

Реакции поликонденсации, катализируемые комплексами Ni и Pd, как методы синтеза карбо- и гетероциклических полиариленов

А.Л.Русанов, И.А.Хотина

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085*

В статье систематизированы и обобщены данные по применению метода поликонденсационного кросс-сочетания, катализируемого комплексами Pd и Ni, к синтезу карбо- и гетероциклических полиариленов.
Библиография — 126 ссылок.

Оглавление

I. Введение	852
II. Синтез полиариленов реакцией кросс-сочетания, катализируемой комплексами палладия	852
III. Синтез полиариленов реакцией кросс-сочетания, катализируемой комплексами никеля	857
IV. Синтез гетероциклических полиариленов	860

I. Введение

До недавнего времени химия карбо- и гетероциклических полиариленов оставалась одной из наименее изученных областей науки о высокомолекулярных соединениях.¹ Несмотря на многочисленные попытки исследователей разработать подходы к получению карбоциклических^{2–11} и гетероциклических^{12,13} полиариленов, синтез высокомолекулярных полимеров с четко определенной структурой представлялся весьма проблематичным.

Методы синтеза полиариленов могут быть подразделены на прямые и непрямые. В прямых методах используются мономеры, уже содержащие ароматические звенья, которые в дальнейшем становятся повторяющимися звеньями полимеров. Типичным примером прямого синтеза полиариленов является синтез поли-*n*-фенилена по Ковачику⁹ или с использованием электрохимических методов.^{14,15}

В случае непрямого синтеза сначала получают преполимер, который в результате того или иного воздействия (например, термообработки) превращается в полиариллен. В качестве примера непрямого синтеза можно привести получение нерастворимого поли-*n*-фенилена на базе растворимого преполимера — производного поли(5,6-дигидроксициклогекс-2-ен-1,4-илена).^{8,12} В работе¹⁶ описан высокомолекулярный стереорегулярный поли(5,6-дикарбоксицикло-

гекс-2-ен-1,4-илен), который превращается в поли-*n*-фенилен в присутствии H₃PO₄ при 100–250°C.

К сожалению, оба метода — и прямой, и непрямой — имеют серьезные недостатки. Прямой синтез полиариленов требует слишком жестких для региоспецифических реакций условий. Поэтому в случае полифенилена возможно образование не только 1,2-, 1,3- и 1,4-дизамещенных фениленовых фрагментов цепи, но и тризамещенных. Кроме того, молекулярные массы полиариленов, получаемых прямыми методами, обычно невысоки, что обусловлено нерастворимостью полиариленов.

С помощью непрямого метода можно получать полиарилены с высокими молекулярными массами, однако образующиеся полиарилены являются разноразветвленными,¹⁷ что связано с неполнотой превращения преполимеров.

Анализ литературных данных показал, что наиболее перспективным путем развития химии полиариленов является разработка прямых реакций, не требующих жестких условий для их проведения. Параллельно необходимо решить проблему растворимости полимеров. Наиболее подходящими для этих целей являются реакции поликонденсации на основе галогенароматических соединений, катализируемые комплексами переходных металлов.

II. Синтез полиариленов реакцией кросс-сочетания, катализируемой комплексами палладия

1. Синтез карбо- и гетероциклических полиариленов взаимодействием ароматических дигалогенидов с ароматическими диборными кислотами или их производными

Впервые применение реакций кросс-сочетания, катализируемых комплексами палладия, было описано в работах Сузуки¹⁸ и Мюллера.¹⁹ Ими было показано, что различные монобромароматические соединения вступают в реакции кросс-сочетания с бензолборной кислотой или ее цикличе-

А.Л.Русанов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений ИНЭОС РАН.

Телефон (095) 135 – 6372.

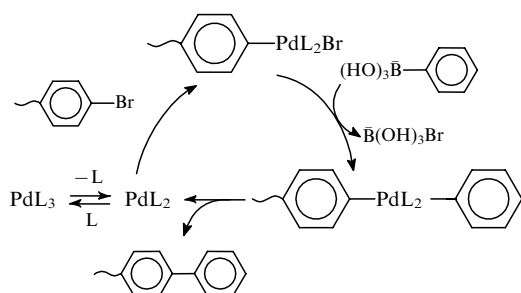
Область научных интересов: химия поликонденсационных процессов, термостойкие гетероциклические полимеры.

И.А.Хотина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории.

Область научных интересов: конденсационная полимеризация, реакции поликонденсации, катализируемые переходными металлами, полифенилены.

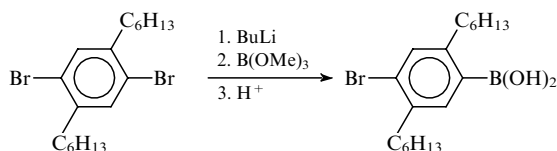
Дата поступления 13 июля 1995 г.

скими эфирами, давая с высокими выходами (до 99%) производные фенилена. Позже эти же реакции были описаны в работах^{20–22}. Сузуки (см.²³) предложил следующую схему для этого процесса:

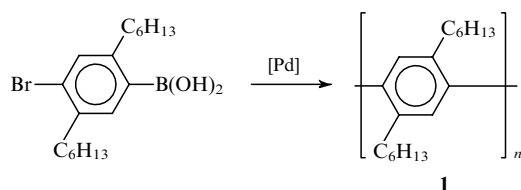


Позже указанные реакции кросс-сочетания были применены для синтеза полиариленов.

Огромным преимуществом метода поликонденсационного кросс-сочетания является возможность введения в мономеры боковых групп различной структуры: алифатических, ароматических, сложнэфирных и др. С одной стороны, при помощи введения боковых групп можно улучшить растворимость полимеров (что важно для их переработки) и в определенной степени увеличить их молекулярную массу. С другой стороны, с помощью этих групп можно придать полимеру специфические свойства — жидкокристаллические, электропроводящие, нелинейные оптические. Реакции кросс-сочетания были использованы, в частности, для синтеза алкилзамещенных поли-*n*-фениленов. Исходные мономеры получали обработкой 2,5-диалкил-1,4-дибромбензолов одним эквивалентом *n*-бутиллития с последующим прибавлением триметилбората и кислотным гидролизом:²⁴



Гомополиконденсация такого мономера в присутствии $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в бензоле с добавлением концентрированного Na_2CO_3 приводит к растворимому в органических растворителях бесцветному полимеру²⁴



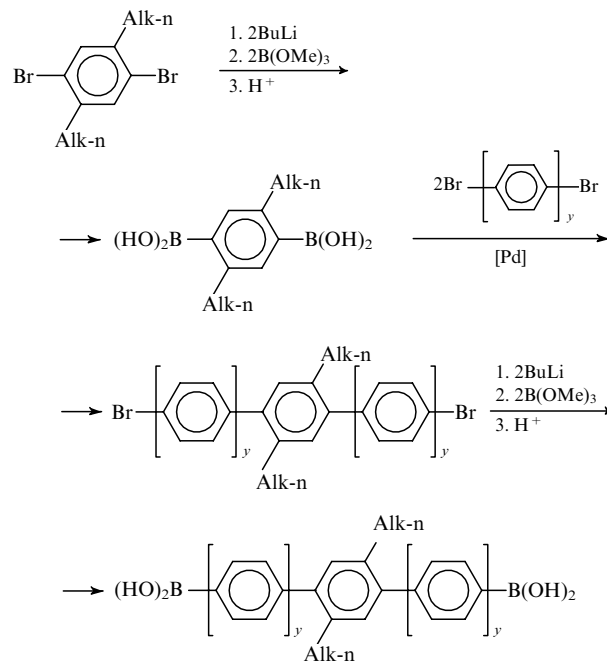
Степень полимеризации (СП) полимера **1** достигала 30. Анализ спектров ЯМР ^1H и ^{13}C показал, что реакция имеет высокую региоспецифичность. Выход полимера в данной реакции составил 100%.

Следует отметить, что в большинстве реакций поликонденсационного кросс-сочетания выходы полимеров находятся в пределах от 80 до 100% в зависимости от растворимости получаемого полимера и его молекулярной массы.

Очевидно, что без введения в исходные мономеры объемных алкильных групп поли-*n*-фенилены со степенью полимеризации 30 не могли быть получены. Однако объемные заместители играют не только положительную роль. В ряде случаев введение объемных заместителей приводит к изменению конформации цепей, например, к нарушению копланарности соседних фенильных групп.^{25–28} Небольшие

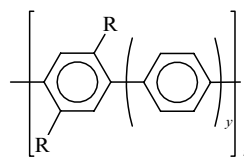
отклонения от копланарности не оказывают существенного влияния на электрические и оптические свойства полимеров, но когда эти отклонения превышают некоторую величину, свойства полимеров значительно меняются.²⁹

Аналогичным образом были получены полифенилены,²⁴ в которых блоки незамещенных *n*-фениленовых фрагментов различной длины соединялись друг с другом посредством фениленовых циклов, содержащих алкильные боковые группы.³⁰ Синтез исходных мономеров был осуществлен по следующей схеме:



$y = 1-6$

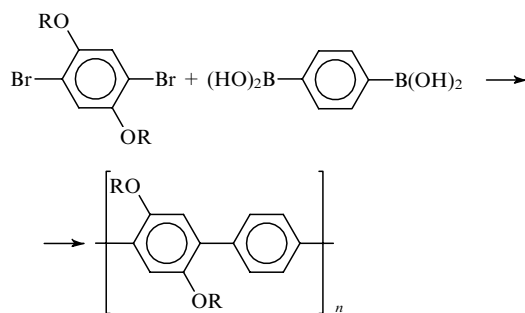
Таким образом, сочетанием различных диборных кислот с дибромсоединениями можно получать полимеры общей формулы³⁰



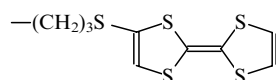
В ряде случаев (при $y = 2$) были получены целевые продукты с молекулярной массой $M_n = 21\,000$, что соответствует степени полимеризации 37. При этом общее число фениленовых групп достигает 100. Из всех известных к настоящему времени полимеров данный полимер, синтезированный Pd-катализируемым поликонденсационным кросс-сочетанием, имеет самую высокую степень полимеризации.

