

УДК 541.64:542.954

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИБЕНЗАЗОЛОВ

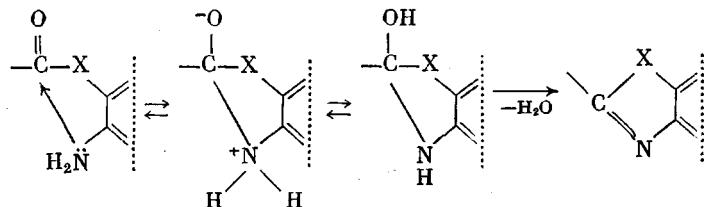
Коршак В. В., Казакова Г. В., Русанов А. Л.

*Обзор*

Обзор посвящен анализу литературных данных по синтезу полибензазолов (полибензоксазолов, полибензимидазолов, полибензтиазолов) в присутствии кислотных катализаторов. Показано, что все основные методы синтеза полибензазолов – «реакция Марвела», «реакция Ивакуры», двустадийная полициклоонденсация, высокотемпературная полициклоонденсация в органических растворителях, восстановительная полигетероциклизация – содержат в себе элементы каталитической полициклоонденсации. На ряде примеров показано, что использование кислотных катализаторов позволяет не только снизить температуру и уменьшить продолжительность синтеза полибензазолов, но и привести к получению полимеров с принципиально новым комплексом свойств.

Развитие процессов каталитической полициклоонденсации является одним из наиболее актуальных, перспективных и многообещающих направлений в химии термостойких полимеров [1]. Эффективный катализ поликонденсационных и особенно полициклоонденсационных процессов позволяет не только снизить их продолжительность и энергоемкость, но и привести к разработке более рациональных технологических схем получения полимеров. Более того, в ряде случаев использование катализаторов дает возможность осуществлять синтез конденсационных полимеров, не осложненный протеканием побочных и вторичных процессов и получать полимеры, близкие к их идеализированным структурам (или полимеры с меньшей степенью разнозвенности), что в некоторых случаях позволяет надеяться на получение поликонденсатов, обладающих комплексом новых свойств. В этом плане особенно перспективным представляется развитие каталитических методов синтеза гетероциклических полимеров (полигетероариленов), в частности полибензазолов, традиционные методы синтеза которых связаны с необходимостью осуществления процесса при высоких температурах.

В то же время большой экспериментальный материал, накопленный в области синтеза полибензазолов, позволяет утверждать, что во многих случаях исследователи, работающие в данной области, сознательно или непреднамеренно использовали каталитические методы синтеза указанных полимеров, применяя в большинстве случаев кислотные катализаторы. Это положение вполне естественно с учетом того обстоятельства, что легкость образования бензазольных циклов в присутствии кислотных катализаторов, обусловленная увеличением электрофильной реакционной способности атома углерода карбонильной группы, протонированной кислотным катализатором, является фактом, хорошо известным в химии индивидуальных гетероциклических соединений [2–4].



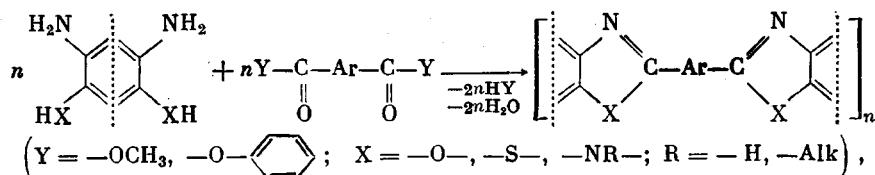
Целесообразно провести ретроспективный критический анализ основных работ в области синтеза полибензазолов с целью определения наиболее перспективных направлений развития каталитических методов синтеза этих систем.

К наиболее распространенным методам синтеза полибензазолов, являющихся продуктами взаимодействия *o,o'*-дизамещенных ароматических диаминов с ароматическими дикарбоновыми кислотами или их производными [5–7], относятся: 1) реакция в расплаве, называемая также реакцией Марвела [8–13]; 2) высокотемпературная полициклоконденсация в органических растворителях; 3) полициклоконденсация в полифосфорной кислоте (ПФК) [14], называемая также реакцией Ивакуры; 4) двухстадийная полициклоконденсация, первой стадией которой является низкотемпературное полiamидирование, а второй – твердофазная поликлодегидратация форполимеров [5–7, 15, 16].

Еще одним общим методом синтеза полибензазолов, получившим значительное развитие в последние годы, является реакция восстановительной полигетероциклизации [17, 18].

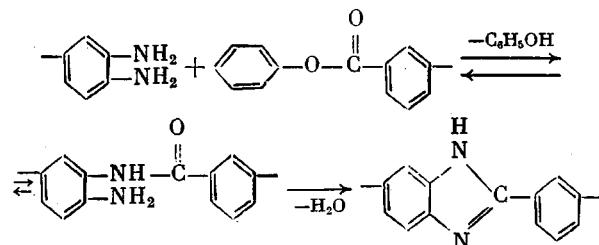
Каждый из этих процессов с большим или меньшим успехом используется для получения тех или иных полибензазолов.

Рассмотренная ранее других процессов синтеза полибензазолов реакция Марвела заключается в сплавлении *o,o'*-дизамещенных ароматических диаминов с ароматическими дикарбоновыми кислотами<sup>1</sup> или их производными с последующей твердофазной термообработкой продуктов реакции в среде инертного газа или в вакууме. В качестве производных ароматических дикарбоновых кислот наиболее часто используются диметиловые или дифениловые эфиры [8–13, 24–27]



причем лучшие результаты получаются во втором случае [24–27].

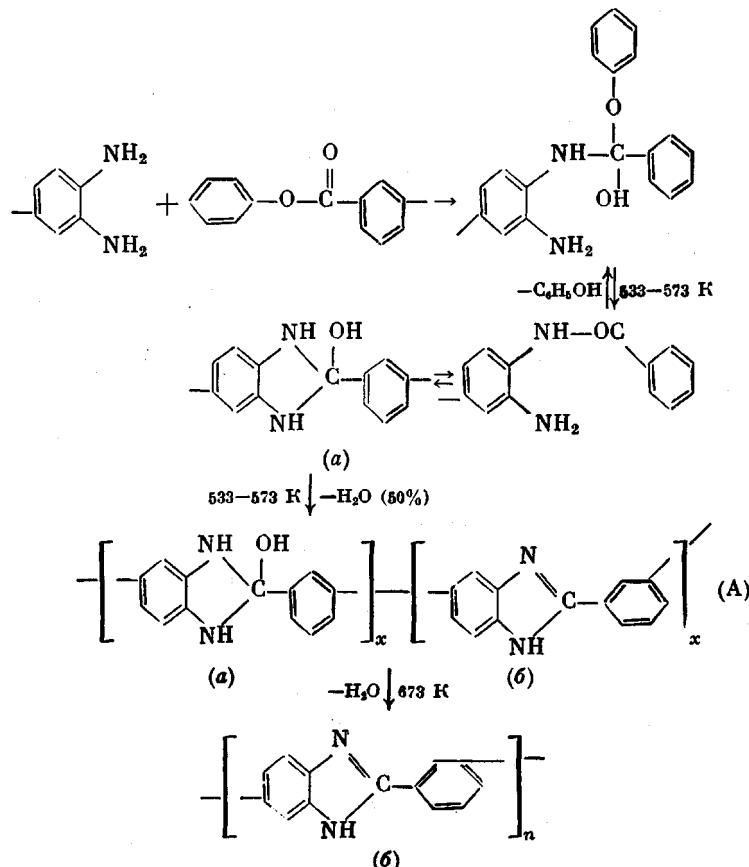
Механизм образования полибензазолов в условиях реакции Марвела исследовали на примере синтеза полибензимидазолов [28–35]. Согласно полученным результатам, можно предположить по меньшей мере два альтернативных механизма образования полибензимидазолов. Первый из них [28, 31] сводится к образованию на первой стадии реакции поли-*o*-аминоамидов, претерпевающих в дальнейшем циклодегидратацию с образованием полибензимидазолов



