

## ВОЗМОЖЕН ЛИ СИНТЕЗ ПОЛНОСТЬЮ ЛИНЕЙНОГО НЕРАЗВЕТВЛЕННОГО поли-*p*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА?

В.М. Мисин, И.Е. Мальцева, С.С. Никулин, И.С. Шакурова

*В обзоре сообщается о комплексе специфических свойств, присущих полимерам на основе замещенных ацетиленов. Особый интерес представляют полимеры, синтезированные из *p*-диэтинилбензола. Вследствие наличия в мономере двух реакционноспособных групп  $-C\equiv C-H$  полимеры *p*-диэтинилбензола, в принципе, могут быть растворимыми или не растворимыми, имея при этом одну из трех типов структуры: линейную, разветвленную или сшитую. Высказано предположение, что на основе линейного поли-*p*-диэтинилбензола могут быть получены полимерные кластеры, имеющие гетероатомы вдоль основной полимерной цепи. Такие кластеры могут быть получены путем проведения полимераналогичных превращений исходного линейного поли-*p*-диэтинилбензола за счет наличия групп  $-Ph-C\equiv C-H$  в каждом звене. Рассмотрены твердофазный, газофазный и жидкофазный способы полимеризации мономера в различных условиях. Показано, что твердофазная полимеризация приводит к олигомерным, разветвленным растворимым и нерастворимым продуктам. Газофазная и жидкофазная в расплаве – к нерастворимым продуктам. Жидкофазная полимеризация в присутствии различных катализаторов приводит к разветвленным растворимым и нерастворимым полимерам. С учетом результатов проведенных физико-химических исследований для каждой публикации проведена оценка возможного типа реализованной внутримолекулярной структуры полимера, приведены свойства синтезированных полимеров. Показано, что впервые линейный полимер был синтезирован в России в присутствии анионного инициатора *n*-бутиллития в среде гексаметилфосфортриамида. Показаны результаты исследования внутримолекулярной структуры гомо- и сополимера *p*-диэтинилбензола с дифенилдиацетиленом. Проведены реакции полимераналогичных превращений с «анионным» поли-*p*-диэтинилбензолом. Рассмотрены публикации, в которых предложены возможные области применения линейного поли-*p*-диэтинилбензола в частности: термостойкого материала; тонкопленочного материала для сухой литографии; добавок к промышленным смолам и олигоэфиракрилатам, повышающих коксовый остаток и стойкость при высоких эксплуатационных температурах; модификаторов углеродных волокнистых материалов. Приведены результаты анализа возможных *cis-trans* изомеров с учётом присоединения звеньев по типу голова-хвост или голова-голова.*

**Ключевые слова:** поли-*p*-диэтинилбензол, внутримолекулярная структура, линейные, разветвленные, сшитые полимерные цепи, полимераналогичные превращения

## IS THE SYNTHESIS OF FULLY LINEAR UNBRANCHED *poly-p*-DIETHYNYLBENZENE POSSIBLE?

V.M. Misin, I.E. Maltseva, S.S. Nikulin, I.S. Shakurova

*The review reports on a set of specific properties inherent in polymers based on substituted acetylenes. Polymers synthesized from *p*-diethynylbenzene are of particular interest. Due to the presence of two reactive groups  $-C\equiv C-H$  in the monomer, *p*-diethynylbenzene polymers, in principle, can be soluble or insoluble, while having one of three types of intramolecular structure: linear, branched, or crosslinked. It has been suggested that polymer clusters with heteroatoms along the main polymer chain can be obtained on the basis of linear *poly-p*-diethynylbenzene. Such clusters can be obtained by carrying out polymer-analogous transformations of the initial linear *poly-p*-diethynylbenzene due to the presence of  $-Ph-C\equiv C-H$  groups in each unit. Solid-phase, gas-phase, and liquid-phase methods of monomer polymerization under various conditions are considered. It has been shown that solid-phase polymerization leads to oligomeric, branched soluble and insoluble products. Gas-phase and liquid-phase polymerization in the melt lead to insoluble products. Liquid phase polymerization in the presence of various catalysts leads to branched soluble and insoluble polymers. Taking into account the results of the performed physicochemical studies for each publication, an assessment of the possible type of the realized intramolecular structure of the polymer was carried out; the properties of the synthesized polymers were given. It was shown that for the first time a linear polymer was synthesized in Russia in the presence of the anionic initiator *n*-butyllithium in the medium of hexamethylphosphoric triamide. The results of studies of the intramolecular structure of the homo- and copolymer of *p*-diethynylbenzene with diphenyldiacetylene are shown. Reactions of polymer-analogous transformations with “anionic” *poly-p*-diethynylbenzene were carried out. The publications are considered, in which possible areas of application of linear *poly-p*-diethynylbenzene are proposed, in particular: heat-resistant material; thin-film material for dry lithography; additives to industrial resins and oligoesteracrylates, which increase coke residue and stability at high operating temperatures; modifiers of carbon fiber materials. The results of the analysis of possible *cis-trans* isomers taking into account the attachment of units of the head-tail or head-head type are presented.*

**Key words:** *poly-p*-diethynylbenzene, intramolecular structure, linear, branched, crosslinked polymer chains, polymer analogous transformations



**Вячеслав Михайлович  
Мисин**  
**Vyacheslav M. Misin**  
misinnn@gmail.com

д.х.н., заслуженный изобретатель СССР. Лаборатория электрофизики и радиофотоники композиционных материалов и наноструктур, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, Российская Федерация, 119334.  
*Области научных интересов:* химическая физика; антиоксиданты; биоантиоксиданты; мономеры, олигомеры, полимеры и материалы со специальными свойствами; экология.

Doctor of Chemical Sciences, Honored Inventor of the USSR. Laboratory of Electrophysics and Radiophotonics of Composite Materials and Nanostructures, Institute of Biochemical Physics named after N.M. Emanuel RAS, Kosygina st., 4, Moscow, 119334, Russia.  
*Research interests:* chemical physics; antioxidants; bioantioxidants; monomers, oligomers, polymers and materials with special properties; ecology.



**Ирина Евгеньевна  
Мальцева\***  
**Irina E. Maltseva\***  
irine4593berd@mail.ru\*

м.н.с, лаборатория электрофизики и радиофотоники композиционных материалов и наноструктур, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, Российская Федерация, 119334.  
*Области научных интересов:* высокомолекулярные соединения; полимеры и материалы со специальными свойствами; металлоорганические комплексы.

Junior researcher, Laboratory of Electrophysics and Radiophotonics of Composite Materials and Nanostructures, Institute of Biochemical Physics. named after N.M. Emanuel RAS, Kosygina st., 4, Moscow, 119334, Russia.  
*Research interests:* high molecular weight compounds; polymers and materials with special properties; organometallic complexes.



**Сергей Саввович  
Никулин**  
**Sergey S. Nikulin**  
nikulin.nikuli@yandex.ru

д.т.н., профессор, кафедра технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, просп. Революции, 19, Воронеж, Российская Федерация, 394036;

Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», ул. Старых Большевиков, 54 А, Воронеж, Российская Федерация, 394064.

*Области научных интересов:* комплексное использование отходов и побочных продуктов химических, нефтехимических и деревообрабатывающих производств; разработка экологически чистых технологий; создание композиционных материалов широкого назначения, в том числе и с использованием нанотехнологий.

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Organic Compounds Technology, Polymer Processing and Technosphere Safety, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution prosp., 19, Voronezh, 394036, Russia; Military educational and scientific center of the Air Force "Air Force Academy named after Professor N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin", Starykh Bolsheviks st., 54 A, Voronezh, 394064, Russia.  
*Research interests:* integrated use of waste and by-products of chemical, petrochemical and woodworking industries; development of environmentally friendly technologies; creation of composite materials for a wide range of applications, including the use of nanotechnology.



**Ирина Сергеевна  
Шакурова**  
**Irina S. Shakurova**  
ishakurova@inbox.ru

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, просп. Вернадского, 78, Москва, Российская Федерация, 119454.

*Область научных интересов:* химия и технология высокомолекулярных соединений, химия и технология переработки эластомеров.

Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov, MIREA - Russian Technological University, Vernadsky prosp., 78, Moscow, 119454, Russia.  
*Research interests:* chemistry and technology of macromolecular compounds, chemistry and technology of elastomer processing.

**Для цитирования:**

Мисин В.М., Мальцева И.Е., Никулин С.С., Шакурова И.С. Возможен ли синтез полностью линейного неразветвленного *поли-п*-диэтинилбензола? *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 16–28

**For citation:**

Misin V.M., Maltseva I.E., Nikulin S.S., Shakurova I.S. Is the synthesis of fully linear unbranched *poly-p*-diethynylbenzene possible? *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 16–28

ВВЕДЕНИЕ

При полимеризации замещенных моно- и диацетиленов могут быть использованы разнообразные способы и инициаторы: термическая жидкофазная (в том числе и в расплаве) и твердофазная полимеризация, полимеризация в присутствии радикальных, катионных и анионных инициаторов, применение различных солей и металлоорганических комплексов. В результате получают замещенные полиацетилены, которые обладают комплексом уникальных электрофизических, оптических и физико-химических свойств, что отражено, например, в [1-8].

Среди ацетиленовых мономеров большой интерес представляет *n*-диэтинилбензол (ДЭБ), имеющий две реакционноспособные группы. Вследствие этого полимер на основе ДЭБ (поли-ДЭБ) может иметь три принципиально различные структуры: линейную, разветвленную (растворимую) и сшитую (нерастворимую). В публикациях, посвященных синтезу, изучению свойств и областей применения *поли*-ДЭБ, различными авторами предлагались различные структуры, иногда взаимоисключающие. В данном обзоре рассмотрены ключевые публикации, в том числе публикации с описанием особенностей внутримолекулярной структуры синтезированных *поли*-ДЭБ.

СИНТЕЗ ГОМОПОЛИМЕРОВ  
*n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА

По-видимому, *поли*-ДЭБ впервые упоминается в 1967 г. при попытке полимеризовать ДЭБ в ампулах в расплаве без инициатора при температурах 100-180 °С [9]. В результате был получен темный неплавкий, нерастворимый продукт, структура которого никак не описывалась.