В работе¹ описано получение полимеров с боковыми алкоксильными группами на основе дибромидов и диборных кислот. Большим преимуществом метода поликонденсационного кросс-сочетания является высокая активность диборных кислот и их нечувствительность к воде (например, в ряде описанных реакций применяли водный Na_2CO_3). В некоторых случаях в качестве катализаторов использовали растворимые в воде палладиевые комплексы: натриевую соль трис[(трисульфатофенил)фосфин]палладия(0) (**2**) и натриевую (или калиевую) соль трис[дифенил(*m*-сульфатофенил)фосфин]палладия(0) (**3**).^{31,32}

В работах ^{33, 34} описан синтез алкоксисульфатсодержащих водорастворимых полимеров.

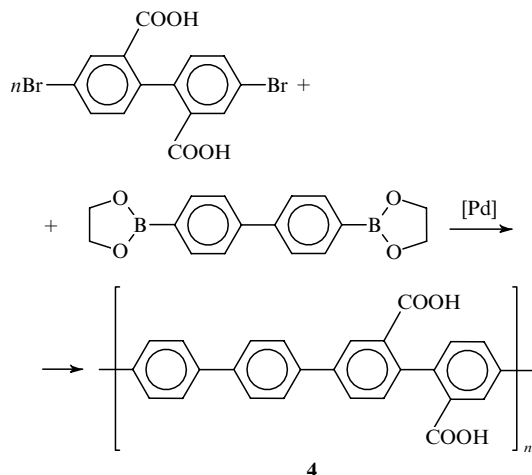


$\text{R} = -(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$,



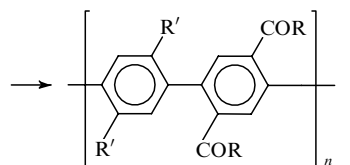
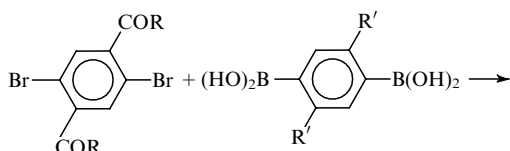
Реакции проводили в водной среде с добавлением ДМФА и K_2CO_3 . В качестве катализатора использовали палладиевые комплексы **2** или **3**. Молекулярную массу не определяли, но судя по невысокому содержанию брома в полимере на основе натриевой соли 1,4-дибром-2,5-бис(3-сульфатопропокси)бензола и 1,4-бензолдиборной кислоты (0.5%), она составляла порядка 15 000.

Были описаны и другие водорастворимые поли-*n*-фенилены ^{23, 32} с карбоксильными и карбоксиметильными группами. Например, на основе 4,4'-дибром-2,2'-дикарбоксибифенила и циклического эфира 4,4'-бифенилдиборной кислоты был получен полимер **4** с молекулярной массой 10 000 (СП ~ 25). Реакцию поликонденсации проводили в присутствии водорастворимого Pd-катализатора в слабощелочном растворе (соотношение H_2O : ДМФА равно 3:1).³¹



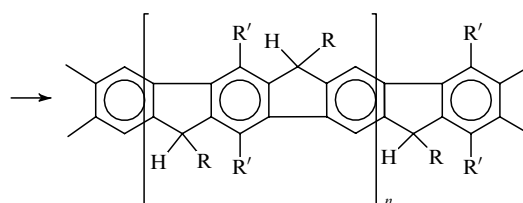
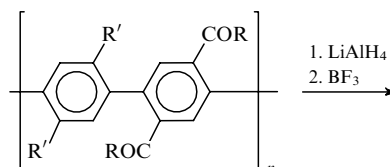
Следует отметить, что диборные циклические эфиры предпочтительнее диборных кислот, так как они лучше растворимы и их легче очистить.

Поликонденсация была успешно использована также для получения форполимеров лестничных систем.^{35–38} Так, на базе диалкилзамещенных бензолдиборных кислот и диборбензолов, содержащих кетонные, альдегидные и другие группы, Мюллером с сотр.^{35, 38} были синтезированы растворимые форполимеры



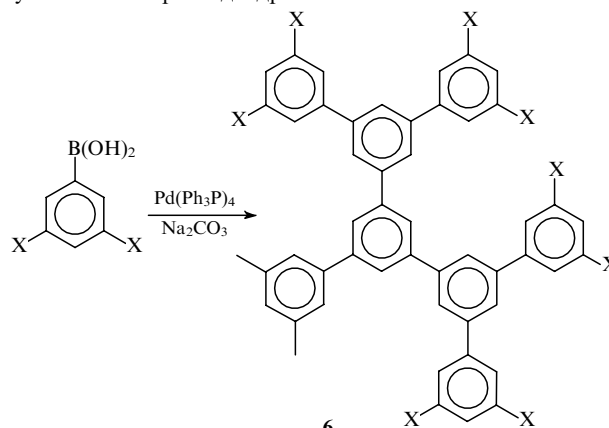
$\text{R} = \text{H}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}; \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{13}$

которые в результате внутримолекулярной циклизации превращались в лестничные структуры, не содержащие незациклизованных фрагментов.



Лестничные полимеры **5** были получены из форполимера с $\bar{M}_n = 7800$, синтезированного на основе замещенного диборбензола с ацетиленовыми группами и циклического эфира — производного бензолдиборной кислоты (схема 1).³⁹

В реакциях Pd-катализируемого кросс-сочетания используются не только дифункциональные мономеры или мономеры АБ-типа, но и трифункциональные соединения бензольного ряда типа АББ. На основе последних были получены полимерные дендриты **6**.^{40, 41}

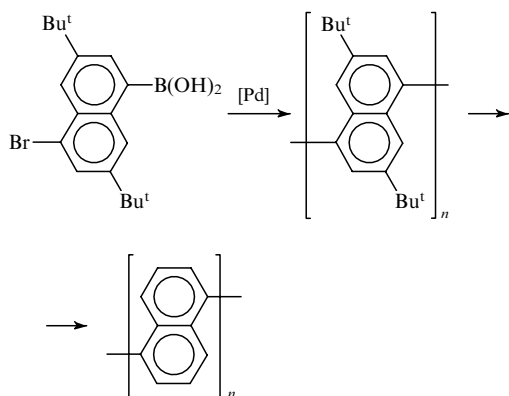
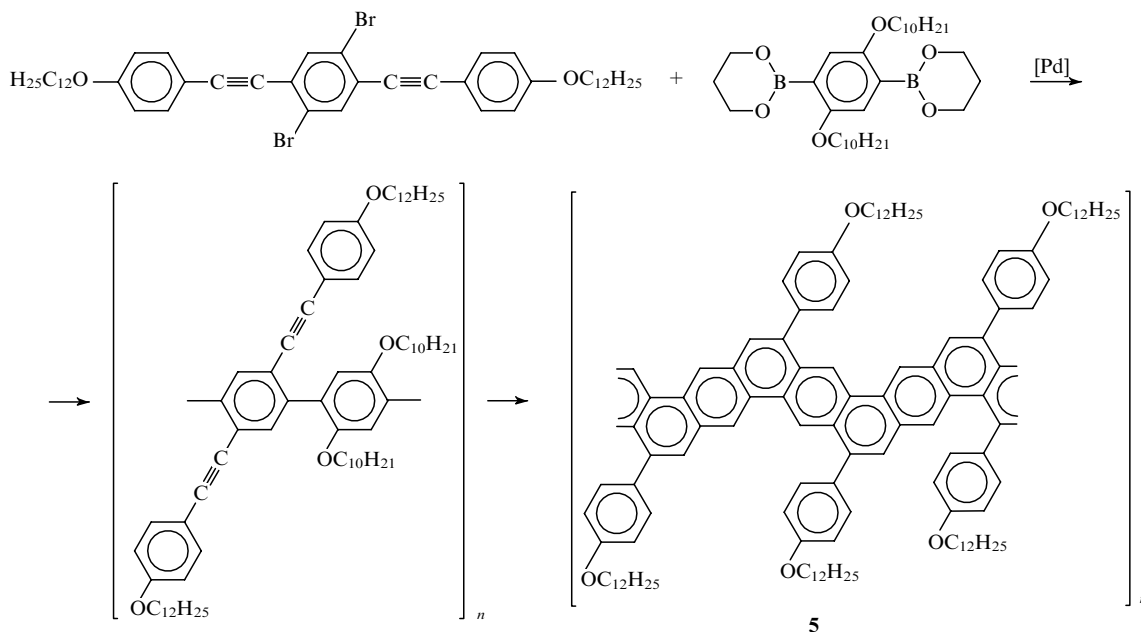


$\text{X} = \text{Br}$

Выход олигомера **6** составлял 80–95%. Он имел $\bar{M}_n = 3820$ и $\bar{M}_w = 5750$ и хорошо растворялся в ТГФ и *o*-дихлорбензоле. Приведенная вязкость (0.031 дл/г в ТГФ) очень низкая, однако такие значения вязкости свойственны сильно разветвленным олигомерам. Олигомер **6** имел $T_c = 280^\circ\text{C}$ и не плавился.