Детализация подобной схемы была проведена Грэм с сотр. [34, 35], которые представили реакцию образованию полибензимидазолов в сле-

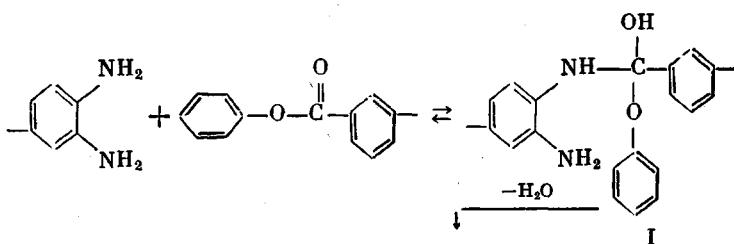
<sup>1</sup> Первые работы и значительная часть последующих работ по синтезу полибензазолов были проведены с использованием в качестве электрофильных мономеров алифатических дикарбоновых кислот или их производных [19–23], однако в данном обзоре рассматриваются реакции синтеза только ароматических полибензазолов.

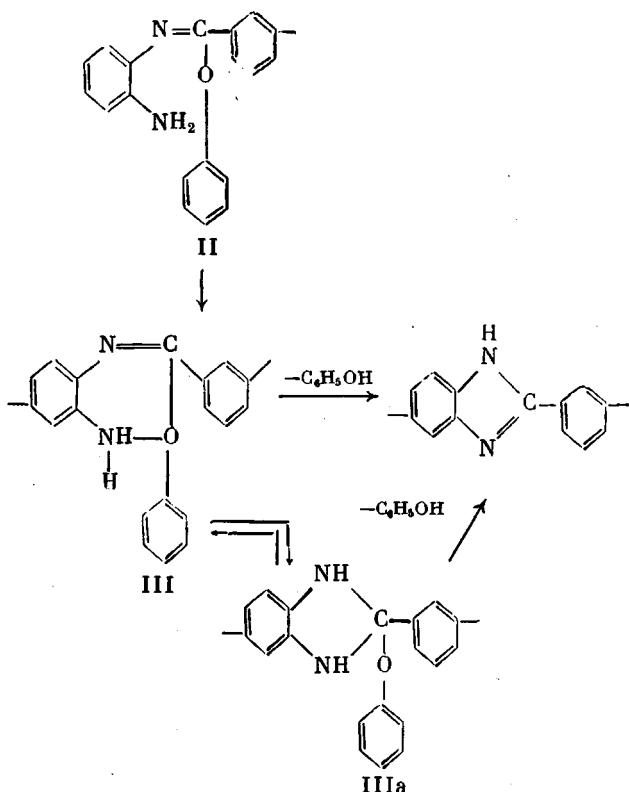
дующем развернутом виде:



Как видно, данная реакция включает нуклеофильную атаку амино-группы на атом углерода карбонила с образованием соединения альдольного типа, которое с выделением фенола превращается в *o*-аминоамидную структуру. Свободная аминогруппа последней подвергается внутримолекулярному ацилированию карбонильной группой амида с образованием 2-окси-бензимидазолиновой структуры (а), частично превращающейся в результате циклодегидратационного процесса при температуре до 573 К в бензимидазольную (б). Продолжение поликлодегидратационного процесса с подъемом температуры до 673 К приводит к получению полимеров преимущественно полибензимидазольного типа.

Альтернативный механизм, предложенный Бразидло и Левиным [32, 33], на первой стадии также включает нуклеофильную атаку амино-группы на карбонильный атом углерода с образованием соединения альдольного типа (I), однако дальнейшее его превращение связывается с дегидратацией, приводящей к образованию полимерного основания Шиффа (II). Син-форма последнего (III) стабилизируется образованием водородной связи и может, согласно мнению авторов, образовывать в результате внутримолекулярного ацилирования аминогруппы 2-феноксибензимидазолиновую структуру (IIIa), претерпевающую отщепление фенола с образованием целевого полибензимидазола.





Аналогичные альтернативные механизмы могут быть представлены и применительно к процессам синтеза других классов полибензазолов.

Реакция Марвела с применением дифениловых эфиров ароматических дикарбоновых кислот была успешно использована при синтезе незамещенных полибензимидазолов [24, 25, 28, 36–47], поли-N-алкилбензимидазолов [48–51], поли-N-арилбензимидазолов [37, 40, 50, 52], поли-1,2-ариленбензимидазолов [53], полибензоксазолов [27, 54–59] и полибензтиазолов [5, 6, 30].

Значительно более успешное протекание синтеза полибензазолов с использованием в качестве исходных соединений дифениловых эфиров ароматических дикарбоновых кислот связано с рядом обстоятельств: 1) более высокой электрофильтральной реакционной способностью дифениловых эфиров дикарбоновых кислот по сравнению с самими дикарбоновыми кислотами или их диметиловыми эфирами [60]; 2) пластифицирующим влиянием выделяющегося фенола на образующуюся полимерную систему, определяющим повышение ее подвижности и облегчающим как протекание реакций по концевым группам, приводящих к увеличению молекулярных масс полимеров, так и интенсификацию реакций внутримолекулярной циклизации, приводящих к повышению степеней циклизации этих систем [28, 60, 61]; 3) каталитическим действием фенола, выделяющегося в качестве побочного продукта и способствующего как увеличению молекулярных масс, так и увеличению степеней циклизации полибензазолов.

Каталитическая активность фенола, не подчеркнутая ранее при обсуждении результатов синтеза полибензазолов в условиях реакции Марвела, вполне естественна в силу протогенных свойств этого соединения и не противоречит ни одному из рассмотренных выше механизмов реакции образования полибензазолов. Таким образом, реакция Марвела может рассматриваться как одна из разновидностей каталитического метода синтеза полибензазолов с использованием сравнительно слабого кислотного катализатора – фенола.

Синтез полибензазолов в условиях реакции Марвела обладает такими достоинствами, как осуществление процесса в отсутствие растворителей,

возможность достижения высоких молекулярных масс и степеней циклизации полимеров. Однако этому процессу присущи и отдельные недостатки. К последним, в частности, относятся следующие: 1) необходимость использования в качестве исходных соединений свободных  $\alpha,\alpha'$ -дизамещенных ароматических диаминов, отдельные представители которых очень неустойчивы к окислению. Это обстоятельство, в частности, препятствует получению в условиях реакции Марвела полибензазолов на основе тетрафункциональных нуклеофильных соединений, содержащих все функциональные группы в одном бензольном ядре, например 1,2,4,5-тетрааминобензола, изомерных диоксиаминонензолов и т. д.; 2) необходимость использования для достижения высоких степеней циклизации и молекулярных масс полибензазолов высокой (до 673 К) температуры и желательно вакуума, что в комплексе создает значительные трудности в аппаратурном оформлении процессов. Кроме того, синтез полибензазолов при столь высоких температурах приводит к протеканию нежелательных побочных и вторичных процессов (сшивки, деструкции и т. д.), зачастую негативно отражающихся на свойствах целевых полимеров.

