полимер растворялся в бензоле, ТГФ, диоксане и хлороформе<sup>49</sup>. Исследование фракций полимера с  $\bar{M}_n=3000-5000$  показало, что продукт содержал 5—8 азогрупп на молекулу<sup>47</sup>. Авторы предположили, что образование ПФ протекало по радикальному механизму<sup>50</sup>.

Подробные сведения о способах получения и свойствах фторсодержащих ОФ и ПФ недавно опубликованы в обзоре<sup>51</sup>.

### 6. Алкилсодержащие олиго- и полифенилены

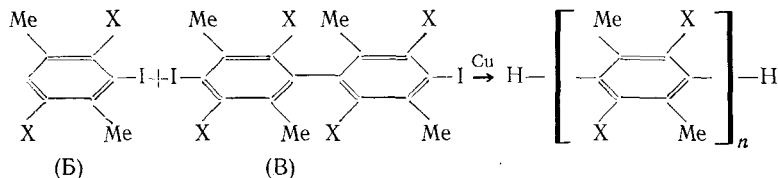
Авторы работы<sup>52</sup> одними из первых синтезировали метилзамещенные ОФ. При нагревании смеси 4-метил-4'-иоддифенила в присутствии медной бронзы они получили 1,4'-диметил-*n*-кватерфенил, плавящийся при 340°:



Вирс и сотр.<sup>53</sup>, используя реакцию Ульмана, синтезировали в присутствии медного порошка при 230—260° ряд метилзамещенных *n*-ОФ (выход 40—50%)<sup>53-55</sup>. Некоторые свойства полученных олигомеров приведены в табл. 5.

Авторы<sup>5</sup> показали, что введение метильных групп в 1,4'-положение *n*-кватерфенила (см. табл. 5, № 5) практически не оказывает влияния на температуру плавления и растворимость соединений в толуоле; введение метильных групп в *o*- и *m*-положения снижает температуру плавления полученных продуктов и существенно улучшает их растворимость в толуоле. С увеличением количества метильных групп в молекуле *n*-квинквифенила (№№ 8 и 9, табл. 5) понижается температура плавления и улучшается растворимость соединений в толуоле. В то же время с ростом числа незамещенных бензольных колец в молекуле метилзамещенных ОФ (№№ 6—8 и 9—11, табл. 5) наблюдается повышение температуры плавления и уменьшение их растворимости. Таким образом, метилзамещенные *n*-ОФ имеют более низкие температуры плавления и лучшую растворимость, чем их незамещенные аналоги, причем растворимость тем лучше, чем больше метилзамещенных бензольных колец содержит *n*-ОФ.

По реакции Ульмана были получены ОФ, состоящие из *n*-ксилольных и *n*-дуроловых группировок<sup>56</sup>:



$n=2-5$ ; X=H, Me.

Наибольший выход таких ОФ (50%) достигается при молярном соотношении (Б) : (В) = 10 : 1. Некоторые свойства полученных продуктов приведены в табл. 6. Из табл. 6 видно, что с ростом степени кон-

ТАБЛИЦА 5

Температуры плавления и растворимость в толуоле метиламещенных *n*-ОФ<sup>53-55</sup>

№№ п.п.	Формула	Т. пл., °С	Раствори- мость, г/л
1		84	500
2		96	470
3		139	110
4		340	0,2
5		320	0,13
6		146	43
7		150	51
8		231	1,3
9		186	11
10		200	9,5
11		261	1,1

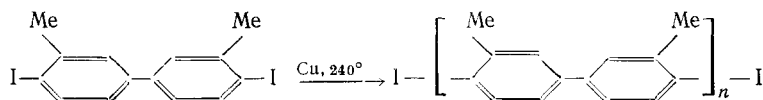
ТАБЛИЦА 6

Температура плавления и растворимость в толуоле *n*-ОФ, содержащих ди- и тетраметиламещенные бензольные кольца<sup>56</sup>

№№ п.п.	Формула	Степень кон- денсации, <i>n</i>	Т. пл., °С	Растворимость, г/л
1		2	71	430,0
		3	215	7,4
		4	320	0,13
		5	395	0,005
2		2	54	700,0
		3	183	28,0
		4	266	1,1
		5	309	0,24
3		2	137	365,0
		3	272	24,0
		4	272	3,4

денсации как незамещенных (№ 1), так и ди- и тетраметилзамещенных *n*-ОФ (№№ 2 и 3) температура плавления их повышается, а растворимость в толуоле уменьшается.

Позднее реакция Ульмана была использована для синтеза *n*-ОФ, содержащих метильную группу в каждом бензольном кольце<sup>57</sup>. Полученные по схеме:



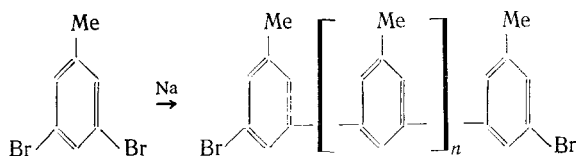
растворимые метилзамещенные ПФ методами центрифугирования и осмометрии разделили на фракции; при этом была выделена фракция с молекулярной массой 300 000. Авторы отмечают, что криоскопический метод дал аномальные значения  $M_n$ . На основании данных по исследованию вязкости, седиментации и диффузии полученных полимеров авторы<sup>57</sup> сделали вывод о том, что в условиях данного синтеза полимерные молекулы, по-видимому, имеют не линейное, а разветвленное строение, причем *m*-фениленовые группировки находятся в основной цепи. Из табл. 7 видно, что с ростом  $M_w$  фракций от 500 до 32 000 (определено методом центрифугирования) повышается их температура плавления.

ТАБЛИЦА 7

Молекулярная масса и температура плавления фракций метилзамещенного полифенилена, полученного реакцией Ульмана<sup>57</sup>

Фракция №	Т. пл., °С	$\bar{M}_w$
1	290—310	32 000
2	225—245	3 700
3	120—140	500

Для синтеза метилзамещенных ОФ, наряду с реакцией Ульмана, была применена и реакция Вюрца — Фиттига. Авторы работы<sup>35</sup> провели гомоконденсацию 3,5-дибромтолуола в присутствии металлического Na в кипящем эфире и выделили фракции ОФ с  $n=2$  и 3 (смесь; плавится ниже 60°):

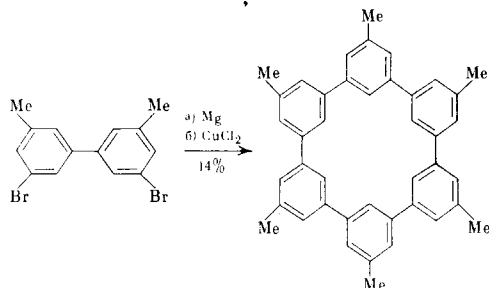


а также с  $n=4$  (плавится выше 66°) и  $n=6$ . Каждая из этих фракций представляла собой желтый аморфный порошок, растворимый в бензоле и эфире.

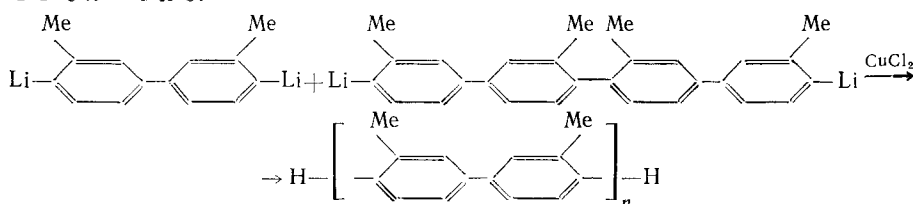
О синтезе метилзамещенного *n*-ОФ реакцией 4,4'-диiod-3,3'-диметилдифенила с металлическим Na в кипящем толуоле сообщено в<sup>58</sup>. Полученный полимер растворим в бензоле и плавится при 150—180°.

Для синтеза метилзамещенных ОФ из ароматических галогенсодержащих соединений могут быть использованы и магниорганические соединения. Так, Керн с сотр.<sup>59</sup> получили ОФ взаимодействием 4,4'-диiod-3,3'-диметилдифенила с магнием при температуре 20°. Авторы отметили, что в этом случае не образуются линейные ОФ и сделали вывод о том, что реакция Гриньяра, несмотря на более мягкие условия синтеза, менее пригодна для получения ОФ регулярного строения, чем реакция Ульмана.