В 1968 г. обнаружено, что кристаллы ДЭБ при УФ- или  $\gamma$ -облучении в кварцевых кюветах при 77 °К или при комнатной температуре в течение не менее 10 ч приобретают желтую окраску [10]. При этом кристаллы не изменяли свою форму, размеры и поверхность. Возникающие при этом дефекты кристаллической структуры позволяли получать только димеры ДЭБ. При комнатной температуре образовались, в основном, сшитые нерастворимые продукты. Растворимая фракция составляла  $\approx 10\%$ .

Исследования внутримолекулярной структуры фракций какими-либо физико-химическими методами не были проведены ни в этой работе, ни в большой серии последующих работ. Приведенная авторами схема возможного роста цепи [10] не корректна, так как имела изображение пятивалентного углерода. В результате серии экспериментов этой группы авторов в зависимости от условий экспериментов были получены нерастворимые полимеры или растворимые сильно разветвленные [11-14].

Твердофазную полимеризацию под давлением в сочетании с деформацией сдвига исследовали на аппаратуре типа наковален Бриджмена, позволяющей получать при различных температурах давления до 100 кбар [15]. Взрывная полимеризация, сопровождающаяся 100 % образованием черного нерастворимого полимера, происходила при 25 кбар, 22 °С и угле сдвига 800°. Выход *поли*-ДЭБ составлял 1 и 5% при угле сдвига 0°, температуре 22 °С, давлениях 25 и 50 кбар соответственно. Не было информации о внутримолекулярной структуре полимеров.

Низкотемпературный (100-210 °К) процесс твердофазной полимеризации ДЭБ, инициированный хлором, описан в [16]. Процесс проходил с заметными скоростями вблизи температуры плавления хлора и ускорялся при температуре его плавления. Непрореагировавшие мономер и хлор удаляли из образца вакуумированием. При 10-ти кратном повторении процедуры был получен растворимый в этаноле олигомер (2-3 звена) с выходом  $\sim 15$  масс. %. При 20-ти кратном повторении процедуры была также получена фракция, растворимая только в диметилформамиде и тетрагидрофуране. Синтезированный полимер имел 8-9 звеньев и очень широкое молекулярно-массовое распределение ( $M_w/M_n = 3,75$ ). К сожалению, авторы даже качественно не проанализировали области колебаний связей в группе  $C\equiv C-N$  при обсуждении ИК- спектров. Во всех случаях все фракции содержали хлор в количестве  $\sim 40-50$  масс. %. Хотя в ИК- спектрах зарегистрированы характерные для связи  $C-Cl$  полосы 738, 786 и 878  $cm^{-1}$ , но авторами не указаны возможные места присоединения хлора.

В основном нерастворимые сшитые продукты образовались при радиолитическом разложении ДЭБ  $\gamma$ -лучами  $^{60}Co$  при 300 °К (мощность дозы  $\sim 1,1$  кГр/ч; доза не

указана) [16]. Растворимая в ДМФА фракция имела примерно 14 звеньев. Внутримолекулярную структуру полимера авторы не анализировали. Но, вероятно, растворимый полимер имел разветвления и являлся прекурсором получающейся сшитой фракции.

Напыление в ультравысоком вакууме ДЭБ на подложки из Cu(III) и последующий отжиг исследовали в [17]. Отжиг самосборных конструкций ДЭБ до 300 °C приводил к плоским сшитым структурам, внутримолекулярная структура которых не обсуждалась.

Облучение кристаллов ДЭБ  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  при комнатной температуре приводило к получению только димеров и тримеров [18].

В случае фронтальной полимеризации ДЭБ в бомбе при  $T \leq 1500$  °K и давлении 2-6 МПа в среде азота ДЭБ испарялся и полимеризовался в газовой фазе [19]. Образующийся черный нерастворимый полимер имел графитовую структуру по результатам СКР.

Наибольшее количество публикаций посвящено полимеризации ДЭБ в растворах под действием различных инициаторов. Известно, что значительная часть металлоорганических соединений или их комплексов способна вызывать циклотримеризацию замещенных ацетиленов, в том числе с образованием 1,3,5- или 1,2,4-фениленовых фрагментов. Поэтому полимеризация ДЭБ в присутствии таких инициаторов закономерно приводила к образованию разветвленных и сшитых полимеров, имеющих фениленовые фрагменты в цепи. Общие вопросы особенностей гомо- и сополициклотримеризации ДЭБ в присутствии комплексов  $[(\text{RO})_3\text{P}]_{3-4}\cdot\text{CoX}$  (где  $\text{R} = \text{Alk}_{\text{C}\leq 6}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и катализаторов на основе Rh рассмотрены, например, в обзорах [4, 20-27].

В статьях [28-30] сообщается о первых попытках использования металлоорганических соединений в качестве катализаторов при полимеризации ДЭБ в растворах. В [30] сообщили лишь о факте образования нерастворимого полимера в присутствии комплекса изо- $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al-TiCl}_4$ . В присутствии этого же комплекса в [28, 29] сообщается о синтезе нерастворимого полимера с выходом соответственно 40% за время 8 ч.

Для обеспечения полициклотримеризации ДЭБ предложены комплексы  $[(\text{RO})_3\text{P}]_n\text{CoX}$ , где  $\text{R} = \text{Alk}_{\text{C}\leq 6}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $n = 3$  или 4 [31]. Однако в этой статье описано применение лишь одного триалкилфосфатного комплекса кобальта  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]_4\text{CoBr}$ . Реакцию проводили в растворе диоксиана, спирта

или толуола при температурах 50-100 °C в атмосфере инертного газа. Конверсию определяли с помощью жидкостного хроматографа. Выход полимеров и олигомеров зависел в основном от исходных концентраций ДЭБ и катализатора. Суммарный выход растворимых и нерастворимых продуктов составлял 15-70%, в том числе растворимых в толуоле до 27%. Фракции, растворимые в этаноле (21-44%), являлись олигомерами. Молекулярная масса образцов достигала 2600 (эбуллиоскопия ebullioscopy). В результате реакции образовался растворимый разветвленный полифенилен с малым содержанием связи  $\text{C}\equiv\text{CH}$  (ИКС и ЯМР). В конце реакции соотношение протонов бензольного ядра и протонов  $\equiv\text{CH}$  становится 8/1.

Методами термомеханики и термогравиметрии, совмещенной с газовой хроматографией, в [32] исследованы *поли-ДЭБ*, ранее полученные в [31]. Свойства полимеров рассматривали в свете концепции образования разветвленных полифениленов.

В работе [33] использованы немного видоизмененные комплексы на основе солей кобальта. В присутствии  $\text{CoHal}_2\cdot\text{PPh}_3$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) получены лишь следы полимера при 25 °C в диэтиламинe за 10 ч в среде  $\text{N}_2$ . Однако в присутствии комплекса  $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{Pbu}_3$  получен разветвленный полимер с выходом до 73%.

Напротив, авторы [34] считают, что в присутствии комплекса  $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{Pbu}_3$  в диэтиламинe при 25 °C в среде  $\text{N}_2$  образуется линейный, растворимый в толуоле и ТГФ *поли-ДЭБ*. Однако не приводятся доказательства такой линейной структуры.

Большое количество публикаций посвящено полимеризации ДЭБ в среде полярных растворителей в присутствии комплекса  $(\text{Ацац})_2\text{Ni}\cdot 2\text{PPh}_3\text{P}$ , где Ацац – ацетилацетонат. В публикациях сообщалось о синтезе растворимых полимеров ДЭБ. Однако мнения групп авторов разделились по поводу внутримолекулярного строения *поли-ДЭБ*. В [35, 36] указывают на разветвленное строение *поли-ДЭБ* с наличием в них фениленовых фрагментов, ссылаясь на результаты ЯМР-спектроскопии образца полимера, синтезированного в кипящем диоксане в среде азота. Авторы [37] считают, что *поли-ДЭБ* имеет линейное строение, подтверждая это результатами ИК-спектроскопии. К сожалению, не указано, при каких конкретно условиях был синтезирован этот образец полимера, хотя этими авторами была исследована полимеризация ДЭБ при самых разнообразных условиях [37-39].

Макропористый нерастворимый *поли-ДЭБ* синтезирован в присутствии комплексных катализаторов родия [Rh(cod)acac], [Rh(nbd)acac] и [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>, где (cod: циклоокта-1,5-диен; nbd: норборна-2,5-диен; acac: ацетилацетон) [40-42]. Полимерные молекулы состояли из полиеновых основных цепей, которые имели заместители –Ph–C≡CH и сшивались ариленовыми линкерами.

Растворимый *транс-поли-ДЭБ* синтезирован в присутствии катализатора Ni(C≡C–Ph–C≡CH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в смеси растворителей диоксан-толуол [43, 44] и катализатора (π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)Ni(C≡C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–C≡CH) в пиридине [45, 46]. Полимеры имели значительное количество разветвлений за счет раскрытия ацетиленовых связей в боковых заместителях –Ph–C≡CH. Это было доказано спектрами ЯМР, в которых соотношение суммы полиеновых и ароматических протонов к этинильным протонам составляло N<sub>ар+ол</sub>/N<sub>этин</sub> = 8/1.

В присутствии WCl<sub>6</sub>/Ph<sub>4</sub>Sn и MoCl<sub>5</sub>/Ph<sub>4</sub>Sn [41], NbCl<sub>5</sub>, NbCl<sub>5</sub>/SnPh<sub>4</sub>, TaCl<sub>5</sub> [47], TaCl<sub>5</sub>/Ph<sub>4</sub>Sn [48] были получены нерастворимые полимеры ДЭБ.

Разветвленный растворимый *транс-поли-ДЭБ* был синтезирован в присутствии катализатора Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C≡C–Ph–C≡CH)<sub>2</sub> с выходом 80% [49, 50]. Полимерные цепи имели величины  $\bar{M}_w = 4670$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,77$ .