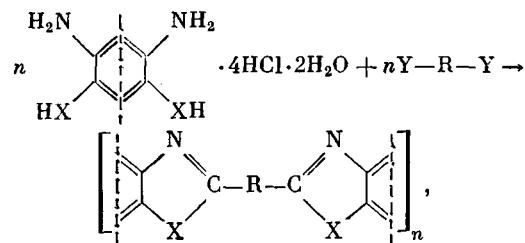
По-видимому, можно с достаточной уверенностью прогнозировать, что замена в реакции Марвела дифениловых эфиров дикарбоновых кислот на диэфиры более кислых фенолов может привести к заметной интенсификации этого процесса и получению высокомолекулярных и хорошо зацементированных полибензазолов в значительно более мягких условиях [62]. Однако подобный подход связан с некоторым усложнением структуры и уменьшением доступности используемых для синтеза полибензазолов электрофильных мономеров.

Каталитическое действие фенола и его гомологов было использовано применительно к синтезу полибензазолов различными авторами, осуществившими этот процесс в условиях высокотемпературной полициклической конденсации в фенольных растворителях, преимущественно при температурах кипения последних.

Синтез полибензазолов в феноле и изомерных крезолах был успешно осуществлен применительно к полибензоксазолам [63], полибензтиазолам [64-66] и незамещенным полибензимидазолам [67-73].

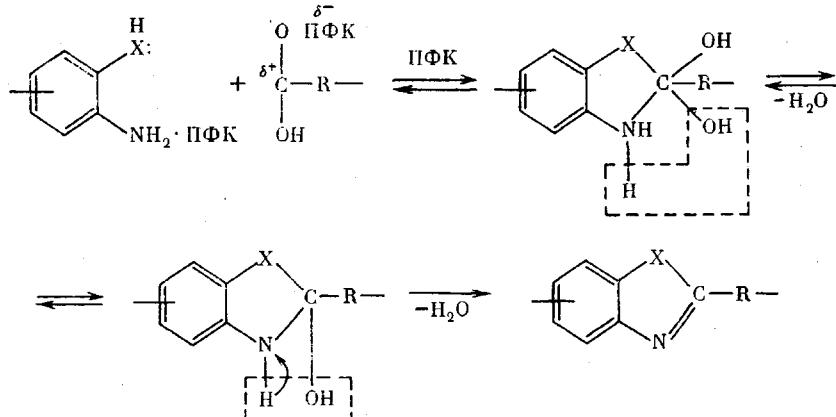
Синтез полибензазолов в фенольных растворителях, обычно протекающий гомогенно, является довольно технологичным процессом, однако характеризуется рядом существенных недостатков: подобно синтезу полибензазолов в условиях реакции Марвела, данный процесс предполагает необходимость использования в качестве исходных соединений свободных  $\alpha,\alpha'$ -дизамещенных ароматических диаминов; необходимость использования сравнительно токсичных фенольных растворителей и, соответственно, необходимость включения в технологический цикл получения полимеров стадии высаждения полибензазолов; сочетание температуры процессов (~473 К) и катализитической активности фенолов иногда бывает недостаточно для достижения высоких молекулярных масс и степеней циклизации полибензазолов.

Тем не менее реакции синтеза полибензазолов в фенольных растворителях являются собой типичные процессы катализической полициклической конденсации, в которых фенол и его гомологи выполняют функции как катализаторов, так и растворителей. К подобным процессам относится и широко распространенный метод синтеза полибензазолов — реакция полициклической конденсации в полифосфорной кислоте (ПФК) или «реакция Ивакуры» [14]. Синтез полибензазолов по реакции Ивакуры осуществляется в соответствии с общей схемой



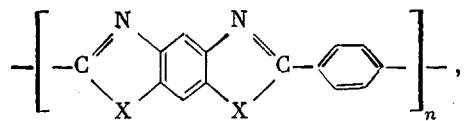
где  $Y = -COOH$ ,  $-COOCH_3$ ,  $-CONH_2$ ,  $-CN$ ,  $-COCl$ ;  $X = -O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR'$ ;  $R' = -H$ ,  $-Alk$ .

Известно [14], что ПФК действует одновременно как сильная протонная кислота и кислота Льюиса. Как следствие, она увеличивает положительный заряд на углеродном атоме карбонильной группы и тем самым приводит к повышению его электрофильной реакционной способности [74]. С учетом этого факта общий механизм образования полибензазолов в ПФК был представлен Ивакурой с сотр. в следующем виде [74]:



Синтез полибензазолов в ПФК осуществляется в гомогенных условиях в интервале 423–473 К и приводит к получению высокомолекулярных и хорошо зациклизованных продуктов. Этот процесс был успешно использован для получения незамещенных полибензимидазолов [74–88], полибензоксазолов [74, 89–93] и полибензтиазолов [64–66, 74]. Термодинамически движущей силой реакции синтеза полибензазолов в ПФК является образование ароматических гетероциклических [94]. С учетом возможности диссоциации амидных связей в ПФК на исходные амины и карбоновые кислоты следует принять, что нарастание молекулярных масс полибензазолов в ПФК осуществляется за счет образования гетероциклических фрагментов.

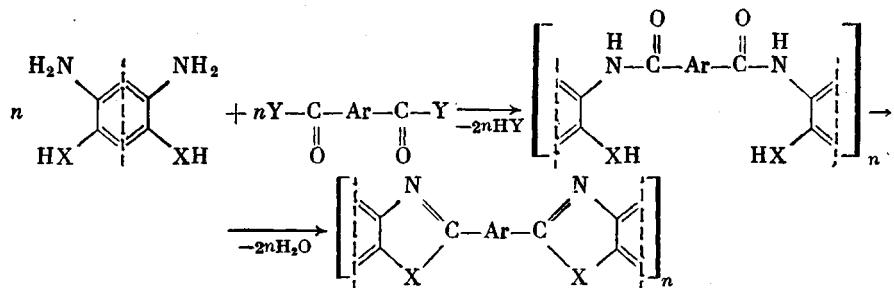
Упомянутые выше достоинства синтеза полибензазолов в ПФК (возможность достижения высоких молекулярных масс и степеней циклизации в сравнительно мягких условиях) дополняются возможностью использования нестойких тетрафункциональных нуклеофильных соединений в виде их гидрохлоридов, что, в частности, позволило получить в последние годы семейство стержневидных макромолекул полибензазолов [95–100] общей формулы



обладающих специфическими деформационно-прочностными характеристиками [100] и способных к образованию высокопрочных и высокомодульных волокон.

Синтезу полибензазолов в среде ПФК присущ ряд специфических недостатков: высокая коррозионная активность ПФК; отсутствие ПФК как товарного продукта и, соответственно, необходимость ее приготовления непосредственно перед синтезом полигетероариленов; необходимость разбавления реакционных растворов ПФК перед их высаждением для получения их в виде сравнительно тонкодисперсных порошков, что резко увеличивает объем как растворителей, так и осадителей полигетероариленов; действие ПФК как фосфорилирующего агента [14], приводящее к фосфорилированию полибензазолов и некоторому снижению в результате этого их термических характеристик.