Браунглинг с сотр.<sup>60</sup> по реакции Гриньяра синтезировали циклические метилзамещенные *м*-ОФ. Так, из 3,3'-дибром-5,5'-диметилдифенила был получен гексаметил-гекса-*м*-фенилен (т. пл. 452—453°):



а из 5,5'-дибром-2,2'-диметилдифенила — октаметил-окта-*м*-фенилен (т. пл. 489°) с незначительным выходом. Кроме того, к метилзамещенным ОФ приводит окислительная димеризация дилитийпроизводных метилсодержащих ароматических соединений<sup>61</sup>. При обработке смеси 4,4'-дилитий-3,3'-диметилдифенила с 1<sup>4</sup>, 4<sup>4</sup>-дилитий-1<sup>2</sup>, 2<sup>2</sup>, 3<sup>2</sup>, 4<sup>3</sup>-тетраметил-*n*-кватерфенилом хлорной медью образуются метилзамещенные *n*-ОФ с  $n=4$  и 6.



Аналогично на основе 1<sup>4</sup>-литий-1<sup>2</sup>,2<sup>3</sup>,3<sup>2</sup>,4<sup>3</sup>-тетраметил-*n*-кватерфенила был получен 1<sup>2</sup>,2<sup>3</sup>,3<sup>2</sup>,4<sup>3</sup>,5<sup>2</sup>,6<sup>3</sup>,7<sup>2</sup>,8<sup>3</sup>-октаметил-*n*-октафенил (т. пл. 273°); в малых количествах были выделены продукты с  $n > 8$ . Восстановлением 4-этил-4'-ацетилдифенила в кислой среде на амальгаме цинка был получен 4,4'-диэтилдифенил<sup>62</sup>, который после перекристаллизации из этанола плавился при 81°.

Наряду с рассмотренными выше конденсационными способами получения метилзамещенных ОФ на основе ароматических соединений, заслуживают внимания и способы, связанные с образованием новых бензольных колец в процессах ароматизации  $C_6$ -циклических систем, а также циклоприсоединения и циклизации.

При взаимодействии фенилциклогексенона с *n*-изопропилфенилмагниибромидом был получен диарилциклогексадиен, дегидрирование которого над палладием привело к изопропил-*м*-терфенилу<sup>63</sup>:

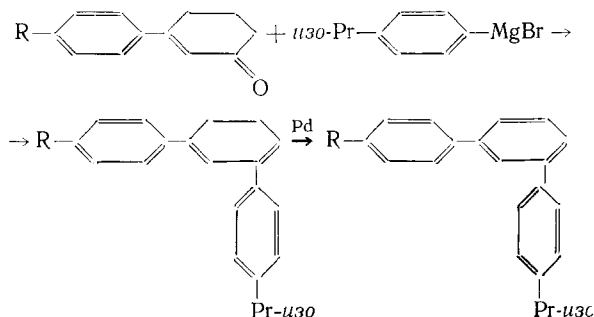
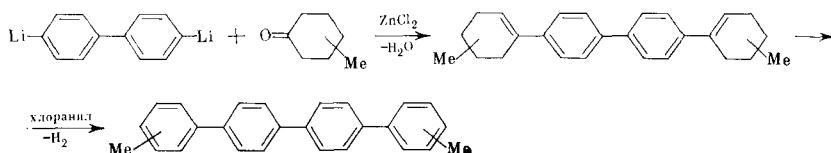


ТАБЛИЦА 8

Температура плавления и растворимость некоторых метилзамещенных *n*-кватерфенилов<sup>64</sup>

№№ п.п.	Положение в молекуле <i>n</i> -кватерфенила	Т. пл., °С	Растворимость, г/л	№№ п.п.	Положение в молекуле <i>n</i> -кватерфенила	Т. пл., °С	Растворимость, г/л
1	1 <sup>2</sup> -	172—173	26,0	5	1 <sup>3</sup> , 4 <sup>3</sup> -	214—215	6,3
2	1 <sup>3</sup> -	244—245	3,0	6	1 <sup>4</sup> , 4 <sup>4</sup> -	338—340	0,2
3	1 <sup>4</sup> -	328—330	1,2	7	Незамещенный	320	0,1
4	1 <sup>2</sup> , 4 <sup>2</sup> -	150—151	36,0				

Особенно широко в синтезах метилзамещенных ОФ на основе циклических кетонов были использованы литийорганические соединения. Так, конденсацией 2-, 3- и 4-метилциклогексанонов с *n*-терфенил-4-литием или с 4,4'-дилитийдифенилом получены продукты, которые дегидратацией в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  и дегидрированием хлоранилом в кипящем ксилоле были переведены в соответствующие 1-метил- и 1,4-диметил-*n*-кватерфенилы (табл. 8)<sup>64</sup>:



При введении метильной группы в положение 4 *n*-кватерфенила температура плавления его несколько повышается (ср. №№ 6 и 3 с № 7, табл. 8). Введение же метильной группы в положение 3, и особенно в положение 2 (ср. №№ 2 и 5; 1 и 4 с № 7), улучшает растворимость в толуоле и понижает температуру плавления полученных продуктов. В еще большей степени эти эффекты проявляются в диметил-*n*-кватерфенилах, замещенных в положениях 2 или 3 (№№ 4, 5, табл. 8).

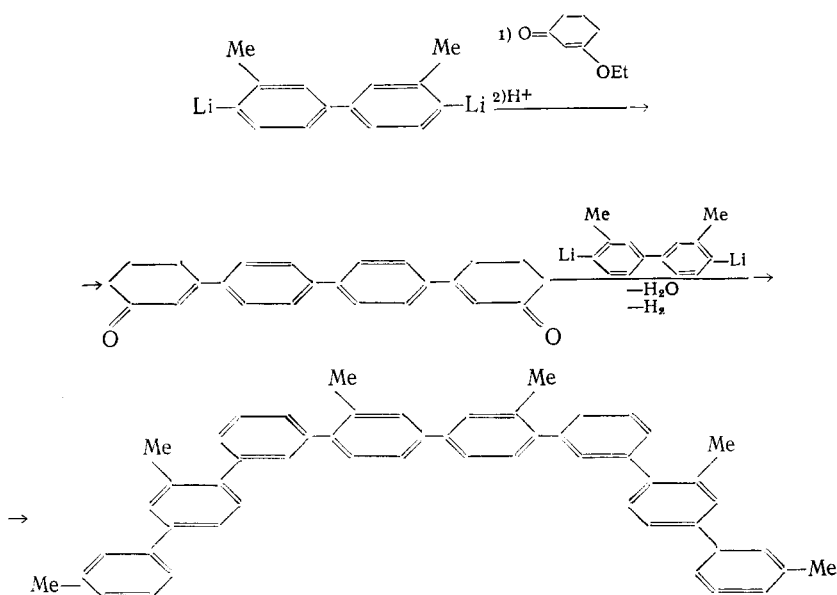
Из циклических дикетонов (циклогексацидона-1,4 и дициклогексилдиона-4,4') и литийариллов через промежуточные гидроароматические соединения были получены метилзамещенные *n*-терфенил, *n*-кватерфенил, *n*-квинквифенил, *n*-сексифенил<sup>55</sup> и *n*-октафенил<sup>7</sup>.

Несколько позднее было показано в<sup>53, 54</sup>, что увеличение растворимости метилзамещенных *n*-ОФ, полученных реакцией Ульмана, объясняется нарушением симметрии соединений за счет согласованного действия эффекта замещения, вызванного введением в молекулу заместителей, и эффекта вращения, связанного с понижением симметрии благодаря внутренней молекулярной подвижности (вращение колец).

