

Суперэлектрофилы в синтезе конденсационных мономеров и полимеров

А.Л.Русанов, В.П.Чеботарёв, С.С.Ловков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (499) 135–5085

Открытое акционерное общество «Институт пластмасс им. Г.С.Петрова»
111024 Москва, Перовский пр., 35, факс (495) 626–8403

Показано, что карбонильные соединения, активированные электроноакцепторными группами, в суперкислотных средах эффективно взаимодействуют с ароматическими углеводородами. Рассмотрены примеры синтеза конденсационных мономеров и их предшественников, а также полимеризационные превращения с применением суперэлектрофилов. Особое внимание уделено свойствам полученных полимеров.

Библиография — 47 ссылок.

Оглавление

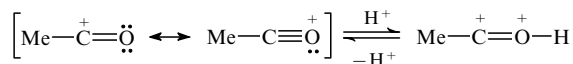
I. Введение	578
II. Синтез конденсационных мономеров и их предшественников с применением суперэлектрофилов	579
III. Синтез конденсационных полимеров в суперкислотной среде	579

I. Введение

Более 30 лет назад Ола с соавт.^{1–3} установили, что суперкислоты[†] облегчают протекание реакций электрофильного нитрования и ацилирования ароматических соединений. Эти пионерские исследования привели к созданию концепции суперэлектрофильной активации, в результате которой образуются суперэлектрофилы, т.е. электрофилы «двойной электронодефицитной природы» — дикатионы. Реакционная способность таких частиц намного превышает реакционную способность обычных катионных интермедиатов, образующихся в апротонных или кислотных средах.

Согласно теории Олы, суперэлектрофильная активация карбонильных соединений может происходить при взаимо-

действии катионного электрофила с кислотами Брёнстеда или Льюиса. Например, протонирование ацетильного катиона системой HF–BF₃ приводит к образованию высокореакционноспособного суперэлектрофильного дикатиона:²



Последующие исследования (см., например, работы^{6–10}) показали широкие возможности применения реакций, катализируемых суперкислотами.

В настоящее время суперэлектрофилы находят применение в синтезе ароматических конденсационных мономеров и их предшественников, а также соответствующих полимеров. Наибольшее внимание привлекают реакции с использованием трифторметансульфокислоты (CF₃SO₃H, TfOH) в качестве реакционной среды. Трифторметансульфокислота с кислотностью (*H*₀), равной –14 (что на 2 порядка превышает кислотность 100%-ной серной кислоты),⁷ считается наиболее сильной кислотой в ряду всех известных монопротонных органических кислот.^{11,12} Это идеальная неокисляющая среда для генерирования высокоактивных частиц во многих электрофильных реакциях. Данный обзор обобщает сведения по применению суперэлектрофилов, образующихся в трифторметансульфокислоте, для получения полимеров с новыми ценными свойствами.

А.Л.Русанов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений ИНЭОС РАН. Телефон: (499) 135–6372, e-mail: alrus@ineos.ac.ru
Область научных интересов: химия ароматических карбо- и гетероцепных конденсационных полимеров.

В.П.Чеботарёв. Кандидат химических наук, главный научный сотрудник группы синтеза полиарилсульфонов ОАО «Институт пластмасс». Телефон: (495) 600–0759, e-mail: tchebotarev@rambler.ru

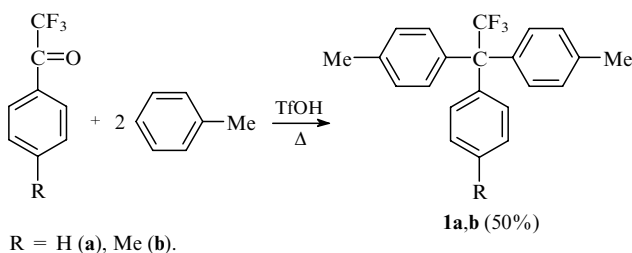
Область научных интересов: синтез, свойства и применение серосодержащих полимеров, химические превращения полимеров.
С.С.Ловков. Младший научный сотрудник той же группы. Телефон: (495) 600–0759, e-mail: lovkov1@rambler.ru
Область научных интересов: химия серосодержащих полимеров, химические превращения полимеров.

Дата поступления 26 декабря 2007 г.

[†] Суперкислотами называют кислоты, более сильные, чем AlCl₃ (в случае кислот Льюиса⁴) или 100%-ная H₂SO₄ (в случае кислот Брёнстеда⁵).