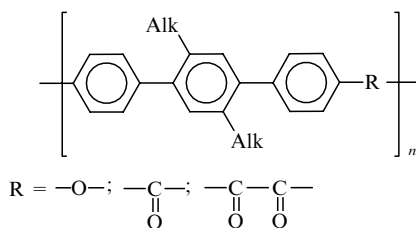
Поликонденсационное кросс-сочетание используется также для синтеза соединений нафталинового ряда. Таким путем был получен растворимый поли(1,5-нафталин), имеющий невысокую степень полимеризации.^{42, 43}

Схема 1



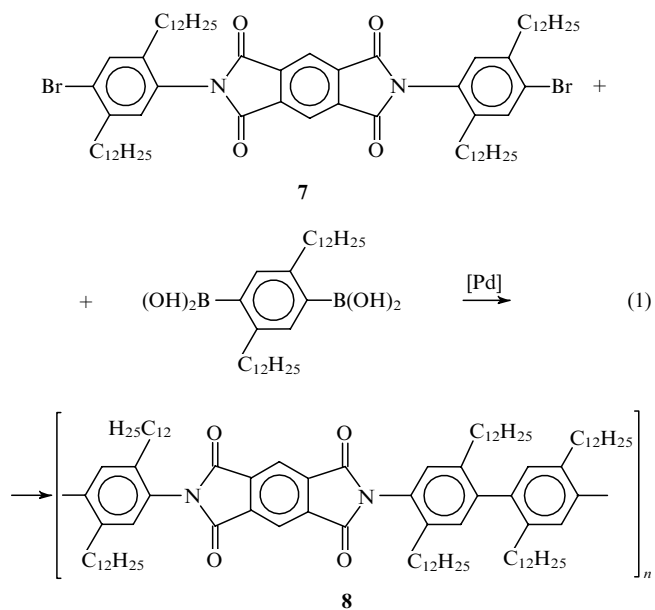
Чтобы получить термостойкие полимеры *трет*-бутильные группы удаляют из полимера в щелочной среде или термообработкой. В этом аспекте *трет*-бутильные группы имеют существенное преимущество перед линейными алкильными заместителями.

Значительное количество исследований в области поликонденсационного кросс-сочетания было посвящено синтезу полиариленов и родственных ароматических полимеров, содержащих в основных цепях группы $-\text{O}-$ и $-\text{CO}-$. Так, при взаимодействии 4,4'-дибромдифенилового эфира, 4,4'-дибромбензофенона или 4,4'-дибромбензила с диалкил-*n*-фенилендиборной кислотой были получены соответствующие алкилсодержащие ароматические полиэфиры, поликетон и поли- α -дикетон.



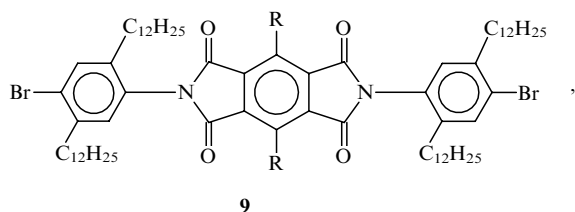
Присутствие алкильных заместителей в боковых цепях придавало этим полимерам растворимость в обычных органических растворителях.

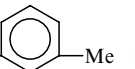
Реакция кросс-сочетания открывает новые возможности для синтеза таких полимеров как замещенные полиимиды.^{44–46} Недавно⁴⁴ в гетерогенной среде (водный раствор Na_2CO_3 /толуол) с применением Pd^0 -катализатора $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ были синтезированы бездефектные полиимиды **8** на основе дидодецилфенилдиборной кислоты и дибромиды **7**, содержащего имидные циклы.

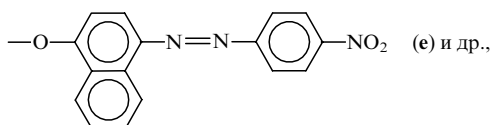
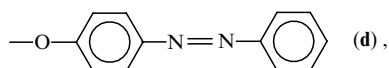
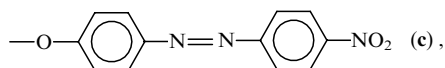


Молекулярная масса полимера **8** составляла $\bar{M}_n = 20\,000$, что соответствовало СП = 14. Такой полимер может быть получен и традиционной поликонденсацией диангидридов и диаминов,⁴⁷ однако в ряде случаев (см., например, работу⁴⁶) прямой синтез полимеров представляется проблематичным.

В реакцию (1) могут быть введены и другие имидсодержащие дибромиды, например соединения⁴⁶



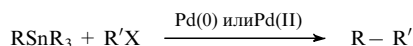
9
R = H (a),  (b),



(Радикалы R — это остатки красителей, которые являются химически связанными с нелинейными оптически активными хромофорами.) Дибромиды **9b–e** вступают в поликонденсацию достаточно трудно из-за стерических препятствий. В этом случае одновременно с дибромидами **9b–e** в реакцию вводят до 50% дибромида **9a**. Молекулярные массы полученных таким образом сополимеров были не очень высокими: они составляли 17 000 (50% **9a** + 50% **9b**), в то время как молекулярная масса полимера на основе только дибромида **9a** составляла 41 000 (СП равны 11 и 26 соответственно).⁴⁶

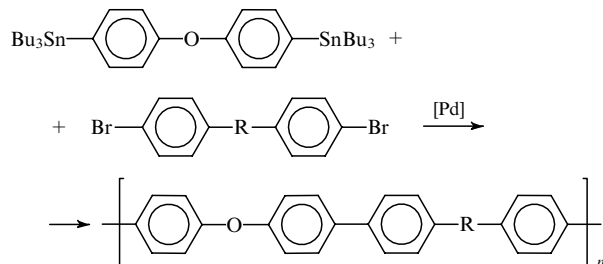
2. Синтез полиариленов с участием ароматических металлоорганических соединений

В последнее время исследователи проявляют большой интерес к Pd-катализируемым реакциям между ароматическими дигалогенидами и бистриалкилстанильными соединениями. Химическая стабильность и легкость очистки оловоорганических соединений обусловили их широкое применение в органической химии.^{48–51}



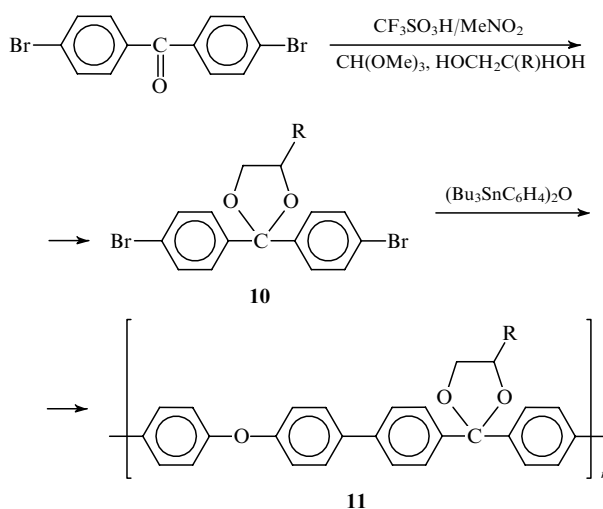
R, R' — арил, алкил, алкенил, алкинил.

Впервые реакция ароматических соединений олова с ароматическими галогенидами была описана в работе.⁵¹ Взаимодействие бистанильных соединений и ароматических дигалогенидов использовано в синтезе полиариленов. Так, реакция 4,4'-бис(трибутилстанил)дифенилового эфира с различными ароматическими дигалогенидами^{52, 53} (например, с 4,4'-дибромдифениловым эфиром (a), 4,4'-дибромбензофеноном (b) и 4,4'-дибромдифенилсульфоном (c)) в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ в диплярных апротонных растворителях приводит к полимерам, имеющим (судя по содержанию остаточного брома 5.2 (a), 1.69 (b) и 0.9% (c)) молекулярные массы 1500, 4800 и 8000. Все полученные полимеры плохо растворимы в органических растворителях. По мере увеличения растворимости полимера растет его молекулярная масса. Для последнего полимера удалось измерить логарифмическую вязкость, которая составила $0.22 \text{ дЛ} \cdot \text{г}^{-1}$.



R = -O- (a), -C(O)- (b), -SO₂- (c)

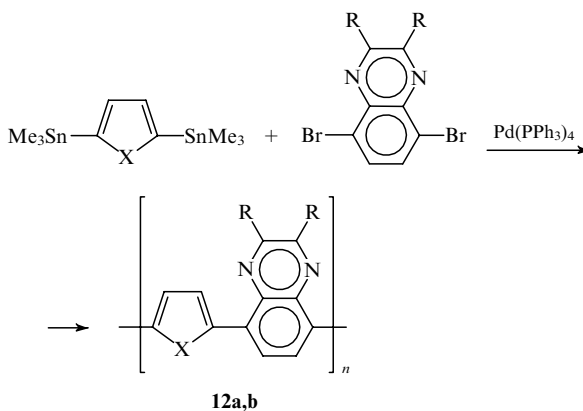
4,4'-Бис(трибутилстанил)дифениловый эфир использован также для синтеза растворимых полиариленов на базе 4,4'-дибромбензофенона,⁵⁴ для чего нерастворимый 4,4'-дибромбензофенон превращали в растворимый ацеталь. Реакцию проводили по следующей схеме:



11

После проведения поликонденсации ацетальные группы могут быть вновь переведены в кетонные. Молекулярная масса полимера **11**, полученного из ацетала **10**, превышает 25 000 (СП > 74).

Недавно осуществлен синтез полимеров с чередующимися электрононенасыщенными замещенными хиноксалиновыми циклами и электронодонорными тиофеновыми или фурановыми группами.⁵⁵

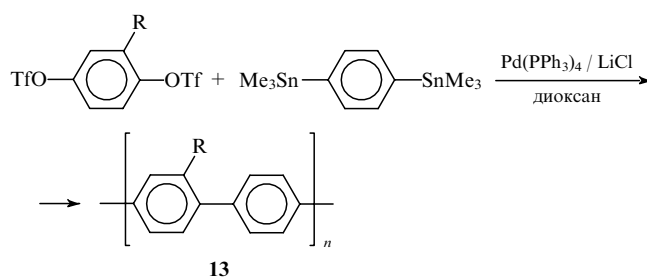


12a,b

R = C₇H₁₅, Ph; X = S (a); O (b)

Выход полимеров составил 96%, а приведенные вязкости находились в пределах от 0.37 до 0.47 дл·г⁻¹. Полимеры **12 a,b** представляют собой структуры с переносом заряда между электронодонорными и электроноакцепторными группами, что обуславливает их интересные физические свойства.