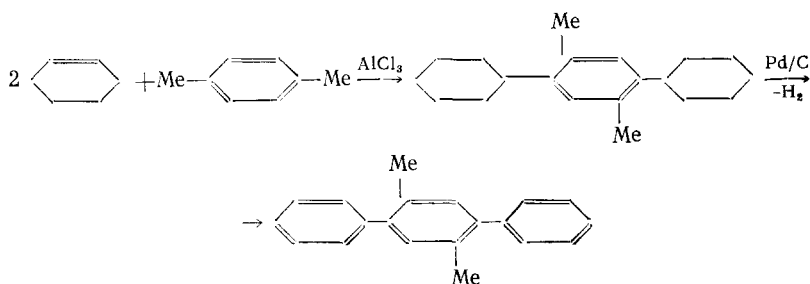
Синтезированы *n*-ОФ с  $n \leq 14$ , содержащие в основной цепи одно или два незамещенных *m*-фениленовых звена<sup>65</sup> (см. стр. 1856).

В табл. 9 приведены температуры плавления и растворимость в толуоле некоторых метилзамещенных ОФ такого типа. Показано, что ИК-спектры этих ОФ идентичны спектрам *n*-ОФ, в то время как УФ-спектры заметно отличаются: температуры плавления ниже, а растворимость лучше, чем у соответствующих *n*-ОФ.

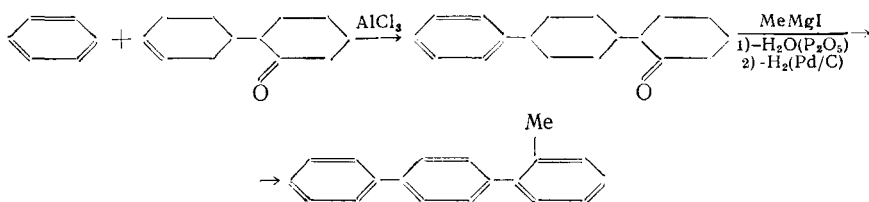
Метилированные *n*-терфенилы были получены также реакцией Фриделя — Крафта. Даушел<sup>66</sup> конденсацией циклогексена с *n*-ксилолом в  $\text{CS}_2$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$  синтезировал 2,5-дициклогексил-*n*-ксилол, де-



гидрированный затем над палладий-угольным катализатором в 2,2'-диметил-*n*-терфенил:



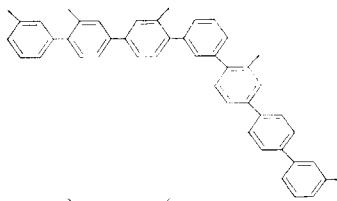
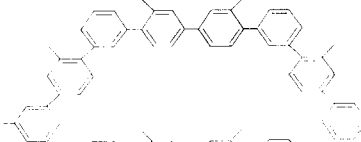
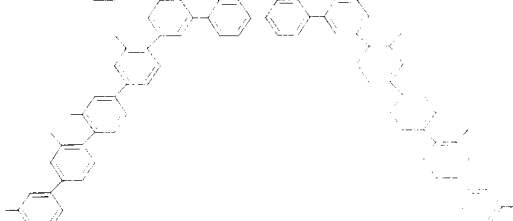
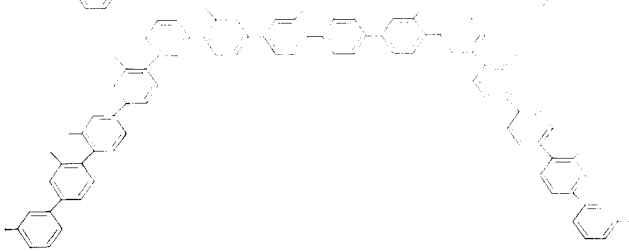
Был получен<sup>67</sup> 1'-метил-*n*-терфенил (т. пл. 91—92°), исходя из продуктов конденсации 4-циклогексенилциклогексанона-2 с бензолом в присутствии  $\text{AlCl}_3$  по схеме:



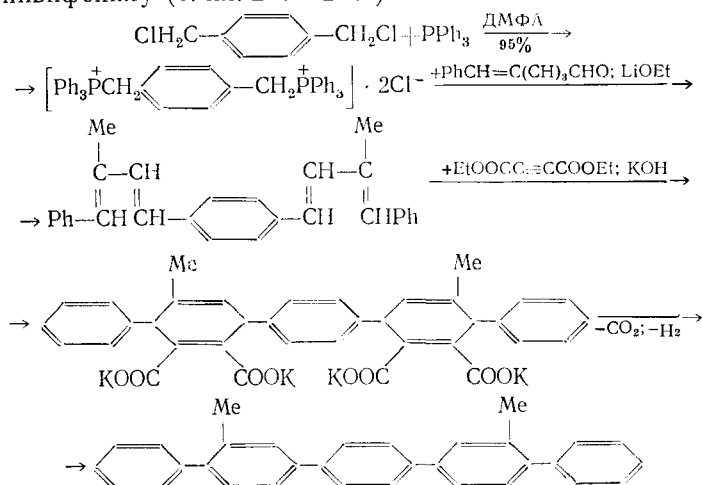
Кэмпбелл и Дональд<sup>68</sup> синтезировали диметил-*n*-квинквифенилы, используя для введения метилированных ядер реакцию циклизации. Так, взаимодействием *n*-ксилиден-бис(трифенилфосфонийхлорида) с  $\alpha$ -метилкоричным альдегидом получен 1,4-бис(3-метил-4-фенилбутadiенил) бензол, который в результате циклоприсоединения диэтилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты в присутствии КОН образует калиевую соль тетрагидро-2',4'-диметилквинквафенилтетракарбоновой кислоты.

ТАБЛИЦА 9

Температура плавления и растворимость в толуоле (при 20°) некоторых метилзамещенных ОФ<sup>65</sup>

№№ п/п	Формула	Т. пл., °С	Раствори- мость, г/л
1.		202—203	12
2.		170—171	73
3.		221—222	12
4.		218—220	10

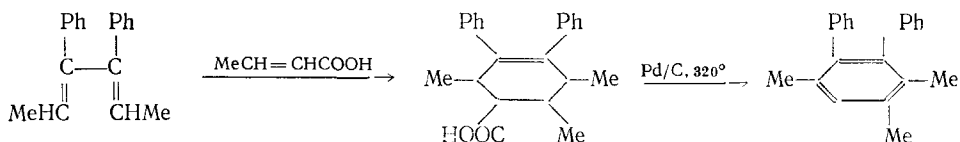
дегидрирование и декарбоксилирование которой приводит к 2<sup>2</sup>, 4<sup>3</sup>-диметил-*n*-квинквифенилу (т. пл. 217—218°):



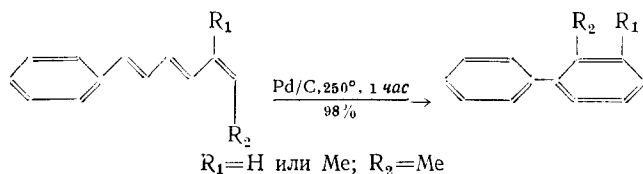


При использовании в качестве исходного соединения *n*-метилкоричного альдегида был получен 1',5'-диметил-*n*-квинквифенил (т. пл. 400°).

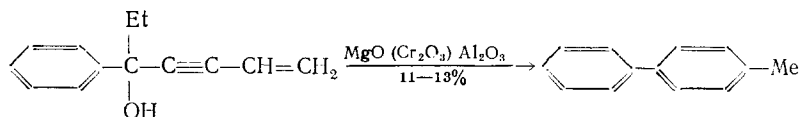
Ланжер и Вессели<sup>69</sup> синтезировали ряд метилзамещенных *o*-, *m*- и *p*-терфенилов дегидрированием над палладий-угольным катализатором замещенных циклогексанов — продуктов циклоприсоединения, например, акриловых кислот к бутадиенам-1,4:



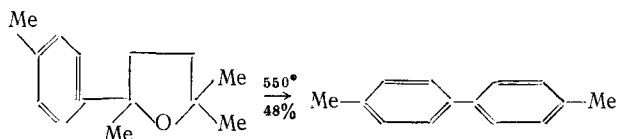
Металлзамещенные дифенилы могут образовываться в результате высокотемпературной циклизации боковых цепей различных ароматических соединений. Так, нагреванием до 250° фенилтриенов в вакууме в присутствии палладий-угольного катализатора получены<sup>39</sup> метил- и диметилдифенилы:



Исходя из замещенных бензола, содержащих в боковой цепи не менее шести атомов углерода<sup>70-73</sup> (например, ряда ненасыщенных соединений — этилфенилвинилэтинилкарбинола, 1,4,4-триметил-1-фенилбутиндиола и др.) в присутствии алюмохромового катализатора были получены замещенные дифенилы:



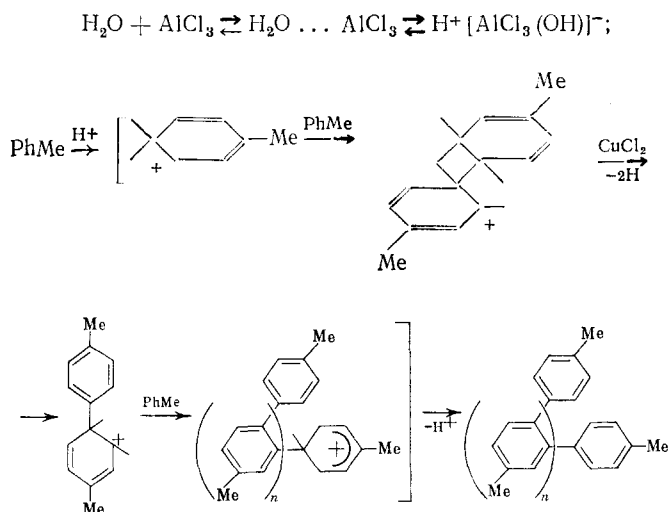
Пиролиз 2,2,5-триметил-5(4-метилфенил)тетрагидрофурана при 550° приводит к 4,4'-диметилдифенилу (т. пл. 121) <sup>74</sup>:



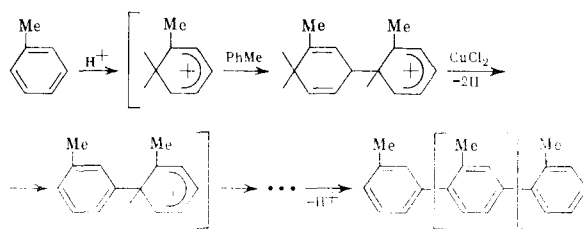
Метод окислительной дегидрополиконденсации является в настоящее время одним из наиболее известных и простых способов синтеза полимеров с ароматическими группировками в основной цепи. Впервые разработанный Ковачиком с сотр. в 1962 г.<sup>75</sup>, этот метод позволяет получать ПФ путем одностадийного превращения ароматических соединений при температуре 30—37° в присутствии катализаторов типа кислот Льюиса и окисляющих агентов<sup>39, 41, 42, 75, 76</sup>. В результате ряда исследований<sup>43, 77, 78</sup> было показано, что при окислительной дегидрополиконденсации бензола, как правило, образуются неплавкие и нерастворимые в органических растворителях ПФ.

С целью получения плавких и растворимых ПФ в качестве исходных соединений предложены смеси бензола с различными ароматическими углеводородами, например, нафталином, дифенилом, терфенилом, толуолом, ксилолами и др.<sup>79-87</sup>. Оказалось, что свойства образующихся полимеров зависят главным образом от условий проведения процесса (от соотношения исходных мономеров и их концентрации, концентрации катализатора, типа растворителя, температуры реакции и т. п.).

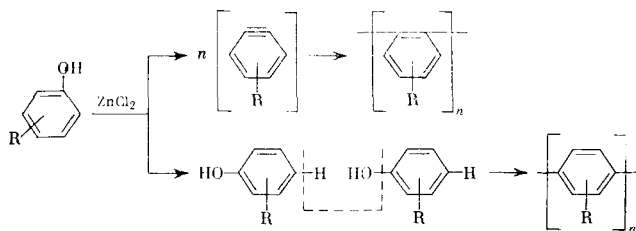
Было установлено<sup>41-43, 77</sup>, что наиболее эффективно процесс окислительной дегидрополиконденсации катализирует система  $\text{AlCl}_3 - \text{CuCl}_2$ . Окислительной дегидрополиконденсацией толуола в присутствии такой каталитической системы были получены ОФ со средней степенью полимеризации  $n = 10-20$ , растворимые в ароматических углеводородах (бензол, толуол) и имеющие т. пл.  $\sim 250^\circ$ . С помощью ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии, а также элементного анализа ОФ и продуктов, образующихся в условиях окислительной деструкции, было показано, что основная олигомерная цепь состоит из ароматических колец, соединенных между собой в *o*-положении и имеющих в качестве заместителя метильную группу в *n*-положении. Наряду с этим в олигомерной цепи было обнаружено некоторое количество фениленовых звеньев, соединенных в *n*-положении друг к другу. На основании этого Ковачик и Рамсей<sup>87</sup> предложили схему механизма образования *o*-ОФ из толуола (связи в кольце делокализованы):



В случае возникновения бензониевого иона, протонированного в *o*-положении к метильной группе, рост олигомерной молекулы приводит к образованию метилзамещенного *n*-ОФ:



Алкилзамещенные ПФ получили Паушкин с сотр.<sup>9, 88</sup> окислительной поликонденсацией соответствующих фенолов. Так, из фенола и его гомологов (*m*-крезола, *n*-трет-бутилфенола и др.) в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  (250—350°, 6 час) образуются полимеры, частично растворимые в ДМФА, феноле, пиридине, диоксане и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . С увеличением длительности и повышением температуры реакции растворимость полимеров уменьшается. Данная реакция рассматривается авторами как реакция дегидратации и полимеризации промежуточного дегидробензола или как реакция поликонденсации.



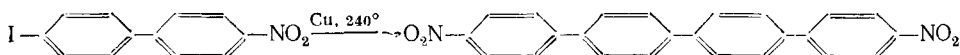
Наиболее вероятным считают первое направление так как образуются главным образом полимеры с *орто*-соединением бензольных колец.

Однако предложенный механизм реакции вряд ли можно считать обоснованным, так как в процессе высокотемпературного превращения фенолов в присутствии катализаторов маловероятно промежуточное образование дегидробензола. По-видимому, в этих условиях протекают и процессы с участием фенокси-радикалов и продуктов их последующего превращения.

Полученные на основе фенола, *m*-крезола и *n*-трет-бутилфенола, соответственно, незамещенные или алкилзамещенные *о*-ПФ (выход  $\leq 32\%$ ) содержали от 9,8 до 19,6% растворимых фракций с  $\bar{M}_n = 950-1050$ . Наличие небольшого количества кислорода в полимере обусловлено, по-видимому, концевыми гидроксильными группами<sup>88</sup>.

## 7. Нитрозамещенные олиго- и полифенилены

Для выяснения влияния нитрозамещения на растворимость ОФ был синтезирован ряд нитро-*n*-кватерфенилов. Так, 1<sup>4</sup>,4<sup>1</sup>-динитро-*n*-кватерфенил, полученный на основе 4-иод-4<sup>1</sup>-нитродифенила по реакции Ульмана<sup>29</sup>:



был выделен в виде желтых кристаллов с т. пл. 317—320°, нерастворимых в большинстве органических растворителей.

Из сравнения свойств метил- и нитрозамещенных *n*-кватерфенилов (табл. 10) видно, что последние имеют температуру плавления несколько выше, а растворимость значительно ниже, чем метилзамещенные аналоги<sup>89</sup>. В целом нитрогруппа незначительно улучшает растворимость ОФ, хотя в полярных растворителях (нитробензол, ДМФА) их растворимость существенно повышается.

