

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ И ЦИКЛОЦЕПНЫХ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ В НОВЫХ РЕАКЦИОННЫХ СРЕДАХ

© 2005 г. А. Л. Русанов, Л. Г. Комарова

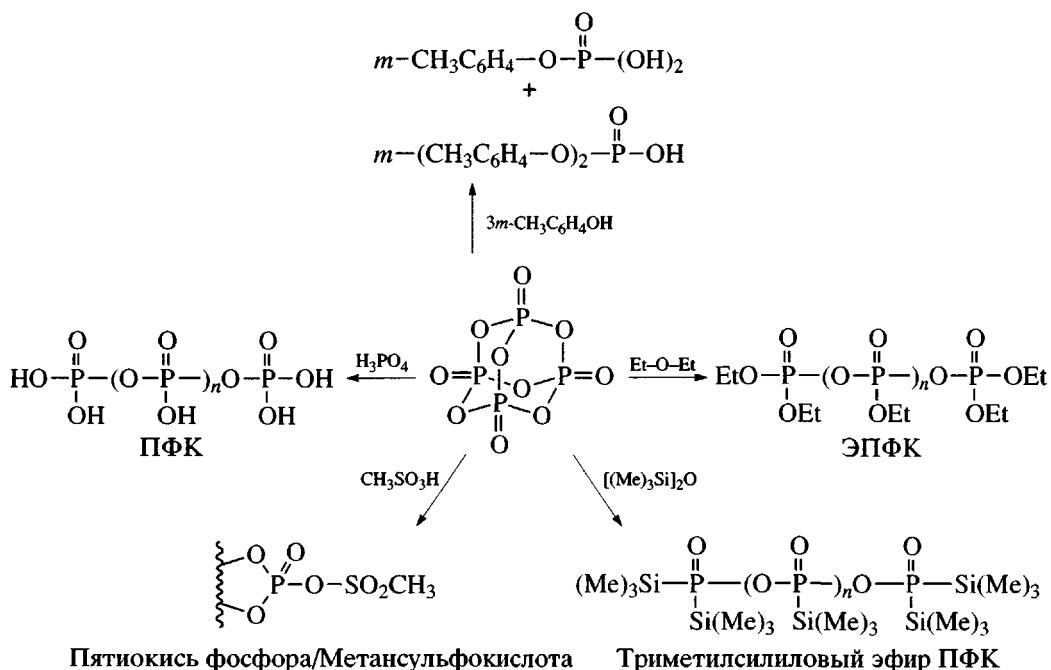
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Обобщены литературные данные по использованию новых реакционных сред – trimетилсилилфосфата и смеси фосфорного ангидрида с метансульфокислотой (так называемый реагент Итона) для получения гетероцепных и циклоцепных конденсационных полимеров. Особое внимание удалено анализу преимуществ, связанных с применением реагента Итона, по сравнению с синтезом конденсационных полимеров в других реакционных средах.

ВВЕДЕНИЕ

Одностадийные высокотемпературные реакции синтеза гетероцепных и гетероциклических полимеров в кислотных растворителях, выполняющих также функции катализаторов и дегидратирующих агентов, привлекли значительное внимание исследователей в силу простоты упомянутых выше процессов, а также

возможности использования в них устойчивых к гидролизу и окислению исходных соединений [1]. В ряду подобных кислотных растворителей – полифосфорной кислоты (ПФК) [2–4], эфиров ПФК [5], trimетилсилиловых эфиров ПФК [6], смеси P_2O_5 с метансульфокислотой [7], крезилфосфатов [8, 9], получаемых в соответствии со схемой [10]



наибольшее распространение получила ПФК, успешно используемая для получения различных гетероцепных и особенно гетероциклических полимеров [11–13]. В то же время высокая собственная

вязкость ПФК затрудняет использование ее при получении различных, и в первую очередь высокомолекулярных жесткоцепных полимеров, для которых характерна высокая вязкость растворов. Как следствие, в последние 20 лет все большее распространение получают реакции синтеза конденсацион-

E-mail: komarova@ineos.ac.ru (Комарова Людмила Григорьевна).

ных полимеров в таких растворителях, как трикремзилфосфат [8, 9], триметилсилиловые эфиры ПФК [6] и смесь P_2O_5 с метансульфокислотой [7].

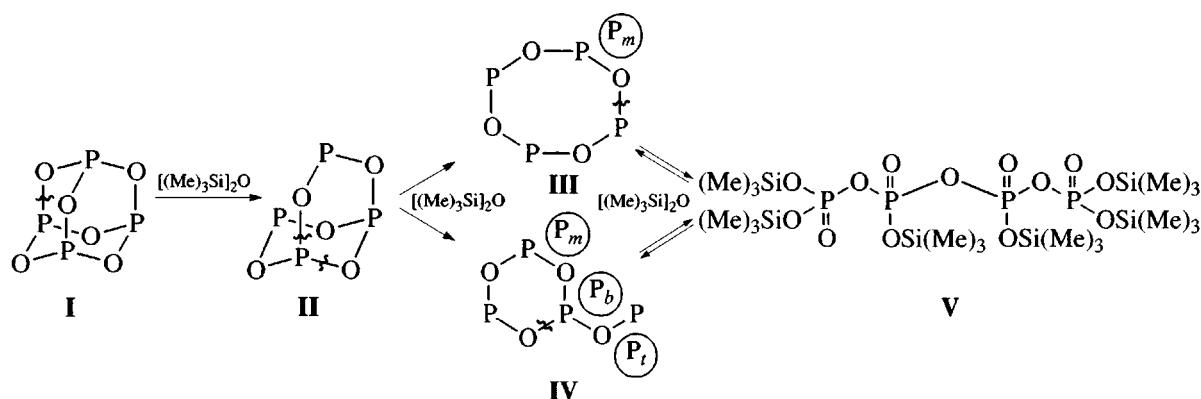
Поскольку реакции синтеза конденсационных полимеров в трикремзилфосфате, используемые в основном для получения полихинолинов и полиантразолинов по реакции Фридлендера, были детально рассмотрены в недавнем обзоре [9], в данной публикации основное внимание уделено синтезу конденсационных полимеров в триметилсилиловых эфирах ПФК, и особенно в смеси P_2O_5 с H_3CSO_3H .

СИНТЕЗ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТРИМЕТИЛСИЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПФК

Пятиокись фосфора (P_2O_5), обладающая адамантаноподобным строением и ограниченно рас-

творимая в обычных органических растворителях, реагирует с гексаметилдисилоксаном с образованием трис(триметилсилил)ортофосфата [14, 15], или даже тетракис(триметилсилил)пирамиофосфата [15]. Согласно работе [16], эти реакции, протекающие в отсутствие кислотных катализаторов, приводят к получению смесей триметилсилиловых эфиров тетрафосфорной кислоты, хорошо растворимых в различных средах.

Раскрытие цикла фосфорного ангидрида (I) избытком гексаметилдисилоксана протекает через образование бициклотетрафосфата (II) и(или) изоциклического тетрафосфата (IV) а далее – к линейным тетрафосфатам (V)

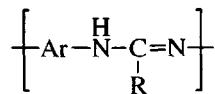


(на схеме для простоты во всех структурах кроме V показаны только скелеты циклов).

Соотношение продуктов III–V, определенное по данным ЯМР ^{31}P , показало, что в зависимости от растворителя, продолжительности и температуры реакции, содержание продукта III в смеси составляет 26–60%, IV – 8–52% и V – 15–59% [16].

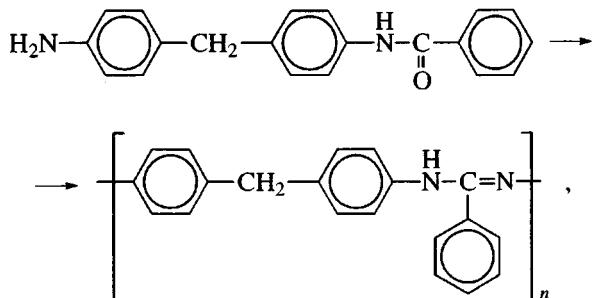
Реакции с использованием триметилсилиловых эфиров ПФК, называемых также триметилсилилфосфатом (ТМСФ), были использованы для получения индивидуальных соединений, и особенно гетероциклов [6]; тем не менее, синтез конденсационных полимеров в среде ТМСФ не получил значительного распространения. Более того, ТМСФ, являющийся эффективным конден-

сирующим агентом, обычно используется в смеси с органическими растворителями. В ряду известных публикаций определенный интерес представляет прямой синтез в среде ТМСФ – сульфолан полиамидинов [17] – малоисследованных конденсационных полимеров [18, 19], отвечающих общей формуле

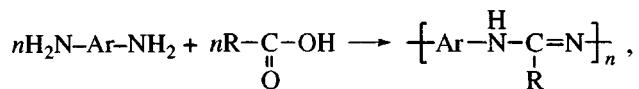


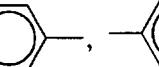
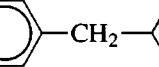
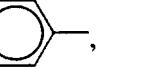
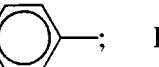
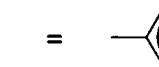
Основываясь на изучении модельной реакции – взаимодействии ароматических аминов с карбоновыми кислотами (мольное соотношение 2:1) в

среде ТМСФ [20], авторы работы [17] осуществили синтез полiamидинов как гомоконденсацией мономера типа АБ