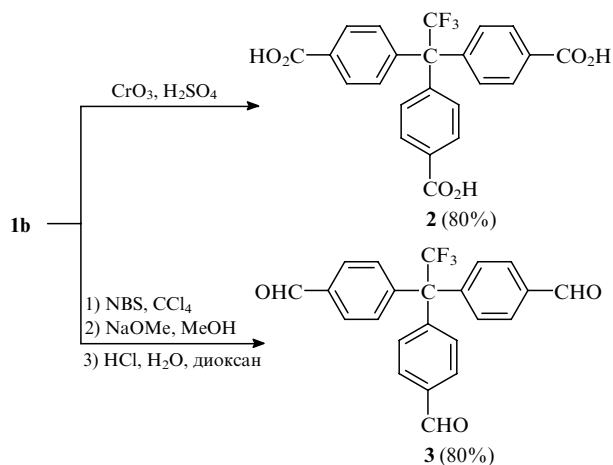
II. Синтез конденсационных мономеров и их предшественников с применением суперэлектрофилов

Известно (см., например, обзоры^{13–15}), что карбонильные соединения, содержащие электроакцепторные группы, в трифторметансульфокислоте образуют высокореакционно-способные интермедиаты, легко подвергающиеся последующим превращениям. В такой среде удается осуществить реакцию арилирования активированных кетонов, которая не протекает в условиях традиционного кислотного катализа. Например, 2,2,2-трифторацетофенон и его производные в присутствии TfOH реагируют с толуолом,¹⁶ в то время как ацетофенон в этих условиях инертен.



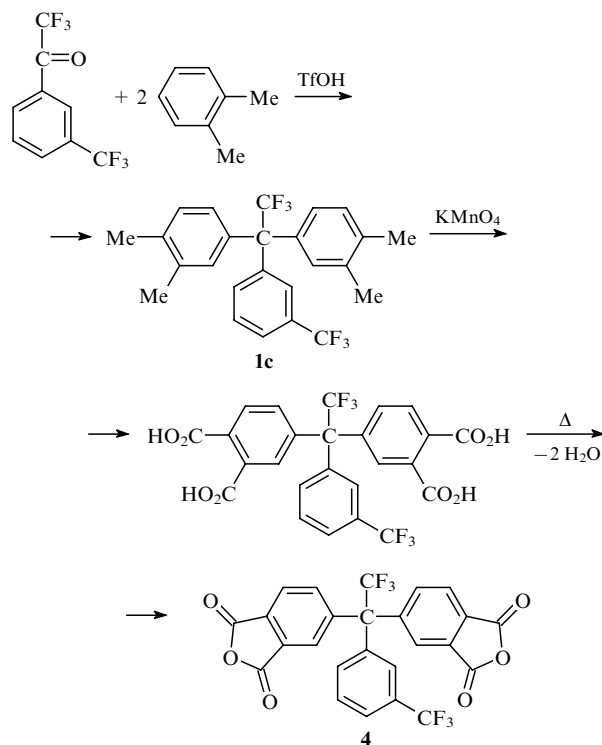
При использовании этилбензола вместо толуола реакция осложняется побочными процессами, по-видимому, затрагивающими этильную группу. В то же время замена 4-метилтрифторацетофенона на 4-метилгептафторбутирофенон приводит к неполной конденсации реагентов, а из смолообразных продуктов был выделен лишь 1,1-бис(4-толил)гептафторбутан-1-ол.¹⁶

Бис- и трис(4-толил)-2,2,2-трифторэтаны (**1a,b**) представляют интерес в качестве предшественников для получения хорошо растворимых конденсационных мономеров, поскольку содержат фторалкильные и метильные заместители. Последние легко могут быть превращены в другие функциональные группы. Так, 1,1,1-трис(4-толил)-2,2,2-трифторэтан (**1b**) под действием CrO_3 окисляется до 1,1,1-трис(4-карбоксифенил)-2,2,2-трифторэтана (**2**), а с использованием многостадийных превращений из соединения **1b** получен 1,1,1-трис(4-формилфенил)-2,2,2-трифторэтан (**3**).¹⁶



Реакция 2,2,2-трифтор-3'-(трифторметил)ацетофенона с избытком *o*-ксилола в присутствии трифторметансульфокислоты приводит к 1,1-бис(3,4-диметилфенил)-1-(3-трифтор-

метилфенил)-2,2,2-трифторэтано (**1c**),¹⁷ который после окисления перманганатом калия превращается в соответствующий диангидрид **4**.