Еще один метод синтеза с применением Pd-катализаторов основан на использовании реакции бистрифторметансульфонатов (бистрифлатов) с бистаннистыми соединениями (иногда с ароматическими дигалогенидами). Трифлаты легко образуются из доступных гидрохинонов и трифликового (трифторметансульфонового) ангидрида — (CF₃SO₂)₂O (Tf₂O). Этим способом на основе алкилсодержащего бистрифлата и бис(триметилстаннил)бензола в присутствии Pd(PPh₃)₄ и LiCl были получены алкилсодержащие полифенилены **13**.^{56, 57}



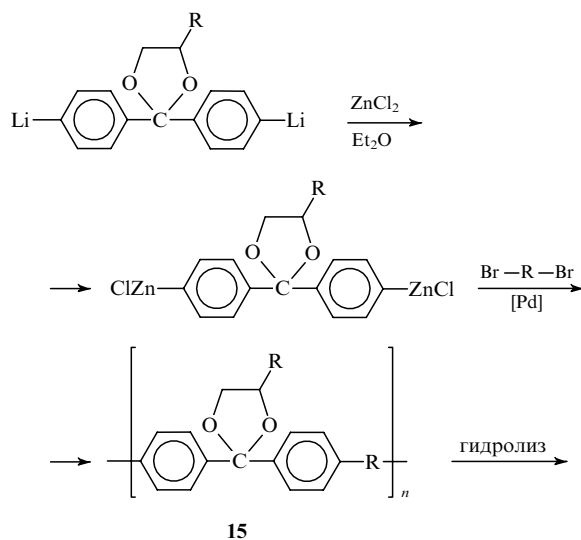
Tf = CF₃CO₂;

R = (CH₂)₁₀COOC₂H₅, (CH₂)_xCH₃ (x = 5, 7, 11).

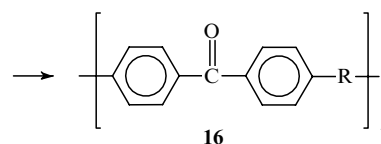
Максимальная молекулярная масса полученного олигомера (M_n) составляла 6400.

В катализируемом палладием кросс-сочетании используются и другие металлоорганические соединения.⁵⁸ Так, в работе⁵³ помимо поликонденсации ароматических дигалогенидов с оловоорганическими соединениями описаны также их реакции с реактивами Гриньяра (будут обсуждаться ниже), а также с цинковыми реагентами. Один из таких Zn-реагентов был получен на основе дифенилового эфира реакцией трансметаллирования. Взаимодействием последнего с 4,4'-дибромдифениловым эфиром, 4,4'-ди(бромметил)бензолом и 4,4'-дибромбензофеноном в присутствии PdCl₂(PPh₃)₂ в ТГФ были синтезированы соответствующие олигомеры. Наибольшую молекулярную массу (3100) имел олигомер на основе 4,4'-ди(бромметил)бензолом.

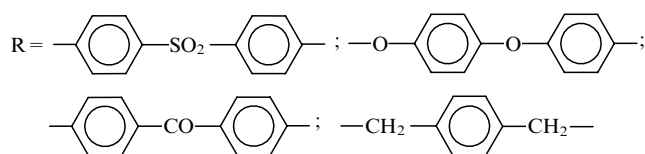
Осуществлена поликонденсация цинкового реагента **14**, полученного из ацетала 4,4'-дифенилбензофенона, с дибромпроизводными ряда ароматических соединений.⁵⁴



15



16



Максимальная молекулярная масса ацетального полимера **15** с R = (C₆H₄)₂SO₂ не высока и составляет 6730 (СП = 19).

Полученный в результате гидролиза форполимера **15** кристаллический полимер **16** имеет температуру плавления 208°C и температуру стеклования 380°C. По степени кристалличности и другим свойствам полимер **16** близок к полибифениленэфирсульфонам, полученным другими методами.

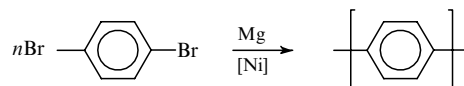
В целом молекулярные массы полимеров на основе Zn-реагента ниже, чем на основе Sn-соединений, вероятно, из-за лучшей растворимости последних.

Таким образом, применение метода поликонденсационного кросс-сочетания в присутствии комплексов Pd⁰ и Pd^{II} позволяет получать полимеры с молекулярной массой не выше 20 000–25 000. При этом реакции можно проводить в водной среде.

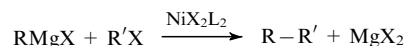
III. Синтез полиариленов реакцией кросс-сочетания, катализируемой комплексами никеля

1. Синтез полифениленов и полиариленов с использованием реагентов Гриньяра

Впервые реакция кросс-сочетания дигалогенароматических соединений с реактивами Гриньяра в присутствии различных катализаторов, включающих преимущественно двухвалентный Ni, была описана Ямамото^{59, 60} в 1977–1978 гг. Так, в работе⁶⁰ при взаимодействии 1,4-дибромбензола с одним эквивалентом Mg и каталитическими количествами NiCl₂(bipy) (bipy — 2,2'-бипиридил) или других соединений Ni(II) в кипящем ТГФ был впервые получен полимер, содержащий исключительно *n*-фениленовые группы со степенью полимеризации до 24.

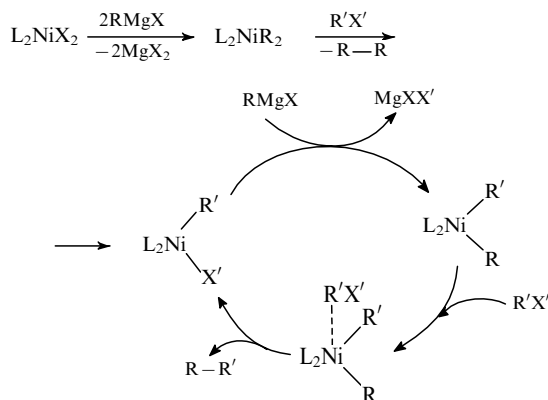


Эта реакция поликонденсации была основана на синтезе, описанном Томао и Кумада в 1972 г.⁶¹



Данная реакция идет селективно и количественно в мягких условиях.

В дальнейшем исследования кросс-сочетания ароматических галогенидов и реагентов Гриньяра были продолжены в работах^{22, 62–65}, где в качестве катализаторов использовались не только комплексы Ni(II), но и Ni(0). Наиболее вероятный механизм реакции может быть представлен следующей схемой:⁶³

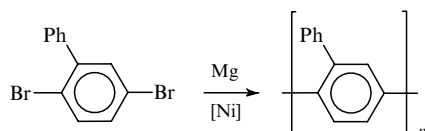


В работе⁵⁷ была предпринята попытка получить однородные полимеры из 4,4'-дибромдифенилового эфира и реагента Гриньяра на его основе. Поликонденсацию проводили в присутствии $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (dppp — 1,3-бисдифенилфосфинопропан). Однако конечные продукты оказались нерастворимы в большинстве органических растворителей и имели низкую молекулярную массу (до 600).

Двумя наиболее вероятными причинами остановки роста цепи поли-*n*-фенилена могут быть уменьшение растворимости продукта в процессе поликонденсации и выпадение его в осадок и химические факторы, препятствующие росту макромолекулярной цепи (например, гидролиз активного конца цепи).

Тот факт, что фениленовые и в особенности гибкие алкильные боковые группы улучшают растворимость низкомолекулярных соединений^{66–69} и полимеров^{70–72} предопределил дальнейшие пути развития исследований в области синтеза полифениленов и полиариленов с использованием реактивов Гриньяра, а именно применение мономеров с боковыми группами.

Поли(фенил-1,4-фенилен)⁷³ получали по реакции Ямамото.⁵⁹ 2,5-Дибромфенил в ТГФ обрабатывали эквимольным количеством Mg и затем добавляли 1.13 мол.% никелевого катализатора — $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$:



Конечный продукт растворялся в хлороформе; его молекулярная масса M_w составляла 1100–2200 (в некоторых случаях доля нерастворимой фракции достигала 13%).

При использовании в качестве мономера 1,4-дибромбензола, содержащего алкильные боковые группы [$\text{R} = \text{Alk} (\text{C}_6-12)$], был получен полимер $[-\text{C}_6\text{H}_2\text{R}_2-]_n$.⁷⁴

Синтез *n*-алкилзамещенных поли-*n*-фениленов осуществляли в условиях, описанных выше. Реакция протекала в гомогенной среде, однако и в этом случае степень полимеризации не превышала 13. В качестве катализаторов были использованы следующие соединения Ni(II) : $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (acac — ацетилацетонат). Лучшим оказался $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ -катализатор, при его использовании был получен полимер с наибольшей молекулярной массой.

Растворимые в бензоле и хлороформе электропроводящие полиарилены — политрифениламины⁷⁵ — были получены на базе 4,4'-дихлортрифениламина (а) и 4,4'-дибром-(4''-метил)трифениламина (б) Ni-катализируемой поликонденсацией с использованием соединений Гриньяра. В качестве катализатора применяли $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$, причем катализатор добавляли только после образования реактива Гриньяра. В

данной методике использовали металлический Mg, полученный *in situ*, восстановлением безводного MgCl_2 с помощью металлического калия. Выход олигомеров составлял соответственно 63 и 71%, степень полимеризации не превышала 12.

Из приведенных выше примеров видно, что при проведении поликонденсации на основе реактивов Гриньяра фактор растворимости не является определяющим для получения высокомолекулярных полимеров. В этих реакциях наиболее вероятной причиной остановки роста цепей является чисто химический фактор — гидролиз концевых фрагментов, содержащих Mg, под действием следов влаги. Кроме того, все реакции поликонденсации с применением реактивов Гриньяра проводились исключительно в ТГФ, который также мог ограничивать рост полимерной цепи.

Таким образом, применение реактивов Гриньяра в реакции кросс-сочетания сдерживается тем фактором, что на их основе можно получать только олигомерные продукты, для синтеза высокомолекулярных полимеров этот метод оказался малоприменимым.