В присутствии Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> протекает реакция полициклотримеризации с образованием полимера, имеющего поверхность БЭТ с площадью более 1000 м<sup>2</sup>г<sup>-1</sup> [51]. Обнаружено, что в ИК спектре полностью исчезает характеристическая полоса колебаний связи углерод-водород ≡CH при 3300 см<sup>-1</sup>, что указывает на 100% завершение реакции тримеризации.

Полимеризация ДЭБ на комплексе [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]·Ph–C≡C–C≡C–Ph в среде ароматических растворителей и N-метилпирролидона приводила к полимеру, который терял растворимость при 70% конверсии и после выделения полимера из реакционной системы с помощью высаживания [52]. Это свидетельствовало о наличии разветвленных у растущих полимерных цепей.

Разветвленные частично сшитые полициклотримеры получают с использованием катализатора TaCl<sub>5</sub>/Ph<sub>4</sub>Sn [48]. Пористый полимер имел величины S<sub>ВЕТ</sub> = 1299 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>, a<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1,26 масс.% (100 кПа, 77 °К) и a<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10,8 масс.% (100 кПа, 273 °К).

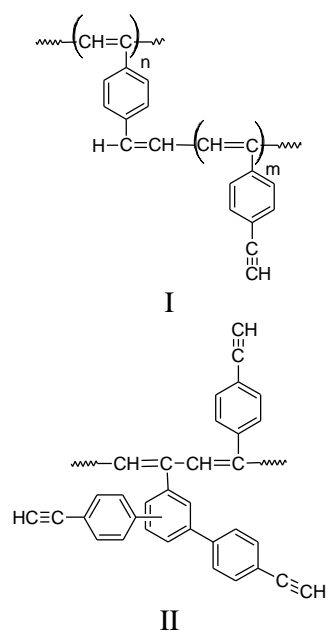
Нерастворимые сшитые полимеры были получены с использованием различных металлоорганических соединений, например: TaBr<sub>5</sub> и TaCl<sub>5</sub>·Ph<sub>4</sub>Sn [53, 54], NbCl<sub>5</sub>, NbCl<sub>5</sub>·SnPh<sub>4</sub>, TaCl<sub>5</sub> [47], CoCl<sub>2</sub>·2PBU<sub>3</sub> [33, 34].

С использованием комплексов хлоридов и ацетилов переходных металлов VIII группы ML<sub>2</sub>(C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> и ML<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M = Co, Ni, Pd, Pt; L = PPh<sub>3</sub> and PBU<sub>3</sub>) синтезирован с конверсией до 85% растворимый разветвленный *транс-поли-ДЭБ* боковыми заместителями –Ph–C≡C–H [55].

Методом электроиницированной полимеризации в полярных растворителях был синтезирован *поли-ДЭБ* с выходом до 30% [56]. Авторы считают, что в реакции полимеризации участвует только одна этинильная группа молекулы мономера, так как в *поли-ДЭБ* присутствует большое количество непрореагировавших тройных связей в соответствии с поглощением при 3250-3260 см<sup>-1</sup> в ИК спектрах. Тем не менее ими не приведено прямых доказательств синтеза линейного *поли-ДЭБ* с помощью каких-либо физико-химических методов. Более того, в статье сообщалось, что «вторая этинильная группа молекулы мономера трансформируется в меньшей степени, подчиняясь тому же принципу восстановления на поверхности электрода».

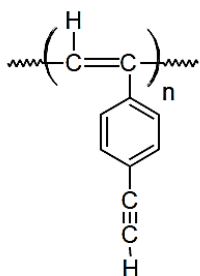
Проведена полимеризация ДЭБ в присутствии монометиламина в ампулах при 260 °С при соотношении мономер/инициатор = [M]/[I] = 1/5 [57]. За время 1 или 5 ч получен нерастворимый полимер с конверсией 87 и 94% соответственно.

Таким образом, из имеющихся публикаций следует, что синтез линейного, неразветвленного *поли-ДЭБ* не был осуществлен путем полимеризации мономера ДЭБ лишь по одной связи C≡C. Все синтезированные полимеры ДЭБ имели разветвленную или сшитую структур, иногда с включением фениленовых фрагментов I и II.

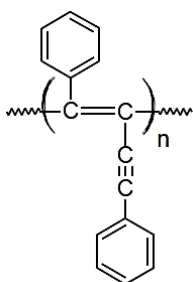


СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛИНЕЙНОГО  
НЕРАЗВЕТВЛЕННОГО  
*поли-п*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА

В 1981 году [58] сообщалось о синтезе линейного растворимого *поли*-ДЭБ в среде полярных растворителей гексаметилфосфотриамида (ГМФТ) или ДМСО в присутствии *n*-BuLi ( $[M]_0/[I]_0 = 15$ ;  $[M]_0 = 0,7$  моль/л) с конверсией до 63% и  $M_n$  до 3700. С применением спектроскопии  $^1\text{H}$  ЯМР было доказано, что в среде ГМФТ с конверсией 47% уже через 3 мин образуется линейный *поли*-ДЭБ [59]. В спектре этого образца отношение суммы интегральных интенсивностей сигналов ароматических и олефиновых протонов и интегральной интенсивности сигнала протонов этинильных групп показало величину  $N_{\text{ар+ол}}/N_{\text{этин}} = 5/1$ . Эта величина соответствует звену *поли*-ДЭБ только со структурой III. Увеличение времени полимеризации в ГМФТ или использование ДМСО приводило к росту соотношения  $N_{\text{ар+ол}}/N_{\text{этин}}$  с 5,3/1 до 8/1, что объяснялось раскрытием связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  в боковых заместителях – Ph– $\text{C}\equiv\text{C}$ –H и появлением разветвлений.



III



IV

Таким образом, в присутствии *n*-BuLi в растворе ГМФТ действительно впервые в России был синтезирован строго линейный *поли*-ДЭБ.

Поскольку в линейном полимере в каждом звене имеются боковые реакционноспособные группы –Ph– $\text{C}\equiv\text{C}$ –H, то существует принципиальная возможность протекания различных химических реакций с такими группами. Доказательства

этому были впервые экспериментально продемонстрированы в [60, 61] на примере синтезированного полимера с 10 звеньями. Показано, что методами полимергомологических реакций могут быть получены различные полимерные металлоорганические соединения:

- кислый протон  $\text{C}\equiv\text{C}$ –H может быть замещен на металлы (Ag и Cu);
- декаборан может присоединяться к связи  $\text{C}\equiv\text{C}$ –H, давая о-карборановые ядра;
- группа  $\text{C}\equiv\text{C}$  может координироваться с карбонилем  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , образуя комплекс  $\text{C}\equiv\text{C}$ – $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ .

Синтез таких элементоорганических полимеров может приводить к созданию каталитических, ферромагнитных, фотоэлектрических материалов, особенно при реализации достаточно протяженных элементоорганических кластеров вдоль полимерной полиеновой  $\pi$ -сопряженной цепи *поли*-ДЭБ. В ряде последующих публикаций эти результаты были более подробно описаны. Были изучены свойства полимеров на основе ДЭБ, а также предложены возможные области их применения.

В присутствии *n*-бутиллития были синтезированы также сополимеры ДЭБ и дифенилдиацетилена (ДФДА) [62], строение которых изучали с помощью ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР- и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. Доказано, что был синтезирован сополимер со свободными этинильными группами – $\text{C}\equiv\text{C}$ –H, состоящий из звеньев ДЭБ III, и звеньев ДФДА, имеющих структуру замещенного полиена IV.

Взаимодействием *поли*-ДЭБ с  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в растворе бензола при  $T_{\text{комн}}$  был синтезирован этинил-дикоальтгексакарбонильный  $\pi$ -комплекс в виде порошков коричневого цвета, нерастворимых в органических растворителях [63]. При введении в реакционную систему  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  с исходным молярным соотношением  $[\text{C}\equiv\text{C}]/[\text{Co}_2(\text{CO})_8] = 1/1$  реакция присоединения проходила почти количественно.

Полимерный ацетиленид меди (ПДЭБА-Cu) был синтезирован [61] путем добавления раствора однохлористой меди в 25% аммиачной воде с небольшим количеством солянокислого гидроксилана к раствору ПДЭБА в свежеперегнанном ТГФ. Выход  $\sigma$ -ацетиленида составлял 64%.

Взаимодействием *поли*-ДЭБ или сополимера ДЭБ-ДФДА с декабораном в присутствии диметиланилина при молярном соотношении  $\text{V}_{10}\text{H}_{14}/\text{C}\equiv\text{C} = 1/1$  получены карборансодержащие полимеры [61]. При 90 °C за 8 ч выход достигал 87%. В ИК спектрах полимеров сильно уменьшалась интенсивность полосы колебаний связи  $\text{C}\equiv\text{C}$ –H

при  $3300\text{ см}^{-1}$  и появлялась полоса валентных связей С-В при  $2570\text{ см}^{-1}$ . Интерес к некоторым органическим соединениям бора определяется возможным созданием материалов с интересными фотофизическими характеристиками [64, 65]

Результаты термогравиметрических исследований *поли-ДЭБ* приведены в [59, 66, 67]. Изучение термической деструкции *поли-ДЭБ* в вакууме показало, что потеря массы равна 20% при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . По мере повышения температуры отмечено уменьшение скорости массовых потерь и образование значительного «коксового» остатка. Полимер обладал также высокой термоокислительной устойчивостью; заметной потери массы при его нагревании на воздухе до  $400\text{ }^\circ\text{C}$  не происходило. Далее скорость термодеструкции росла, а при  $625\text{ }^\circ\text{C}$  потеря массы составляла 80%. На кривой ДТА полимера имелся экзотермический пик в области  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , связанный с раскрытием связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  этинильных групп.