Универсальным методом синтеза полибензазолов представляется двухстадийная полициклоконденсация [5, 7, 15, 16], предполагающая четкое разделение стадий синтеза форполимеров и их циклизацию. Обычно первые стадии подобных процессов осуществляются путем взаимодействия *o,o'*-дизамещенных ароматических диаминов с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в среде амидных растворителей при температурах, не превышающих 300 К, после чего образовавшиеся форполимеры перерабатываются в изделия или выделяются из реакционных растворов, тщательно отмываются от растворителей и побочных продуктов реакции и подвергаются термической твердофазной полициклогидратации.



( $X=-O-$ ,  $-NR-$ ;  $Y=OH-$ ,  $OR'-$ ,  $Cl-$ ;  $R=H-$ ,  $Alk-$ ,  $C_6H_5-$ ;  $R'=Alk-$ ,  $C_6H_5-$ ).

Необходимым условием успешного протекания этого процесса является селективность низкотемпературного полиамидирования, определяемая сравнительной нуклеофильной реакционной способностью соседних функциональных групп *o,o'*-дизамещенных ароматических диаминов и электрофильной способностью ацилирующих агентов [101, 102]. Совершенно очевидно, что селективность подобных процессов тем выше, чем больше различие в нуклеофильных реакционных способностях соседних функциональных групп в дизамещенных ароматических аминах и чем ниже электрофильная реакционная способность дихлорангидридов.

В силу приведенных положений селективное полиамидирование легко осуществимо применительно к синтезу поли-*o*-оксиамидов [103–114], поли-*o*-фениламиноамидов [115–122] и поли-*o*-фенилиминоамидов [115, 121, 123]. Со значительно большими трудностями связаны процессы селективного полиацилирования бис-*o*-аминотиофенолов [124, 125] и бис-*o*-фенилендиаминов [101, 102, 126, 127], характеризующихся сопоставимой реакционной способностью соседних нуклеофильных центров.

Детальное изучение возможности осуществления селективного ацилирования бис-*o*-фенилендиаминов показало, что эта задача может быть решена путем очень тщательного дозирования дихлорангидридов в реакционный раствор [126], замены дихлорангидридов дикарбоновых кислот на менее реакционноспособные дифторангидриды [127, 128] или блокированием двух из четырех аминогрупп бис-*o*-фенилендиамина хлористым водородом [129–132]. Следует отметить, что каждый из этих подходов существенно осложняет синтез полибензазолов.

Реакции термической твердофазной полициклогидратации *o*-замещенных полиамидов, приводящие к образованию целевых полибензазолов обычно осуществляются путем ступенчатого подъема температуры от комнатной до 573–623 К и проводятся в вакууме или инертной среде. Подобные реакции успешно используются для получения полибензоксазолов [103–114], поли-*N*-фенилбензимидазолов [115–122, 133], поли-1,2-ариленбензимидазолов [115, 121, 123], а также для получения полибензтиазолов [124, 125] и незамещенных полибензимидазолов [127].

Рассматриваемый подход в принципе позволяет получать изделия из всех полибензазолов независимо от их структуры через стадию растворимых форполимеров, однако процессу присущ ряд существенных недостатков, к которым в первую очередь относятся необходимость использования в качестве мономеров свободных *o,o'*-дизамещенных ароматических

диаминов; проблематичность осуществления в ряде случаев селективного полиамидирования; необходимость осуществления процесса твердофазной полициклодегидратации форполимеров при высокой температуре (573–623 К) в вакууме, что существенно осложняет аппаратурное оформление процесса; проблематичность достижения высоких степеней циклизации полибензазолов в условиях твердофазной полициклодегидратации.

Попытка устранения двух последних недостатков была предпринята рядом исследователей на примере синтеза поли-*N*-фенилбензимидазолов [117, 121, 122, 134] и полибензоксазолов [135–145] путем проведения полициклодегидратационного процесса в растворе в присутствии кислотных катализаторов, в качестве которых были опробованы различные органические и минеральные кислоты [136–139, 143, 144].

В случае поли-*N*-фенилбензимидазолов целевые полимеры синтезировали нагревая растворы поли-*o*-фениламиноамидов в присутствии хлористого водорода, выполняющего функции катализатора. Реакции проводились в метилпирролидоне при температурах порядка 443–453 К и протекали гомогенно. Фрагментарность исследований не позволила найти приемлемый баланс между молекулярными массами и степенями циклизации целевых полигетероариленов и создать объективную картину, связывающую достоинства и недостатки данного метода.

Более детально метод каталитической полициклодегидратации в растворе был исследован Коршаком с сотр. в цикле работ по каталитической полициклодегидратации поли-*o*-оксиамидов [136–145]. Полициклодегидратационный процесс осуществлялся непосредственно в реакционных растворах поли-*o*-оксиамидов [139] с использованием в качестве катализатора циклизации хлористого водорода — побочного продукта при синтезе поли-*o*-оксиамидов.

В работах [143, 144] было установлено, что кислотные катализаторы, в том числе и хлористый водород, катализируют не только процесс циклизации, но и гидролиз *o*-оксиамидных связей. Константа скорости циклизационного процесса по крайней мере в 20 раз больше константы скорости гидролиза; тем не менее циклизация сопровождается уменьшением молекулярных масс целевых полибензоксазолов. Полимеры с оптимальным сочетанием степени циклизации и молекулярных масс получаются при использовании хлористого водорода в количествах, не превышающих 0,125 моля на элементарное звено полимера. Избыточное количество хлористого водорода (при синтезе поли-*o*-оксиамидов выделяется 2 моля HCl на элементарное звено полимера) нейтрализуется  $\alpha$ -окисями олефинов [139].

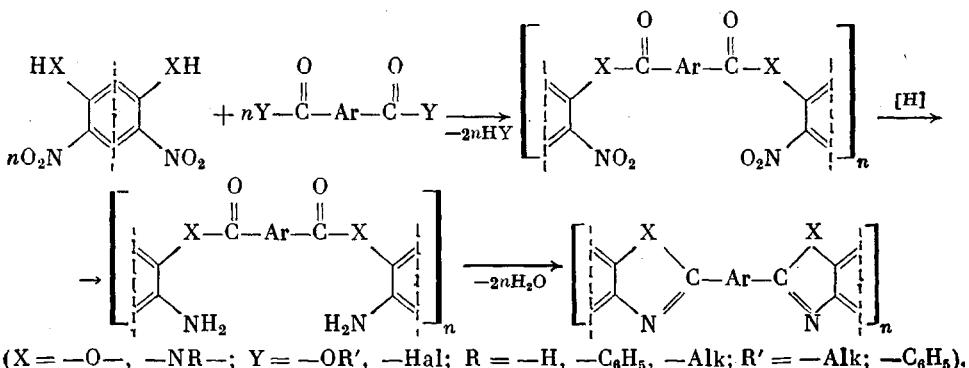
По сравнению с традиционным двустадийным методом синтеза полибензазолов каталитическая полициклодегидратация в растворе имеет следующие положительные моменты: исключение из технологического цикла таких трудоемких и энергоемких стадий, как разбавление реакционного раствора, высаждение, промывка, сушка и измельчение форполимера; возможность осуществления синтеза полибензазолов на стандартном оборудовании; мягкие условия проведения каталитической полициклодегидратации дают возможность получать целевые полимеры с меньшей степенью разнозвенности, т. е. максимально приближенные к их идеализированным структурам; это улучшает растворимость и перерабатываемость полимеров в изделия [145].