2. Получение полимеров с использованием комплексов Ni^0

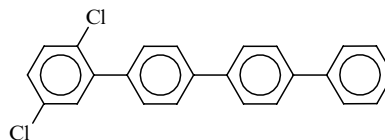
а. Гомоконденсация дигалогенароматических соединений

Впервые конденсация арилбромидов или -йодидов в присутствии комплексов нульвалентного никеля в дипольных апротонных растворителях была описана в работах^{76–78}.

Данные реакции проходили в мягких условиях, но имели ряд ограничений: во-первых, для их осуществления необходимы большие количества катализатора (отношение катализатор:мономер составляло 1:1) и, во-вторых, условия проведения реакции должны быть такими, чтобы избежать следов воздуха и влаги.

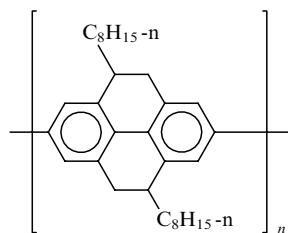
С использованием этого метода Ямамото и сотр.^{79,80} были получены поли-*n*-фенилены и другие полиарилены. В качестве катализатора использовался $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD — 1,5-циклооктадиен). В сферу реакции вводились также нейтральные лиганды Ph_3P или *bipy*. Так, на основе *n*-дигалогенбензолов и 4,4'-дибромдифенила были синтезированы олигомеры с молекулярной массой до 6000.⁷⁹ Использование в качестве мономера 9,10-дибромантрацена привело к получению с высоким выходом стабильного комплекса $\text{L}_m\text{NiX}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})$, в этом случае олигомер не образуется. Отсюда следует, что процесс роста цепи во многом зависит и от строения мономера.

В присутствии этого же катализатора ($\text{Ni}(\text{COD})_2 + \text{bipy}$) в ДМФА на основе 2,5-дихлоркватерфенила



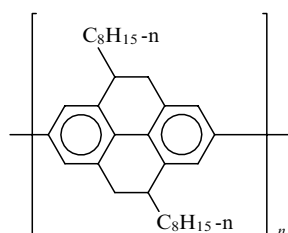
были синтезированы интересные с точки зрения электропроводимости поли-*n*-фенилены с боковыми терфениленовыми заместителями,⁸¹ однако степень полимеризации не превышала 10.

В более поздних работах с применением этого катализатора были получены полимеры с большей молекулярной массой, вероятно, за счет совершенствования техники синтеза, т.е. более тщательной очистки мономеров и удаления из сферы реакции следов влаги и кислорода. Так, Мюллен с сотр.⁸² на основе дибромидов замещенного тетрагидропирена получил растворимый поли-*n*-фенилен



молекулярная масса которого составляла 35 000 ($\bar{M}_w$) или 17 400 ($\bar{M}_n$) (СП = 40).

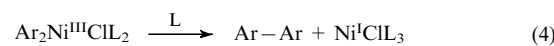
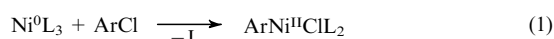
В дальнейшем Ямамото⁸³ получил из дихлоридов полиантрахинон и полиметилантрахинон с высокими молекулярными массами ~19 000:



Авторами работ^{84–86} был предложен другой катализатор. Активный Ni^0 -катализатор готовили из каталитических количеств $NiCl_2(PPh_3)_2$ (или $NiCl_2$) в присутствии избытка Ph_3P и большого избытка порошка Zn (или другого восстанавливающего металла); поликонденсацию проводили при 60–80°C в среде диполярных апротонных растворителей. Реакция заканчивалась через несколько минут.

Положительным моментом в использовании таких Ni^0 -катализаторов является то, что в этом процессе наиболее активны арилхлориды, в отличие от ранее описанных процессов, где активны арилбромиды и арилиды.

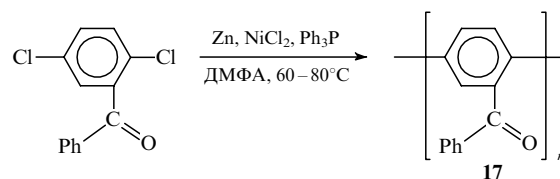
Вероятный механизм процесса на примере образования диарила можно представить следующей схемой:⁸⁴



$L = PPh_3$

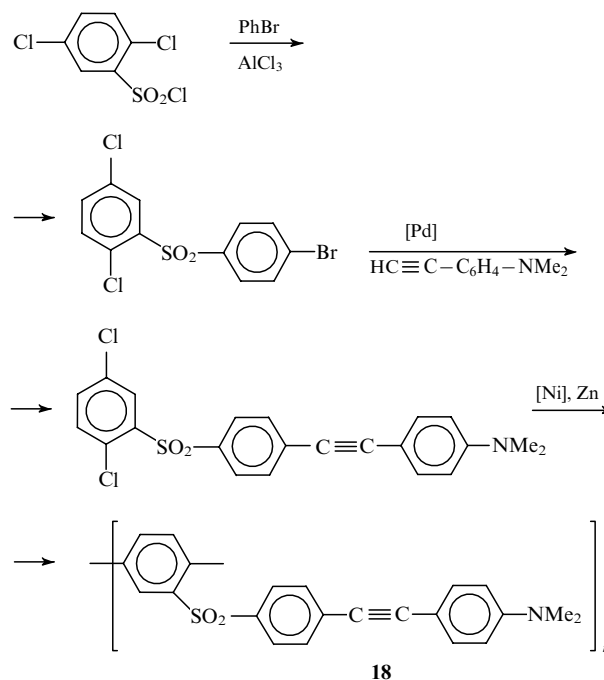
Было показано, что первая стадия — окислительное присоединение $ArCl$ к нульвалентному никелю с образованием комплекса двухвалентного никеля — протекает быстро. Следующая стадия — восстановление Ni^{II} до Ni^I — медленная, она определяет скорость процесса в начале реакции, когда концентрация $ArCl$ еще велика. В конце реакции скоростью определяющей становится третья стадия. Найдено, что скоростью определяющие вторая и третья стадии ускоряются при введении электроноакцепторных заместителей в бензольные кольца и наоборот, замедляются при введении электронодонорных заместителей. Кроме того, при наличии электронодонорных заместителей возможно протекание побочных реакций, а именно образование ArH . Это связано с тем, что электронодонорные группы стабилизируют координационный ненасыщенный Ni^I -комплекс (при этом возможен переход фенильной группы от атома фосфора к никелю). В дальнейшем, при получении полимера такой ход реакции может вызвать обрыв полимерной цепи и привести к низкомолекулярному полимеру.

Этим методом на основе 2,5-дихлорбензофенона был получен растворимый поли-*n*-фенилен **17**.^{87, 88}



Полимер **17** обладал высокой логарифмической вязкостью: при времени реакции 7 ч. $\eta = 1.05$ дл·г⁻¹, а при увеличении времени реакции до 50 ч. $\eta = 1.3$ дл·г⁻¹ ($\bar{M}_w \sim 60\,000$, СП = 330, $T_g > 205^\circ C$). Полимер растворялся в $CHCl_3$ и в смесях $PhOH-CH_2Cl_2$ и $PhOH-C_2Cl_4$ образовывал пленки и сохранял устойчивость на воздухе до 500°C (ТГА).

Поли-*n*-фенилены **18** с ацетиленовыми боковыми фрагментами, проявляющие нелинейные оптические свойства, были получены Райтом.⁸⁹



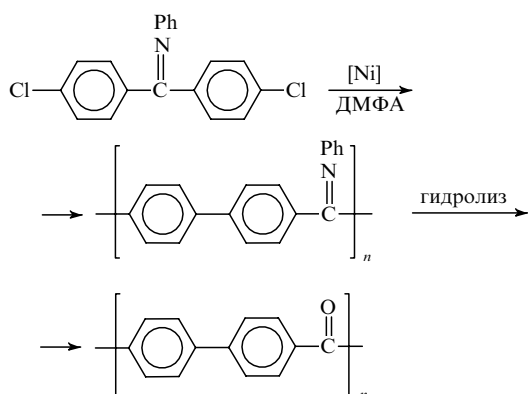
Полимер **18** имел невысокую молекулярную массу ($\bar{M}_n = 8000$) и был хорошо растворим в обычных органических растворителях. Его температура стеклования составляла 220°C, а термическая стабильность по ТГА — 300°C.

В работах^{90–92} описано получение полиэфирсульфонов $[-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-C_6H_4-C_6H_4-O-]_n$ и полиэфиркетонов общей формулы $[-C_6H_4-C(O)-C_6H_4-X-C_6H_4-C(O)-C_6H_4-]_n$, где $X = O, OC_6H_4O$. В качестве основного мономера при синтезе полиэфирсульфонов использовался 4,4'-бис(*n*-хлорфенокси)дифенилсульфон. Были получены также сополимеры 4,4'-бис(*n*-хлорфенокси)дифенилсульфона с 4,4'-дихлордефинилсульфоном, *n*-дихлорбензолом и др. Из всех полимеров наибольшую приведенную вязкость (0.81 дл·г⁻¹) имел гомополимер, вязкость сополимеров составляла 0.4–0.69 дл·г⁻¹ (в *N*-метилпирролидоне при 25°C).

Эффективность гомополиконденсации и, соответственно, молекулярная масса полимеров, получаемых в присутствии комплексов Ni^0 , зависит от трех факторов. Наиболее важным из них является отсутствие влаги, так как в присутствии воды происходит восстановление арилгалогенида до арена,⁹³ что приводит к обрыву цепи. Второй фактор — инертная атмосфера, так как даже небольшие количества кислорода дезактивируют катализатор (образующийся при окислении оксид

никеля в данных условиях не является катализатором). Третьим фактором является чистота Zn (он должен иметь хорошо развитую поверхность и не содержать кислород).