Сополимеры ДЭБ и ДФДА также были терморективны и обладали высокой термо- и термоокислительной устойчивостью [62, 66, 67]. Заметный распад сополимеров начинался при температурах  $350\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ . Термо- и термоокислительная устойчивость существенно повышались для борсодержащих гомо- и сополимеров *поли-ДЭБ*. Модифицированные бором *поли-ДЭБ* (20,4% бора) и его сополимер (26,5% бора) при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в присутствии кислорода теряли соответственно лишь 19 и 8% массы. Эти результаты находятся в полном соответствии с наблюдаемой повышенной термостабильностью других классов борсодержащих соединений [68, 69].

Карборансодержащие полимеры были испытаны в качестве модификаторов промышленных углеродных волокон [70, 71]. Обработанные модификаторами углеродные волокна пиролизовали в интервале температур  $500\text{--}2400\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{N}_2$ . В ходе процесса пиролиза происходил распад модификатора, в результате чего на поверхности волокон образовывались нитридборные структуры. Были обнаружены оптимальные температуры пиролиза, при которых значительно повышалась термоокислительная устойчивость волокон и их электропроводность.

В работах [72, 73] описана модификация промышленных образцов эпоксидно-новолачной смолы марки ЭН-6 (ТУ 6-05-1585-77) и фенолоформальдегидной смолы новолачного типа марки СФ-010 (ГОСТ 18694-80) с помощью *поли-ДЭБ* и его сополимера с ДФДА. Образцы отвержденных модифицированных смол нагревали в атмосфере азота при

различных температурах и определяли количество оставшихся продуктов пиролиза (количество коксового остатка). Обнаружено, что добавка полисопряженных полимеров значительно (на 17-33%) увеличивала коксовый остаток при пиролизе различных модифицированных промышленных смол. Подобный факт увеличения термостойкости и коксового остатка модифицируемых фенольных смол за счет этинилен содержащих добавок наблюдали и в [74].

*Поли-ДЭБ* в количестве 10-35 масс. % оказался эффективным модификатором промышленных жидких олигоэфиракрилатов ОКМ-2 и ТГМ-3 [72, 73]. Оказалось, что для всех типов изученных олигоэфиракрилатов добавки в них *поли-ДЭБ* (в количестве более 6 масс. %) существенно повышали термостойкость на воздухе этих отвержденных олигоэфиракрилатов. Например, потеря массы ТГМ-3 при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  составляла лишь 60%. Одновременно добавки *поли-ДЭБ* в олигоэфиракрилаты улучшали прочностные свойства отвержденных композиционных материалов при высоких температурах. Полученные композиции были исследованы в качестве герметика в резьбовом соединении болт – гайка при моделировании высокотемпературной эксплуатации, для чего измеряли средний крутящий момент при отвинчивании гайки. Был обнаружен значительный эффект сохранения прочности в интервале высоких температур  $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Методом вакуумного напыления *поли-ДЭБ* на различные подложки были получены однородные тонкие нерастворимые слои толщиной  $0,1\text{--}10\text{ мкм}$  [75, 76]. Слои имели плотную, однородную поверхность, нарушаемую лишь при отклонении режимов напыления от оптимальных режимов. В зависимости от условий воздействия на слои, они могли проявлять свойства как позитивных, так и негативных фоторезистов, что делает их перспективными в качестве визуализирующих материалов для сухой фотолитографии.

Приведенные результаты комплексных исследований свидетельствуют о перспективности использования «анионного» *поли-ДЭБ* при создании материалов различного назначения.

#### КОНФОРМАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ *поли-п-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА*

Плотная упаковка заместителей  $-\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  в звеньях *поли-ДЭБ* может мешать протеканию реакций полимераналогичных превращений. Поэтому была оценена возможная внутримолекулярная структура линейного полиенового *поли-п-ДЭБ* с помощью молекулярных моделей Стюарта –

Бриглеба. Оценку проводили с учетом присоединения объемных модификаторов (декаборан, карбонил кобальта, медь) к боковым заместителям  $-\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{N}$ . Для достоверности результатов модели собирали из 10 и более мономерных звеньев [61, 77]. Поли-ДЭБ может иметь, в принципе, 4 типа цис-транс структуры с присоединением звеньев по типу голова-хвост либо по типу голова-голова. Была исключена возможность образования транс-S-транс изотактической структуры поли-ДЭБ (голова-хвост), которая не давала возможности протекать реакциям модификации из-за возникновения стерических затруднений.

В синдиотактической транс-S-транс структуре поли-ДЭБ (голова-голова) заместители  $-\text{PhC}\equiv\text{N}$  уложены в две менее плотные стопки вдоль макромолекулы. Макромолекула может лежать на плоскости. Кроме того, макромолекула поли-ДЭБ такой структуры может принимать форму спирали. Группы  $-\text{C}\equiv\text{N}$  могут образовывать  $\sigma$ -ацетилениды, карборан и  $\pi$ -комплексы.

В цис-S-цисоидной структуре ПДЭБА макромолекула легко образует спираль в обоих случаях: как в случае присоединения мономеров по типу голова-хвост, так и по типу голова-голова. Фрагменты  $\equiv\text{C}-\text{N}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  смогут образовывать ацетилениды, карбораны,  $\pi$ -ацетиленовые комплексы с одноподъёмными карбонилами и  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

Транс-S-цисоидная структура ПДЭБА может быть реализована только в случае присоеди-

нения звеньев по типу голова-хвост. Макромолекула не может закручиваться вдоль своей оси. Заместители  $-\text{PhC}\equiv\text{N}$  образуют стопки по разные стороны макромолекулы, а визуальное макромолекула напоминает широкую ленту. Фрагменты  $\equiv\text{C}-\text{N}$  и  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  могут образовывать ацетилениды, карбораны,  $\pi$ -карбонильные комплексы.

Таким образом, синтезированный линейный поли-ДЭБ может обладать только некоторыми видами цис-транс изомерии, позволяющими протекать вышеописанным реакциям модификации.

## ВЫВОДЫ

Анализ имеющейся литературы показал, что при твердофазной и жидкофазной полимеризации ДЭБ образуются, как правило, разветвленные растворимые или сшитые полимеры, иногда имеющие фениленовые фрагменты. Полностью линейный растворимый поли-ДЭБ получен лишь при полимеризации, инициированной *n*-бутиллитием в растворе ГМФТ. На основе этого полимера были получены разнообразные металлоорганические соединения, что может быть реализовано лишь для некоторых цис-транс изомеров с конкретным присоединением звеньев полимерной цепи по типу голова-голова или голова-хвост. Описаны эксперименты, которые продемонстрировали возможность использования «анионных» полимеров ДЭБ для создания разнообразных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чаусер М.Г., Родионов Ю.М., Мисин В.М., Черкашин М.И. Полимеризация ацетиленов. Структура и электрофизические свойства поливиниленов. *Усп. химии*. 1976. Т. 45. № 4. С. 695–741. DOI: 10.1070/RC1976v045n04ABEH002642.
2. Мисин В.М., Черкашин М.И. Твердофазная полимеризация мономеров с сопряженными ацетиленовыми группами. *Усп. химии*. 1985. Т. 54. № 6. С. 956–1008. DOI: 10.1070/RC1985v054n06ABEH003090.
3. Nomura R., Masuda T. Acetylenic polymers, substituted. *Encycl. Polym. Sci. Technol.* 2001. V. 1. P. 1-41. DOI: 10.1002/0471440264.pst002.
4. Voit B.I., Lederer A. Hyperbranched and Highly Branched Polymer Architectures - Synthetic Strategies and Major Characterization Aspects. *Chem. Rev.* 2009. V. 109. N 11. P. 5924–5973. DOI: 10.1021/cr900068q.
5. Liu J., Lam Jacky W. Y., Tang B.Z. Acetylenic Polymers: Syntheses, Structures, and Functions. *Chem. Rev.* 2009. V. 109. N 11. P. 5799-5867. DOI: 10.1021/cr900149d.
6. Танасейчук Б.С., Пряничникова М.К., Буртасов А.А. Синтез асимметричных интеральных сопряженных диенов, отличающихся числом метиленовых групп, и их способность к твердофазной полимеризации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 15-22. DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5860.

## REFERENCES

1. Chauser M.G., Rodionov Yu.M., Misin V.M., Cherkashin M.I. Polymerisation of Acetylenes. The Structure and Electrophysical Properties of Polyvinylenes. *Russ. Chem. Rev.* 1976. V. 45. N 4. P. 348–374. DOI: 10.1070/RC1976v045n04ABEH002642.
2. Misin V.M., Cherkashin M.I. The Solid-phase Polymerisation of Monomers with Conjugated Acetylenic Groups. *Russ. Chem. Rev.* 1985. V. 54. N 6. P. 562–593. DOI: 10.1070/RC1985v054n06ABEH003090.
3. Nomura R., Masuda T. Acetylenic polymers, substituted. *Encycl. Polym. Sci. Technol.* 2001. V. 1. P. 1-41. DOI: 10.1002/0471440264.pst002.
4. Voit B.I., Lederer A. Hyperbranched and Highly Branched Polymer Architectures - Synthetic Strategies and Major Characterization Aspects. *Chem. Rev.* 2009. V. 109. N 11. P. 5924–5973. DOI: 10.1021/cr900068q.
5. Liu J., Lam Jacky W. Y., Tang B.Z. Acetylenic Polymers: Syntheses, Structures, and Functions. *Chem. Rev.* 2009. V. 109. N 11. P. 5799-5867. DOI: 10.1021/cr900149d.
6. Tanaseychuk B.S., Pryanichnikova M.K., Burtasov A.A. Synthesis of asymmetric dienes differing in number of methylene fragments and their ability to solid state polymerization. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2019. V. 62. N 6. P. 15-22. DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5860.