Диангидрид **4** был использован для получения полиимидов, хорошо растворимых в органических растворителях. Такие полимеры характеризуются высокими тепло- (температура стеклования (T_g) $\leq 322^\circ\text{C}$) и термостойкостью (температура деструкции (T_d) составляет $500\text{--}530^\circ\text{C}$), а также сравнительно низкими диэлектрическими постоянными ($\epsilon = 2.75\text{--}3.02$).¹⁷

Из 2,2,2-трифтор-3',5'-бис(трифторметил)ацетофенона и 4-нитродифенилоксида в присутствии трифторметансульфокислоты был синтезирован 1,1-бис[4-(4-нитрофенокси)фенил]-1-[3,5-бис(трифторметил)фенил]-2,2,2-трифторэтан (**5**), который далее восстанавливали до 1,1-бис[4-(4-аминофенокси)фенил]-1-[3,5-бис(трифторметил)фенил]-2,2,2-трифторэтана (**6**) (схема 1).¹⁸

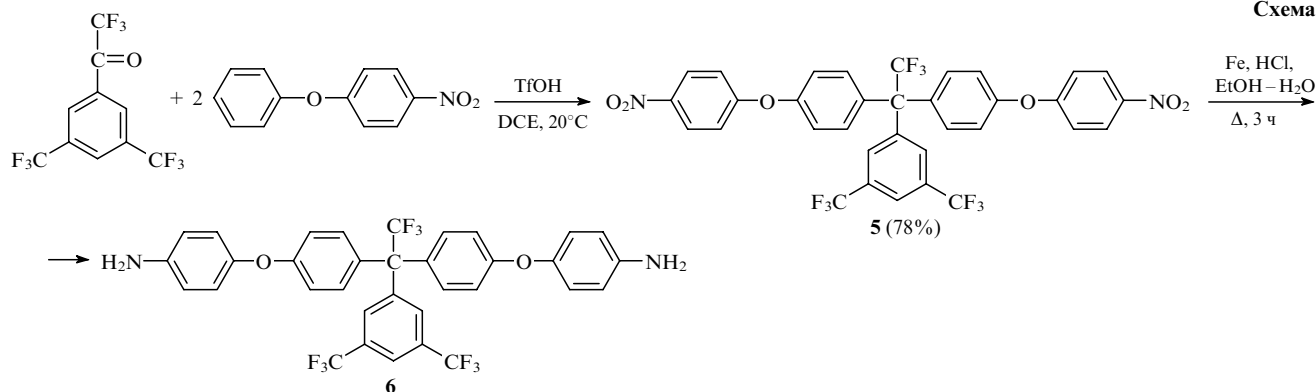
При поликонденсации полученного диамина **6** с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот образуются полиимиды, хорошо растворимые в ТГФ, *N*-метилпирролидоне, *N,N*-диметилацетамиде и характеризующиеся высокой тепло- и термостойкостью ($T_g = 223\text{--}225^\circ\text{C}$, $T_d = 535\text{--}568^\circ\text{C}$) в сочетании с высокими деформационно-прочностными характеристиками.¹⁸

Хорошая растворимость полиимидов, полученных из мономеров **4** и **6**, в органических растворителях соответствует существующим представлениям о взаимосвязи структуры и растворимости таких полимеров.^{19–21}

III. Синтез конденсационных полимеров в суперкислотной среде

Наряду с синтезом конденсационных мономеров реакции с участием суперэлектрофилов успешно используют и для получения высокомолекулярных соединений.^{22–24} Примеры квантово-химических расчетов реакции поликонденсации

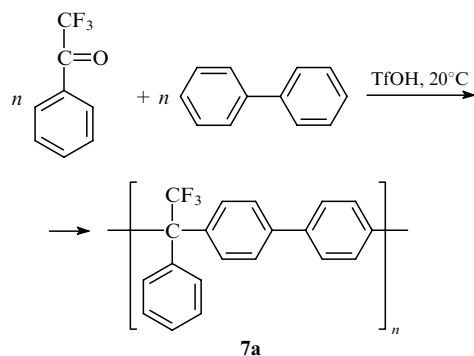
Схема 1



DCE — 1,2-дихлорэтан.

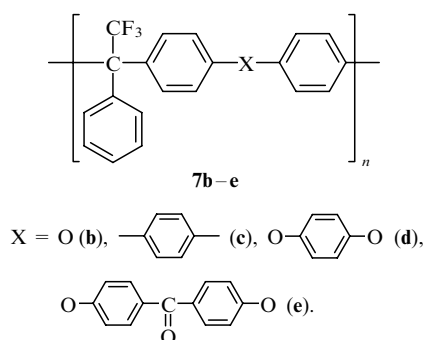
различных активированных кетонов с ароматическими соединениями в присутствии трифторметансульфокислоты приведены в работе²⁵.

Первый успешный пример введения бифенила в реакцию поликонденсации по Фриделю–Крафтсу был описан совсем недавно,²³ хотя реакции альдегидов и кетонов с электронообогатненными аренами широко используются в органическом синтезе.^{26, 27} Взаимодействие эквимольных количеств 2,2,2-трифторацетофенона и бифенила протекает в трифторметансульфокислоте при комнатной температуре.