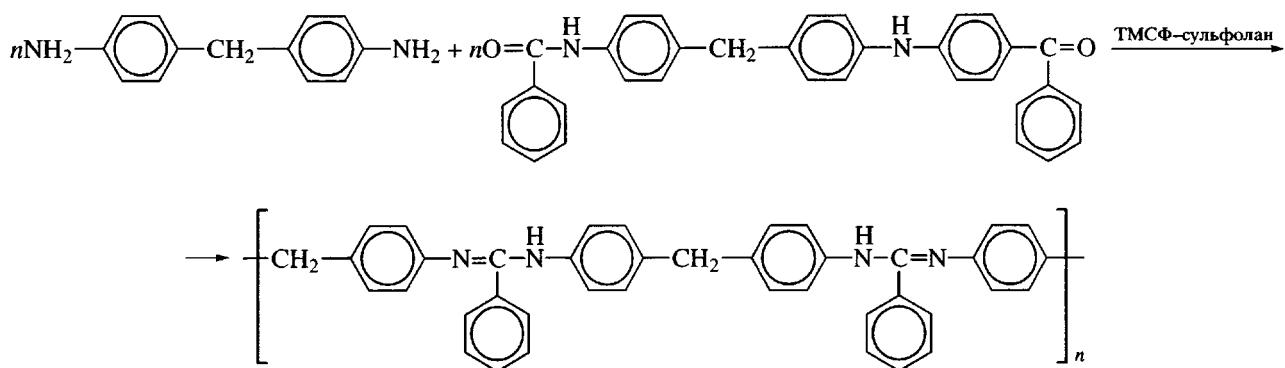


так и взаимодействием ароматических диаминов с карбоновыми кислотами в среде ТМСФ–сульфолан при 160°C:



где $Ar =$ , , ;
 $R =$ , 

Кроме того, полiamидины синтезировали взаимодействием 4,4'-диаминодифенилметана с его N,N'-дibenзоильным производным в среде ТМСФ–сульфолан при 160°C:



Все полученные полiamидины хорошо растворяются в органических растворителях – ДМАА, ДМСО, пиридине, ТГФ, *m*-крезоле и хлороформе. Несмотря на протекание реакций синтеза этих полимеров в гомогенных условиях, они обладают низкими ММ, которым соответствуют значения характеристической вязкости, равные 0.13–0.20 дL/g; скорее всего, невысокие вязкостные характеристики полимеров обусловлены равновесным характером процессов синтеза полiamидинов.

Изучение термостойкости полiamидинов методами ДТА и ТГА показало, что все полiamидины начинают деструктироваться в атмосфере азота и на воздухе при 380°C, а потеря 10% массы на воздухе отмечается при 400–465°C. По термо-

стойкости полiamидины весьма близки к N-фенилированным ароматическим полiamидам [21].

Полимеры, значительно более привлекательные как по молекулярно-массовым (в силу необратимости процессов синтеза целевых полимеров), так и по термическим характеристикам (в силу большей термостойкости бензоксазольных циклов по сравнению с амидиновыми фрагментами), описаны в работе [22].

Отталкиваясь от данных, полученных в процессе изучения синтеза индивидуальных бензоксазолов в среде ТМСФ [23], был осуществлен синтез полибензоксазолов в смеси ТМСФ с *o*-дихлорбензолом. В качестве исходных соединений использовались 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-(3-ами-

Таблица 1. Некоторые характеристики полибензоксазолов общей формулы [22]

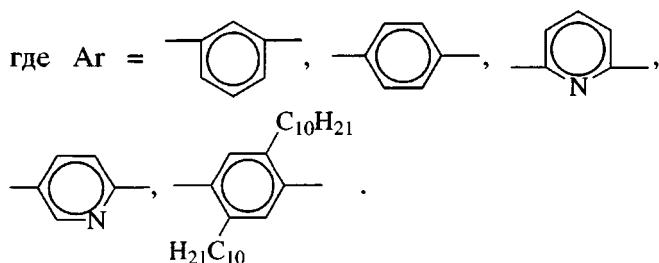
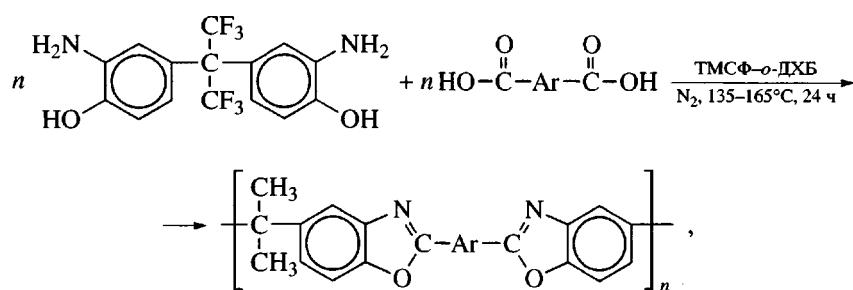
-Ar-	$\eta_{\text{лог}}$ (концентрированная $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$), дL/г	$T_c, ^\circ\text{C}$ (ДСК, $\Delta T = 19^\circ\text{C}$)	Температура 10%-ной потери массы при нагревании, $^\circ\text{C}$		Изотермический ТГА,* %
			на воздухе	в гелии	
	2.82	300	532	524	95
	2.23	382	533	525	94
	1.82	329	539	528	92
	2.18	352	530	547	59
 OC ₁₀ H ₂₁	0.92 0.52**	94	530	547	—
 H ₂₁ C ₁₀ O					

* Остаток массы полимера после прогревания на воздухе при 346°C в течение 200 ч.

** В *o*-дихлорбензоле.

но-4-оксифенил)пропан и ароматические карбо- и гетероциклические дикарбоновые кислоты.

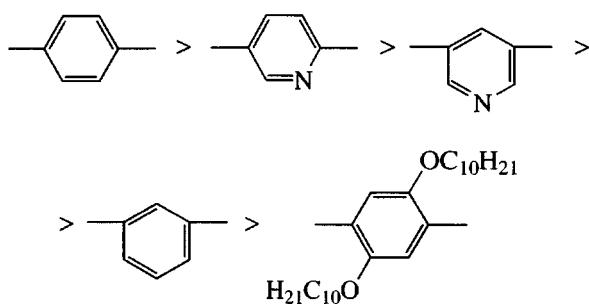
Полибензоксазолы синтезировали в соответствии со схемой



Полибензоксазолы, полученные на основе изофталевой, пиридин-2,6-дикарбоновой и пиридин-2,5-дикарбоновой кислот растворимы в $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$ и в смеси 1,1,2,2-тетрахлорэтана с фенолом (3:1 по массе). Полибензоксазол на основе 2,5-бис-(оксидацетил)терефталевой кислоты растворим в $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$ и в обычных органических растворителях – хлороформе, ТГФ и т.п.

Некоторые характеристики синтезированных полибензоксазолов приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, все полибензоксазолы обладают высокими значениями логарифмической вязкости растворов в $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$, что свидетельствует об их высоких ММ. Температуры стеклования полибензоксазолов, определенные методом ДСК, лежат в пределах 94–382°C, причем наибольшая T_c присуща полимеру на основе терефталевой кислоты, а наименьшая – полимеру на основе 2,5-бис-(оксидецил)терефталевой. По убыванию температур стеклования в зависимости от остатка дикарбоновой кислоты полибензоксазолы образуют следующий ряд:



Термогравиметрический анализ полимеров показал, что деструкция на воздухе полимеров, свободных от алифатических децильных заместителей, начинается в интервале 530–540°C; в гелии деструктивные процессы отмечаются между 524 и 547°C. Вызывает удивление тот факт, что в ряде случаев значения температуры начала разложения на воздухе превышали значения температуры разложения в гелии.

Полибензоксазол на основе 2,5-бис-(оксидецил)терефталевой кислоты значительно менее термостоек: начальная потеря массы наблюдалась на воздухе при 414°C, а в He – при 426°C.

Согласно данным изотермического старения в циркулирующем воздухе, полибензоксазолы на основе терефталевой, изофталевой и пиридин-2,6-дикарбоновой кислот характеризуются высокой термоокислительной стабильностью: они сохраняют 92–95% исходной массы после 200 ч при 346°C. Интересно отметить, что полимер на основе пиридин-2,5-дикарбоновой кислоты сохранял в этих условиях лишь 59%. Столь резкое уменьшение термостойкости при переходе от полибензоксазола на основе пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты к полибензоксазолу на основе пиридин-2,5-дикарбоновой кислоты трудно объяснимо и тре-

бует дополнительных исследований. Изотермическое термостарение полибензоксазола на основе 2,5-бис-(оксидецил)терефталевой кислоты показало, что уже через 50 ч старения при 346°C полимер сохраняет лишь 50% исходной массы, что, безусловно, связано с меньшей стабильностью оксидацильных заместителей по сравнению с другими фрагментами макромолекул полибензоксазолов.

Предложенный метод синтеза полибензоксазолов представляется весьма многообещающим общим методом синтеза этого класса полимеров в силу его простоты и возможности использования в качестве мономеров дикарбоновых кислот. Следует, однако, отметить, что недостаточное количество экспериментальных данных не позволяет однозначно определить границы применимости данного метода, что, соответственно, требует дальнейших исследований в данной области.

СИНТЕЗ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКТИВА ИТОНА

В 1973 г. Eaton с сотрудниками [7] предложил новый растворитель – смесь фосфорного ангидрида P_4O_{10} с метансульфокислотой (**ФАМСК**) в массовом соотношении 1: 10 – бесцветную, подвижную и легко перемешиваемую жидкость, получившую название реактив Итона. Возможность применения ФАМСК для синтеза конденсационных полимеров была рассмотрена в ряде небольших обзоров [10, 24, 25], однако быстрое накопление новых экспериментальных результатов как по части синтеза новых объектов, так и выяснения особенностей процессов в ФАМСК определило целесообразность нового обобщения имеющихся данных.