7. **Qiu Z., Han T., Lam Jacky W.Y., Tang B.Z.** Recent New Methodologies for Acetylenic Polymers with Advanced Functionalities. *Topics Curr. Chem.* 2017. V. 375. Art. number: 70. DOI: 10.1007/s41061-017-0157-0.
8. **Masuda T., Higashimura T.** Polyacetylenes with substituents: Their synthesis and properties. *Catalyt. Radical Polymer.* 2018. V. 81. P. 121-165. DOI: 10.1007/bfb0037614.
9. **Черкашин М.И., Кислица П.П., Берлин А.А.** О получении высокопроводящих полимеров на основе парадиэтинилбензола. *Изв. АН СССР, сер. хим.* 1967. № 11. С. 2450-2453. DOI: 10.1007/BF00911839.
10. **Броуде В.Л., Гольданский В. И., Гордон Д.А.** Фотополимеризация монокристаллов п-диэтинилбензола. *Химия выс. энергий.* 1968. Т. 2. № 2. С. 165.
11. **Gordon D.A., Mikhailov A.I.** On the localization of the unpaired electron in a macroradical of a propagating polymer chain during low-temperature, solid-phase polymerization of p-diethynylbenzene. *J. Photochem. Photobiol., A.* 1995. V. 86. N 1-3. P. 253-257. DOI: 10.1016/1010-6030(94)03938-Q.
12. **Gordon D.A., Mikhailov A.I.** Low Temperature Polymerization in p -Diethynylbenzene Crystal: Localization of Unpaired Electron in Poly-Conjugated System. *J. Low Temp. Phys.* 2005. V. 139. N 5/6. P. 675-681. DOI: 10.1007/s10909-005-5479-6.
13. **Гордон Д.А., Володина В.А., Михайлов А.И.** Особенности радикальной полимеризации ацетиленовых мономеров. *Журн. физ. химии.* 2014. Т. 88. № 12. С. 1955-1962.
14. **Гордон Д.А., Володина В.А., Михайлов А.И.** О локализации и делокализации неспаренного электрона в макромолекулах с системой сопряженных с=с-связей. *Химия выс. энергий.* 2014. Т. 48. № 1. С. 7-12. DOI: 10.7868/S0023119714010062.
15. **Капустян В.М., Жаров А.А., Ениколопян Н.С.** Полимеризация мономеров в твердой фазе в условиях высоких давлений и напряжений сдвига. *Докл. АН СССР.* 1968. Т. 179. № 3. С. 627-628.
16. **Козловский А.А., Гордон Д.А., Володина В.А., Большаков А.И., Михайлов А.И.** Иницирование свободнорадикальной полимеризации ацетиленовых мономеров при низкотемпературном действии молекулярного хлора. *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84. № 8. С. 1579-1585. DOI: 10.1134/S0036024410080285.
17. **Eichhorn J., Heckl W.M., Lackinger M.** On-Surface Polymerization of 1,4-Diethynylbenzene on Cu(111). *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 2900-2902. DOI: 10.1039/c3cc40444g.
18. **Li Q., Yu R. Zhu C., Jiao Zheng.** 60Co  $\gamma$ -rays irradiation modified p-diethynylbenzene as prepolymers to prepare polyarylacetylene with excellent heat resistance. *Polym. Degrad. Stab.* 2015. V. 114. P. 81-88. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.018.
19. **Volkova N.N., Zholudev A.F., Kislov M.B., Suslova E.V., Yanovskiy L.S.** Microstructure of 1,4-diethynylbenzene frontal polymerization products. *IOP Conf. Series Mat. Sci. and Eng.* 2019. V. 693. Article number: 012027. DOI: 10.1088/1757-899X/693/1/012027.
20. **Korshak V.V.** Polycyclotrimerization as a general route to polymers with rings in the chain. *Pure Appl. Chem.* 1974. V. 39. N 1-2. P.65-80. DOI: 10.1351/pac197439010065.
21. **Коршак В.В.** Основные особенности полициклотримеризации. *Высокомолек. соед. Сер. А.* 1974. Т. 16. № 5. С. 925-943. DOI: 10.1016/0032-3950(74)90328-1.
22. **Sergeyev V.A., Shitikov V.K., Chernomordik Y.A., Korshak V.V.** Reactive oligomers based on the polycyclotrimerization reaction of acetylene compounds. *Appl. Polym. Symp.* 1975. V. 26. P. 237-248.
7. **Qiu Z., Han T., Lam Jacky W.Y., Tang B.Z.** Recent New Methodologies for Acetylenic Polymers with Advanced Functionalities. *Topics Curr. Chem.* 2017. V. 375. Art. number: 70. DOI: 10.1007/s41061-017-0157-0.
8. **Masuda T., Higashimura T.** Polyacetylenes with substituents: Their synthesis and properties. *Catalyt. Radical Polymer.* 2018. V. 81. P. 121-165. DOI: 10.1007/bfb0037614.
9. **Cherkashin M.I., Kisilitsa P.P., Berlin A.A.** On the production of highly conducting polymers based on para-diethynylbenzene. *Bull. USSR Acad. Sci. Div. Chem. Sci.* 1967. V. 16. N 11. P.2335-2337. DOI: 10.1007/BF00911839.
10. **Broude V.L., Gol'danskii V.I., Gordon D.A.** Photopolymerization of p-diethynylbenzene single crystals. *Khim. Vys. Energ.* 1968. V. 2. N 2. P. 165 (in Russian).
11. **Gordon D.A., Mikhailov A.I.** On the localization of the unpaired electron in a macroradical of a propagating polymer chain during low-temperature, solid-phase polymerization of p-diethynylbenzene. *J. Photochem. Photobiol., A.* 1995. V. 86. N 1-3. P. 253-257. DOI: 10.1016/1010-6030(94)03938-Q.
12. **Gordon D.A., Mikhailov A.I.** Low Temperature Polymerization in p -Diethynylbenzene Crystal: Localization of Unpaired Electron in Poly-Conjugated System. *J. Low Temp. Phys.* 2005. V. 139. N 5/6. P. 675-681. DOI: 10.1007/s10909-005-5479-6.
13. **Gordon D.A., Volodina V.A., Mikhailov A.I.** Characteristics of the radical polymerization of acetylene monomers. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 88. N 12. P. 2129-2136. DOI: 10.1134/S0036024414120085.
14. **Gordon D.A., Volodina V.A., Mikhailov A.I.** Unpaired-electron localization and delocalization in macromolecules with a system of conjugated C=C bonds. *High Energy Chem.* 2014. V. 48. N 1. P. 5-10. DOI: 10.1134/S0018143914010068.
15. **Kapustyan V.M., Zharov A.A., Enikolopyan N.S.** Solid phase polymerization of monomers under high pressures and shear stresses. *Dokl. Akad. Nauk USSR.* 1968. V. 179. N 3. P. 627-628 (in Russian).
16. **Kozlovskii A.A., Gordon D.A., Volodina V.A., Bol'Shakov A.I., Mikhailov A.I.** Initiation of free-radical polymerization of acetylene monomers with molecular chlorine at low temperatures. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 84. N 8. P. 1439-1444. DOI: 10.1134/S0036024410080285
17. **Eichhorn J., Heckl W.M., Lackinger M.** On-Surface Polymerization of 1,4-Diethynylbenzene on Cu(111). *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 2900-2902. DOI: 10.1039/c3cc40444g.
18. **Li Q., Yu R. Zhu C., Jiao Zheng.** 60Co  $\gamma$ -rays irradiation modified p-diethynylbenzene as prepolymers to prepare polyarylacetylene with excellent heat resistance. *Polym. Degrad. Stab.* 2015. V. 114. P. 81-88. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.018.
19. **Volkova N.N., Zholudev A.F., Kislov M.B., Suslova E.V., Yanovskiy L.S.** Microstructure of 1,4-diethynylbenzene frontal polymerization products. *IOP Conf. Series Mat. Sci. and Eng.* 2019. V. 693. Article number: 012027. DOI: 10.1088/1757-899X/693/1/012027.
20. **Korshak V.V.** Polycyclotrimerization as a general route to polymers with rings in the chain. *Pure Appl. Chem.* 1974. V. 39. N 1-2. P.65-80. DOI: 10.1351/pac197439010065.
21. **Korshak V.V.** The principal characteristics of polycyclotrimerization. *Polym. Sci. USSR.* 1974. V. 16. N 5. P. 1066-1087. DOI: 10.1016/0032-3950(74)90328-1.
22. **Sergeyev V.A., Shitikov V.K., Chernomordik Y.A., Korshak V.V.** Reactive oligomers based on the polycyclotrimerization reaction of acetylene compounds. *Appl. Polym. Symp.* 1975. V. 26. P. 237-248.