Образующийся в результате этой реакции полимер **7a** характеризуется невысокой логарифмической вязкостью ($\eta_{inh} = 0.32$ дл·г⁻¹) и имеет $T_g = 326^\circ\text{C}$.²³ Это соединение представляет потенциальный интерес в качестве материала с низкой диэлектрической проницаемостью, поскольку не содержит полярных групп и состоит из фрагментов, обуславливающих гидрофобность и большой свободный объем макромолекулы.^{28–30}

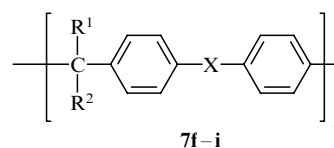
В аналогичных условиях из 2,2,2-трифторацетофенона и дифенилоксида, терфенила, 1,4-дифеноксibenзола или 4,4'-дифеноксibenзофенона были получены высокомолекулярные соединения **7b–e**, содержащие (трифторметил)фенилметановые фрагменты.



Полиэфирэфиркетон **7e**, синтезированный³¹ из 2,2,2-трифторацетофенона и 4,4'-дифеноксibenзофенона, хорошо растворим в обычных органических растворителях, логарифмическая вязкость его 0.2%-ного раствора в *N*-метилпирролидоне составляет 0.28 дл·г⁻¹, а $T_g = 175^\circ\text{C}$.

В результате сульфирования и фосфорилирования полимеров **7a–e** были получены новые материалы,³² которые могут быть использованы в качестве протонпроводящих мембран для топливных элементов.

Ряд фторсодержащих ароматических конденсационных полимеров с высокой молекулярной массой был впервые получен в работе²⁴.



X — отсутствует: $R^1 = \text{CF}_3$, $R^2 = \text{Me}$ (**f**); $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{C}_6\text{F}_5$ (**g**);

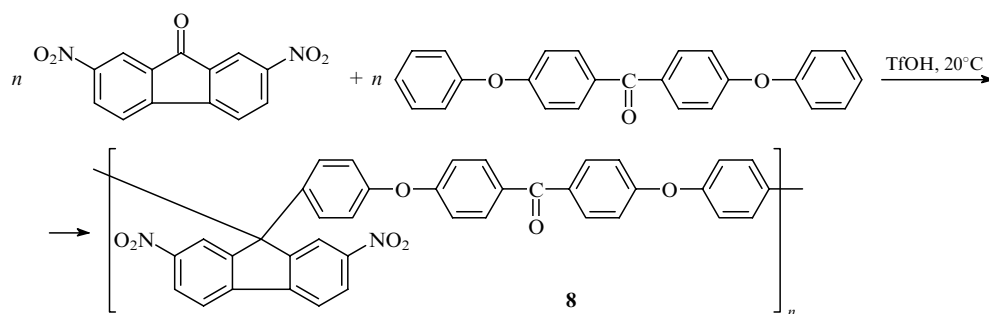
X = : $R^1 = \text{CF}_3$, $R^2 = \text{Me}$ (**h**);

$R^1 = \text{CF}_3$, $R^2 = \text{C}_6\text{F}_5$ (**i**); и др.

Поликонденсацию фторированных карбонильных соединений и ароматических углеводородов (бифенила, терфенила, дифенилового эфира, 4,4'-дифеноксibenзофенона) проводили при комнатной температуре в трифторметансульфокислоте или ее смеси с дихлорметаном. Кроме 2,2,2-трифторацетофенона, авторы использовали 1,1,1-трифторацетон, 2,3,4,5,6-пентафторбензальдегид, октафторацетофенон. (Отметим, что в случае гексафторацетона получить полимеры не удалось.) Образовавшиеся полимеры характеризуются высокой термостабильностью и хорошей растворимостью в органических растворителях. Из растворов этих полимеров формируются прозрачные бесцветные пленки. Согласно данным ЯМР ¹H и ¹³C, такие высокомолекулярные соединения имеют линейную высокорегулярную структуру. Молекулярно-массовые и термические характеристики соединений **7f–i** приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики полимеров **7f–i**.²⁴

Соединение 7	M_w	M_n	T_g , °C	T_d , °C (в N ₂)
f	38 200	17 400	280	527
g	65 550	12 890	230	480
h	45 290	15 550	155	517
i	22 630	15 850	180	444



В работе³³ проведены квантово-химические расчеты реакционных интермедиатов, участвующих в кислотно-катализируемой поликонденсации бензола и бифенила с карбонильными соединениями общей формулы $R^1C(O)R^2$ ($R^1 = H, Me, CF_3$; $R^2 = Ph, Me, CF_3$). Показано, что в суперкислотной среде в качестве промежуточных частиц могут выступать как монокаатионы, так и продукты их дальнейшего протонирования — суперэлектрофильные дикаатионы. Из расчетов следует, что хотя реакционная способность дикатионов выше, энергия их образования больше, чем энергия, которая выделяется при химической реакции с их участием. Для реакции бензола с бензальдегидом в трифторметансульфокислоте был предложен механизм, включающий только монокационные интермедиаты.