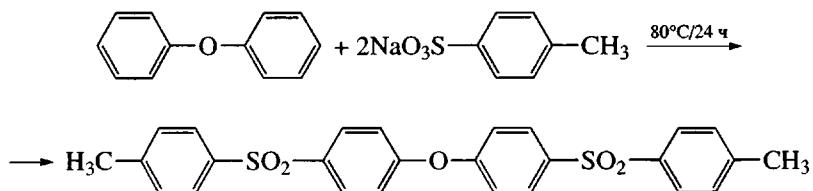
Синтез гетероцепных конденсационных полимеров в ФАМСК

Основную группу гетероцепных конденсационных полимеров, успешно синтезированных в ФАМСК, составляют полиэфирсульфоны (**ПЭС**) [26] и полиэфиркетоны (**ПЭК**) [27–29], на основе которых получаются инженерные термопласти с высокими термическими и механическими характеристиками [26–29].

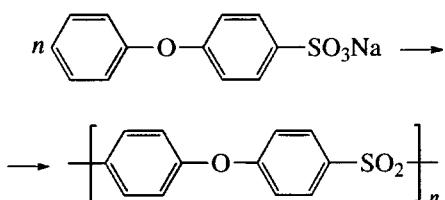
ПЭС могут синтезироваться с применением процессов полиэтерификации и полисульфонирования; последний процесс базируется на поликонденсации по Фриделю-Крафтсу ароматических сульфонилхлоридов с ароматическими углеводородами [30]. Эти же полимеры были получены прямой поликонденсацией дисульфокислот с ароматическими углеводородами [31] или гомоконденсацией арилсульфонатов натрия

[32] в среде ПФК; в обоих случаях образуются ПЭС с низкими ММ.

Как было показано в работе [33], при взаимодействии дифенилового эфира с двукратным мольным количеством толуолсульфоната натрия в среде ФАМСК при 80°C в течение 24 ч, с выходом 97% образуется продукт замещения по положениям 4,4'-дифенилового эфира



Распространение этой реакции на синтез ПЭС было осуществлено путем гомоконденсации 4-феноксибензолсульфоната натрия в среде ФАМСК при 60–120°C [34]

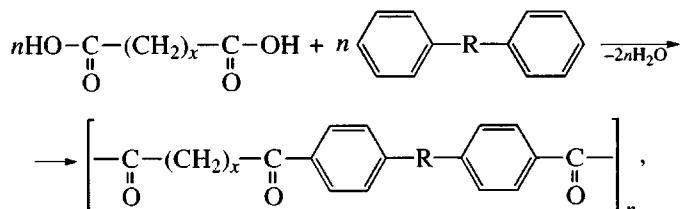


Реакционная смесь, поначалу гомогенная, постепенно гетерогенизировалась по мере протекания поликонденсации. Проведение синтеза ПЭС в течение длительного времени при температуре более 100°C приводило к частично нерастворимым полимерам, что, вероятно, обусловлено взаимодействием концевых сульфонатных групп с фениленовыми группами в основных цепях макромолекул.

Для получения ПЭК главным образом используют процессы полиэтерификации и полияцили-

рования [27–29]. Исследование реакций, моделирующих процессы полияцилирования в ФАМСК осуществлялось на примерах взаимодействия алифатических дикарбоновых кислот [35], ароматических дикарбоновых кислот [36], изомерных *m*- и *n*-хлорбензойных кислот [37, 38] и т.д. с ароматическими соединениями. Было, в частности, показано, что процессы ацилирования протекают через образование промежуточных ацилий-ионов, резонансно стабилизованных электронодонорными заместителями. Кроме того, взаимодействие бензойных кислот, содержащих электронодонорные группы, с аниолом в ФАМСК гладко протекает при комнатной температуре, с образованием исключительно *n*-ацилированных продуктов.

Синтез ПЭК, содержащих олигометиленовые фрагменты, осуществлен взаимодействием различных алифатических дикарбоновых кислот с дифенилом, дифениловым эфиром и дифенилметаном в среде ФАМСК [35] в соответствии со схемой



где $x = 8, 12$; $\text{R} = -\text{O}, \text{CH}_2$.

При проведении этих реакций в оптимальных условиях [35] синтезированы ПЭК с $\eta_{\text{лог}} = 0.38$ –0.73 дЛ/г.

ПЭК, свободные от алифатических фрагментов и содержащие простые эфирные группы, были получены взаимодействием соответствующих дикарбоновых кислот с 1,4-дифеноксибензолом в ФАМСК [36]:

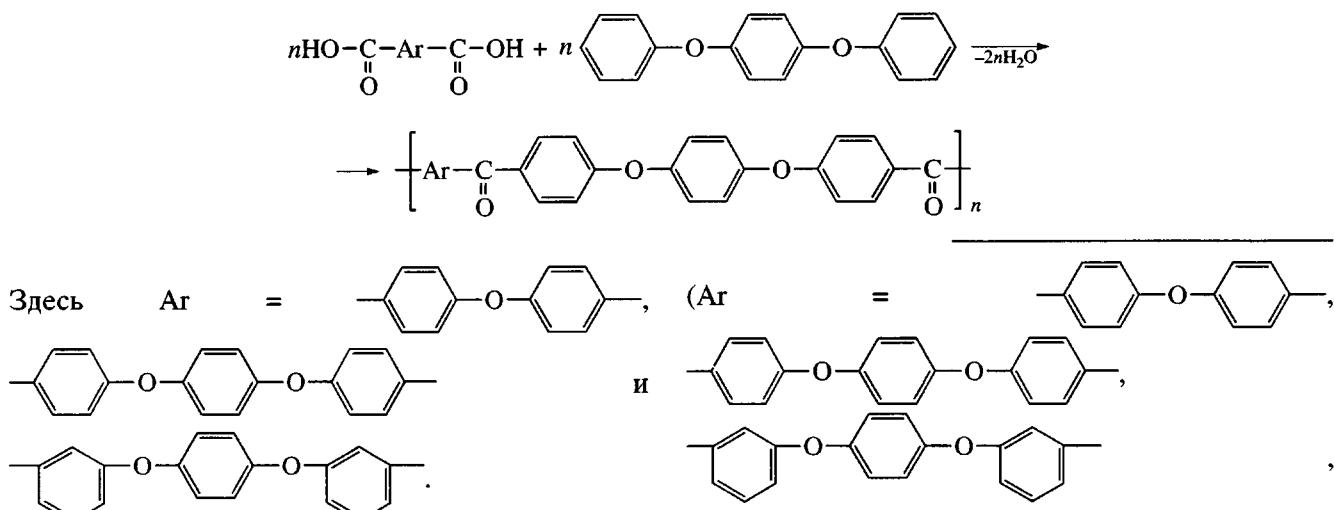
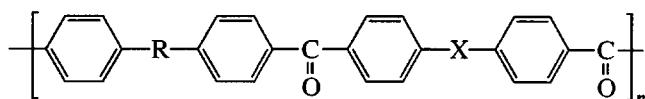


Таблица 3. Выход и значения $\eta_{\text{лог}}$ ПТЭК, синтезированных поликонденсацией по 1 ммолю каждого мономера в 5 мл ФАМСК [39]

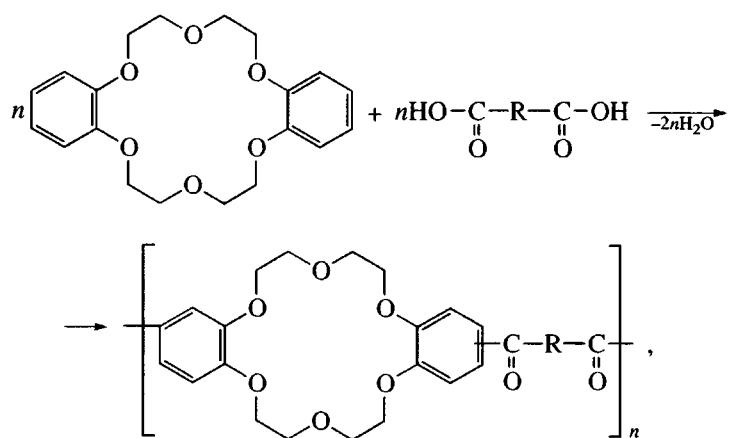


R	X	Условия реакции		$\eta_{\text{лог}}$, дл/г
		температура, °C	время, ч	
O		100	24	0.11
S		100	23	0.08
O		120	24	0.73
		120	12	0.48
		60	48	0.37
		100	24	0.34

* R присоединен в мета-положение фениленовых циклов.

Температуры стеклования их находились в пределах 115–162°C, а температуры потери 10% массы составляли, согласно данным ДТГА, 420–475°C на воздухе и 420–485°C в атмосфере азота.

Поликетоны, содержащие группировки дibenzo-18-краун-6, были получены взаимодействием алифатических, циклоалифатических и ароматических дикарбоновых кислот с краун-эфирам (дibenzo-18-краун-6 [40]):



где $R = (CH_2)_4, (CH_2)_8, (CH_2)_{12}$, 

Поликонденсацию осуществляли при 25–40°C в течение 1–3 суток, в результате получили поликетоны с высокой вязкостью растворов (табл. 4). Исключение составляют лишь поликетоны на основе изофталевой и терефталевой кислот. Эти

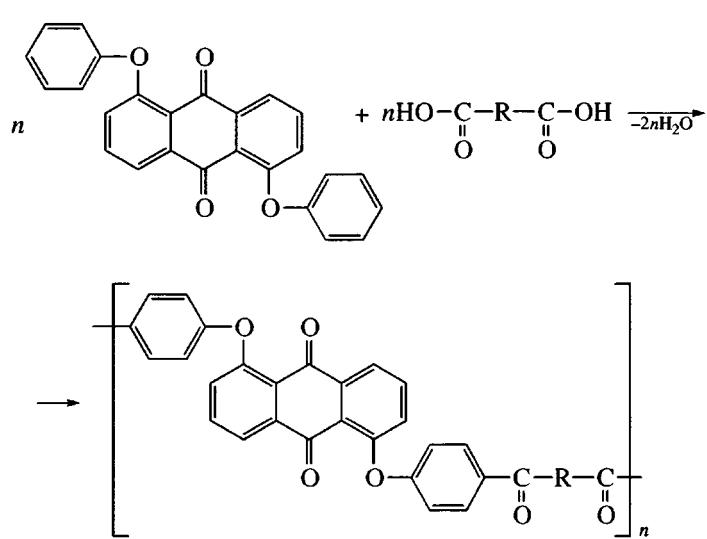
полимеры имели низкие вязкостные характеристики, что связано, вероятно, с пониженной реакционной способностью ароматических дикарбоновых кислот, обусловленной резонансной стабилизацией промежуточного ацилий-иона. Как следствие, в качестве ароматической дикарбоновой кислоты была использована 4-метоксизофталевая кислота с дестабилизирующим (вследствие индуктивного эффекта) заместителем.