23. Душек К., Сергеев В.А., Черномордик Ю.А., Коршак В.В. Статистическая оценка полициклотримеризации ди- и моноацетиленовых соединений. *Высокомолекул. соед. Сер. А*. 1977. Т. 19. № 6. С. 1368–1374. DOI: 10.1016/0032-3950(77)90293-3.
24. Сергеев В.А., Черномордик Ю.А., Курапов А.С., Алаев С.В., Коршак В.В. Механизм полициклотримеризации ацетиленовых соединений. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* 1980. № 11. С. 2525–2530. DOI: 10.1007/BF00949222.
25. Hergenrother P.M. Acetylene-Containing Precursor Polymers. *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* 1980. V. 19. N 1. P. 1-34. DOI: 10.1080/00222358008081045.
26. Sedláček J., Balcar H. Substituted Polyacetylenes Prepared with Rh Catalysts: From Linear to Network-Type Conjugated Polymers. *Polym. Rev.* 2017. V. 57. N 1. P. 31-51. DOI: 10.1080/15583724.2016.1144207.
27. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Панкратов В.А. Синтез полимеров реакцией полициклотримеризации. *Усп. химии*. 1979. Т. 48. № 1. С. 148–176. DOI: 10.1070/RC1979v048n01ABEH002304.
28. Ермакова В.Д., Черкашин М.И., Берлин А.А. Сополимеризация п-диэтинилбензола и фенилацетилена на каталитической системе  $Al(iC_4H_9)_3-TiCl_4$ . *Изв. АН СССР, сер. хим.* 1972. Т. 21. № 5. С. 1187-1189. DOI: 10.1007/BF00853790.
29. Ермакова В.Д., Сельская О.Г., Берлин А.А., Чаусер М.Г., Черкашин М.И. О структуре и свойствах сополимеров п-диэтинилбензола с фенилацетиленом. *Высокомолекул. соед. Сер. А*. 1974. Т. 16. № 3. С. 648-655. DOI: 10.1016/0032-3950(74)90391-8.
30. Коршак В.В., Сергеев В.А., Черномордик Ю.А. Синтез полифениленов реакцией полициклотримеризации в присутствии каталитической системы  $(iso-C_4H_9)_3Al-TiCl_4$ . *Высокомолекул. соед. Сер. Б*. 1972. Т. 14. № 12. С. 886-888.
31. Коршак В.В., Сергеев В.А., Шитиков В.К., Данилов В.Г. Синтез и свойства полифениленов, полученных полициклотримеризацией диэтинилбензола. *Высокомолекул. соед. Сер. А*. 1973. Т. 15. № 1. С. 27-34. DOI: 10.1016/0032-3950(73)90262-1.
32. Коршак В.В., Сергеев В.А., Данилов В.Г., Шитиков В.К. Некоторые термические характеристики разветвленных и сшитых полифениленов. *Высокомолекул. соед. Сер. А*. 1973. Т. 15. № 10. С. 2180-2184. DOI: 10.1016/0032-3950(73)90002-6.
33. Lei Z., Yang M., Chan X., Zhang L.A. New Simple Synthesis of Soluble Poly(p-diethynylbenzene) Catalyzed by Cobalt-Phosphine. *Polym. J.* 1998. V. 30. N 11. P. 879-882. DOI: 10.1295/polymj.30.879.
34. Yang Q.G., Si J.H., Liu X.C., Xu G., Ye P.X., Lei Z.Q. Nonlinear optical properties of some new conjugated copolymers. *Chin. Phys. Lett.* 1998. V. 15. N 3. P. 189-191. DOI: 10.1088/0256-307X/15/3/013.
35. Cessna L.C. Jr., Jabloner H. A new class of easily moldable highly stable thermosetting resins. *J. Elast. Plast.* 1974. V. 6. P. 103-113. DOI: 10.1177/009524437400600204.
36. Jabloner H., Cessna L.C. Thermo setting polymers of p-diethynylbenzene. *Am. Chem. Soc. Polym. Preprints*. 1976. V. 17. N 1. P. 169.
37. Черкашин М.И., Чаусер М.Г., Дюмаев К.М., Кириленко Ю.К., Власенко Т.Я., Пляшкевич Л.А., Кудрявцев Г.И., Белицин М.Н. Синтез волокнообразующего карбоцепного полимера на основе п-диэтинилбензола. *Высокомолекул. соед. Сер. Б*. 1985. Т. 27. № 1. С. 9-11.
23. Dushek K., Sergeev V.A., Chernomordik Yu.A., Korshak V.V. Statistical evaluation of polycyclotrimerization of di- and mono-acetylene compounds. *Polym. Sci. USSR*. 1977. V. 19. N 6. P. 1577-1585. DOI: 10.1016/0032-3950(77)90293-3.
24. Sergeev V.A., Chernomordik Yu.A., Kurapov A.S., Alaev S.B., Korshak V.V. Mechanism of the polycyclotrimerization of acetylenic compounds. *Bull. USSR Acad. Sci. Div. Chem. Sci.* 1980. V. 29. N 11. P. 1785-1788. DOI: 10.1007/BF00949222.
25. Hergenrother P.M. Acetylene-Containing Precursor Polymers. *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* 1980. V. 19. N 1. P. 1-34. DOI: 10.1080/00222358008081045.
26. Sedláček J., Balcar H. Substituted Polyacetylenes Prepared with Rh Catalysts: From Linear to Network-Type Conjugated Polymers. *Polym. Rev.* 2017. V. 57. N 1. P. 31-51. DOI: 10.1080/15583724.2016.1144207.
27. Sergeev V.A., Shitikov V.K., Pankratov V.A. Synthesis of Polymers by Polycyclotrimerisation. *Russ. Chem. Rev.* 1979. V. 48. N 1. P. 79-93. DOI: 10.1070/RC1979v048n01ABEH002304.
28. Ermakova V.D., Cherkashin M.I., Berlin A.A. Copolymerization of p-diethynylbenzene and phenylacetylene on the catalytic system  $Al(iC_4H_9)_3-TiCl_4$ . *Bull. USSR Acad. Sci. Div. Chem. Sci.* 1972. V. 21. N 5. P. 1139-1141. DOI: 10.1007/BF00853790.
29. Ermakova V.D., Selskaya O.G., Berlin A.A., Chauser M.G., Cherkashin M.I. The structure and properties of p-diethynylbenzene-phenylacetylene copolymers. *Polym. Sci. USSR*. 1974. V. 16. N 3. P.752-761. DOI: 10.1016/0032-3950(74)90391-8
30. Korshak V.V., Sergeev V.A., Chernomordik Yu.A. Synthesis of polyphenylenes by polycyclotrimerization in the presence of a catalytic system  $(iso-C_4H_9)_3-TiCl_4$ . *Vysokomol. Soed.* 1972. V. 14. N 12. P. 886-888 (in Russian).
31. Korshak V.V., Sergeev V.A., Shitikov V.K., Danilov V.G. Synthesis and properties of polyphenylenes obtained by polyclotrimerization of diethynylbenzene. *Polym. Sci. USSR*. 1973. V. 15. N 1. P. 28-36. DOI: 10.1016/0032-3950(73)90262-1.
32. Korshak V.V., Sergeev V.A., Danilov V.G., Shitikov V.K. Some thermal characteristics of branched and cross-linked polyphenylenes. *Polym. Sci. USSR*. 1973. V. 15. N 10. P. 2465-2470. DOI: 10.1016/0032-3950(73)90002-6.
33. Lei Z., Yang M., Chan X., Zhang L.A. New Simple Synthesis of Soluble Poly(p-diethynylbenzene) Catalyzed by Cobalt-Phosphine. *Polym. J.* 1998. V. 30. N 11. P. 879-882. DOI: 10.1295/polymj.30.879.
34. Yang Q.G., Si J.H., Liu X.C., Xu G., Ye P.X., Lei Z.Q. Nonlinear optical properties of some new conjugated copolymers. *Chin. Phys. Lett.* 1998. V. 15. N 3. P. 189-191. DOI: 10.1088/0256-307X/15/3/013.
35. Cessna L.C. Jr., Jabloner H. A new class of easily moldable highly stable thermosetting resins. *J. Elast. Plast.* 1974. V. 6. P. 103-113. DOI: 10.1177/009524437400600204.
36. Jabloner H., Cessna L.C. Thermo setting polymers of p-diethynylbenzene. *Am. Chem. Soc. Polym. Preprints*. 1976. V. 17. N 1. P. 169.
37. Cherkashin M.I., Chauser M.G., Dyumaev K.M., Kirilenko Yu.K., Vlasenko T.Ya., Plyashkevich L.A., Kudryavtsev G.I., Belitsin M.N. Synthesis of a fibre-forming carbon-chain polymer based on para-diethynylbenzene. *Vysokomol. Soed.* 1985. V. 27. N 1. P. 9-11 (in Russian).
38. Kirilenko YU.K., Plyashkevich L.A., Perepechkina E.P., Batikyan B.A., Kudryavtsev G.I., Cherkashin M.I. Effect of solvents on polymerization of n-diethynylbenzene in the presence of  $Ni(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2Ph_3P$ . *Vysokomol. Soed.* 1984. V. 26. N 5. P. 368-370 (in Russian).