Синтез полиариленов с использованием Ni^0 -катализаторов, полученных данным методом, описан во многих работах. Так, в работе⁸⁸ в качестве мономеров были взяты 1,2-бис(4-хлорфенил)- и 1,2-бис(3-хлорфенил)-1,1,2,2-тетраметилдисиланы, однако полученные на их основе полимеры имели невысокие молекулярные массы. По данным ГПХ они составляли 2400 и 10 000 соответственно. Полученный этим способом из 4,4'-дихлорбензофенона полиарилкетон быстро выпадал в осадок (его молекулярная масса составляла всего 1700). Был предложен альтернативный метод синтеза такого полиарилкетона из поликетимина с последующим гидролизом кетиминных групп.⁸⁸

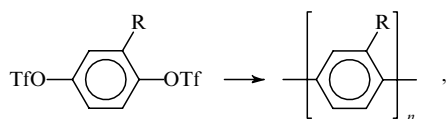


Полимер с кетиминными группами лучше растворим, чем его бензофеноновый аналог и имеет логарифмическую вязкость $0.25 \text{ дЛ} \cdot \text{г}^{-1}$ (при проведении этого синтеза в *N*-метилпирролидоне можно достичь вязкости $0.36 \text{ дЛ} \cdot \text{г}^{-1}$).

Таким образом, с применением комплексов Ni^0 из мономеров, имеющих электроакцепторные заместители, и при четком соблюдении условий синтеза в ряде случаев удалось получить высокомолекулярные полимеры.

б. Гомополиконденсация бистрифлатов

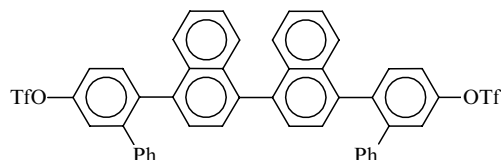
Комплексы Ni^0 прекрасно катализируют гомополиконденсацию ароматических замещенных бистрифлатов.^{94, 95}



$R = \text{Ph}, \text{COOMe}, \text{Bu}^t$.

Реакцию проводили, получая Ni^0 *in situ* в присутствии избытка Zn. Следует отметить, что степень полимеризации полифениленов с фенильными, карбоксиметильными и *трет*-бутильными заместителями различна.⁹⁰ В первом случае СП достигает 15, во втором — 30–47, а в третьем < 14. Из приведенных данных видно, что в случае трифлатов наилучшие результаты (по молекулярной массе) достигнуты при использовании мономеров с электроакцепторными заместителями.

Недостатком этого метода является то, что присоединение мономера к полимерной цепи может происходить как «голова к хвосту» так и «голова к голове», в результате чего образуется полимер с нерегулярной структурой. В этом смысле представляется целесообразным использование симметричных мономеров. Так, в работе⁹¹ описан синтез мономера формулы



При его гомополиконденсации был получен олигомер с СП = 7–8 (ГПХ) (выход 33–35%). Олигомер является несопряженным из-за некопланарности бензольных ядер, однако он может быть трансформирован в сопряженную форму путем внутримолекулярной циклизации с образованием трифениленовых или периленовых структурных единиц.

IV. Синтез гетероциклических полиариленов

Известно много примеров получения различных низкомолекулярных органических соединений реакциями кросс-сочетания галогенпроизводных тиофенов, пиридинов, *N*-замещенных пирролов, хинолинов, бензотриазолов, ферроцена⁹⁶ и даже галогеннуклеозидов с применением Ni - и Pd -катализаторов.⁹⁷ Известны также попытки использования этой методологии для синтеза гетероароматических полиариленов (особенно электропроводящих систем типа политиофенов).^{79, 98–107}

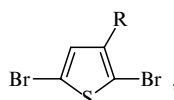
Для получения гетероароматических полимеров применяются электрохимический метод или окисление, однако эти методы не позволяют, за некоторыми исключениями,¹⁰⁸ получать регулярные структуры, в то время как реакция кросс-сочетания, катализируемая комплексами переходных металлов, позволяет осуществлять региоспецифическое взаимодействие мономеров, т.е. получать полигетероарилены строго определенного строения. Этот метод был весьма широко использован для получения поли-2,5-тиофенов (в меньшей степени для синтеза поли-2,5-селенофена,¹⁰⁹ поли-2,5-пирролов и родственных им модельных олигомеров).

Реакции кросс-сочетания оказались весьма полезными для получения политиофена. Был разработан не только воспроизводимый метод синтеза высокомолекулярного поли-2,5-тиофена, но и методы синтеза различных замещенных поли-2,5-тиофенов, а также индивидуальных олигомеров, содержащих до семи колец. Еще в 1980 г. Лин⁹⁸ и Ямамото⁹⁹ сообщили о поликонденсации 2,5-дибромтиофена и показали преимущества никелевых катализаторов над палладиевыми при синтезе политиофена.

Поликонденсационное кросс-сочетание с целью синтеза гетероциклических полиариленов развивалось в трех направлениях: а) использование реактивов Гриньяра и дальнейшее их взаимодействие с гетероциклическими галогенидами в присутствии Ni^{II} комплексов; б) применение стехиометрических количеств комплексов Ni^0 ; в) применение полученных *in situ* Ni^0 -комплексов в присутствии восстановителей.

В работах^{98, 99, 102, 103} поли-2,5-тиофен и его метильные производные получали следующим образом. Предварительно из дибромидов синтезировали реактивы Гриньяра в присутствии стехиометрических количеств Mg, а затем проводили поликонденсацию с использованием комплекса $NiCl_2(\text{bipy})$ (каталитических количеств) в ТГФ (первый способ). Полученный продукт плохо растворялся в органических растворителях (22%). Растворимая фракция имела $M_n = 1370$.

В более поздних работах^{106, 107} использовались замещенные дибромтиофены



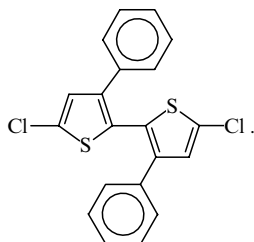
$R = C_{12}H_{25}, \text{Bu}^n, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ ($n = 1, 2$) и др.

В обеих работах предварительно получали мономер АБ-типа, для чего один атом брома замещали на группу $-\text{MgBr}$ в присутствии катализатора Ni(dppp)Cl_2 . Авторам удалось так подобрать условия реакций, что максимальная молекулярная масса составила $\bar{M}_w = 71\,000$ (СП = 160). При этом выход полимера по типу «голова к хвосту» достигал 99%.

Ямамото⁷⁹ предложил использовать для получения замещенных ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$, C_8H_{17} , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, CN) и незамещенных политиофенов Ni^0 -комплекс Ni(COD)_2 в присутствии Ph_3P или bipy (второй способ). Молекулярная масса политиофена с $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$ составила 52 000 ($\bar{M}_w$, светорассеяние) при продолжительности синтеза 16 ч и 190 000 при продолжительности синтеза до 48 ч.

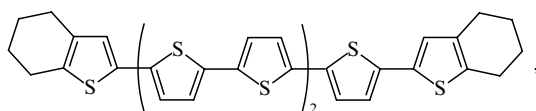
Уеда с сотр.¹⁰⁰ описал синтез поли-3-фенил-2,5-тиофена на базе хлорзамещенного мономера с применением каталитических количеств Ni^0 -комплексов в присутствии восстановителей (третий способ).

В работе¹¹¹ предложено использовать для получения политиофена симметричный мономер с двумя тиофеновыми группами



Это исключает возможность образования полимера с нерегулярной структурой. Логарифмическая вязкость полимера была довольно высокой и составляла 0.23–0.25 дЛ·г⁻¹.

Недавно Бауэрле^{112, 113} описал получение ряда интересных олиготиофенов, например гептамера

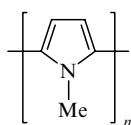


являющегося идеальным соединением для электрохимических исследований. Следует отметить, что ранее аналогичные олиготиофены были получены другими методами.^{114–116}

Что касается олиго- и полипирролов, то несмотря на значительный интерес исследователей к этим соединениям (с позиций материаловедения), лишь незначительное количество их было получено с использованием поликонденсационного кросс-сочетания.

Так, Ковачик^{117, 118} сообщает о синтезе фенил- и бензилзамещенных поли-*N*-метил-2,5-пирролов на основе соответствующих 2,5-дибромпирролов. Эти пирролы после превращения в соответствующие дифункциональные соединения Гриньяра вступали в поликонденсацию под действием Ni^{II} (асас), взятого в количестве, превышающем стехиометрическое. Полученные олигомеры были частично растворимы в органических растворителях, но имели довольно низкие молекулярные массы (по содержанию остаточного брома).

В ходе тщательных исследований, выполненных Кауфманом,¹¹⁹ был синтезирован и полностью охарактеризован широкий набор олигомерных незамещенных поли-*N*-метил-2,5-пирролов.

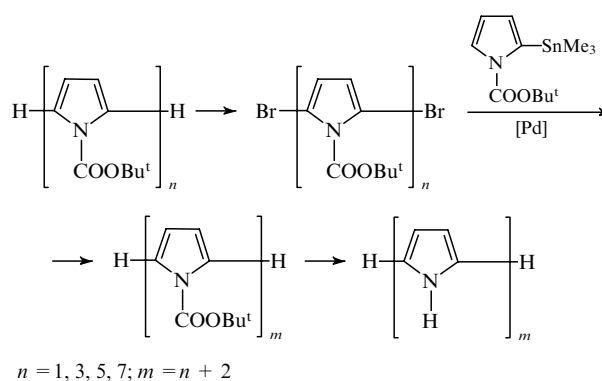


$n = 2, 6, 8, 16$

Следует, однако, отметить, что наличие метильных групп у атомов азота в пиррольных звеньях резко снижает электропроводность полипирролов. Однако в указанных синтезах можно было использовать только *N*-замещенные пирролы, поскольку незащищенный пиррол нестабилен (известна его чувствительность даже к следам окислителей). Таким образом, для достижения прогресса в области получения электропроводящих полипирролов необходимо было решить проблему стабильности мономеров.