Поликетоны, содержащие дибензо-18-краун-6 группы, легко растворяются в сильных кислотах, диполярных аprotонных растворителях, нитробензоле и хлороформе. Из их растворов в хлоро-

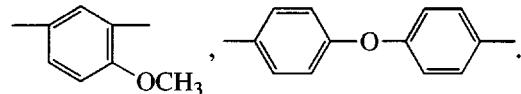
форме были получены прочные и эластичные пленки.

Исследование термостойкости этих полимеров методом ДТГА показало, что они теряют 10% исходной массы при 380–400°C как в среде азота, так и на воздухе.

Поликетоны, включающие антрахиноновые циклы, синтезированы взаимодействием 1,5-ди-феноксиантрахинона с алифатическими, циклоалифатическими и ароматическими дикарбоновыми кислотами в ФАМСК [41]:



Здесь R = (CH₂)₈, (CH₂)₁₀, транс-



Реакции поликонденсации протекают в гомогенных растворах и приводят к получению с количественным выходом антрахинонсодержащих поликетонов, обладающих сравнительно высокими вязкостными характеристиками (табл. 5).

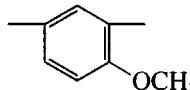
Поликетоны на основе алифатических дикарбоновых кислот растворяются в концентрированной H₂SO₄ и H₃CSO₃H, *m*-крезоле и тетрахлорэтане. Поликетоны из ароматических дикарбоновых кислот растворяются в сильных кислотах и дипо-

лярных аprotонных растворителях типа N-метилпирролидона (МП) и DMAA.

Изучение термостойкости синтезированных поликетонов методом ТГА показало, что они теряют 10% исходной массы при 370–410°C как в атмосфере азота, так и на воздухе, уступая по термостойкости обычным ароматическим поликетонам.

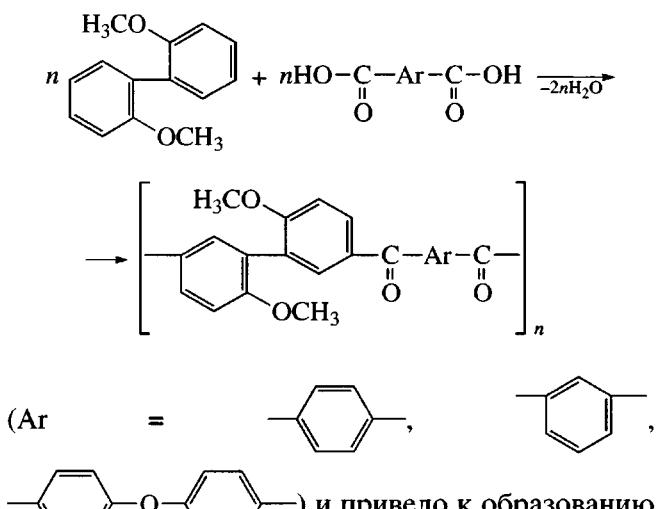
Весьма интересным представляется использование для получения поликетонов 2,2'-диметоксибифенила, являющегося, согласно работе [42], высоконуклеофильным мономером, в реакциях электрофильного ароматического замещения. Взаимодействие 2,2'-диметоксибифенила с ароматическими дикарбоновыми кислотами было осуществлено в ФАМСК [43]

Таблица 4. Условия реакции и значения $\eta_{\text{дл}}$ поликетонов общей формулы [40]*

R	Время реакции, ч	Выход, %	$\eta_{\text{дл}}$, дл/г
$(\text{CH}_2)_4$	24	70	0.30
$(\text{CH}_2)_4$	24	99	0.95
$(\text{CH}_2)_8$	24	99	1.00
$(\text{CH}_2)_8$	72	99	2.60
$(\text{CH}_2)_{12}$	8	98	0.44
$(\text{CH}_2)_{12}$	36	99	1.20
n-Циклогексил	24	99	0.75
	24	99	0.38

* Поликонденсацию проводили с использованием 2.5 ммоля каждого мономера и 8 мл ФАМСК при комнатной температуре.

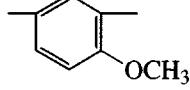
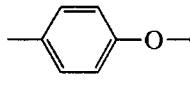
** Поликонденсацию проводили при 40°C в течение 1 ч и далее при комнатной температуре в течение 23 ч.



$\text{---C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---}$) и привело к образованию метоксизамещенных поликетонов с $\eta_{\text{дл}}$ растворов в H_2SO_4 , равными 0.23–0.49 дл/г. Отметим, что при синтезе этих же полимеров в трифторметансульфокислоте [44] образуются полимеры с меньшей вязкостью [43], а в ПФК полимер вообще не образовывался [43].

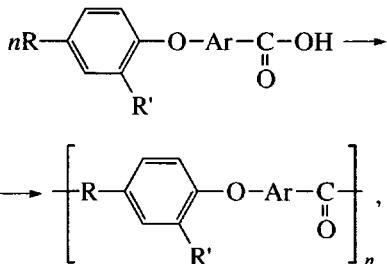
Наряду с синтезом поликетонов соконденсацией мономеров АА + ББ, были использованы процессы гомоконденсации мономеров типа АБ [36,

Таблица 5. Условия синтеза и значения $\eta_{\text{дл}}$ антрахинонсодержащих поликетонов общей формулы [41]*

R	Условия реакции		$\eta_{\text{дл}}$, дл/г
	время, ч	температура, °С	
$(\text{CH}_2)_8$	22	25	0.71
$(\text{CH}_2)_8$	0.5	60	0.70
$(\text{CH}_2)_{10}$	20	25	0.68
Транс-n-циклогексил	5	70	0.20
	24	70	0.20
	24	70	0.79

* Поликонденсацию проводили с использованием 1 ммоля каждого мономера и 3 мл ФАМСК.

45]. В частности, ПЭК были получены гомоконденсацией 3-феноксибензойной и 4-феноксибензойной кислот [36, 45], а также 4-(o-фенилфенокси)бензойной и 4-(o-метоксифенокси)бензойной кислоты [45] в ФАМСК, протекающей в соответствии с общей схемой



где $-R = \text{---C}_6\text{H}_4\text{---O---}$, $-Ar = \text{---C}_6\text{H}_4\text{---}$, $-R' = -H$;

$\text{---C}_6\text{H}_4\text{---O---}$, $-Ar = \text{---C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---}$, $-R' = -H$; $-H$,

$-Ar = \text{---C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---}$, $-R' = \text{---C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---}$; $-H$, $-Ar = \text{---C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---}$, $-R' = -OCH_3$.

При проведении гомоконденсации 4-феноксибензойной кислоты в ФАМСК при 40–100°C в течение 24 ч образуются низкомолекулярные ПЭК, что связано с низкой электрофильностью мономера, обусловленной присутствием дезактивирующей группы и плохой растворимостью целевого полимера [45]. Улучшение растворимости полимера за счет использования 3-феноксибензойной кислоты [36] позволило синтезировать продукты с $\eta_{\text{лог}}$, достигающей 1.0 дL/g. Полимер обладал $T_c = 133^\circ\text{C}$ и терял, согласно данным ДТГА, 10% исходной массы при 485°C на воздухе и при 510°C в атмосфере азота. Полимер хорошо растворялся в сильных кислотах, полярных растворителях и галоидалканах; из его растворов в дихлорметане были получены прочные пленки [36].

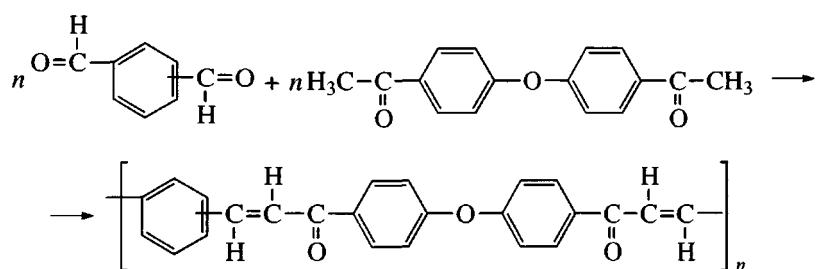
Альтернативный путь улучшения растворимости целевых поликетонов за счет введения в мономеры (и соответственно в полимеры) фенильных заместителей позволил синтезировать лишь низкомолекулярные ПЭК, тогда как введение метоксизаместителей приводило к образованию высокомолекулярных ($\eta_{\text{лог}} = 0.40$ –0.70 дL/g) ПЭК.

В целом синтез ПЭК в ФАМСК представляет-
ся весьма привлекательным, поскольку зачастую
снимает проблему выделения кристаллических
олигомеров из растворов в процессе поликонден-
сации [46], и, таким образом, делает возможным
получение высокомолекулярных продуктов.

Наряду с синтезом ПЭС и ПЭК система фос-
форный ангидрид–метансульфокислота была ис-
пользована для синтеза полимеров, содержащих
3-фенилакрилофеноновые (халконовые) группы
[47] – важного класса полимеров, применяемых в
качестве фоторезистов [48].