38. Кириленко Ю.К., Пляшкевич Л.А., Перепечкина Е.П., Батикьян Б.А., Кудрявцев Г.И., Черкашин М.И. Влияние растворителей на полимеризацию п-диэтинилбензола в присутствии  $Ni(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2Ph_3P$ . *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 1984. Т. 26. № 5. С. 368-370.
39. Кириленко Ю.К., Батикьян Б.А., Пляшкевич Л.А., Кудрявцев Г.И., Перепечкина Е.П. Приготовление полиарилацетиленовых волокон методом мокрого прядения. *Хим. волокна.* 1984. Т. 16. № 6. С. 33-34. DOI: 10.1007/BF00546265.
40. Hanková V., Slovákova E., Zedník J., Vohlidal J., Sivkova R., Balcar H., Zukal A., Brus J., Sedláček J. Polyacetylene-Type Networks Prepared by Coordination Polymerization of Diethynylarenes: New Type of Microporous Organic Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* 2012. V. 33. N 2. P. 158-163. DOI: 10.1002/marc.201100599.
41. Slovákova E., Zukal A., Brus J., Balcar H., Brabec L., Bondarev D., Sedláček J. Transition-Metal-Catalyzed Chain-Growth Polymerization of Diethynylbenzene into Microporous Crosslinked Poly(phenylacetylene)s: the Effect of Reaction Conditions. *Macromol. Chem. Phys.* 2014. V. 215. N 19. P. 1855-1869. DOI: 10.1002/macp.201400198.
42. Sekerová L., Lhotka M., Vyskočilová E., Faulkner T., Slovákova E., Brus J., Červený L., Sedláček J. Hyper-Cross-Linked Polyacetylene-Type Microporous Networks Decorated with Terminal Ethynyl Groups as Heterogeneous Acid Catalysts for Acetalization and Esterification Reactions. *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. N 55. P. 14742-14749. DOI: 10.1002/chem.201802432.
43. Zhan X., Yang M., Wan M. Electrical properties and spectroscopic studies of  $HClO_4$ -doped poly(p-diethynylbenzene). *Synth. Met.* 1998. V. 94. N 3. P. 249-253. DOI: 10.1016/S0379-6779(98)00007-1.
44. Zhan X., Xu S., Yang M., Shen Y., Wan M. Vibration and X-ray photoelectron spectroscopies of  $FeCl_3$ -doped poly(p-diethynylbenzene). *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. P. 2057-2061. DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00091-5.
45. Zhan X., Yang M. Polymerization of p-diethynylbenzene catalyzed by  $(\pi-C_5H_5)(PPh_3)Ni(C\equiv CC_6H_4C\equiv CH)$ . *Eur. Polym. J.* 2001. V. 37. N 8. P. 1649-1654. DOI: 10.1016/S0014-3057(01)00016-7.
46. Zhan X., Yang M., Shen Y., Wan M. Vibration and photoelectron spectroscopies of iodine-doped poly(p-diethynylbenzene). *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. N 12. P. 2349-2353. DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00144-1.
47. Srinivasan R., Farona M.F. Polymerization of terminal diynes by niobium(V) catalysts. *Polym. Bull.* 1988. V. 20. N 4. P. 359-364. DOI: 10.1007/BF00255737.
48. Zukal A., Slovákova E., Balcar H., Sedláček J. Polycyclotrimers of 1,4-Diethynylbenzene, 2,6-Diethynyl-naphthalene, and 2,6-Diethynylanthracene: Preparation and Gas Adsorption Properties. *Macromol. Chem. Phys.* 2013. V. 214. N 18. P. 2016-2026. DOI: 10.1002/macp.201300317.
49. Zhan X., Yang M., Sun H. Transition metal acetylide catalysts for polymerization of alkynes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001. V. 169. N 1-2. P. 63-66. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00037-1.
50. Zhan X., Yang M., Xu G., Liu X., Ye P. Poly(p-diethynylbenzene) Derivatives for Nonlinear Optics. *Macromol. Rapid Commun.* 2001. V. 22. N 5. P. 358-362. DOI: 10.1002/1521-3927(20010301)22:5:3.CO;2-X.
51. Yuan S., Dorney B., White D., Kirklin S., Zapol P., Yu L., Liu D.-J. Microporous polyphenylenes with tunable pore size for hydrogen storage. *Chem. Commun.* 2010. V. 46. N 25. P. 4547-4549. DOI: 10.1039/C0CC00235F.
39. Kirilenko Yu.K., Batik'yan B.A., Plyashkevich L.A., Kudryavtsev G.I., Perepechkina E.P. Preparation of polyarylacetylene fibres by the wet spinning method. *Fibre Chem.* 1985. V. 16. N 6. P. 429-430. DOI: 10.1007/BF00546265.
40. Hanková V., Slovákova E., Zedník J., Vohlidal J., Sivkova R., Balcar H., Zukal A., Brus J., Sedláček J. Polyacetylene-Type Networks Prepared by Coordination Polymerization of Diethynylarenes: New Type of Microporous Organic Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* 2012. V. 33. N 2. P. 158-163. DOI: 10.1002/marc.201100599.
41. Slovákova E., Zukal A., Brus J., Balcar H., Brabec L., Bondarev D., Sedláček J. Transition-Metal-Catalyzed Chain-Growth Polymerization of Diethynylbenzene into Microporous Crosslinked Poly(phenylacetylene)s: the Effect of Reaction Conditions. *Macromol. Chem. Phys.* 2014. V. 215. N 19. P. 1855-1869. DOI: 10.1002/macp.201400198.
42. Sekerová L., Lhotka M., Vyskočilová E., Faulkner T., Slovákova E., Brus J., Červený L., Sedláček J. Hyper-Cross-Linked Polyacetylene-Type Microporous Networks Decorated with Terminal Ethynyl Groups as Heterogeneous Acid Catalysts for Acetalization and Esterification Reactions. *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. N 55. P. 14742-14749. DOI: 10.1002/chem.201802432.
43. Zhan X., Yang M., Wan M. Electrical properties and spectroscopic studies of  $HClO_4$ -doped poly(p-diethynylbenzene). *Synth. Met.* 1998. V. 94. N 3. P. 249-253. DOI: 10.1016/S0379-6779(98)00007-1.
44. Zhan X., Xu S., Yang M., Shen Y., Wan M. Vibration and X-ray photoelectron spectroscopies of  $FeCl_3$ -doped poly(p-diethynylbenzene). *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. P. 2057-2061. DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00091-5.
45. Zhan X., Yang M. Polymerization of p-diethynylbenzene catalyzed by  $(\pi-C_5H_5)(PPh_3)Ni(C\equiv CC_6H_4C\equiv CH)$ . *Eur. Polym. J.* 2001. V. 37. N 8. P. 1649-1654. DOI: 10.1016/S0014-3057(01)00016-7.
46. Zhan X., Yang M., Shen Y., Wan M. Vibration and photoelectron spectroscopies of iodine-doped poly(p-diethynylbenzene). *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. N 12. P. 2349-2353. DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00144-1.
47. Srinivasan R., Farona M.F. Polymerization of terminal diynes by niobium(V) catalysts. *Polym. Bull.* 1988. V. 20. N 4. P. 359-364. DOI: 10.1007/BF00255737.
48. Zukal A., Slovákova E., Balcar H., Sedláček J. Polycyclotrimers of 1,4-Diethynylbenzene, 2,6-Diethynyl-naphthalene, and 2,6-Diethynylanthracene: Preparation and Gas Adsorption Properties. *Macromol. Chem. Phys.* 2013. V. 214. N 18. P. 2016-2026. DOI: 10.1002/macp.201300317.
49. Zhan X., Yang M., Sun H. Transition metal acetylide catalysts for polymerization of alkynes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001. V. 169. N 1-2. P. 63-66. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00037-1.
50. Zhan X., Yang M., Xu G., Liu X., Ye P. Poly(p-diethynylbenzene) Derivatives for Nonlinear Optics. *Macromol. Rapid Commun.* 2001. V. 22. N 5. P. 358-362. DOI: 10.1002/1521-3927(20010301)22:5:3.CO;2-X.
51. Yuan S., Dorney B., White D., Kirklin S., Zapol P., Yu L., Liu D.-J. Microporous polyphenylenes with tunable pore size for hydrogen storage. *Chem. Commun.* 2010. V. 46. N 25. P. 4547-4549. DOI: 10.1039/C0CC00235F.
52. Glagolev N.N., Misin V.M., Khandozhko V.N., Cherkashin M.I. Polymers based on phenyl-substituted diacetylenes. Proceedings of the XIII All-Union Meeting on Organic Semiconductors. Aghveran, USSR. 1984. P. 30-31. (in Russian).