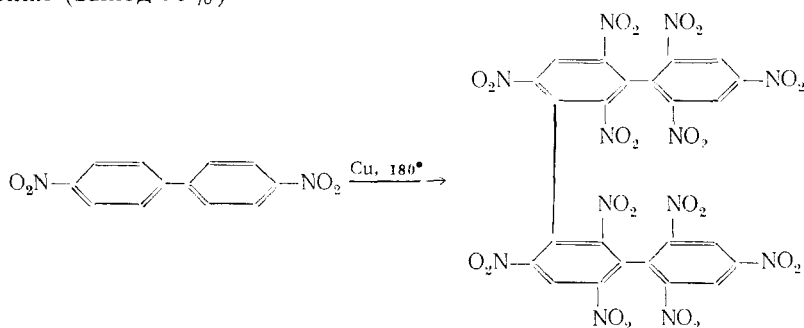
Дасонс<sup>90</sup> на основе 3-хлор-2,2',4,4',6,6'-гексанитродифенила в сухом нитробензоле в присутствии медной бронзы получил додеканитроква-

ТАБЛИЦА 10

Растворимость в толуоле (при 20°) и температура плавления  
нитро- и метилзамещенных *n*-кватерфенилов<sup>89</sup>

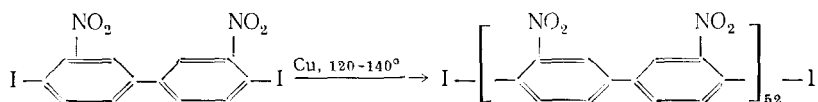
Положение заместителя в молекуле <i>n</i> -кватерфенила	Нитрозамещенный		Метилзамещенный	
	растворимость, г/л	Т. пл., °C	Растворимость, г/л	Т. пл., °C
2 <sup>3</sup> -	4,3	288	—	—
2 <sup>3</sup> , 3 <sup>2</sup> -	3,4	342	55	178
1 <sup>3</sup> , 4 <sup>3</sup> -	3,8	233	51	150
1 <sup>2</sup> , 2 <sup>2</sup> , 3 <sup>3</sup> , 4 <sup>2</sup> -	2,0	207	3,5	213
1 <sup>2,4</sup> , 2 <sup>3</sup> , 3 <sup>2</sup> , 4 <sup>2,4</sup> -	0,85	235	470	96
	0,20	292	—	—

терфенил (выход 70 %)



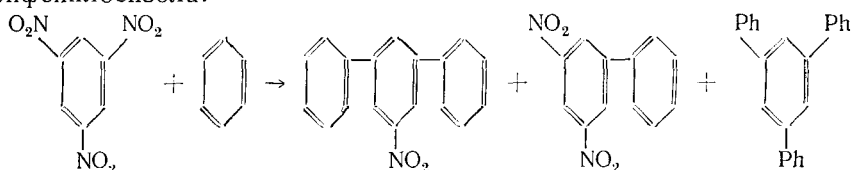
представляющий собой взрывчатое вещество.

Нитрозамещенный *n*-ПФ был получен по реакции Ульмана при нагревании 4,4'-дифенил-3,3'-динитродифенила в растворе ДМФА до 140° в присутствии медного порошка<sup>89</sup>:

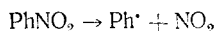


Полимер представлял собой желтый кристаллический нерастворимый и неплавкий порошок, который разлагался при температуре выше 250°.

Кроме основного способа получения нитрозамещенных ОФ — реакции Ульмана — для получения нитротерфенилов и нитродифенилов может быть применен пиролиз ароматических соединений. Филдс и Майерсон<sup>32, 34</sup> изучили процесс арилирования ароматическими нитросоединениями при высокой температуре. При пиролизе смеси *m*-динитробензола с бензолом (мольное отношение 1 : 10) при 450° был выделен 3-нитродифенил с выходом 28%. При взаимодействии 1,3,5-тринитробензола с бензолом при 450—600° получена смесь нитротерфенила, динитродифенила и трифенилбензола:

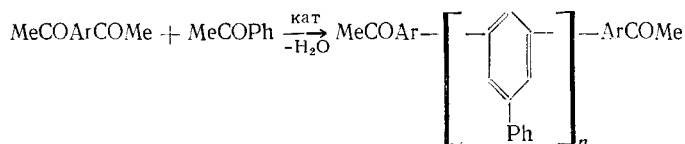


Реакция протекает по радикальному механизму с промежуточным образованием фенильного радикала:

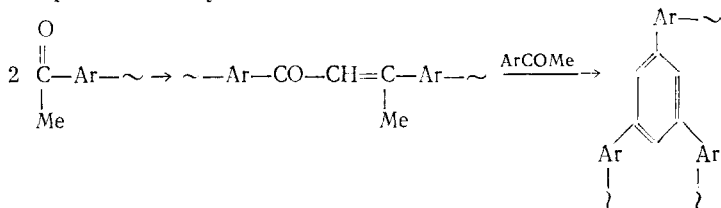


### 8. Олигофенилены, содержащие ацетильные и кетальные группы

Олигофенилены с концевыми ацетильными группами были впервые синтезированы Коршаком, Тепляковым и Сергеевым<sup>92-94</sup> реакцией полициклоконденсации моно- и диацетилароматических соединений. Из ацетофенона с *n*-диацетилбензолом или с 4,4'-диацетилдифенилом в бензоле в присутствии катализаторов кислотного типа (хлористый водород, серная кислота, *n*-толуолсульфокислота) при температуре 20° были получены неплавкие, но растворимые в бензоле, толуоле, хлороформе и других органических растворителях ОФ с  $\overline{M}_n = 1500-4200$ , содержащие ацетильные концевые группы:

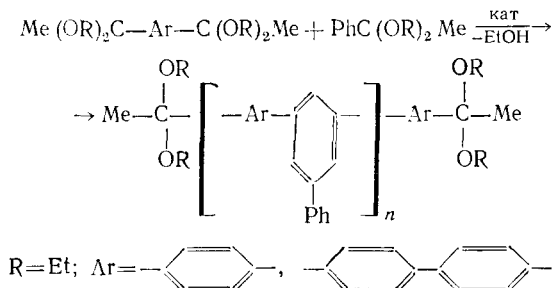


Авторы показали, что процесс тримеризации протекает через стадию образования димера, содержащего дипноновые фрагменты, взаимодействие которых с ацетильной группой приводит к 1,3,5-замещенным бензольным ядрам по следующей схеме:



Введение ортоэтилового эфира муравьиной кислоты в реакцию способствует превращению ацетильных соединений в кетали; последние легко тримеризуются с образованием бензольного кольца.

Для уменьшения роли побочных реакций при синтезе и снижения количества дефектных структур в полимере Коршак с сотр.<sup>95-97</sup> предложили применять в качестве исходных соединений не ацетилароматические соединения, а их кетали. Поликонденсацией бис-кеталей диацетилариленов с кеталем ацетофенона были получены олигомеры ( $\overline{M}_n = 1700-2500$ ) с концевыми реакционноспособными группами:

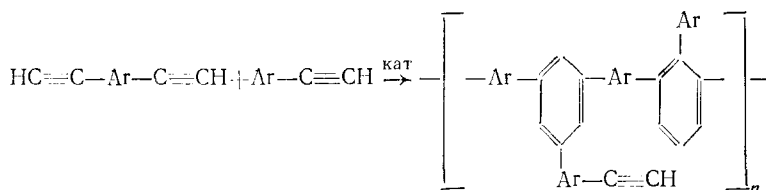


На основании исследования элементного состава, величины молекулярной массы и данных ПМР-спектроскопии авторы предположили, что полученные ОФ имеют линейное строение. Олигофенилены на основе как ацетилароматических соединений, так и их кеталей при нагревании (при 400° без катализатора и при 300° в присутствии *n*-толуолсульфокислоты) отверждались, давая неплавкие и нерастворимые продукты. Согласно результатам ТГА, отвержденный полимер при нагревании в атмосфере гелия начинает разлагаться при 430°, а при температуре 900° общие потери в весе составляют 30%.

### 9. Этинилсодержащие олигофенилены

В патентах <sup>98–100</sup> сообщалось о целенаправленном синтезе растворимых ароматических полимеров полициклотримеризацией смеси диацетиленов с ацетиленом при температурах  $-30 \div +200^\circ$  в инертных органических растворителях с использованием в качестве катализаторов галогенидов и оксигалогенидов тантала и ниобия. В качестве концевых групп такие полимеры могут содержать этинильные группы. При этом свойства образующихся продуктов изучены мало.