Неудачные попытки получить полимеры на основе ацетофенона и гексафторацетона можно объяснить тем, что в первом случае образуются довольно стабильные малореакционноспособные катионы, а во втором — протонирования карбонильной группы не происходит, поскольку этот процесс энергетически невыгоден.

В работе³¹ показано, что электроноакцепторные заместители, не связанные непосредственно с карбокатионным центром, также могут увеличивать электрофильность субстрата. Так, 2,7-динитрофлуоренон в отличие от незамещенного флуоренона легко реагирует с 4,4'-дифеноксифеноном с образованием полимера **8** с высокой молекулярной массой (схема 2).

Полученный полиэфиркетон **8** имеет $\eta_{inh} = 0.38$ дл·г⁻¹ и $T_g = 270^\circ\text{C}$, а из его растворов в обычных органических растворителях образуются гибкие пленки.³¹ Полимер **8**

также вводили в реакции сульфирования и фосфорилирования с целью выхода к системам с протогенными заместителями.³²

Отметим, что макромолекулы **8** на основе 2,7-динитрофлуоренона представляют собой кардовые полимеры.^{34–36} К этому классу относятся также полимеры, полученные из аценафтенхинона^{37,38} и изатина.³⁹

Реакции аценафтенхинона и его производных с различными нуклеофилами хорошо изучены (см., например, обзор⁴⁰ и недавно вышедшую работу⁴¹). Так, аценафтенхинон гладко реагирует с бензолом в трифторметансульфокислоте при комнатной температуре, образуя 1,1-дифенил-2-аценафтенон с высоким выходом.¹³

Синтезы полимеров **9a–l** на основе аценафтенхинона и таких ароматических соединений, как бифенил, флуорен, *n*-терфенил, дифенилоксид, 1,4-дифеноксифенол, 4,4'-дифеноксифенол, 1,3-бис(4-феноксифеноил)бензол, 1,4-бис(4-феноксифеноил)бензол, 1,10-бис(4-феноксифенил)декан-1,10-дион, 2,6-дифеноксифенонитрил, 2,6-дифеноксифенольная кислота и 2-(4-бифенилил)-6-фенилбензоксазол, описаны в работе³⁸.

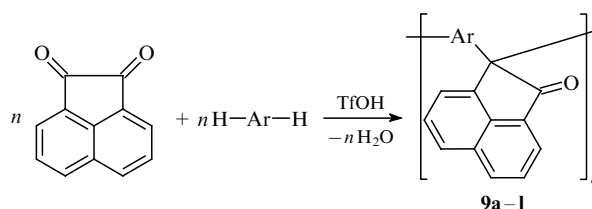


Таблица 2. Характеристики полимеров **9a–l**.³⁸

Соединение 9	Ar	η_{inh} , дл·г ⁻¹ (см. ³)	T_g , °C	T_d , °C	
				на воздухе	в азоте
a		0.40	> 450	525	530
b		0.52	> 450	510	525
c		0.53	> 450	540	546
d		1.34	296	515	522
e		0.40	244	—	—
f		0.54	240	525	535
g		0.44	191	525	530

Таблица 2 (окончание).

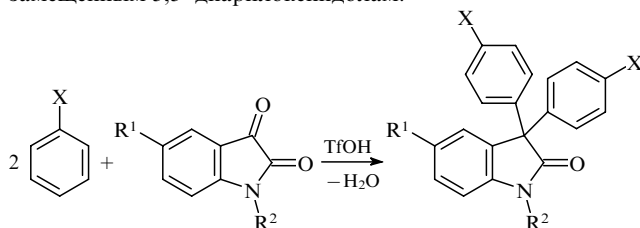
Соединение 9	Ar	η_{inh} , дл · г ⁻¹ (см. ³)	T_g , °C	T_d , °C	
				на воздухе	в азоте
h		0.87	225	530	535
i		0.66	132	440	464
j		1.08	272	520	522
k		0.27	300	400	415
l		0.35	> 450	505	508

^a В *N*-метилпирролидоне.

Конденсацию аценафтенхинона с бифенилом, терфенилом, дифенилоксидом и 1,4-дифеноксibenзолом проводили в смеси трифторметансульфокислоты с метилсерной или трифторуксусной кислотой, т.е. в менее кислой среде. В результате были получены высокомолекулярные органорастворимые пленкообразующие полимеры **9a–e**, характеристики которых представлены в табл. 2. Попытки проведения этих реакций в чистой TfOH приводили к образованию интенсивно окрашенных нерастворимых продуктов или олигомеров.