Следует отметить, что зачастую каталитическая полициклодегидратация в растворе сопровождается выделением полимеров из реакционных растворов в виде тонкодисперсных порошков по достижении определенных (довольно низких) степеней циклизации [140–142], причем при дальнейшем проведении процесса эти характеристики, как и молекулярные массы полимеров, продолжают изменяться во времени. Процессы каталитической полициклодегидратации, сопровождающиеся выделением полимеров из реакционных растворов, были названы авторами работ [140–142] реакциями «осадительной полигетероциклизации». Возможность достижения высоких степеней циклизации и молекулярных масс в условиях осадительной полигетероциклизации определяется тем, что

после выпадения полимера из реакционного раствора процесс циклообразования продолжается в набухшем полимере, пластифицированном растворителем и катализатором.

Осадительная полигетероциклизация обладает рядом преимуществ технологического, экономического и экологического планов по сравнению с обычными реакциями циклизации в растворе. Позволяя получать целевые полигетероарилены в виде тонкодисперсных порошков, осадительная полигетероциклизация существенно упрощает технологический процесс синтеза этих полимеров, снимая стадии разбавления, высаждения и измельчения, а также снижает расход растворителей и осадителей.

Попытка кардинального усовершенствования существующих методов синтеза полибензазолов была предпринята Коршаком и Русановым с сотр. в цикле работ по восстановительной полигетероциклизации [17, 18]. Синтез полибензазолов этим методом был осуществлен путем получения *o*-нитрозамещенных гетероцепочных полимеров (ароматических полiamидов и полизэфиров) с последующим восстановлением нитрогрупп до аминогрупп и одновременной циклизацией восстановленных полимеров в соответствии со схемой



Сопоставление схем синтеза полибензазолов традиционным методом и методом восстановительной полигетероциклизации свидетельствует о наличии у последнего ряда существенных преимуществ.

В качестве исходных соединений в реакции восстановительной полигетероциклизации используются *o*,*o'*-динитрозамещенные бифункциональные мономеры, которые значительно доступнее, дешевле и устойчивее к окислению по сравнению с дизамещенными ароматическими диамиами, применяемыми в традиционном методе синтеза полибензазолов.

Использование *o*,*o'*-динитрозамещенных бифункциональных соединений позволяет проводить первые стадии синтеза полибензазолов (селективное полiamидирование) без протекания побочных процессов. Это определяет возможность применения во всех случаях в качестве ацилирующих агентов доступных и реакционноспособных производных дикарбоновых кислот — их дихлорангидридов.

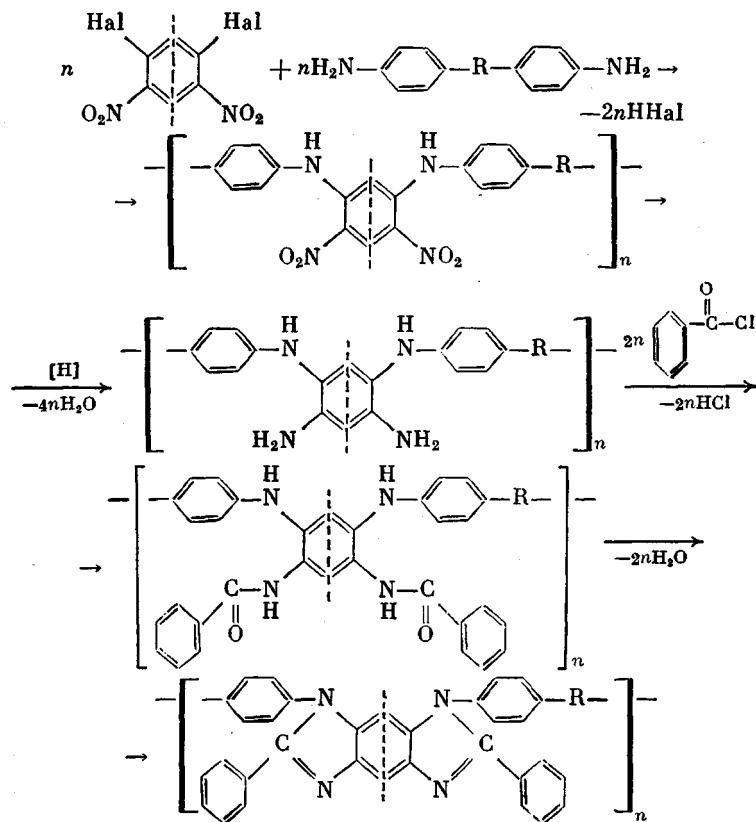
Побочный продукт первой стадии реакции (хлористый водород) можно непосредственно использовать в сочетании с различными металлами и в первую очередь с активированным железом для восстановления нитрогрупп в аминогруппы, а также, по аналогии с работами [117, 121, 134, 139], для катализа образования бензазольных циклов.

Подобные реакции предпочтительнее проводить в виде непрерывных процессов в среде метилпирролидона, являющегося эффективным растворителем гетероцепочных и гетероциклических полимеров. Обязательным условием успешного протекания процесса является растворимость полимеров на всех стадиях процесса, поскольку в противном случае выделяющийся из растворов полимер обволакивает активированное железо, что затрудняет дальнейшее протекание процесса.

Наиболее детально процессы восстановительной полигетероциклизации были изучены применительно к синтезу полибензоксазолов [146–152] и незамещенных полибензимидазолов [150, 151, 153–156].

Высокомолекулярные и хорошо запицилизованные полибензоксазолы в условиях восстановительной полигетероциклизации синтезировали без заметных осложнений, в то время как синтез незамещенных полибензимидазолов с высокими вязкостными (молекулярно-массовыми) характеристиками связан со значительными трудностями, обусловленными понижением нуклеофильной реакционной способности ароматических диаминов в результате введения в них мощных электроноакцепторных *o*-нитрозаместителей.

В попытках использовать *o*-нитрозаместители уже не как пассиваторы, но как активаторы исходных соединений, эта же группа исследователей разработала метод синтеза неизвестных ранее поли-С-фенилбензимидазолов, основанный на взаимодействии активированных бис-*o*-нитрогалоидариленов с ароматическими диаминами, восстановлении полученных таким образом поли-*o*-нитроаминов, бензоилировании продуктов восстановления по первичным аминогруппам с последующей катализической циклизацией поли-*o*-бензамидиинов [150, 151, 157–161] в соответствии со схемой



В отличие от ранее рассмотренных реакций восстановительной полигетероциклизации, характеризующихся протеканием циклизационных процессов сразу же после восстановления нитрогрупп в аминогруппы, реакции синтеза поли-С-фенилбензимидазолов предполагают разделение стадий восстановления и циклизации еще одной реакцией – обычно реакцией ацилирования. Как следствие, подобные реакции были названы процессами модифицированной восстановительной полигетероциклизации.

При условии использования в качестве бис-*o*-нитрогалоидариленов соответствующих производных дифенилсульфонового и бензофенонового рядов, а в качестве ароматических диаминов соответствующих производных дифенилоксидного и дифенилметанового рядов, образуются высокомолекулярные и хорошо растворимые в органических растворителях поли-С-фенилбензимидазолы, обладающие ценным комплексом высоких термических и деформационно-прочностных характеристик.

В целом реакции восстановительной полигетероциклизации и модифицированной восстановительной полигетероциклизации, предполагающие использование в качестве восстановителя хлористого водорода в комбинации с активированным железом,— весьма простые и технологичные процессы, протекающие от начала до конца в одном реакторе.