Совместной полициклотримеризацией моно- и диацетиленовых соединений в присутствии различных каталитических систем (таких, как  $[(\text{AlkO})_3\text{P}]_4\text{CoBr}$  <sup>101–103, 24</sup>,  $2\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{PPH}_3 \cdot \text{NiCl}_2$  <sup>104</sup>, катализаторы Циглера <sup>105</sup> и другие комплексы переходных металлов) были получены сильно разветвленные ОФ с концевыми этинильными группами:



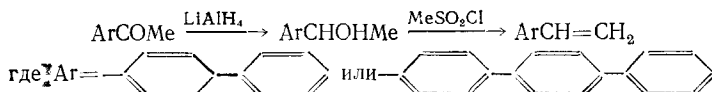
Этинилсодержащие ОФ с  $\bar{M}_n$  1000–2500 (определено методом эбулиоскопии в бензоле) хорошо растворяются в бензоле, толуоле и других органических растворителях. Изучение термических характеристик полимеров показало, что они легко отверждаются при температурах 150–250°. Отвержденные продукты обладают высокой деформационной теплостойкостью, причем теплостойкость их возрастает с увеличением количества этинильных групп в исходном сополимере. Однако с увеличением количества этинильных групп термоокислительная устойчивость отвержденных ПФ падает.

Аналогичные разветвленные растворимые ОФ с концевыми этинильными группами получил Брак <sup>106</sup> сополициклотримеризацией *m*-диэтинилбензола и фенилацетиленов в хлорбензоле при температурах от  $-35$  до  $+20^\circ$  в присутствии катализатора Фишера  $\text{TiCl}_2 \cdot (\text{AlCl}_3)_2$ . Согласно результатам ТГА, полимер начинал разлагаться при температуре  $\sim 500^\circ$  как в атмосфере инертного газа, так и на воздухе.

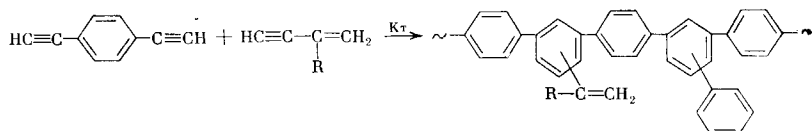
Кроме того, Чалк и Гилберт <sup>107</sup> сополициклотримеризацией фенилацетиленов и *m*-этинилтолуола с *m*-диэтинилбензолом в присутствии катализатора Циглера (толуол,  $-23 \div +20^\circ$ ) получили растворимые в бензоле и хлорированных углеводородах ОФ с  $\bar{M}_n = 10\,000$  (определено методом гелепроникающей хроматографии), которые в зависимости от величины  $\bar{M}_n$  размягчались при 200–300°; полимеры перерабатывались прессованием.

### 10. Алкенилсодержащие олигофенилены

Керн с сотр.<sup>108</sup> разработали способ получения 4-винилдифенила и 1<sup>4</sup>-винил-*n*-терфенила. Для этого образующиеся при восстановлении 4-ацетилдифенила и 1<sup>4</sup>-ацетил-*n*-терфенила литийалюминийгидридом  $\alpha$ -оксиэтильные производные подвергали жидкофазной дегидратации в растворе пиридина в присутствии метансульфохлорида по схеме:



Разветвленные ОФ, содержащие двойные связи, были получены совместной полициклотримеризацией *n*-диэтинилбензола с алкенилацетиленами — винилацетиленом или изопропенилацетиленом — на катализаторах:  $[(\text{EtO})_3\text{P}]_4\text{CoBr}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{NaBH}_4$ ,  $\text{Al}(\text{изо-Bu})_3 \cdot \text{TiCl}_4$  (отношение  $\text{Al} : \text{Ti}$  равно 3)<sup>109</sup>:



Количество двойных связей в образующихся ОФ и их свойства зависят прежде всего от соотношения *n*-диэтинилбензола и алкенилацетилена в исходной смеси. Так, по мере уменьшения отношения *n*-диэтинилбензол : изопропенилацетилен возрастает растворимость и ненасыщенность ОФ и уменьшается их молекулярная масса. Полностью растворимые в бензоле ОФ были получены при соотношении *n*-диэтинилбензол : изопропенилацетилен, равном 1 : 3; при этом образующиеся продукты имели  $\bar{M}_n = 25\,000$  и иодное число  $\sim 195$ .

Олигофенилены с винильными группами на основе *n*-диэтинилбензола и винилацетилена, взятых в мольных соотношениях от 1 : 3 до 1 : 9, представляли собой твердые продукты, лишь частично растворимые в бензоле и хлороформе — по-видимому, вследствие легкости структурирования в процессе выделения и хранения их на воздухе. В отличие от этого, тройные сополимеры на основе *n*-диэтинилбензола, винилацетилена и фенилацетилена, взятых в молярных соотношениях 1 : 3 : 3 и 1 : 3 : 1, полученные в присутствии  $\text{Al}(\text{изо-Bu})_3 \cdot \text{TiCl}_4$ , полностью растворялись в бензоле и хлороформе; и иодные числа составляли от 130 до 440.

Все алкенилолигофенилены легко отверждались при комнатной температуре и при нагревании с образованием неплавких и нерастворимых продуктов.

### III. ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОЛИГО- И ПОЛИФЕНИЛЕНОВ

В полифенилены, полученные как дегидрированием полициклогексена, так и окислительной дегидрополиконденсацией бензола, обработкой соответствующими реагентами могут быть введены различные функциональные группы. Так, Ковачик и сотр.<sup>110</sup> показали, что действие на *n*-ПФ концентрированной серной кислоты приводит к образованию продукта, в котором около 60% ароматических колец содержат сульфо-группы. В работах<sup>111–112</sup> при сульфировании *n*-ПФ хлорсульфоновой кислотой, олеумом или концентрированной серной кислотой получены сульфиро-

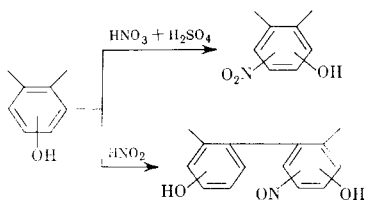
ванные полимеры, причем в зависимости от температуры и времени реакции отношение  $C:S$  в полимере изменялось от 6:1 (один атом серы на одно ароматическое кольцо) до 36:1. Образцы полимеров с отношением  $C:S \leq 9:1$  растворялись в смесях ацетон — вода и этанол — вода.

При сплавлении сульфированного полимера со смесью  $NaOH-KOH$  97% сульфо-групп омылялось до гидроксильных групп<sup>111</sup>. Полученные таким образом полиоксифенилены представляют собой черные хрупкие продукты, растворимые только в смесях ацетон — вода и этанол — вода.

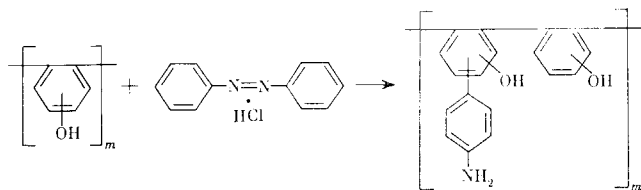
Как было отмечено ранее, окислительной дегидрополиконденсацией бензола в присутствии катализатора типа кислоты Льюиса<sup>39, 41-44, 77</sup> могут быть получены галогенсодержащие *n*-ПФ с различной степенью галогенирования. Полное замещение атомов водорода ароматического кольца на хлор происходит при проведении процесса в присутствии катализатора  $SnCl_2 \cdot AlCl_3$  или  $SbCl_5$  с одновременным действием газообразного хлора. В присутствии  $AlBr_3$  образуются бромзамещенные *n*-ПФ, содержащие в среднем около трех атомов брома на бензольное кольцо<sup>110</sup>. При обработке *n*-ПФ нитрующей смесью ( $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ ) в каждое бензольное кольцо удастся ввести одну нитрогруппу<sup>110</sup>.

Полиаминофенилены были получены при восстановлении нитрозамещенных *n*-ПФ гидразином в присутствии  $Sn-HCl$  или  $SnCl_2-HCl$  в растворе диэтиленгликоля, причем конверсия нитрогрупп в аминогруппы достигала 94—100%. При неполном процессе восстановления, а также из-за побочных реакций конечные продукты содержали небольшие количества нитро-, азокси- и других функциональных групп<sup>110</sup>.