Изучение модельных реакций взаимодействия ацетофенона с бензальдегидом, изофтальальдеги-
дом и терефталальдегидом в ФАМСК при ком-
натной температуре показало, что в результате
всех реакций образуются целевые продукты с вы-
ходами 93–94% [47]. Как следствие, реакции син-
теза полихалконов были осуществлены в тех же
условиях, т.е. в ФАМСК при 25°C [47].

Реакции взаимодействия 4,4'-оксидацетофе-
нона (4,4'-диацетилдифенилоксида) с изо- и те-
рефталальдегидами



$(-\text{---} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \text{---}) = -\text{---} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \text{---}, -\text{---} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \text{---})$ протекали в
гомогенных условиях и приводили к получению
полихалконов с количественным выходом. Поли-
меры, синтезированные в оптимальных условиях,
обладали $\eta_{\text{лог}}$, превышающими 0.80 дL/g, однако
они растворялись только в сильных концентриро-
ванных кислотах – H_2SO_4 и $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$. Некоторого
улучшения растворимости можно достичь путем
замены 4,4'-оксидацетофенона на 3,4'-оксидацето-
фенон.

Синтез гетероциклических конденсационных полимеров в ФАМСК

Наряду с рассмотренными выше реакциями синтеза гетероцепных полимеров в ФАМСК значительное распространение получили реакции полигетероциклизации в этом растворителе, при-
водящие к образованию различных гетероцикли-
ческих полимеров.

Так, взаимодействием гидразинсульфата с
алифатическими, циклоалифатическими и аро-
матическими дикарбоновыми кислотами в

Таблица 6. Условия синтеза и вязкостные характеристики растворов ПОД общей формулы [49]*

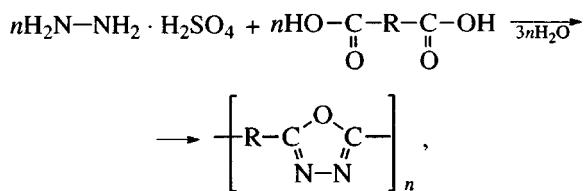
-R-	Условия синтеза		Выход, %	$\eta_{\text{дл}}^{**}$, дL/g	Temperatura 10%-ной потери массы при нагревании, °C	
	время, ч	температура, °C			на воздухе	в азоте
-(CH ₂) ₆ -	96	25	89	0.74	-	-
-(CH ₂) ₆ -	3	80	91	1.10	-	-
-(CH ₂) ₇ -	96	25	94	1.00	-	-
-(CH ₂) ₇ -	3	80	90	1.30	-	-
-(CH ₂) ₈ -	96	25	98	1.40	335	400
-(CH ₂) ₈ -	3	80	98	1.30	-	-
-(CH ₂) ₁₀ -	3	80	98	0.68	-	-
Транс-p-циклогексил	96	25	98	1.40	-	-
»	3	80	96	1.40	405	415
	***	24	80	99	1.10	400
	***	24	80	98	0.73	455
	***	24	80	99	0.37	-
	***	48	100	99	0.34	-

* Поликонденсацию проводили при взаимодействии эквимольных количеств исходных соединений по 1 ммолю в 2 мл ФАМСК.

** Измерено для 0.2%-ных растворов в концентрированной H₂SO₄.

*** Мольное соотношение гидразин-гидрат : кислота = 1.2.

ФАМСК были синтезированы поли-1,3,4-оксадиазолы (**ПОД**) различного строения [49]:



где -R = (CH₂)₆, (CH₂)₇, (CH₂)₈, (CH₂)₁₀,

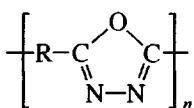
транс-, ,

и .

Синтезу полимеров предшествовало изучение ряда модельных реакций гидразинсульфата с бензойной кислотой и 4-замещенными бензойными кислотами, продемонстрировавших возможность получения целевых соединений с высокими выходами [49].

Реакции синтеза ПОД, осуществленные в условиях, определенных при изучении модельных реакций, приводят к образованию высокомолекулярных полимеров (табл. 6). Так, реакции с участием алифатических и алициклических дикарбоновых кислот успешно протекали даже при комнатной температуре, давая полимеры с $\eta_{\text{дл}}$ до 1.40 дL/g. Весьма эффективно использование в подобных реакциях изо- и терефталевой кислот;

Таблица 7. Условия синтеза, выход, значения $\eta_{\text{дл}}$ и термические характеристики ПОД, полученных с предварительной "активацией" дикарбоновых кислот общей формулы [49]*



R	Температура, °C		Время, ч	Выход, %	$\eta_{\text{дл}}$, дЛ/г	Температура 10%-ной потери массы при нагревании, °C	
	акти- вации	ре- акции				на воздухе	в азоте
	100	100	3	99	0.42	-	-
	140	80	2	99	0.76	-	-
	140	100	2	99	1.10	445	450
	140	80	2	99	0.91	440	440

* Поликонденсацию осуществляли при использовании 1 ммоля дикарбоновой кислоты и 1.2 ммоля гидразин-сульфата в 2 мл ФАМСК; время активации 1 ч.

** Для 0.2%-ных растворов в концентрированной H_2SO_4 .

лишь на основе 4,4'-дикарбоксидифенилоксида были получены ПОД с невысокими ($\eta_{\text{дл}} = 0.34\text{--}0.37$) вязкостными характеристиками. Увеличение температуры реакции до 120°C нежелательно из-за нестабильности гидразинсульфата в ФАМСК. Более эффективным применительно к ПОД на основе 4,4'-дикарбоксидифенилоксида и 4,4'-(*n*-фенилендиокси)бензойной кислоты оказался метод, включающий две раздельные стадии: "активацию" карбоксильного компонента, т.е. образование активного интермедиата, и конденсацию образующегося интермедиата с гидразинсульфатом [49]. Условия синтеза ПОД подобным методом и вязкостные характеристики растворов полимеров приведены в табл. 7.

В работе [50] был развит оригинальный метод синтеза алифатико-ароматических сополи-1,3,4-оксадиазолов, позволяющий осуществлять контроль за образованием статистических или блочных сополимеров.

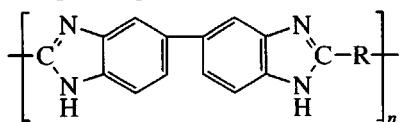
ПОД на основе алифатических дикарбоновых кислот хорошо растворяются в концентрированной H_2SO_4 и $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$, тетрахлорэтане и хлоро-

форме при комнатной температуре, а при нагревании – в диполярных аprotонных растворителях и в *m*-крезоле. Ароматические поли-1,3,4-оксадиазолы растворяются только в сильных кислотах, однако введение дифениленоксидных фрагментов в ПОД сообщает им дополнительно растворимость в диполярных аprotонных растворителях. Более эффективным способом повышения растворимости ароматических ПОД является введение в них гексафторизопропилиденовых групп [51].

Еще один подход к увеличению растворимости ароматических ПОД базируется на использовании в качестве кислотного сопономера ди(*n*-карбоксифенил)дифенилсилана [52–54].

Изучение термостойкости ПОД методом ДТГА показало, что полимеры на основе алифатических дикарбоновых кислот теряют 10% исходной массы в области 330–340°C на воздухе и в области 400°C – в атмосфере азота. Ароматические ПОД теряют в этих же условиях 10% массы при 400–450°C и при 460–490°C соответственно,

Таблица 8. Условия синтеза и вязкостные характеристики растворов ПБИ общей формулы [56]*



R	Условия синтеза*		$\eta_{\text{вног}}$, дЛ/г
	время, ч	температура, °C	
(CH ₂) ₅	10	120	0.21
(CH ₂) ₆	10	120	0.45
(CH ₂) ₇	5	120	1.49
(CH ₂) ₈	8	120	3.34
(CH ₂) ₁₀	2	120	1.36
Транс-n-циклогексил	1.6	140	4.43**

* Поликонденсацию проводили с использованием 1 ммоля каждого сомономера в 5 мл ФАМСК.

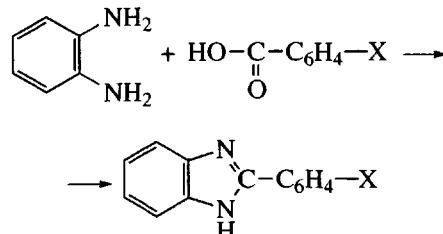
** Для 0.2%-ных растворов в H₃CSO₃H.

т.е. они сопоставимы по термостойкости с описанными ранее ПОД [55].

С целью получения ПОД, свободных от гидразидных звеньев, образующихся при высаждении полимеров из реакционных растворов в ФАМСК в воду, был разработан усовершенствованный метод их выделения, предполагающий использование МП в качестве осадителя [50]. Полученные таким образом ПОД обладают повышенной устойчивостью к сильным кислотам.

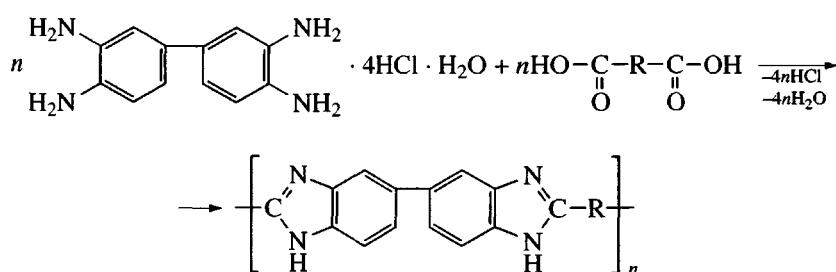
Значительное внимание было уделено изучению синтеза в ФАМСК различных полибензазолов — полибензимидазолов (ПБИ) [56, 57], полибензоксазолов (ПБО) [58, 59] и полибензтиазолов (ПБТ) [59, 60].