Следует отметить, что значительную трудность представляет удаление из полимеров солей железа, отрицательно влияющих на электрофизические характеристики материалов на основе полибензазолов, синтезируемых этими методами. Указанного недостатка можно избежать, используя реакции каталитического восстановления, однако при этом весь процесс синтеза полибензазолов или часть его, связанную с восстановительным процессом, требуется проводить в автоклаве, что существенно осложняет реакцию.

Еще одним недостатком, присущим процессам восстановительной полигетероциклизации, независимо от способа проведения восстановления нитрогрупп в аминогруппы, является возможная неполнота протекания полигетероклизации, определяющая наличие в целевых полибензазолах незасыпленных и, соответственно, менее стабильных фрагментов.

Анализируя приведенные данные, можно сказать, что во всех основных методах синтеза полибензазолов содержатся или могут содержаться элементы каталитической полициклоонденсации.

Очевидно, что развитие каталитических методов синтеза полибензазолов может привести к новым принципиальным результатам, определяющим еще более интенсивное развитие этой области химии и технологии термостойких полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 12. С. 2096.
2. Wright J. B. // Chem. Revs. 1951. V. 48. № 3. P. 397.
3. Эфрос Л. С., Квитко И. Я. Химия и технология ароматических соединений. Л., 1971. С. 486.
4. Джоуль Дж., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. М., 1975. С. 33, 34.
5. Korshak V. V., Teplyakov M. M. // J. Macromolec. Sci. C. 1971. V. 5. № 2. P. 409.
6. Изыннеев А. А., Тепляков М. М., Самсонова В. Г., Максимов А. Д. // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 12. С. 2090.
7. Коршак В. В., Тепляков М. М. // Прогресс полимерной химии/Под ред. Коршака В. В. М., 1969. С. 198.
8. Marvel C. S. // Polymer Preprints. 1964. V. 5. № 1. P. 167.
9. Marvel C. S. // Polymer Preprints. 1965. V. 6. № 1. P. 15.
10. Marvel C. S. // SPE J. 1965. V. 5. № 1. P. 29.
11. Marvel C. S. // Pure Appl. Chem. 1968. V. 16. № 23. P. 351.
12. Marvel C. S. // Appl. Polymer Symp. 1973. № 22. P. 47.
13. Marvel C. S. // J. Macromolec. Sci. C. 1975. V. 13. № 2. P. 219.
14. Кронгауз Е. С., Русанов А. Л., Ренард Т. Л. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 9. С. 1591.
15. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., 1969. С. 411.
16. Бюллер К.-У. Термо- и термостойкие полимеры. М., 1984. 1956 с.
17. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 12. С. 2250.
18. Korshak V. V., Rusanov A. L., Tugushi D. S. // Polymer. 1984. V. 25. № 11. P. 1539.
19. Pat. 841758 Brit. // Chem. Abstrs. 1959. V. 53. № 15. P. 14582 с.
20. Brinker K. K., Robinson I. M. Pat. 2895948 USA // Chem. Abstrs. 1959. V. 53. № 19. 218552 g.
21. Trichler F. D., Kjoller K. J., Levine H. H. // J. Appl. Polymer Sci. 1967. V. 11. № 7. P. 1325.
22. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Курашов В. В., Изыннеев А. А. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 149. № 1. С. 104.
23. Изыннеев А. А., Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Алдарова Н. Ш., Курашов В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 11. С. 2019.
24. Neuse E. W. Advances in Polymer Sci. V. 47. N. Y., 1982. P. 1.
25. Marvel C. S. // SPE J. 1964. V. 20. № 3. P. 220.
26. Moyer W. W., Cole C., Anyos T. // J. Polymer Sci. A 1965. V. 3. № 6. P. 2107.
27. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Павлов А. И. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 163. № 1. С. 116.
28. Vogel H., Marvel C. S. // J. Polymer Sci. 1961. V. 50. № 154. P. 511.
29. Изыннеев А. А., Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Курашов В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 10. С. 1828.

30. Korshak V. V., Teplyakov M. M. // St. Cerc. Chimie. 1970. V. 18. № 3. P. 221.
31. Изынегов А. А., Мазуревский В. П., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 218. № 4. С. 840.
32. Wrasidlo W., Levine H. H. // Polymer Preprints. 1963. V. 4. № 2. P. 15.
33. Wrasidlo W., Levine H. H. // J. Polymer Sci. A 1964. V. 2. № 11. P. 4795.
34. Gray D. N., Shulman G. P. // Polymer Preprints. 1965. V. 6. № 2. P. 778.
35. Gray D. N., Shulman G. P., Conley R. T. // J. Macromolec. Sci. A. 1967. V. 1. № 3. P. 395.
36. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Черкасова Г. М., Березкина Н. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 9. С. 2143.
37. Marvel C. S., Vogel H. A. Pat. 3174947 USA // Chem. Abstrs. 1965. V. 63. № 6. 7137 h.
38. Preston J., Black W. B. // J. Polymer Sci. A-1. 1967. V. 5. № 9. P. 2429.
39. Belohlav L. R. // Angew. Makromolek. Chemie. 1974. B. 40/41. № 581. S. 465.
40. Vogel H., Marvel C. S. // J. Polymer Sci. A. 1963. V. 1. № 5. P. 1531.
41. Plummer L., Marvel C. S. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 6. P. 2559.
42. Foster R. T., Marvel C. S. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 2. P. 417.
43. Lakshmi Narayan T. V., Marvel C. S. // J. Polymer Sci. A-1. 1967. V. 5. № 5. P. 1113.
44. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Курашов В. В., Лопатина Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1964. Т. 6. № 7. С. 1251.
45. Фрунзе Т. М., Коршак В. В., Изынегов А. А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 2. С. 280.
46. Фрунзе Т. М., Коршак В. В., Изынегов А. А., Курашов В. В. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 2. С. 285.
47. Коршак В. В., Изынегов А. А., Вдоевина Л. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. № 4. С. 772.
48. Kozshak V. V., Teplyakov M. M., Fedorova R. D. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. V. 9. № 4. P. 1027.
49. Mitsuhashi K., Marvel C. S. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 4. P. 1661.
50. Гитина Р. М., Кардаш И. Е., Браз Г. И., Ардашников А. Я., Праведников А. Н., Якубович А. Я. // Высокомолек. соед. 1967. Т. 9. № 6. С. 447.
51. Коршак В. В., Тепляков М. М., Федорова Р. Д. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1858.
52. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Черкасова Г. М., Русанов А. Л., Березкина Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 1. С. 22.
53. Sayigh A. A., Tucker B. W., Ulrich H. Pat 3708439. USA // Chem. Abstrs, 1973. V. 78. № 14. 85076 n.
54. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Павлов А. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. № 10. С. 1912.
55. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Павлов А. И., Изынегов А. А. А. с. 170659 СССР // Б. И. 1965. № 9. С. 66.
56. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Павлов А. И. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 9. С. 1599.
57. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Павлов А. И. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 1. С. 11.
58. Павлов А. И., Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Забельников Н. С., Матвеева В. Е., Кузнецова В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 3. С. 175.
59. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Кулагин В. Н. // Пласт. массы. 1970. № 12. С. 35.
60. Korshak V. V., Rusanov A. L., Plieva L. Kh. // Faserforschung und Textiltechnik. 1977. B. 28. № 8. S. 371.
61. Черников А. Я., Исаева В. А. Обзорная информация. Сер. Пласт. массы и синтетич. смолы. М., 1980. 35 с.
62. Коршак В. В., Изынегов А. А., Мазуревский В. П., Анготкина А. А., Филатов И. С., Филатова В. Г., Самсонова В. Г., Могнолов Д. М., Рогов В. Е., Черкасов М. В. А. с. 1242492 СССР // Б. И. 1986. № 25. С. 95.
63. Kantor S. W., Sonnenberg J. Pat. 3306876 USA.
64. Hergenrother P. M., Wrasidlo W., Levine H. H. // Chem. and Engng News. 1964. V. 42. № 15. P. 55.
65. Hergenrother P. M., Wrasidlo W., Levine H. H. // Polymer Preprints. 1964. V. 5. № 1. P. 153.
66. Hergenrother P. M., Wrasidlo W., Levine H. H. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 5. P. 1665.
67. Rabilloud G., Sillion B., Gaudemaris G. // Soc. chim. de France, Bull. 1966. V. 3. P. 926.
68. Shono T., Izumi M., Matsumura S., Asomo M. Pat. 68-15995 Japan // Chem. Abstrs. 1969. V. 70. № 4. 12427e.
69. Rabilloud G., Sillion B., Gaudemaris G. Pat. 1502926 France // Chem. Abstrs. 1968. V. 69. № 22. 87773a.
70. Rabilloud G., Sillion B., Gaudemaris G. Pat. 1492793 France // Chem. Abstrs. 1968. V. 68. № 24. 105807a.
71. Pat. 6614708 Neth. // Chem. Abstrs. 1968. V. 681. № 10. 40558y.
72. Kovacs H. N., Delman A. D., Simms B. B. // J. Polymer Sci. A-1. 1968. V. 6. № 8. P. 2103.
73. Hedberg F. L., Marvel C. S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 8. P. 1813.
74. Imai Y., Uno K., Iwakura Y. // Makromolek. Chem. 1965. B. 83. S. 179.