Лучшим путем решения этой проблемы, как было показано Ковачиком¹¹⁸ и Кауфманом,¹¹⁹ является использование *N*-замещенных пирролов при условии, что защитная группа при необходимости может быть удалена. В этом случае поликонденсация мономеров приводит к защищенным олигомерам и полимерам, которые на заключительной стадии могут быть превращены в поли-2,5-пирролы. В качестве защитной группы была выбрана *трет*-бутоксикарбонильная группа, поскольку она нацело распадается с образованием CO_2 и изобутена.¹²⁰ Кроме того, она способствует увеличению растворимости промежуточных олигомеров и полимеров и таким образом облегчает их перерабатываемость и исследование является электроноакцептором и, как следствие, проявляет стабилизирующий эффект.

Ниже приведена схема получения соответствующих замещенных олигопирролов и незамещенных олигопирролов:



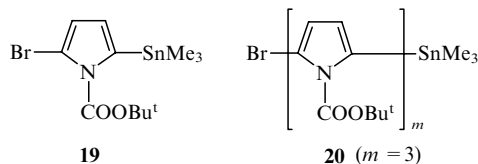
Бромирование *N*-(*трет*-бутоксикарбонил)пиррола ($n = 1$) осуществлялось с использованием метода Гиллоу.¹²¹ Полученный таким способом дибромид¹²² при взаимодействии с двумя эквивалентами моностанильного производного *N*-(*трет*-бутоксикарбонил)пиррола⁵¹ давал тример. Бромирование тримера по обоим терминальным α -положениям и повторное его введение в реакцию с оловоорганическим производным приводило к дальнейшему удлинению цепочки с образованием пентамера. Этот пентамер был еще раз введен в цикл роста цепи и т.д. Полученные таким образом олигомеры были полностью охарактеризованы с использованием спектральных методов.¹²³ Кристаллическая структура некоторых соединений была определена методом рентгеноструктурного анализа.¹

Нагревание каждого из этих олигомеров при 160–180°C приводило к снятию защитных COO^tBu -групп, в результате чего была получена серия незащищенных олигопирролов с $m = 3, 5, 7, 9$. Согласно данным ЯМР ^1H и ^{13}C , снятие защиты осуществляется почти нацело; количество остаточных COO^tBu -групп составляло около 4%. Самым длинным пиррольным олигомером, известным до этой работы, являлся терпиррол. Следует отметить, однако, что незащищенные олигопирролы — очень неустойчивые соединения, которые даже при невысоких температурах образуют гель; их обработку необходимо проводить в отсутствие воздуха.

Применение Pd-катализируемой поликонденсации для синтеза полипирролов сопряжено с трудностями, которые не преодолены до сих пор. Попытки синтезировать полипирролы в условиях реакции Сузуки (Pd-катализируемое взаи-

модействие дигалогенидов с диборными кислотами) оказались безуспешными, так как в случае пиррола гетероатом, обогащенный электронами, легко теряет функциональные группы. Так, нагревание при 50°C *N*-(трет-бут-оксикарбонил)пиррол-2-борной кислоты в двухфазной системе толуол–Na₂CO₃ в течение 24 ч (в отсутствие партнеров по реакции кросс-сочетания и катализаторов) приводило к 50%-ной потере групп В(ОН)₂, что естественно определило неприменимость этих соединений в реакции поликонденсации.^{124, 125}

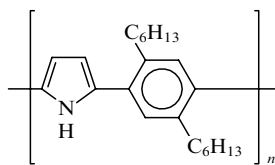
В этой связи была предпринята попытка получить олигомеры исходя из других мономеров, для чего были синтезированы мономеры АБ-типа, содержащие триметилстанильную группу (вместо В(ОН)₂):



Стилл,⁵⁰ исследовавший реакции кросс-сочетания подобных соединений, отметил, что мономеры **19** и **20** оказались устойчивыми.

При поликонденсации мономера **19**, согласно данным жидкостной хроматографии, образуются только олигомеры с $n = 3-4$. Для изучения причины получения продуктов с низкими СП из смеси выделили низшие олигомеры и изучили их строение; выяснилось, что они содержат в качестве концевых групп не только Br и SnMe₃, как следовало бы ожидать для систем, полученных взаимодействием указанных мономеров, а также Me- и SnMe₃-группы. Попытки преодолеть нежелательный обрыв цепи, варьируя условия синтеза, закончились неудачей. В дальнейшем был использован давно известный в поликонденсации прием — применение мономеров, содержащих более одного повторяющегося звена. С этой целью был использован терпиррольный мономер **20**. Поликонденсация вновь протекала достаточно плохо, но вследствие наличия в стартовом мономере трех структурных единиц приводила к олигомеру с $n = 10$. Фракционированием из смеси продуктов был извлечен олигомер с 20 *N*-замещенными пиррольными звеньями ($M_w = 3400$, $M_n = 2800$) в цепи. Этот олигомер после снятия защиты был использован для электрохимических и оптико-спектроскопических исследований.

Пиррол может быть также введен в реакцию сополимеризации с арилдиборной кислотой. Сополимер



был получен взаимодействием замещенной ароматической диборной кислоты с защищенным дибромпирролом, с последующим термическим снятием защиты.¹²⁶ Сополимер имел достаточно высокую молекулярную массу $M_w = 17\,000-20\,000$.

* * *

Из сказанного следует, что поликонденсационный метод кросс-сочетания с использованием комплексов переходных металлов как катализаторов позволяет осуществить синтез растворимых карбо- и гетероцепных полиариленов со строго определенной структурой.

Литература

1. A.-D.Schlüter, G.Wegner. *Acta Polym.*, **44**, 59 (1993)
2. J.K.Stille, Y.Gilliams. *Macromolecules*, **4**, 515 (1971)
3. J.K.Stille. *Makromol. Chem.*, **154**, 49 (1972)
4. J.M.Dineen, A.A.Volpe. *ACS Polym. Prepr.*, **19** (2), 34 (1978)
5. W.R.Krigbaum, K.J.Krause. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 3151 (1978)
6. J.M.Dineen, E.E.Howell, A.A.Volpe. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 282 (1982)
7. D.G.H.Ballard, A.Courtis, I.M.Shirley, S.C.Taylor. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 954 (1983)
8. K.Mukai, T.Teshirogi, N.Kuramoto, T.Kitamura. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1259 (1985)
9. P.Kovacic, M.B.Jones. *Chem. Rev.*, **87**, 357 (1987)
10. D.R.McKean, J.K.Stille. *Macromolecules*, **20**, 1787 (1987)
11. D.G.H.Ballard, A.Courtis, I.M.Shirley, S.C.Taylor. *Macromolecules*, **21**, 294 (1988)
12. C.B.Gortman, R.H.Grubb. *Conjugated Polymers*. (Eds S.L.Bredas, R.Silbey). Kluwer, Dordrecht, 1991
13. A.F.Diaz, J.Bargon. In *Handbook of Conducting Polymers. Vol. 1*. (Ed. T.A.Scothein). Marcel Dekker, New York, 1986. P.81
14. Т.В.Верницкая, О.Н.Ефимов, А.Б.Гаврилов. *Электрохимия*, **29**, 1237 (1993)
15. J.-W.Lee, D.-S.Park, Y.-B.Shim, S.-M.Park. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3507 (1992)
16. D.L.Gin, J.K.Avlyanov, Y.Min, A.G.MacGiarmind. *ACS Polym. Prepr.*, **35** (1), 287 (1994)
17. В.В.Коршаков. *Разнозначность полимеров*. Наука, Москва, 1977
18. N.Miyaura, T.Yanagi, A.Suzuki. *Synth. Commun.*, **11**, 513 (1981)
19. R.B. Muller, S.Dudar. *Organometallics*, **3**, 1261 (1984)
20. V.Snieckas. *Chem. Rev.*, **90**, 925 (1990)
21. J.P.Callman, L.S.Hegedus, J.R.Norton, R.G.Finke. *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*. University Science Books, Mill Valley, 1987
22. K.Tamao, M.Kumada. In *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond. Vol. 4*. (Ed. F.Hartley). Wiley, Chichester, 1987. P.819
23. T.I.Wallow, B.M.Novak. *ACS Polym. Prepr.*, **33** (1), 908 (1992)
24. M.Rehahn, A.-D.Schlüter, G.Wegner, W.J.Feast. *Polymer*, **30**, 1060 (1989)
25. A.Almennigen, O.Bastiansen, L.Fernhold, B.N.Cyvin, S.Samdal. *J. Mol. Struct.*, **128**, 59 (1985)
26. G.-P.Carboneau, Y.Delugeard. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **33**, 1586 (1977)
27. C.P.Brock, R.P.Minton. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4586 (1989)
28. K.N.Baker, A.V.Fratine, W.W. Adams. *Polymer*, **31**, 1623 (1990)
29. J.L.Bredas, R.R.Chance, R.H.Baughman, S.Silbey. *J. Chem. Phys.*, **76**, 3673 (1982)
30. M.Rehahn, A.-D.Schlüter, G.Wegner. *Makromol. Chem.*, **191**, 1991 (1990)
31. T.I.Wallow, B.M.Novak. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7411 (1991)
32. A.L.Casalnuova, J.C.Calabrese. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4324 (1990)
33. P.B.Balanda, A.D.Child, J.R.Reynolds. *ACS Polym. Prepr.*, **35** (1), 257 (1994)
34. A.D.Child, J.R.Reynolds. *Macromolecules*, **27**, 1975 (1994)
35. U.Scherf, K.Müllen. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 489 (1991)
36. V.Chaturvedi, S.Tanaka, K.Kaeriyama. *Macromolecules*, **26**, 2607 (1993)
37. K.Chmil, U.Scherf. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 217 (1993)
38. U.Scherf, K.Müllen. *Macromolecules*, **25**, 3546 (1992)
39. M.B.Goldfinger, T.M.Swager. *ACS Polym. Prepr.*, **35** (1), 273 (1994)
40. Y.H.Kim, O.W.Webster. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4592 (1990)
41. O.W.Webster, Y.H.Kim, F.P.Gentry, R.D.Farlee, B.E.Smart. *ACS Polym. Prepr.*, **33** (1), 186 (1992)
42. U.Fahnenstich, K.-H.Koch, K.Müllen. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **10**, 563 (1989)
43. U.Anton, K.Müllen. *Macromolecules*, **26**, 1248 (1993)
44. F.Helmer-Metzmann, M.Rehahn, L.Schmitz, M.Ballauff, G.Wegner. *Makromol. Chem.*, **193**, 1847 (1992)