Исследование реакций, моделирующих синтез ПБИ в ФАМСК [56]



показало, что бензимидазолы образуются в более мягких условиях, чем в ПФК. Более того, реакционная способность замещенных бензойных кислот увеличивалась с введением электронодонорных и уменьшалась с введением электроноакцепторных групп. Эти наблюдения подтверждают предположение о том, что активным интермедиатом является ацилий-ион XC₆H₄C=O⁺, резонансно стабилизованный электронодонорными заместителями.

В качестве основного мономера для синтеза ПБИ использовался тетрагидрохлорид моногидрата 3,3'-диаминобензидина (ДАБ · 4HCl · H₂O). Полибензимидазолы на основе этого мономера и алифатических или циклоалифатических дикарбоновых кислот синтезированы по схеме



(R = (CH₂)₅, (CH₂)₆, (CH₂)₇, (CH₂)₈, (CH₂)₁₀,).

Реакции протекали при 120–140°C в течение нескольких (1.6–10) ч и приводили к образованию с количественным выходом ПБИ с $\eta_{\text{вног}} = 0.21$ –4.43 дL/g (табл. 8).

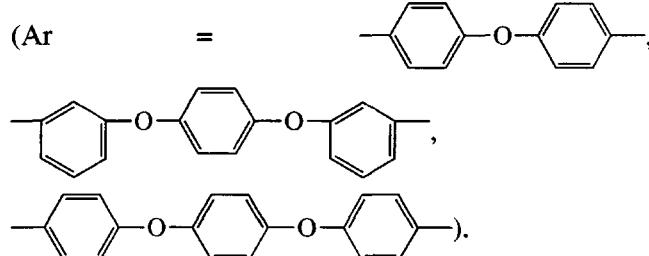
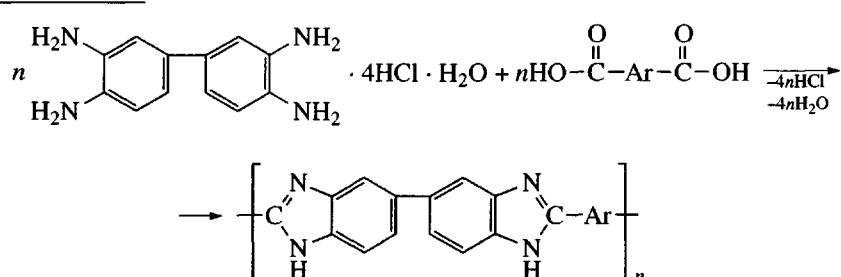
Весьма существенным представляется температурный режим реакции, поскольку при температурах ниже 100°C циклизация не завершается полностью, а при 150°C начинается деструкция H₃CSO₃H.

Сравнительно низкие вязкостные характеристики ПБИ на основе пимелиновой и пробковой кислот объясняются, вероятно, протеканием побочных реакций типа циклизации [4].

Попытки синтеза ароматического ПБИ на основе ДАБ · 4HCl · H₂O и изофталевой кислоты не привели к успеху. На основании полученных данных и изучения модельных реакций высказано предположение, что в условиях поликонденсации изофталевая кислота малореакционноспособна. Это связано с наличием электроноакцепторных заместителей в *мета*-положениях к карбоксильным группам: даже если одна карбоксильная группа реагирует с *o*-фенилендиаминным фрагментом, образуя бензимидазольный цикл, по-

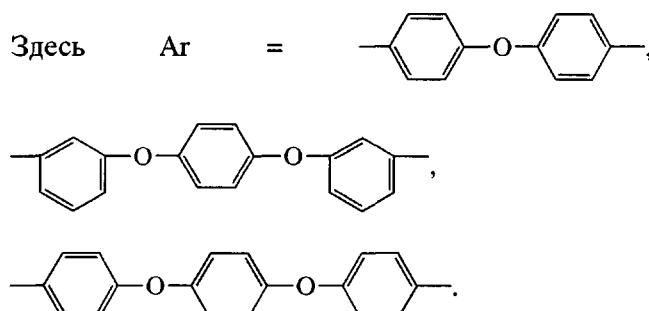
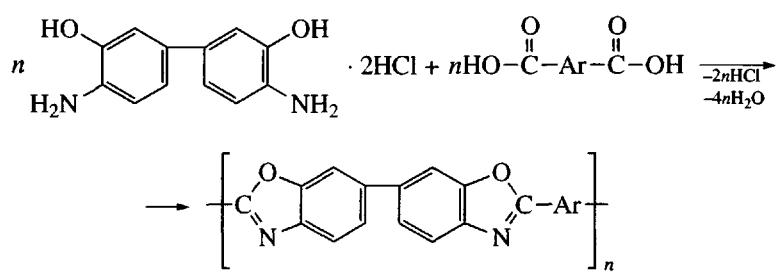
следний протонируется метансульфонатной, что приводит к получению иона имидазолия, являющегося сильной электроноакцепторной группой. Такой эффект неблагоприятен для образования ацилий-иона.

Значительно лучшие результаты были достигнуты при взаимодействии ДАБ · 4HCl · H₂O с 4,4'-дикарбоксибензидином, 3,3'-(*n*-фенилендиокси)-бис-(бензойной кислотой) и 4,4'-(*n*-фенилендиокси)-бис-(бензойной кислотой):



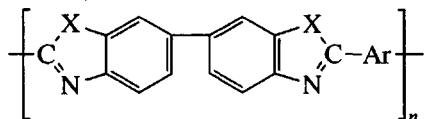
Процессы полициклоконденсации завершились за 20–80 мин при 140°C, приводя к ПБИ с $\eta_{\text{лог}} = 1.3 - 4.7 \text{ дL/g}$ (табл. 9).

Синтез ПБО был осуществлен взаимодействием 3,3'-диоксибензидина с ароматическими дикарбоновыми кислотами, содержащими простые эфирные связи [58, 59]:



По аналогии с рассмотренным выше синтезом ПБИ в ФАМСК [56] попытка использования изофталевой кислоты в качестве мономера не привела к получению высокомолекулярного полимера, что связано с ее низкой реакционной способностью, обусловленной наличием электроноакцепторного заместителя, образующегося в результате первого акта полициклоконденсации. Это предположение было подтверждено изучением модельных реакций [58].

Таблица 9. Условия синтеза и некоторые характеристики ПБИ [56] и ПБО [58] общей формулы*



X	Ar	Время синтеза*, мин	η_log^{**} , дл/г	Temperatura 10%-ной потери массы при нагревании, °C	
				на воздухе	в азоте
NH		20	3.63	465	540
NH		80	0.94	440	500
NH		30	5.84	470	540
O		300	4.70	495	535
O		180	1.30	450	465
O		180	3.00	505	510

* Поликонденсацию проводили с использованием 1 ммоля каждого сомономера в 5 мл ФАМСК при 140°C.

** Для 0.2%-ных растворов в $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$.

Процессы поликонденсации с участием 4,4'-ди-карбоксидифенилоксида, 3,3'-(*n*-фенилендиокси)-бис-(бензойной кислоты) и 4,4'-(*n*-фенилендиокси)-бис-(бензойной кислоты), протекали в гомогенных растворах, образуя с количественными выходами высокомолекулярные ПБО, отдельные характеристики которых представлены в табл. 9.

ПБО растворяются в сильных кислотах типа H_2SO_4 и $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$, а также набухают в МП и *m*-крезоле. Исследование термостойкости ПБО методом ДТГА показало, что полимеры теряют 10% исходной массы при 450–505°C на воздухе и при 465–535°C в атмосфере азота. Введение простых эфирных связей в макромолекулы ПБО вызывает некоторое снижение их термостойкости по сравнению с ароматическими ПБО, свободными от “мостиковых” групп [61–63].

Высокомолекулярные ПБТ получены поликликлоконденсацией дигидрохлорида 2,5-диамино-1,4-фенилендитиола с алифатическими цикло-

алифатическими и ароматическими дикарбоновыми кислотами, содержащими простые эфирные связи, в среде ФАМСК [59, 60]:

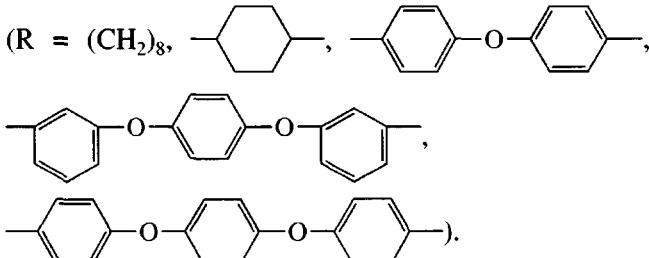
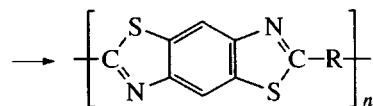
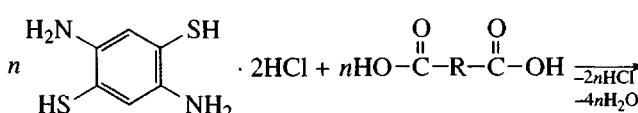


Таблица 10. Условия синтеза и некоторые характеристики ПБТ общей формулы [60]

R	Время, ч	$\eta_{\text{дл}}^*$, дл/г	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$ (TGA)	
			воздух	азот
(CH ₂) ₈	5	1.5	355	395
Транс-n-циклогексил	3	1.4	430	510
	8	1.1	490	595
	1.3	2.0**	405	455
	0.5	2.9**	410	450

* Для 0.2%-ных растворов в концентрированной H₂SO₄.
** Для 0.2%-ных растворов в H₃CSO₃H.

Эти реакции, моделируемые синтезом моно- и бисбензтиазолов [60, 64], гладко протекали при 140°C, приводя к получению ПБТ с $\eta_{\text{дл}}$ до 2.9 дл/г (табл. 10).