75. Yoda N., Kurihara M. // J. Polymer Sci. Macromolec. Revs. 1971. V. 5. P. 109.  
 76. Pat. 1363757 France // Chem. Abstrs. 1965. V. 62. № 9. 10543d.  
 77. Абрюва Н. А., Котон М. М., Прохорова Л. К. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. № 1. С. 91.  
 78. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П., Русанов А. Л., Кацарова Р. Д. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 196. № 1. С. 106.  
 79. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Русанов А. Л., Травникова А. П. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 35.  
 80. Korshak V. V., Krongauz E. S., Travnikova A. P., Rusanov A. L. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 5. P. 589.  
 81. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Русанов А. Л., Травникова А. П., Гитис С. С., Александров Б. Н., Пугачева С. А. А. с. 398579 СССР // Б. И. 1973. № 38. С. 77.  
 82. Евстафьев В. П., Браз Г. И., Якубович А. Я., Шалыгин Г. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2565.  
 83. Iwakura Y., Uno K., Imai Y. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 6. P. 2605.  
 84. Коршак В. В., Виноградова С. В., Панкратов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 7. С. 550.  
 85. Horikawa J., Tanimoto S., Oda R. // Chem. High Polymers. 1967. V. 24. P. 501; Chem. Abstrs. 1968. V. 68. № 14. 59964z.  
 86. Saga M., Shono T., Shinra K. // J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec. 1967. V. 70. № 4. P. 584.  
 87. Kon-ya Sakae, Yokoyama Masaaki. Res. Repts. Kogaku in Univ. 1973. V. 33. P. 66.  
 88. Tsui Y., Levine H. H., Levy M. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 7. P. 1515.  
 89. Imai Y., Taoka I., Uno K., Iwakura Y. // Makromolek. Chem. 1965. B. 83. S. 167.  
 90. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Русанов А. Л., Кацарова Р. Д., Травникова А. П. А. с. 280835 СССР // Б. И. 1970. № 28. С. 109.  
 91. Jones J. I. // J. Macromolec. Sci. C. 1968. V. 2. № 2. P. 303.  
 92. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Забельников Н. С., Павлов А. И., Попов В. А., Акутин М. С., Чернихов А. Я. А. с. 361185 СССР // Б. И. 1973. № 1. С. 59.  
 93. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Забельников Н. С., Попов В. А., Акутин М. С., Чернихов А. С. А. с. 398580 СССР // Б. И. 1973. № 38. С. 77.  
 94. D'Alelio G. F., Kieffer H. E. // J. Macromolec. Sci. A. 1968. V. 2. № 6. P. 1275.  
 95. Wolfe J. F., Arnold F. E. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 909.  
 96. Wolfe J. F., Loa B. H., Arnold F. E. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 915.  
 97. Evers R. C., Arnold F. E., Helminiak T. E. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 925.  
 98. Choe E. W., Kim S. N. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 920.  
 99. Cotts D. B., Berry G. C. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 938.  
 100. Allen S. R., Filippov A. G., Farris R. J., Thomas E. L., Wong C. P., Berry G. C., Chenevey E. C. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 1135.  
 101. Коршак В. В., Русанов А. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 2. С. 289.  
 102. Коршак В. В., Русанов А. Л. // Polymery. 1970. V. 15. № 8. P. 400.  
 103. Якубович В. С., Мясникова Г. В., Браз Г. И., Якубович А. Я. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 159. № 3. С. 630.  
 104. Kubota T., Nakanishi R. // J. Polymer Sci. Polymer letters. 1964. V. 2. № 5. P. 655.  
 105. Якубович А. Я., Вознесенская Н. Н., Браз Г. И. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194. № 1. С. 116.  
 106. Вознесенская Н. Н., Браз Г. И., Якубович А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 8. С. 1822.  
 107. Якубович В. С., Вознесенская Н. Н., Браз Г. И., Кардаш И. Е., Ардашников А. Я., Праведников А. Н., Якубович А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 9. С. 1973.  
 108. Вознесенская Н. Н., Шалыгин Г. Ф., Браз Г. И., Якубович А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 6. С. 1396.  
 109. Бекасова Н. И., Коршак В. В., Сурикова М. А., Цейтлин Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1723.  
 110. Якубович В. С., Аскадский А. А., Шалыгин Г. Ф., Малинский Ю. М., Мжельский А. И., Браз Г. И., Вознесенская Н. Н., Якубович А. Я. Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 656.  
 111. Браз Г. И., Кардаш И. Е., Якубович В. С., Мясникова Г. В., Ардашников А. Я., Олейник А. Ф., Праведников А. Н., Якубович А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1966. Т. 8. № 2. С. 272.  
 112. Исаева В. А. Автореф. дис.... канд. хим. наук. М.: НПО «Пластмассы». 1979. 24 с.  
 113. Якубович А. Я., Олейник А. Ф., Браз Г. И., Вознесенская Н. Н., Якубович В. С., Кардаш И. Е., Ардашников А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 8. С. 1782.  
 114. Якубович А. Я., Якубович В. С., Браз Г. И. // Пласт. массы. 1970. № 9. С. 17.  
 115. Pat. 1577469 France // Chem. Abstrs. 1970. V. 72. № 22. 112082w.  
 116. Farbenfabriken Bayer A.-G. Pat. 1552942 France // Chem. Abstrs. 1969. V. 71. № 14. 62234d.  
 117. Lorenz G., Gallus M., Giessler W., Bodesheim F., Wieden H., Nischk G. E. // Makromolek. Chem. 1969. B. 130. S. 65.  
 118. Тугуши Д. С., Коршак В. В., Русанов А. Л., Цейтлин Г. М., Черкасова Г. М. // Тр. МХТИ Д. И. Менделеева. Вып. 70. 1972. С. 182.  
 119. Korshak V. V., Rusanov A. L., Tugushi D. S., Cherkasova G. M. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 6. P. 807.