52. **Глаголев Н.Н., Мисин В.М., Хандожко В.Н., Черкашин М.И.** Полимеры на основе фенилзамещенных диацетиленов. Труды XIII Всесоюзного совещания по органическим полупроводникам. Агверан. 1984. С. 30-31.
53. **Häubler M., Lam J.W.Y., Zheng R.** Hyperbranched polyarylenes. *Comptes Rendus Chimie*. 2003. V. 6. N 8–10. P. 833-842. DOI: 10.1016/j.crci.2003.06.003.
54. **Lei Z., Yang M., Chan X., Zhang L.** A New Simple Synthesis of Soluble Poly(p-diethynylbenzene) Catalyzed by Cobalt-Phosphine. *Polym. J.* 1998. V. 30. N 11. P. 879-882. DOI: 10.1295/polymj.30.879.
55. **Zhan X, Yang M, Lei Z.** Transition metal acetylide catalysts for polymerization of p-diethynylbenzene 4: Effect of transition metals on catalytic activity of complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. V. 184. N 1–2. P. 139–145. DOI: 10.1016/S1381-1169(02)00006-7.
56. **Grovu-Ivanoiu M., Bulacovsch V., Simionescu C.I.** Electroinitiated polymerization of p-diethynylbenzene. *Makromol. Chem.* 1985. V. 186. N 11. P. 2247-2254. DOI: 10.1002/macp.1985.021861105.
57. **Сергеев В.А., Черномордик Ю.А., Коршак В.В.** Синтез и свойства поливинилен-полифениленового строения. *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 1977. Т. 19. № 12. С. 899-903.
58. **Мисин В.М., Черкашин М.И.** Получение линейного растворимого полимера п-диэтинилбензола. *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 1981. Т. 23. № 2. С. 130-131.
59. **Глаголев Н.Н., Мисин В.М., Зайченко Н.Л., Черкашин М.И.** Исследование строения и свойств растворимого полимера п-диэтинилбензола. *Хим. физика.* 1986. Т. 5. № 7. С. 972-977.
60. **Глаголев Н.Н., Мисин В.М., Черкашин М.И.** Синтез металлоорганических соединений ацетилена на основе олигомера со свободной этинильной группой. Тр. VII Всесоюз. конф. по химии ацетилена. Ереван. 1984. С. 211.
61. **Мисин В.М., Стоянов О.В., Ордян А.Е.** Стерические ограничения в синтезе металлсодержащих полифенилдиацетиленов. *Вест. Каз. техн. ун-та.* 2016. Т. 19. № 1. С. 50-59.
62. **Глаголев Н.Н., Зайченко Н.Л., Кузнецов Ю.А., Мисин В.М., Кольцова Л.С., Шиёнок А.И., Черкашин М.И.** Исследование строения и термоокислительной деструкции сополимеров дифенилдиацетилена с п-диэтинилбензолом. *Хим. физика.* 1994. Т. 13. № 11. С. 46-54.
63. **Мисин В.М., Глаголев Н.Н., Мисин М.В.** Исследование строения и свойств полимерных этинил-дикоальт-гексакарбонильных  $\pi$ -комплексов. *Журн. прикл. химии.* 2007. Т. 80. № 11. С. 1886-1889. DOI: 10.1134/S1070427207110262.
64. **Cheng F., Bonder E.M., Salem S., Jäkle F.** Pyridine-functionalized luminescent organoboron quinolate block copolymers as versatile building blocks for assembled nanostructures. *Macromol.* 2013. V. 46. N 8. P. 2905–2915. DOI: 10.1021/ma400310s.
65. **Ксенофонтова К.В., Ксенофонтов А.А., Ходов И.А., Румянцев Е.В.** Синтез и исследование спектральных свойств конъюгатов бодипу с аминокислотами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 5. С. 4-11. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6101.
66. **Misin V.M., Glagolev N.N., Misin M.V.** Polyphenyldiacetylenes thermostability and coke formation ability. *Oxid. Commun.* 2011. V. 34. N 4. P. 888-899.
67. **Misin V.M., Glagolev N.N., Misin M.V.** Thermostability and Coke Formation Ability of Diphenyldiacetylene and p-Diethynylbenzene Polymers. Monomers, Oligomers, Polymers, Composites, and Nanocomposites (Polymer Yearbook, Volume 23.) Nova Science Publishers, Inc. New York. 2010. Chap. 24. P. 315-327.
53. **Häubler M., Lam J.W.Y., Zheng R.** Hyperbranched polyarylenes. *Comptes Rendus Chimie*. 2003. V. 6. N 8–10. P. 833-842. DOI: 10.1016/j.crci.2003.06.003.
54. **Lei Z., Yang M., Chan X., Zhang L.** A New Simple Synthesis of Soluble Poly(p-diethynylbenzene) Catalyzed by Cobalt-Phosphine. *Polym. J.* 1998. V. 30. N 11. P. 879-882. DOI: 10.1295/polymj.30.879.
55. **Zhan X, Yang M, Lei Z.** Transition metal acetylide catalysts for polymerization of p-diethynylbenzene 4: Effect of transition metals on catalytic activity of complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. V. 184. N 1–2. P. 139–145. DOI: 10.1016/S1381-1169(02)00006-7.
56. **Grovu-Ivanoiu M., Bulacovsch V., Simionescu C.I.** Electroinitiated polymerization of p-diethynylbenzene. *Makromol. Chem.* 1985. V. 186. N 11. P. 2247-2254. DOI: 10.1002/macp.1985.021861105.
57. **Sergeev V.A., Chernomordik Yu.A., Korshak V.V.** Synthesis and properties of polyvinylene-polyphenylene structure. *Vysokomol. Soed.* 1977. V. 19. N 12. P. 899-903 (in Russian).
58. **Misin V.M., Cherkashin M.I.** Obtaining a linear soluble polymer of p-diethynylbenzene. *Vysokomol. Soed.* 1981. V. 23. N 2. P. 130-131 (in Russian).
59. **Glagolev N.N., Misin V.M., Zaichenko N.L., Cherkashin M.I.** Structure and properties of the soluble p-diethynylbenzene polymer. *Sov. J. Chem. Phys.* 1990. V. 5. N 7. P. 1628-1640.
60. **Glagolev N.N., Misin V.M., Cherkashin M.I.** Synthesis of organometallic compounds of acetylene based on an oligomer with a free ethynyl group. Proceedings of the VII All-Union Conference on Acetylene Chemistry. Yerevan, USSR. 1984. P. 211 (in Russian).
61. **Misin V.M., Stoyanov O.V., Ordyan A.E.** Steric limitations in the synthesis of metal-containing polyphenyldiacetylenes. *Vest. Kaz. Tekhn. Un-ta.* 2016. V. 19. N 1. P. 50-59 (in Russian).
62. **Glagolev N.N., Zaichenko N.L., Kuznetsov Yu.A., Misin V.M., Koltsova L.S., Shienok A.I., Cherkashin M.I.** Study of structure and thermo-oxidative destruction of copolymers of diphenyldiacetylene and p-diethylenbenzene. *Chem. Phys. Repts.* 1995. V. 13. N 11. P. 1837-1847.
63. **Misin V.M., Glagolev N.N., Misin M.V.** Structure and properties of polymeric ethyne-hexacarbonyldicobalt  $\pi$  complexes. *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. N 11. P. 1910–1913. DOI: 10.1134/S1070427207110262.
64. **Cheng F., Bonder E.M., Salem S., Jäkle F.** Pyridine-functionalized luminescent organoboron quinolate block copolymers as versatile building blocks for assembled nanostructures. *Macromol.* 2013. V. 46. N 8. P. 2905–2915. DOI: 10.1021/ma400310s.
65. **Ksenofontova K.V., Ksenofontov A.A., Khodov I.A., Rumyantsev E.V.** Synthesis and study of spectral properties of amino acids – bодipy conjugates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 5. P. 4-11. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6101.
66. **Misin V.M., Glagolev N.N., Misin M.V.** Polyphenyldiacetylenes thermostability and coke formation ability. *Oxid. Commun.* 2011. V. 34. N 4. P. 888-899.
67. **Misin V.M., Glagolev N.N., Misin M.V.** Thermostability and Coke Formation Ability of Diphenyldiacetylene and p-Diethynylbenzene Polymers. Monomers, Oligomers, Polymers, Composites, and Nanocomposites (Polymer Yearbook, V. 23.) Nova Science Publishers, Inc. New York. 2010. Chap. 24. P. 315-327.

68. **Ленский М.А., Шульц Э.Э., Корабельников Д.В., Ожогин А.В., Новицкий А.Н.** Синтез и свойства полиметилена-п-трифенилового эфира борной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 31-37. DOI: 10.6060/ivkkt20196207.5882.
69. **Ленский М.А., Шульц Э.Э., Корабельников Д.В., Ожогин А.В., Новицкий А.Н.** Синтез и свойства борсодержащих олигомеров на основе гидрохинона и борной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 4-11. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6116.
70. **Черкашин М.И., Мисин В.М., Казаков М.Е., Кириленко Ю.К., Станко В.И., Валецкий П.М.** Углеродные материалы повышенной электропроводности. Тр. XIII Всесоюз. совещ. по орг. полупроводникам. Агверан. 1984. С. 87-88.
71. **Казаков М.Е., Кириленко Ю.К., Трушников А.М., Мисин В.М., Калачев А.И., Кудрявцев Г.И., Валецкий П.М., Черкашин М.И.** Структурные превращения карборансодержащей композиции при модификации ориентированного углерода. *Докл. АН СССР*. 1986. Т. 287. № 5. С. 1139-1141.
72. **Мисин В.М., Глаголев Н.Н., Мисин М.В.** Модификация промышленных олигомеров полимерами дифенилдиацетилена и п-диэтилбензола. *Журн. прикл. химии*. 2008. Т. 81. № 11. С. 1893-1898. DOI: 10.1134/S107042720811027X.
73. **Misin V.M., Glagolev N.N., Misin M.V.** Polymers of phenyldiacetylenes - functional thermostable additions to industrial resins. *ChemChemTechl. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2010. V. 4. N 2. P. 131-137. DOI: 10.23939/chcht04.02.131.
74. **Шатинова М.И., Наибова Т.М.** Синтез глицидиловых и тиоглицидиловых эфиров диацетиленового ряда и использование их в качестве модификатора фенолоформальдегидных олигомеров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 61-69. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5748.
75. **Мисин В.М., Глаголев Н.Н., Кузаев А.И., Мисина В.П.** Тонкопленочные сублиматы на основе полиарилациетиленов. Матер. семинара "Физика и технология тонкопленочных полимерных систем". Гомель. 26-28 июня 1990. С. 83-84.
76. **Мисин В.М., Кузаев А.И., Мисин В.М.** Получение и свойства тонких слоев фенилсодержащих полиацетиленов. *Журн. прикл. химии*. 2006. Т. 79. № 8. С. 1337-1340. DOI: 10.1134/S1070427206080210.
77. **Мисин В.М.** Анализ внутримолекулярного строения фенил-замещённых полиацетиленов. *Прикл. аналит. химия*. 2013. Т. 2. № 10. С. 10-18.
68. **Lenskiy M.A., Korabel'nikov D.V., Ozhogin A.V., Novitskiy A.N., Shul'ts E.E.** Synthesis and properties of polyethylene-p-triphenylboron ester of boric acid. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2019. V. 62. N 7. P. 31-37. DOI: 10.6060/ivkkt20196207.5882.
69. **Lenskiy M.A., Korabel'nikov D.V., Ozhogin A.V., Novitskiy A.N., Shul'ts E.E.** Synthesis and properties of boron-containing oligomers based on hydroquinone and boric acid. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 4. P. 4-11 DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6116.
70. **Cherkashin M.I., Misin V.M., Kazakov M.E., Kirilenko Yu.K., Stanko V.I., Valetsky P.M.** Carbon materials with increased electrical conductivity. Proceedings of the XIII All-Union Meeting on Organic Semiconductors. Aghveran, USSR. 1984. P. 87-88 (in Russian).
71. **Kazakov M.E., Kirilenko Yu.K., Trushnikov A.M., Misin V.M., Kalachev A.I., Kudryavtsev G.I., Valetsky P.M., Cherkashin M.I.** Structural transformations of a carborane-containing composition upon modification of oriented carbon. *Dokl. Akad. Nauk USSR*. 1986. V. 287. N 5. P 1139-1141 (in Russian).
72. **Misin V.M., Glagolev N.N., Misin M.V.** Modification of commercial oligomers with diphenyldiacetylene and p-diethynylbenzene polymers. *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. V. 81. N 11. P. 2008-2013. DOI: 10.1134/S107042720811027X.
73. **Misin V.M., Glagolev N.N., Misin M.V.** Polymers of phenyldiacetylenes - functional thermostable additions to industrial resins. *ChemChemTechnol. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2010. V. 4. N 2. P. 131-137. DOI: 10.23939/chcht04.02.131.
74. **Shatirova M.I., Naibova T.M.** Synthesis of glycidyl and thioglycidyl ethers of diacetylene series and their use as a modifier of phenol-formaldehyde oligomers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2019. V. 62. N 1. 61-69. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5748.
75. **Misin V.M., Glagolev N.N., Kuzaev A.I., Misina V.P.** Thin-film sublimates based on polyaryl acetylenes. Tr. Konf. "Fizika i tekhnologiya tonkoplenochnykh polimernykh sistem". Gomel'. USSR. 26-28 June 1990. P. 83-84 (in Russian).
76. **Misin V.M., Kuzaev A.I., Misin M.V.** Preparation and characteristics of thin films of phenyl-containing polyacetylenes. *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. N 8. P. 1325-1328. DOI: 10.1134/S1070427206080210.
77. **Misin V.M.** The analysis of intramolecular composition of phenyl substituted polyacetylenes. *Prikl. Analit. Khim.* 2013. V. 2. N 10. P. 10-18 (in Russian).

Поступила в редакцию 01.03.2021  
Принята к опубликованию 06.09.2021

Received 01.03.2021  
Accepted 06.09.2021