Синтезированные ПБТ растворяются только в сильных кислотах (H₂SO₄ и H₃CSO₃H) и набухают в *m*-крезоле.

Исследование термостойкости полимеров методом ТГА показало [60], что наименьшей термостойкостью характеризуется ПБТ, содержащий октаметиленовые цепочки (табл. 10), тогда как наибольшую термостойкость имеет ПБТ на основе 4,4'-дифенилоксидкарбоновой кислоты. В то же время введение простых эфирных связей в макромолекулы ПБТ способствует уменьшению их термостойкости по сравнению с описанными ранее жесткоцепными полимерами этого класса на основе терефталевой кислоты [62, 63, 65].

В полной аналогии с синтезом ПБИ [56] и ПБО [58] попытка использования для получения ПБТ изофтальевой кислоты на привела к успеху [60].

В целом, согласно работам [56, 58–60], синтез полибензтиазолов в ФАМСК существенно превосходит известные методы синтеза этих полимеров

[66] в силу простоты аппаратурного оформления, скорости и мягких условий протекания процесса. Недостатком синтеза полибензтиазолов в ФАМСК является невозможность использования в качестве кислотных сомономеров дешевых и доступных изо- и терефталевой кислот [60].

В ряде случаев ФАМСК целесообразно применять в смеси с инертными сорасторовителями, например сульфоланом, для лучшего растворения отдельных мономеров, и, в частности, мультиядерных кислот [67], и в синтезе ПБТ на основе дигидрохлорида 2,5-диамино-1,4-фенилендитиола; в качестве кислотных сомономеров были использованы 4,4'-(гексафтторизопропилиден)-дибензойная, 4,4'-(1,4-фенилендиокси)дибензойная и 4,4'(1,4-фенилендиокси-2-фенил)дибензойная кислоты [67]. Реакции синтеза ПБТ осуществлены в соответствии со схемой

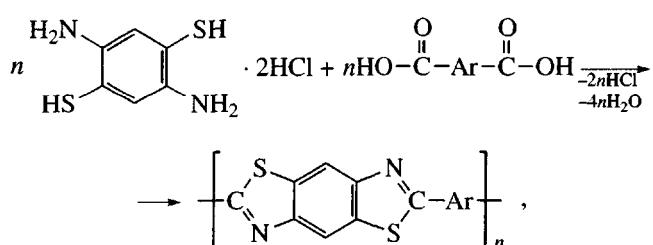
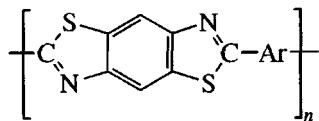
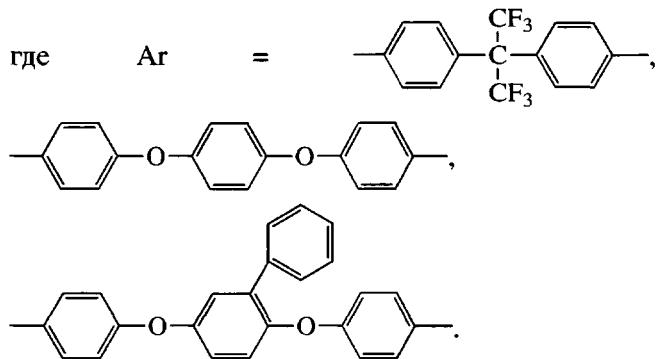


Таблица 11. Условия синтеза и значения $\eta_{\text{лог}}$ ПБТ общей формулы [67]

Ar	Концентрация мономеров, моль/л	Температура реакции, °C	Время реакции, ч	$\eta_{\text{лог}}^*, \text{дл/г}$
	0.30	140	2.5	0.67
	0.30	140	1.0	2.37
	0.15	140	1.0	1.79

* Для 0.15%-ных растворов в $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$.



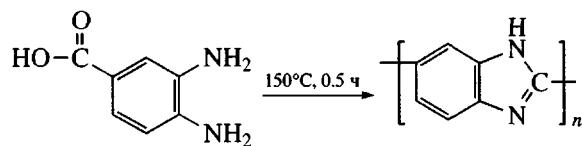
Реакции поликлоконденсации проводили при 140°C в течение 1.0–2.5 ч; в результате получены ПБТ с высокими вязкостными характеристиками (табл. 11).

Все синтезированные ПБТ растворялись в $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$ и не растворялись в органических растворителях за исключением полимера, содержащего гексафторизопропиленовую группу: он растворялся в фенольных растворителях типа *m*-крезола и при нагревании в МП.

Температуры стеклования ПБТ составляют 268–308°C, а температуры потери 10% исходной массы в атмосфере азота лежат в интервале 545–590°C.

Значительный интерес представляет синтез полибензазолов в ФАМСК на основе мономеров типа АБ. В частности, гомоконденсацией 3,4-ди-

минобензойной кислоты был получен поли-2,5-бензимидазол [57]



В отличие от осуществленных ранее синтезов этого полимера в ПФК [68] или в смеси фосфорной кислоты с P_2O_5 [69], рассматриваемый процесс протекал гомогенно и в зависимости от условий проведения реакции приводил к образованию полимеров с $\eta_{\text{лог}} = 1.48$ –1.81 дл/г. Непосредственно из реакционных растворов были сформированы мембранны, допированные в дальнейшем H_3PO_4 с целью придания им протонной проводимости.

Полученные таким образом мембранны обладали хорошими механическими характеристиками ($\sigma_{\text{разр}} = 100 \text{ МПа}$) и протонной проводимостью, равной 0.02–0.06 С/см при $T > 100^\circ\text{C}$, что указывает на принципиальную возможность их использования в топливных элементах [70–72].

Растворителем, весьма близким к ФАМСК, является смесь ПФК – $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$. Эта реакционная смесь была успешно использована для синтеза ПБО на основе дигидрохлорида

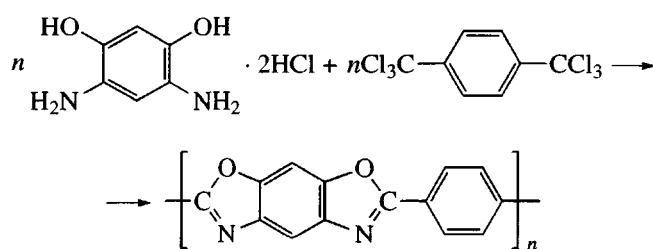
Таблица 12. Условия синтеза и некоторые характеристики полибензоказинонов общих формул [75]*

X	Ar	Условия реакции*		$\eta_{\text{лог}}$, дЛ/г
		ФАМСК, мл	время, ч	
CH ₂		2	47	1.4
CH ₂		5	47	1.4
CH ₂		5	9	1.3**
CH ₂		5	1	2.6
-		2	1	1.3
-		5	3	1.9**
-		5	1	2.1
-		5	0.5	2.6

* Поликонденсацию проводили взаимодействием 1 ммоля каждого мономера при 140°C.

** Для 0.5%-ных растворов в H₃CSO₃H.

1,3-диамино-4,6-диоксибензола и 1,4-бис-(трихлорметил)бензола [73, 74]:



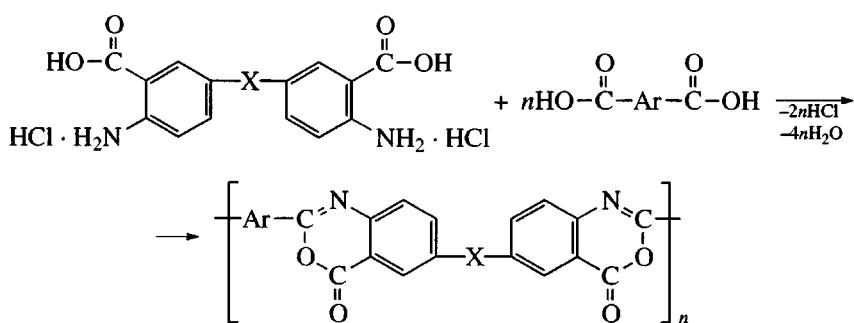
Синтез ПБО осуществляли в смеси ПФК-H₃CSO₃H при массовом соотношении 0.55–0.65 постепенно поднимая температуру от 25 до 145°C.

Перемешивание при максимальной температуре в течение 8 ч приводило к образованию полимера с характеристической вязкостью 19–32 дЛ/г.

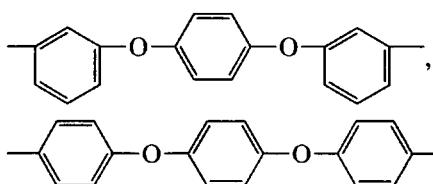
Еще один класс гетероциклических полимеров, синтезированных в ФАМСК, – полибензоказиноны [75]. Эти полимеры были получены на основе бис-(антраниловых кислот) – 4,4'-диамино-3,3'-дифенилдикарбоновой и 5,5'-метилен-бис-(антраниловый) кислот, используемых в виде свободных соединений, или в виде хлоргидратов. В качестве кислотных сомономеров этих продуктов применяли ароматические дикарбоновые кислоты, содержащие простые эфирные связи – 4,4'-ди-фенилоксидикарбоновая, 3,3'-(*n*-фенилендиок-

си)-бис-ベンзойная и 4,4'-(*n*-фенилендиокси)-бис-ベンзойная.

Синтез полибензоксазинонов представлен общей схемой



Здесь $X = -, \text{CH}_2$; $\text{Ar} = \text{---} \bigcirc \text{---O---} \bigcirc \text{---O---} \bigcirc \text{---}$,



Реакции полициклоонденсации проводили при 140°C в течение 1–47 ч; при этом практически во всех случаях были получены высокомолекулярные продукты (табл. 12).