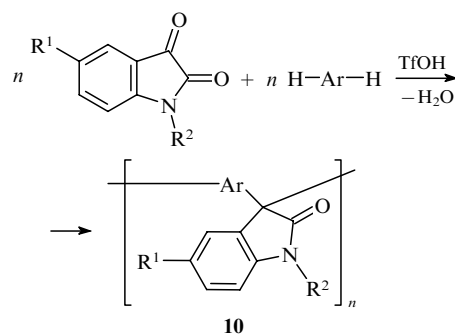
В то же время реакции конденсации аценафтенхинона с аренами, содержащими электроноакцепторные группы, — 4,4'-дифеноксibenзофеноном, 1,3- и 1,4-бис(4-феноксibenзоил)бензолом, 1,10-бис(4-феноксифенил)декан-1,10-дионом, 2,6-дифеноксibenзонитрилом, 2,6-дифеноксibenзойной кислотой и 2-(4-бифенилил)-6-фенилбензоксазолом — гладко протекают в средах с различной кислотностью, в частности в чистой трифторметансульфокислоте. Высокомолекулярные продукты **9f–l** также хорошо растворимы в хлорированных углеводородах, апротонных диполярных растворителях, сильных кислотах. Полученные в работе³⁸ результаты подтверждают отмеченную ранее^{42–44} зависимость направления реакций с участием суперэлектрофилов от кислотности реакционной среды.

В работе⁴⁵ была описана реакция изатина и его производных с ароматическими соединениями, приводящая к *пара*-замещенным 3,3'-диарилотсиндолам.



X = H, Me, Cl; R¹ = H, NO₂; R² = H, Ph.

По аналогии с этой реакцией была осуществлена³⁹ поликонденсация изатина с эквимольными количествами различных ароматических соединений.



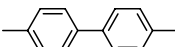
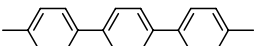
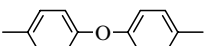
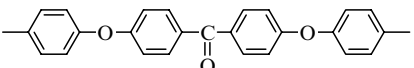
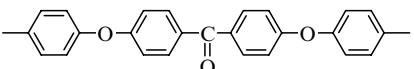
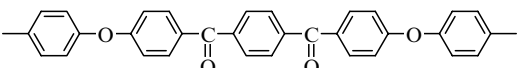
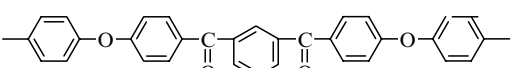
R¹ = R² = H; R¹ = H, R² = Ph; R¹ = Br, R² = H.

Взаимодействие изатина с такими ароматическими соединениями, как дифенил, *n*-терфенил и дифенилоксид, в трифторметансульфокислоте при комнатной температуре приводит к полимерам **10a–c** (табл. 3). Однако селективность этих реакций, согласно данным спектроскопии ЯМР, невысока. При использовании в качестве сомономеров изатина 4,4'-дифеноксibenзофенона и 1,4-бис(феноксibenзоил)бензола, для которых характерна высокая региоселективность в реакциях полиацилирования,⁴⁶ полимеры **10d–g** образуются с более высокими выходами (см. табл. 3).

Полученные полиотсиндолы **10a–g** обладают хорошими вязкостными и термическими характеристиками, они нерастворимы в углеводородах или хлорированных углеводородах, однако растворяются в диполярных растворителях типа *N*-метилпирролидона и диметилацетамида, а также в сильных кислотах.

В продолжение работ по синтезу линейных полиариленотсиндолов в суперкислотных средах авторами работы⁴⁷ гомоконденсацией мономера **11** по типу AB₂ был получен высокоразветвленный полимер **12** (схема 3), содержащий

Таблица 3. Характеристики полиоксиндолы **10a–g** ($R^1 = H$).³⁹

Соединение 10	Ar	R	η_{inh} , дл·г ⁻¹ (см. ³) ^a	T_g , °C	T_d , °C (на воздухе)
a		H	0.31	> 400	—
b		H	0.73	> 400	490
c		H	0.64	337	460
d		H	1.80	264	485
e		Ph	1.24	231	525
f		H	1.04	243	500
g		H	1.11	225	490