120. Тугуши Д. С., Коршак В. В., Русанов А. Л., Данилов В. Г., Черкасова Г. М. // Цейтлин Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 5. С. 969.
121. Вознесенская Н. Н., Берендаев В. И., Котов Б. В., Воищев В. С., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 2. С. 114.
122. Pravednikov A. N., Vosnesenskaya N. N., Berendyayev V. I., Kotov B. V. // Plaste und Kautschuk. 1975. V. 22. № 6. Р. 476.
123. Хара Сиггеси, Сэноо Масао, Утила Мория. Пат. 16902 Япония // РЖХим. 1971. 24C5222P.
124. Hergenrother P. M., Levine H. H. // J. Polymer. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 9. Р. 2341.
125. Коршак В. В., Тепляков М. М., Максимов А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 12. С. 870.
126. Коршак В. В., Русанов А. Л., Кацарова Р. Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 2. С. 480.
127. Белякова И. В. Дис. ... канд. хим. наук. Владимир: ВНИИСС, 1974. 143 с.
128. Соколов Л. Б. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1425.
129. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Вагин В. В., Изынцев А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 1. С. 6.
130. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Вагин В. В., Изынцев А. А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 1. С. 110.
131. Вагин В. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1974. 24 с.
132. Gerber A. H. // J. Polymer Sci. Polymet Chem. Ed. 1973. V. 11. № 7. Р. 1703.
133. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Астафьева Т. С., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 9. С. 681.
134. Тугуши Д. С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1972. 160 с.
135. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Самсония Ш. А., Джапаридзе З. Ш., Акамашвили И. А., Чернихов А. Я., Исаева В. А., Богачев Г. В., Сахор Ф. С. А. с. 1002310 СССР // Б. И. 1983. № 9. С. 79.
136. Казакова Г. В., Селиверстова Е. А., Качевский О. В., Исаева В. А., Чернихов А. Я., Русанов А. Л., Коршак В. В. // Катализитические реакции в жидкой фазе. Т. 2. Алма-Ата, 1983. С. 160.
137. Чернихов А. Я., Казакова Г. В., Исаева В. А., Русанов А. Л., Коршак В. В. // IV Междунар. симпоз. по гомогенному катализу. Т. 1. Обнинск, 1984. С. 197.
138. Казакова Г. В., Чернихов А. Я., Селиверстова Е. А., Исаева В. А., Котов Ю. И., Качевский О. В., Русанов А. Л., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2594.
139. Казакова Г. В., Чернихов А. Я., Селиверстова Е. А., Исаева В. А., Котов Ю. И., Хачапуридзе Н. А., Яковлев М. Н., Русанов А. Л., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 690.
140. Коршак В. В., Русанов А. Л., Чернихов А. Я., Казакова Г. В., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Лекае Т. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 375.
141. Коршак В. В., Русанов А. Л., Чернихов А. Я., Берлин А. М., Казакова Г. В., Фидлер С. Х., Шаликиани М. О., Лекае Т. В., Шифрина З. Б. // X Междунар. микросимпоз. по поликонденсации. Варна, 1985. С. 47.
142. Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Лекае Т. В., Казакова Г. В., Шаликиани М. О., Батиров И. // XXII конф. по высокомолекулярным соединениям. Алма-Ата, 1985. С. 79.
143. Казакова Г. В., Заиков Г. Е., Нечаев П. П., Исаева В. А., Селиверстова Е. А. // XXII конф. по высокомолекулярным соединениям. Алма-Ата, 1985. С. 110.
144. Мухина О. А., Кулева С. С., Нечаев П. П., Заиков Г. Е., Казакова Г. В., Чернихов А. Я., Русанов А. Л., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 633.
145. Коршак В. В., Русанов А. Л., Киселев А. П., Фролова Л. Д., Чернихов А. Я., Казакова Г. В. // Пласт. массы. 1986. № 4. С. 38.
146. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Джапаридзе З. Ш., Русанов А. Л., Цейтлин Г. М., Чернихов А. Я. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. № 4. С. 873.
147. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Джапаридзе З. Ш., Русанов А. Л., Чернихов А. Я., Петрищева Н. Д., Цейтлин Г. М. А. с. 648570 СССР // Б. И. 1979. № 7. С. 90.
148. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Джапаридзе З. Ш., Гвердцители И. М., Чернихов А. Я., Цейтлин Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1855.
149. Джапаридзе З. Ш. Дис. ... канд. хим. наук. Тбилиси: ТГУ, 1980. 173 с.
150. Коршак В. В., Тугуши Д. С., Русанов А. Л., Кипиани Л. Г., Джапаридзе З. Ш., Шубашвили А. С., Гвердцители И. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. Т. 6. № 2. С. 122.
151. Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Кипиани Л. Г., Джапаридзе З. Ш., Шубашвили А. С., Русанов А. Л. // Тез. докл. Междунар. симпоз. по макромолек. химии. Т. 3. Ташкент, 1978. С. 13.
152. Коршак В. В., Русанов А. Л., Джапаридзе З. Ш., Тугуши Д. С. // Сообщ. АН ГССР. 1979. Т. 96. № 3. С. 585.
153. Коршак В. В., Сергеев В. А., Русанов А. Л., Берлин А. М., Лекае Т. В., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Кипиани Л. Г., Воробьев В. Д., Черкасов М. В., Беляков В. К., Изынцев А. А. А. с. 619493 СССР // Б. И. 1978. № 30. С. 84.
154. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М., Кипиани Л. Г., Берлин А. М., Тугуши Д. С., Лекае Т. В. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 6. С. 1370.
155. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Кипиани Л. Г., Тугуши Д. С., Русанов А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 122.

156. Кипиани Л. Г. Дис... канд. хим. наук. Тбилиси: ТГУ, 1979. 145 с.
157. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С., Рusanов А. Л., Воробьев В. Д., Черкасов М. В. А. с. 652193 СССР // Б. И. 1979. № 10. С. 107.
158. Коршак В. В., Рusanов А. Л., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. № 2. С. 346.
159. Рusanов А. Л., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С., Гвердцители И. М., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1873.
160. Коршак В. В., Рusanов А. Л., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С. // Сообщ. АН ГССР. 1979. Т. 96. № 2. С. 341.
161. Шубашвили А. С. Дис... канд хим. наук. Тбилиси: ТГУ, 1980. 153 с.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

## CATALYTIC METHODS OF SYNTHESIS OF POLYBENZAZOLES

**[Korshak V. V.], Kazakova G. V., Rusanov A. L.**

### S u m m a r y

Literature data on synthesis of polybenzazoles (polybenzoxazoles, polybenzimidazo-les, polybenzthiazoles) in the presence of acidic catalysts are analysed. All main methods of synthesis of polybenzazoles («Marwell reaction», «Iwakura reaction», two-stage polycyclocondensation, high-temperature polycyclocondensation in organic solvents, reductive polyheterocyclization) are shown to contain some elements of catalytic polycyclocondensation. It is shown for many examples that using of acidic catalysts permits not only to decrease temperature and duration of synthesis of polybenzazoles, but also to obtain the polymers having the quite new properties complex.