Для синтеза нитро-, нитрозо- и аминопроизводных Паушкин с сотр.<sup>114</sup> использовали полиоксифенилены, полученные из двухатомных фенолов. Так, при обработке поликисфениленов нитрующей смесью ( $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ ) при температуре не выше  $10^\circ$  практически в каждое бензольное ядро входила одна нитрогруппа. Полинитрооксифенилены получали действием азотистой кислоты на полиоксифенилен. Общее направление реакций нитрования и нитрозирования полиоксифениленов можно изобразить следующим образом:

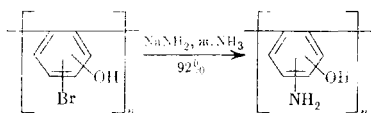


При аминифенировании полиоксифениленов хлоргидратом азобензола образуются частично растворимые в ДМФА полимеры, в которых одна аминифенильная группа приходится приблизительно на две оксифенильные<sup>114</sup>:



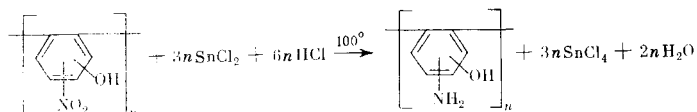


Аминирование бромзамещенных полиоксифениленов проводили по следующей схеме <sup>114</sup>:



При этом образовывались полимеры, полностью растворимые в ДМФА.

Полиаминооксифенилены (с выходом до 70%) были получены восстановлением полинитрооксифениленов действием  $\text{SnCl}_2$  в  $\text{HCl}$  по следующей схеме:



Взаимодействием полиаминооксифениленов с хлороформом и щелочью синтезированы полифениленизоцианаты <sup>114</sup>.

Проведенные исследования показали, что введение заместителей в молекулу полиоксифениленов улучшает их растворимость, но снижает термическую стабильность.

#### IV. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ОЛИГО- И ПОЛИФЕНИЛЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

К настоящему времени уже накоплен большой экспериментальный материал по синтезу и исследованию свойств ОФ и ПФ с функциональными группами, который позволяет сделать (пока, правда, еще предварительные) выводы о дальнейшем развитии работ в этом направлении. Несомненно, области практического применения замещенных ОФ и ПФ, довольно ограниченные в настоящее время, будут непрерывно расширяться. ПФ, содержащие сульфогруппы, при нагревании в расплаве со щелочью образуют полифенолы, которые при обработке формальдегидом переходят в неплавкие и нерастворимые сшитые продукты <sup>111</sup>. Последние не имеют потерь в весе при нагревании до  $400^\circ$  (в атмосфере азота,  $\Delta T = 2,5 \text{ град/мин}$ ), и только при  $900^\circ$  потери в весе составляют 30%. Термическая стабильность продуктов уменьшается с увеличением количества заместителей в полимерной молекуле.

Термостойкая композиция была получена также на основе смеси хлорированного ПФ и силиконовой смазки <sup>115</sup>.

ПФ с концевыми этинильными группами могут быть использованы в качестве связующих в антифрикционных полимерных материалах, которые применяются для изготовления подшипников, работающих в диапазоне температур  $50\text{—}320^\circ$  <sup>116</sup>.

Полимеры, полученные при обработке изомерных терфенилов бензол-1,3-дисульфониохлоридом или бензол-1,3,5-трисульфониохлоридом при  $300\text{—}350^\circ$ , используются для приготовления термостойких покрытий <sup>117</sup>.

На основе смеси растворимого и плавкого ПФ ( $\bar{M}_n = 500\text{—}5000$ ) ароматических сульфогалогенидов (например, 1,3-бензолдисульфохлорида) и неорганического пигмента (двуокиси титана) получены термостойкие покрытия <sup>118</sup>.

Термореактивные полимеры типа ПФ применяются как абляционные покрытия и для приготовления пленок с высокой термостойкостью<sup>119</sup>. Для этих целей были использованы смеси плавких и растворимых ПФ, в качестве отвердителя ди(оксиметил)бензола, взятые в количестве 10 вес. %.

$\alpha,\omega$ -Дибром-*n*-ПФ применяют для получения термостойких покрытий<sup>38</sup>.

Полимер на основе *m*-дибромбензола, содержащий повторяющиеся *m*-фениленовые группировки, находит применение для изготовления электроизоляторов, работающих при температурах 23—240°<sup>120</sup>.

Окисзамещенные *o*-ПФ могут быть отнесены к классу органических полупроводников<sup>6</sup> с электропроводностью, равной  $10^{-9}$ — $10^{-8}$  ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 50°. Алкилзамещенные терфенилы используются в качестве теплоносителей, регуляторов и замедлителей нейтронов в атомных реакторах<sup>62</sup>. Полиаминоксид-*o*-фенилены обладают ингибирующим действием, например, они препятствуют термической полимеризации стирола (при 120° до 1,5 час)<sup>114</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Шварцберг, Н. Л. Котляревский, Успехи химии, 29, 1436 (1960).
2. W. Ried, D. Freitag, Angew. Chem., 80, 932 (1968); пер. с нем. Успехи химии, 39, 662 (1970).
3. G. K. Noren, J. K. Still, J. Polymer Sci., D5, 385 (1971).
4. J. G. Speight, P. Kovačič, F. W. Koch, J. Macromol. Sci., C5, 295 (1971).
5. А. А. Берлин, Сообщение на V полимерной школе, Препринт, г. Гомель, 1972.
6. H. A. Pacevitz, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., 61, 1603 (1939).
7. M. Jozefowicz, Bull. Soc. chim. France, 1963, 2036.
8. G. R. Ames, W. Davey, J. Chem. Soc., 1957, 3480.
9. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, Высокомол. соед., А-9, 1293 (1967).
10. I. M. Paushkin, L. S. Polak, O. I. Omarov, I. I. Patalakh, J. Polymer. Sci., C16, 2615 (1967).
11. J. A. Cade, A. Pilbeam, J. Chem. Soc., 1964, 114.
12. Я. М. Паушкин, С. А. Низова, В. М. Тропина, Высокомол. соед., А-11, 413 (1969).
13. Я. М. Паушкин, С. А. Низова, Л. Н. Романова, А. И. Шорс, Высокомол. соед., Б-12, 788 (1970).
14. G. F. L. Ehlers, K. R. Fisch, W. R. Powell, J. Polym. Sci., A-1, 7, 2931 (1969).
15. В. П. Парини, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1499.
16. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. вузов, Химия и химич. технология, 1, 122 (1958).
17. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1674.
18. A. A. Berlin, V. I. Liogon'kii, V. P. Parini, J. Polym. Sci., 55, 675 (1961).
19. А. А. Берлин, Б. И. Лيوгонький, В. П. Парини, Высокомол. соед., 2, 689 (1960).
20. A. A. Berlin, J. Polym. Sci., 55, 621 (1961).
21. А. А. Берлин, Высокомол. соед., А-15, 256 (1973).
22. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, В. К. Шитиков, Л. Г. Григорьева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 712.
23. Л. Г. Григорьева, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. В. Коршак, Там же, 1973, 1488.
24. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, ДАН СССР, 201, 112 (1971).
25. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. Г. Данилов, Высокомол. соед., А-15, 35 (1973).
26. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Там же, Б-14, 886 (1972).
27. F. W. Harris, B. A. Reinhardt, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 15, 691 (1974).
28. W. Kern, H. W. Ebersbach, I. Ziegler, Makromol. Chem., 31, 154 (1959).
29. J. Harley-Mason, F. G. Mann, J. Chem. Soc., 1940, 1379.
30. F. S. Edmunds, R. A. W. Johnstone, Там же, 1965, 2898.
31. H. Meyer, A. Hofmann, Monatsh. Chem., 38, 141 (1917).
32. E. K. Fields, S. Meyerson, J. Org. Chem., 33, 4487 (1968).
33. M. Bennett, N. B. Sunshine, G. F. Woods, Там же, 28, 2514 (1963).
34. G. Goldsmidt, Monatsh. Chem., 7, 40 (1886).
35. W. Fuchs, H. Metzl, Chem. Ber., 55, 738 (1922).
36. G. Goldfinger, J. Polym. Sci., 4, 93 (1949).
37. G. A. Edwards, G. Goldfinger, J. Polym. Sci., 16, 589 (1955).
38. W. Hess, Яп. пат. 7102032 (1971); С. А., 74, 112625 (1971).
39. P. Kovačič, C. Wu, J. Polym. Sci., 47, 45 (1960).