Полибензоксазиноны растворяются только в сильных кислотах (H_2SO_4 и $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$) и набухают в МП и *m*-крезоле. Исследование термостойкости полимеров методом ДТГА ($\Delta T = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$) показало, что потеря 10% исходной массы на воздухе происходит при $430\text{--}450^\circ\text{C}$, а в атмосфере азота при $440\text{--}470^\circ\text{C}$, т.е. синтезированные полибензоксазиноны по термостойкости сопоставимы с полимерами этого класса, описанными ранее [76].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в обзоре данные свидетельствуют о перспективности применения реактива Итона для получения гетероцепочных и циклоцепочных конденсационных полимеров.

Процессы поликонденсации с применением реактива Итона имеют ряд преимуществ по сравнению с известными методами синтеза конденсационных полимеров в силу простоты аппаратурного оформления, скорости и мягких условий протекания реакций. Существенным достоинством реакций в ФАМСК является невысокая вязкость реакционных растворов. В ряде случаев в

среде реактива Итона удается синтезировать полимеры, которые не могут быть получены в других сильных кислотах.

В то же время специфика реакций в среде ФАМСК (образование промежуточного ацилий-иона) не позволяет эффективно использовать в реакциях полициклоонденсации наиболее доступные ароматические дикарбоновые кислоты – изо- и терефталевую.

На основании приведенных в обзоре данных можно с уверенностью прогнозировать дальнейшее расширение использования реактива Итона в реакциях поликонденсации и полициклоонденсации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова С.В., Васнев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.
2. Uhlig F. // Angew. Chem. 1954. B. 66. № 15. S. 435.
3. Popp F.D., McEwen W.E. // Chem. Revs. 1958. V. 58. № 2. P. 321.
4. Uhlig F., Snyder H.R. // Adv. Org. Chem. 1960. V. 1. P. 35.
5. Kanaoka Y., Sato E., Yonemitsu O., Ban Y. // Tetrahedron Lett. 1964. № 35. P. 2419.
6. Imamoto T. // J. Synth. Org. Chem. Jpn. 1985. V. 43. № 12. P. 1163.
7. Eaton P.E., Carlson G.R., Lee J.T. // J. Org. Chem. 1973. V. 38. № 23. P. 4071.
8. Beever W.H., Stille J.K. // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1978. № 65. P. 41.

9. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Лихачев Д.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 7. С. 739.
10. Ueda M. // Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by Salamone C. J.C. Roca Baton; New York; London; Tokyo: CRC Press, 1996. V. 2.
11. Кронгауз Е.С., Русанов А.Л., Ренард Т.Л. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 9. С. 1591.
12. Yoda N., Kurihara M. // J. Polym. Sci., Macromol. Revs. Part D. 1971. V. 5. P. 109.
13. Yoda N., Kurihara M., Dokoshi M. // Progr. Polym. Sci. Jpn. 1972. V. 4. P. 8.
14. Sauer R.O. // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. № 10. P. 1707.
15. Милешкевич В.П., Карлин А.И. // Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. № 12. С. 2573.
16. Yamamoto K., Watanabe H. // Chem. Lett. 1982. P. 1225.
17. Ogata S., Kakimoto M., Imai Y. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. № 6. P. 835.
18. Kurita K., Kusayama Y., Iwakura Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. № 9. P. 2163.
19. Mathias L.J., Overberger C.G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1979. V. 17. № 5. P. 1287.
20. Kakimoto M., Ogata S., Mochizuki A., Imai Y. // Chem. Lett. 1984. P. 821.
21. Imai Y., Kakimoto M., Hamaoka M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 9. P. 1981.
22. Reinhardt B.A. // Polym. Commun. 1990. V. 31. P. 453.
23. Aizpura J.M., Palomo C. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1984. № 3–4. P. 142.
24. Imai Y. // Karaku то корё, Chem. And Chem. Ind. 1986. V. 39. P. 171.
25. Ueda M. // Kobunshi (High Polymers). 1986. V. 35. № 2. P. 128.
26. Rao V.L. // J. Macromol. Sci. C. 1999. V. 39. № 4. P. 655.
27. Rao V.L. // J. Macromol. Sci. C. 1995. V. 35. № 4. P. 661.
28. Mullins M.J., Woo E.P. // J. Macromol. Sci. C. 1987. V. 27. № 2. P. 313.
29. Rose J.B. High Performance Polymers: Their Origin and Development./Ed. by Seymour R.B., Kirshenbaum G.S. New York; Amsterdam; London: Elsevier, 1986. P. 187.
30. Vogel H.A. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 8. P. 2035.
31. Cohen S.M., Young R.H. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 3. P. 722.
32. Iwakura Y., Uno K., Hara S., Takase T. // Yuki Gosei Kyokai Shi (J. Synth. Org. Chem.) 1967. V. 25. № 4. P. 43.
33. Ueda M., Uchiyama K., Kanno T. // Synthesis. 1984. № 4. P. 323.
34. Ueda M. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. P. 271.
35. Ueda M., Kanno T. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. P. 833.
36. Ueda M., Sato M. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. P. 2675.
37. Ueda M., Ichikawa F. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 4. P. 926.
38. Maeyama K., Kinuno T., Jobashi T., Yonezawa N. // React. Funct. Polymers. 2004. V. 59. P. 155.
39. Ueda M., Abe T., Oda M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1992. V. 30. № 9. P. 1993.
40. Ueda M., Kanno T., Waragai T., Sugita H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. P. 847.
41. Ueda M., Sugita H., Waragai T. // Polym. J. 1988. V. 20. № 5. P. 433.
42. Yoda M., Otsuka H., Sato K., Nisato N., Oda M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. V. 63. P. 80.
43. Yonezawa N., Miyata S., Nakamura T., Mori S., Ueha Y., Katakai R. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 19. P. 5262.
44. Colquhoun H.M., Lewis D.F. Pat. 3309075 USA. 1983. // Chem. Abstrs. 1984. V. 100. 7426 k.
45. Ueda M., Oda M. // Polym. J. 1989. V. 21. № 9. P. 673.
46. Ueda M. // Synlett. 1992. № 8. P. 605.
47. Ueda M., Yokoo T., Oda M. // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. № 11. P. 2569.
48. Nagamatsu G., Inui H. Photopolymerization. Tokyo: Kodomska, 1977. P. 154.
49. Ueda M., Sugita H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1988. V. 26. № 1. P. 159.
50. Briffaud T., Garapon J., Sillion B. // High Perform. Polym. 2001. V. 13. № 2. P. 197.
51. Pei Q., Yang Y. // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 1568.
52. Bruma M., Schulz B. // J. Macromol. Sci. Revs. 2001. V. 41. № 1–2. P. 1.

53. Hamciuk E., Bruma M., Kopnik T., Kaminorz Y., Schulz B. // Polymer. 2001. V. 42. P. 1809.
54. Bruma M., Русанов А.Л., Беломоина Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 574.
55. Cassidy P.E., Fawcett N.C. // J. Macromol. Sci. C. 1979. V. 17. № 2. P. 209.
56. Ueda M., Sato M., Mochizuki A. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2723.
57. Kim H.-J., Cho S.Y., An S.J., Eun Y.C., Kim J.-Y., Yoon H.-K., Kweon H.-J., Yew K.H. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 2004. V. 25. № 8. P. 894.
58. Ueda M., Sugita H., Sato M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1986. V. 24. № 5. P. 1019.
59. Ueda M. Pat. 61246235 Jpn. РЖХим. 1987. 21C477П.
60. Ueda M., Yokote S., Sato M. // Polym. J. 1986. V. 18. № 2. P. 117.
61. Wolfe J.F., Arnold F.E. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 909.
62. Wolfe J.F., Loo B.H., Arnold F.E. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 915.
63. Комарова Л.Г., Русанов А.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 88.
64. Boger D.L. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. № 11. P. 2296.
65. Allen S.R., Filippov A.G., Farris R.J., Thomas E.L., Wong C.P., Berry G.C., Chenevey E.C. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 1135.
66. Cassidy P.E. Thermally Stable Polymers. New York: Marcel Dekker, 1980.
67. Cermite P., Maglio G., Palumbo R., Tortora M. // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. № 3. P. 484.
68. Asensio J.A., Boros S., Gomez-Romero P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 12. P. 3703.
69. Litt M.H., Ameri R., Wang Y., Savinell R.F., Wainwright J.S. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1999. V. 548. P. 313.
70. Kerres J.A. // J. Membr. Sci. 2001. V. 185. P. 3.
71. Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Мюллен К. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 9. С. 862.
72. Rusanov A.L., Likhachev D.Yu., Kostoglodov P.V., Muellen K., Klapper M. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 179. P. 83.
73. So Y.H. Pat. 5235023 USA. 1993. // Chem. Abstrs. 1993. V. 113. 232313j.
74. So Y.H. Pat. 5422416 USA. 1995 // Chem. Abstrs. 1995. V. 123. 199815f.
75. Ueda M., Komatsu S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 3. P. 1017.
76. Ueda M. // Polym. Sci. Technol. 1969. V. 10. P. 682.

Synthesis of Heterochain and Heterocyclic Condensation Polymers in Novel Reaction Media

A. L. Rusanov and L. G. Komarova

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The review summarizes the published data on the use of novel reaction media—trimethylsilyl phosphate and a mixture of phosphoric anhydride and methanesulfonic acid (the so-called Eaton's reagent)—for the synthesis of heterochain and cyclochain condensation polymers. Special attention is given to advantages offered by the Eaton reagent, compared to the synthesis of condensation polymers in other reactive media.

Сдано в набор 10.06.2005 г.

Цифровая печать

Усл. печ. л. 20.0

Подписано к печати 16.08.2005 г.

Усл. кр.-отт. 5.6 тыс.

Тираж 276 экз.

Зак. 645

Формат бумаги 60 × 88^{1/8}

Уч.-изд. л. 20.0

Бум. л. 10.0

Учредители: Российской академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева РАН

Адрес издателя: 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерperiодика"

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6