45. L.Schmitz, M.Rehahn, M.Ballauff. *Polymer*, **34**, 646 (1993)
46. L.Schmitz, M.Rehahn. *Macromolecules*, **26**, 4413 (1993)
47. B.Sillion. *Polyimides and Other Heteroaromatic Polymers. Vol.5. (Comprehensive Polymer Science)*. (Eds G.Allen, J.C.Berington). Pergamon, Oxford, 1989
48. I.P.Beletskaya. *J. Organomet. Chem.*, **250**, 551 (1983)
49. T.R.Bailey. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4407 (1986)
50. J.K.Stille. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 508 (1986)
51. А.Н.Кашин, И.Г.Бумагина, Н.А.Бумагин, И.П.Белецкая, О.А.Реутов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 479 (1980)
52. M.Bochmann, K.Kelly. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532 (1989)
53. M.Bochmann, K.Kelly, J.Lu. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 2511 (1992)
54. M.Bochmann, J.Lu. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **32**, 2493 (1994)
55. T.Kanbara, Y.Miyazaki, T.Yamamoto. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 999 (1995)
56. X.Qian, M.R.Pena. *ACS Polym. Prepr.*, **35** (2), 860 (1994)
57. X.Qian, M.R.Pena. *Macromolecules*, **28**, 4415 (1995)
58. E.Negishi, A.O.King, N.Okakado. *J. Org. Chem.*, **42**, 1821 (1977)
59. T.Yamamoto, A.Yamamoto. *Chem. Lett.*, 353 (1977)
60. T.Yamamoto, Y.Hayashi, A.Yamamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2091 (1978)
61. K.Tamao, K.Sumitani, M.Kumada. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4374 (1972)
62. K.Tamao, K.Sumitani, Y.Kiso, M.Zembayashi, A.Fujioka, S.Kodama, J.Nakajima, A.Minato, M.Kumada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1958 (1976)
63. M.Kumada. *Pure Appl. Chem.*, **52**, 669 (1980)
64. Z.-J.Ni, T.-Y.Luh. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 115 (1987)
65. M.Bochmann, C.S.Creaser, L.Wallace. *J. Mol. Catal.*, **60**, 343 (1990)
66. W.Kern, H.O.Wirth. *Kunststoffe*, **6**, 12 (1959)
67. W.Kern, M.Seibel, H.O.Wirth. *Makromol. Chem.*, **29**, 164 (1959)
68. W.Kern, H.W.Ebersbach, I.Zieger. *Makromol. Chem.*, **31**, 154 (1959)
69. H.Longhals, S.Demig, T.Potawa. *J. Prakt. Chem.*, **333**, 733 (1991)
70. W.Heitz. *Chem.-Ztg.*, **110**, 385 (1986)
71. H.Ringsdorf, P.Tschirmer, O.Hermann-Schönherr, J.H.Wendorf. *Makromol. Chem.*, **188**, 1431 (1987)
72. M.Ballauff. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 253 (1989)
73. A.Noll, N.Siegfried, W.Heitz. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 485 (1990)
74. M.Rehahn, A.-D.Schlüter, G.Wegner, W.J.Feast. *Polymer*, **30**, 1054 (1989)
75. M.Ishikawa, M.Kawai, Y.Ohsawa. *Synth. Met.*, **40**, 231 (1991)
76. M.F.Semmelhack, L.S.Ryono. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2873 (1975)
77. M.F.Semmelhack, P.M.Helquist, L.D.Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5908 (1971)
78. M.F.Semmelhack, P.Helquist, L.D.Jones, L.Keller, L.Mendelson, L.Ryono, J.Gorzynski, R.D.Stauffer. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6460 (1981)
79. T.Yamamoto, A.Morita, Y.Miyazaki, T.Maruyama, H.Wakayama, Z.Zhou, Y.Nakamura, T.Kanbara, S.Sasaki, K.Kubata. *Macromolecules*, **25**, 1214 (1992)
80. T.Yamamoto, T.Maruyama, Z.Zhou, Y.Miyazaki, T.Kanbara, K.Sanechika. *Synth. Met.*, **41**, 345 (1991)
81. M.Pomerantz, J.P.Wong. *ACS Polym. Prepr.*, **35** (1), 210 (1994)
82. M.Kreyenschmidt, F.Uckert, K.Mullen. *Macromolecules*, **28**, 4577 (1995)
83. T.Yamamoto, H.Etori. *Macromolecules*, **28**, 3371 (1995)
84. J.Colon, D.R.Kelsey. *J. Org. Chem.*, **51**, 2627 (1986)
85. A.S.Kende, L.S.Liebeskind, D.M.Braitsch. *Tetrahedron Lett.*, 3375 (1975)
86. T.Lembayashi, M.Kumada. *Tetrahedron Lett.*, 4089 (1977)
87. C.Y.Wang, R.P.Quirk. *ACS Polym. Prepr.*, **35** (1), 712 (1994)
88. R.W.Phillips, V.V.Sheaes, E.T.Samulski, J.M.DeSimone. *ACS Polym. Prepr.*, **35** (1), 367 (1994)
89. M.E.Wright, E.G.Toplikar. *ACS Polym. Prepr.*, **35** (1), 369 (1994)
90. I.Colon, G.T.Kwiatkowski. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 367 (1990)
91. M.Ueda, F.Ichikawa. *Macromolecules*, **23**, 926 (1990)
92. G.T.Kwiatkowski, I.Colon, M.J.El-Hibri, M.Matzner. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **54/55**, 199 (1992)
93. I.Colon. *J. Org. Chem.*, **47**, 2622 (1982)
94. V.Percec, S.Okita, R.Weiss. *Macromolecules*, **25**, 1816 (1992)
95. V.Percec, S.Okita, J.Bae. *Polym. Bull.*, **29**, 271 (1992)
96. R.Knapp, M.Rehahn. *J. Organomet. Chem.*, **452**, 235 (1993)
97. V.N.Kalinin. *Synthesis*, 413 (1992)
98. J.W.-P.Lin, L.P.Dodek. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2869 (1980)
99. T.Yamamoto, K.Osakada, T.Wakabayashi, A.Yamamoto. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 671 (1985)
100. M.Ueda, Y.Miyaji, T.Ito, Y.Oba, T.Sone. *Macromolecules*, **24**, 2694 (1991)
101. H.Mao, S.Holdcroft. *Macromolecules*, **25**, 554 (1992)
102. K.Sanechika, A.Yamamoto. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 365 (1980)
103. T.Yamamoto, K.Sanechika, A.Yamamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1497 (1983)
104. C.E.Brown, P.Kovacic, R.B.Cody, Jr., R.E.Hein, J.A.Kinsinger. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **24**, 519 (1986)
105. В.Н.Калинин. *Успехи химии*, **60**, 339 (1991)
106. R.D.McCullough, S.P.Williams, M.Jayaraman. *ACS Polym. Prepr.*, **35** (1), 190 (1994)
107. M.Jayaraman, R.D.McCullough. *ACS Polym. Prepr.*, **35** (1), 229 (1994)
108. R.M.Souto Maior, K.Hinkelmann, H.Eckert, F.Wudl. *Macromolecules*, **23**, 1268 (1990)
109. M.D.Bezoari, P.Kovacic, S.Gronowitz, A.B.Hornfeldt. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 347 (1981)
110. J.K.Kallitsis, H.Naarman. *Synth. Met.*, **44**, 247 (1991)
111. M.Ueda, T.Ito, Y.Seino, Y.Ohba, T.Sone. *Polym. J.*, **24**, 693 (1992)
112. P.Bäuerle. *Adv. Mater.*, **4**, 102 (1992)
113. P.Bäuerle, U.Segelbacher, K.-U.Gardl, D.Huttenlocher, A.Mehring. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 76 (1993)
114. W.ten Holve, H.Wynberg, E.E.Havinga, E.W.Meijer. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5887 (1991)
115. D.Delabouglise, M.Hmylne, G.Horowitz, A.Yassar, F.Garnier. *Adv. Mater.*, **4**, 107 (1992)
116. A.Yassar, D.Delabouglise, M.Hmyene, B.Nessak, G.Horowitz, F.Garnier. *Adv. Mater.*, **4**, 490 (1992)
117. I.Khoury, P.Kovacic, H.M.Gillow. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 395 (1981)
118. P.Kovacic, I.Khoury, R.L.Eisenbaumer. *Synth. Met.*, **6**, 31 (1983)
119. T.Kaufman, H.Lexy. *Chem. Ber.*, **114**, 3674 (1981)
120. W.Raval, M.P.Cava. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 6141 (1985)
121. H.M.Gilow, D.E.Burton. *J. Org. Chem.*, **46**, 2221 (1981)
122. S.Martina, V.Enkelmann, G.Wegner, A.D.Schlüter. *Synthesis*, 613 (1991)
123. S.Martina, V.Enkelmann, G.Wegner, A.D.Schlüter. *Synth. Met.*, **51**, 299 (1992)
124. S.Gronowitz, A.-B.Hornfeldt, Y.Yang. *Organic Synthesis: Modern Trends. The 6th IUPAC Symposium*. (Ed. O.Chizhov). Blackwell, Oxford, 1987
125. S.Gronowitz, D.Peters. *Heterocycles*, **30**, 645 (1990)
126. S.Martina, A.-D.Schlüter. *Macromolecules*, **25**, 3607 (1992)

POLYCONDENSATION REACTIONS CATALYSED BY Ni AND Pd COMPLEXES AS THE METHODS FOR THE SYNTHESIS OF CARBO- AND HETEROCYCLIC POLYARYLENES

A L Rusanov, I A Khotina

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7 (095) 135–5085*

Data on the application of the method of polycondensation cross-coupling catalysed by Pd and Ni complexes to the synthesis of carbo- and heterocyclic polyarylenes are systematised and generalised.

Bibliography — 126 references.

Received 13th July 1995