40. P. Kovačič, L. C. Hsu, Там же, A-1, 4, 5 (1966).
41. P. Kovačič, A. Kyriakis, J. Am. Chem. Soc., 85, 454 (1963).
42. P. Kovačič, J. Oziomek, J. Org. Chem., 29, 100 (1964).
43. P. Kovačič, F. W. Koch, Там же, 28, 1864 (1963).
44. P. Kovačič, F. W. Koch, Ch. E. Stephan, J. Polym. Sci., A-1, 2, 1193 (1964).
45. P. Kovačič, J. T. Uchic, L. C. Hsu, Там же, A-1, 5, 945 (1967).
46. S. Hayama, S. Niino, H. Kobamatsu, I. Ozama, Kogyo Kagaku Zasshi, 72, 2334 (1969); C. A., 72, 32296d (1970).
47. K. Niino, K. Fsubaki, Kogyo Kagaku Zasshi, 74, 1042 (1971); C. A., 75, 64356 (1971).
48. Яп. пат. 37720 (1972); РЖХим., 1973, 15С301.
49. S. Hayama, S. Niino, Kogyo Kagaku Zasshi, 72, 1589 (1969); C. A., 71, 125031 (1969).
50. S. Niino, Kogyo Kagaku Zasshi, 74, 499 (1971); C. A., 75, 21134 (1971).
51. P. М. Гитина, Е. Л. Зайцева, А. Я. Якубович, Успехи химии, 40, 1479 (1971).
52. R. Pummerer, L. Seligberger, Ber., 64, 2477 (1931).
53. H. O. Wirth, K. H. Goenner, R. Stuesk, W. Kern, Makromol. Chem., 63, 30 (1963).
54. H. O. Wirth, K. H. Goenner, W. Kern, Там же, 63, 53 (1963).
55. W. Kern, M. Siebel, H. O. Wirth, Там же, 29, 164 (1958).
56. H. O. Wirth, F. V. Hermann, W. Kern, Там же, 80, 120 (1964).
57. S. Claesson, R. Gehm, W. Kern, Там же, 7, 46 (1951).
58. R. Gehm, Acta Chem. Scand., 5, 270 (1951).
59. W. Kern, R. Gehm, M. Siebel, Makromol. Chem., 15, 170 (1955).
60. H. Bräunling, F. Binnig, H. A. Staab, Chem. Ber., 100, 880 (1967).
61. W. Heitz, R. Ulbrich, Makromol. Chem., 98, 29 (1966).
62. N. P. Вuu-Hoi, N. Hoan, R. Royer, Bull. Soc. chim. France, 1950, 489.
63. Е. И. Каплан, С. В. Захарова, Г. И. Никишин, Нефтехимия, 9, 10 (1969).
64. H. Gilman, E. A. Weipert, J. Am. Chem. Soc., 79, 2281 (1957).
65. W. Hitz, G. Eckert, R. Ulbrich, W. Kern, Makromol. Chem., 83, 258 (1965).
66. W. Deuschel, Helv. Chim. Acta, 34, 2403 (1951).
67. B. K. Ganguly, S. M. Mukherji, Nature, 168, 1003 (1951).
68. T. W. Campbell, R. N. McDonald, J. Org. Chem., 24, 730 (1959).
69. F. Langer, F. Wessely, Monatsch. Chem., 86, 887 (1955).
70. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Ж. общей химии, 29, 2639 (1959).
71. М. С. Шварцберг, И. Л. Котляревский, Там же, 29, 3255 (1959).
72. И. Л. Котляревский, М. И. Бардамова, М. С. Шварцберг, Там же, 29, 3252 (1959).
73. И. Л. Котляревский, Л. В. Фишер, А. С. Занина, М. П. Терпугова, А. Н. Волков, М. С. Шварцберг, Изв. вузов, Химия и химич. технология, 2, 608 (1959).
74. М. С. Шварцберг, М. И. Бардамова, И. Л. Котляревский, Ж. общей химии, 30, 436 (1960).
75. P. Kovačič, A. Kyriakis, Tetrahedron Letters, 1962, 467.
76. P. Kovačič, R. J. Hopper, J. Polym. Sci., A-1, 4, 1445 (1966).
77. P. Kovačič, R. M. Lange, J. Org. Chem., 28, 968 (1963).
78. Яп. пат. 2280 (1967); C. A., 67, 44288п (1967).
79. P. Kovačič, M. B. Feldman, J. P. Kovačič, J. B. Lando, J. Appl. Polym. Sci., 12, 1735 (1968).
80. N. Bilow, L. J. Miller, J. Macromol. Sci., A-1, 183 (1967).
81. Яп. пат. 11666 (1967); РЖХим., 1968, 15С178П.
82. Яп. пат. 18347 (1967); РЖХим., 1968, 20С236П.
83. P. Kovačič, F. W. Koch, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 6, 64 (1965).
84. P. Kovačič, F. W. Koch, J. Org. Chem., 30, 3176 (1965).
85. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Г. В. Белова, И. С. Черникова, Высокомогл. соед., Б-9, 423 (1967).
86. Н. И. Астраханцева, А. А. Берлин, А. А. Брикентштейн, В. А. Григоровская, В. К. Скачкова, Там же, A-15, 54 (1973).
87. P. Kovačič, J. S. Ramsey, J. Polym. Sci., A-1, 7, 111 (1969).
88. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, Высокомогл. соед., 7, 710 (1965).
89. W. Kern, R. Müller, H. O. Wirth, Makromol. Chem., 77, 90 (1964).
90. Пат. США 3450778 (1969); C. A., 71, 49536 (1969).
91. E. K. Fields, S. Meyerson, J. Am. Chem. Soc., 89, 724 (1967).
92. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев, Авт. свид. СССР № 302022 (1971); Бюлл. изобр., 1971, № 36, 211.
93. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев, Высокомогл. соед., Б-14, 800 (1972).
94. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев, ДАН СССР, 208, 1360 (1973).
95. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, Авт. свид. СССР № 416369 (1973); Бюлл. изобр., 1974, № 7, 78.
96. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 702 (1972).
97. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, В. А. Ли, В. М. Калинин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1091.

98. Бельг. пат. 619706 (1963); С. А., 59, 11326е (1963).
99. Брит. пат. 973934 (1964); С. А., 62, 11734b (1965).
100. Франц. пат. 81915 (1964); Zbl., 1967, 27—2651.
101. В. В. Коршак, М. Е. Вольпин, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, И. С. Коломников, Авт. свид. СССР № 309606 (1972); Бюлл. изобр., 1972, № 29.
102. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, Высокомол. соед., Б-13, 873 (1971).
103. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. Г. Данилов, Высокомол. соед., А-15, 27 (1973).
104. Л. И. Вдовина, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1972.
105. В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, В. С. Колесов, В. В. Гавриленко, В. В. Коршак, Ж. орг. химии, 11, 777 (1975).
106. W. Braske, J. Polym. Sci., A-1, 10, 2097 (1972).
107. A. J. Chalk, A. R. Gilbert, Там же, A-1, 10, 2033 (1972).
108. W. Kern, W. Heitz, M. Jager, K. Pjltner, H. O. Wirth, Makromol. Chem., 126, 73 (1969).
109. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, М. П. Данилова, Высокомол. соед., Б-14, 201 (1974).
110. P. Kovačič, V. I. Marchionna, F. W. Koch, J. Oziomek, J. Org. Chem., 31, 2467 (1966).
111. P. E. Cassidy, C. S. Marvel, S. Ray, J. Polym. Sci., A-1, 3, 1553 (1965).
112. C. S. Marvel, G. W. Hartzell, J. Am. Chem. Soc., 81, 448 (1959).
113. D. A. Frey, M. Hasegawa, C. S. Marvel, J. Polym. Sci., A-1, 1, 2057 (1963).
114. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, Л. П. Голубовская, Т. Л. Засименко, Высокомол. соед., 11, 1881 (1969).
115. Яп. пат. 10100 (1971); РЖХим., 1972, 13С802.
116. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, Г. В. Элердашвили, Авт. свид. СССР № 302021 (1971); Бюлл. изобр. 1973, № 10, 191.
117. Англ. пат. 1178596 (1970); С. А., 72, 67679 (1970).
118. Англ. пат. 1215990 (1970); С. А., 74, 55283 (1971).
119. Пат. США 3553108 (1971); С. А., 74, 64924 (1971).
120. Пат. США 3320183 (1967); С. А., 67, 22447 (1967).

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР, Москва