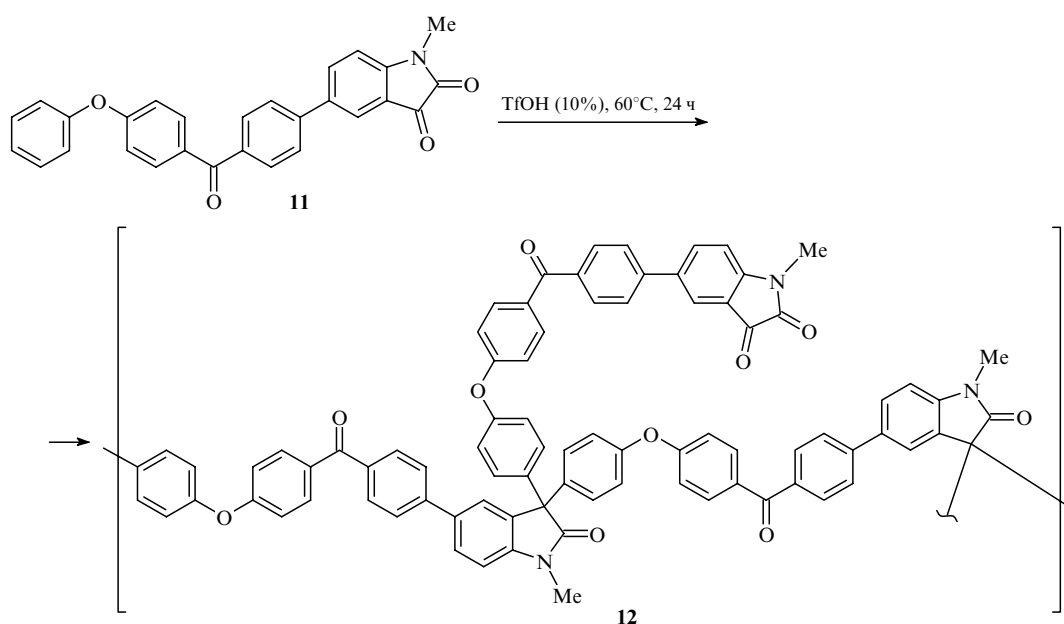
^a В диметилацетамиде.

3,3'-диарилоксиндолные группы в качестве дендритных фрагментов и изатиновые остатки в качестве периферийных групп. Дендример **12** имеет $M_n = 7100$ и $M_w = 20\,000$ и, в отличие от линейных полиоксиндолы, растворяется в хлороформе, метиленхлориде и толуоле. Температура стеклования полимера **12** составляет 190°C, т.е. значительно ниже температуры стеклования линейных полиоксиндолы.³⁹

* * *

Анализ немногочисленных на сегодняшний день данных о синтезе конденсационных мономеров и полимеров в суперкислотной среде свидетельствует об эффективности применения подобных реакций в химии высокомолекулярных соединений. Наиболее вероятными путями развития этого направления представляются введение в поликонденсацион-

Схема 3



ные процессы новых мономеров на основе соединений, содержащих активированные карбонильные группы, а также осуществление полимераналогичных превращений поликетонов, содержащих электроноакцепторные группы.

Литература

- G.A.Olah, A.Germain, H.C.Lin, D.A.Forsyth. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2928 (1975)
- G.A.Olah. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 767 (1993)
- G.A.Olah, G.Rasul, C.York, G.K.S.Prakash. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11211 (1995)
- G.A.Olah, G.K.S.Prakash, J.Sommer. *Superacids*. Wiley-Interscience, New York, 1985
- R.J.Gillespie. *Acc. Chem. Res.*, **1**, 202 (1968)
- G.A.Olah, D.A.Klumpp. *Acc. Chem. Res.*, **37**, 211 (2004)
- G.K.S.Prakash. *J. Org. Chem.*, **71**, 3661 (2006)
- D.A.Klumpp, Y.Zhang, P.J.Kindelin, S.Lau. *Tetrahedron*, **62**, 5915 (2006)
- D.A.Klumpp, Y.Zhang, M.J.O'Connor, P.M.Esteves, L.S.de Almeida. *Org. Lett.*, **9**, 3085 (2007)
- K.K.S.Sai, T.M.Gilbert, D.A.Klumpp. *J. Org. Chem.*, **72**, 9761 (2007)
- R.D.Howells, J.D.McCown. *Chem. Rev.*, **77**, 69 (1977)
- P.J.Stang, M.R.White. *Aldrichimica Acta*, **16**, 15 (1983)
- D.A.Klumpp. *Rec. Res. Dev. Org. Chem.*, **5**, 193 (2001)
- T.T.Tidwell. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 20 (1984)
- X.Creary. *Chem. Rev.*, **91**, 1625 (1991)
- W.D.Kray, R.W.Rosser. *J. Org. Chem.*, **42**, 1186 (1977)
- S.Y.Yang, Z.Y.Ge, D.X.Yin, J.G.Liu, Y.F.Li, L.Fan. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 4143 (2004)
- D.Yin, Y.Li, H.Yang, S.Yang, L.Fan, J.Liu. *Polymer*, **46**, 3119 (2005)
- F.W.Harris, W.A.Feld, L.H.Lanier. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **17**, 353 (1976)
- A.K.St Clair, T.L.St Clair, E.N.Smith. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **17**, 359 (1976)
- A.K.St Clair, T.L.St Clair, E.N.Smith. In *Structure – Solubility Relationship in Polymers*. (Eds F.W.Harris, R.B.Seymour). Academic Press, New York, 1977. P. 199
- M.G.Zolotukhin. In *Abstracts of the 6th European Technical Symposium on Polyimides and Other High Performance Functional Polymers*. Montpellier, France, 2002. P. 49
- M.G.Zolotukhin. In *Abstracts of the 7th European Technical Symposium on Polyimides and Other High Performance Functional Polymers*. Montpellier, France, 2005. P. 35
- A.M.Diaz, M.G.Zolotukhin, S.Fomine, R.Salcedo, O.Manero, G.Cedillo, V.M.Velasco, M.T.Guzman, D.Fritsch, A.F.Khalizov. *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 183 (2007)
- E.R.Pena, M.Zolotukhin, S.Fomine. *Macromolecules*, **37**, 6227 (2004)
- J.E.Hofmann, A.Schriesheim. In *Friedel-Crafts and Related Reactions. Vol. 2*. (Ed. G.A.Olah). Wiley, New York, 1964. P. 597
- J.March. In *Advanced Organic Chemistry*. (4th Ed.). Wiley, New York, 1992. P. 548
- А.Л.Русанов, Т.А.Стадник, К.Мюллен. *Успехи химии*, **68**, 760 (1999)
- G.Maier. *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 3 (2001)
- Ю.И.Матвеев, А.А.Аскадский. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **45**, 1707 (2003)
- M.Zolotukhin, S.Fomine, R.Salcedo, L.Khalilov. *Chem. Commun.*, 1030 (2004)
- D.Fritsch, S.Vetter, M.Zolotukhin, L.Sansores, I.Buder, S.Nunes. In *Abstracts of the International Conference on Polycondensation — 2006*. Istanbul, Turkey, 2006. P. 35
- A.L.Lira, M.G.Zolotukhin, L.Fomina, S.Fomine. *Macromol. Theory Simul.*, **16**, 227 (2007)
- С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский. *Успехи химии*, **42**, 1225 (1973)
- V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, Ya.S.Vygodskii. *J. Macromol. Sci., Part C: Rev. Macromol. Chem.*, **11**, 45 (1974)
- Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова. В кн. *Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 7. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1975. С. 14
- M.G.Zolotukhin, L.Fomina, R.Salcedo, L.E.Sansores, H.M.Colquhoun, L.M.Khalilov. *Macromolecules*, **37**, 5140 (2004)
- M.G.Zolotukhin, S.Fomine, L.M.Lazo, R.Salcedo, L.E.Sansores, G.G.Cedillo, H.M.Colquhoun, G.J.M.Fernandez, A.F.Khalizov. *Macromolecules*, **38**, 6005 (2005)
- H.M.Colquhoun, M.G.Zolotukhin, L.M.Khalilov, U.M.Dzhemilev. *Macromolecules*, **34**, 1122 (2001)
- El Sayed H.El Ashry, H.A.Hamid, A.A.Kassem, M.Shoukry. *Molecules*, **7**, 155 (2002)
- D.A.Klumpp, Y.Zhang, D.Do, R.Kartika. *Appl. Catal., A*, **336**, 128 (2008)
- T.Yamazaki, S.Saito, T.Ohwada, K.Shudo. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 5749 (1995)
- T.Suzuki, T.Ohwada, K.Shudo. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6774 (1997)
- D.A.Klumpp, S.Lau. *J. Org. Chem.*, **64**, 7309 (1999)
- D.A.Klumpp, K.Y.Yeung, G.K.S.Prakash, G.A.Olah. *J. Org. Chem.*, **63**, 4481 (1998)
- M.G.Zolotukhin, D.R.Rueda, M.Bruix, M.E.Cagiao, F.J.Balta Calleja, A.Bulai, N.G.Gileva, L.van der Elst. *Polymer*, **38**, 3441 (1997)
- M.Smet, E.Schacht, W.Dehaen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 4547 (2002)

SUPERELECTROPHILES IN THE SYNTHESIS OF CONDENSATION MONOMERS AND POLYMERS

A.L.Rusanov, V.P.Chebotarev, S.S.Lovkov

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences

28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135–5085

Joint-Stock Company «G.S.Petrov Research Institute of Plastics»

35, Perovskiy pr., 111024 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)626–8403

It is shown that carbonyl compounds activated by electron-withdrawing groups effectively react in superacid media with aromatic hydrocarbons. Examples of synthesis of condensation monomers and their precursors and polymerisation transformations in the presence of superelectrophiles are considered. The attention is focused on the properties of the obtained polymers.

Bibliography — 47 references.

Received 26th December 2007