

В. В. КОРШАК
В. А. ЗАМЯТИНА
Н. И. БЕКАСОВА

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

В. В. КОРШАК,
В. А. ЗАМЯТИНА,
Н. И. БЕКАСОВА

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1975

Борорганические полимеры. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. М., «Наука», 1975.

Монография посвящена сравнительно новому классу высокомолекулярных соединений — борорганическим полимерам. В книге рассмотрена история и обсуждены общие вопросы химии борорганических полимеров, описаны гомоцепные полимеры с цепями из атомов бора, а также гетероцепные полимеры со связями бор—углерод, бор—азот, бор—кислород, бор—фосфор, бор—сера и бор—мышьяк.

Монография предназначена для широкого круга химиков научно-исследовательских учреждений, промышленности и вузов.

Таблиц 18. Иллюстраций 7. Библ. 1318 назв.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Давно известны и хорошо изучены полимерные бориды неметаллов, такие, как карбид бора, нитрид бора, борный ангидрид, фосфид бора, сульфид бора и др. Благодаря уникальным свойствам большинство из них быстро нашло практическое применение во многих областях техники. Особо следует отметить нитрид бора, кубическая форма которого, известная под названием боразона и эльбора, используется для создания металлорежущих инструментов, превосходящих по прочности алмаз.

В противоположность боридам неметаллов борорганические полимеры, содержащие связи бор—углерод, бор—азот, бор—кислород и бор—фосфор, являются сравнительно молодым классом высокомолекулярных соединений, появление которого стало возможным только на основе бурного развития органической химии бора, наблюдающегося в последние 20—25 лет.

Несмотря на столь небольшой период времени, борорганические полимерные соединения привлекли внимание многих исследователей ряда стран. В результате этого появилось большое количество публикаций, описывающих синтезы и свойства разнообразных борорганических полимеров. В основополагающих работах Жерарда, Стейнберга, Лаперта, Бэрга, Вагнера, Виберга, Ниденцу и других авторов дан глубокий анализ теоретических предпосылок тех специфических свойств, которые обусловлены наличием бора в полимерной молекуле.

В 1963 г. советскими и американскими учеными одновременно были опубликованы сообщения об открытии нового класса борорганических соединений — карборанов. Первоначально карбораны расценивались как высокоэффективные добавки к твердому топливу, но всестороннее изучение показало неожиданно высокую устойчивость их к нагреванию и действию концентрированных кислот, что послужило толчком к созданию огромного количества самых разнообразных карборансодержащих полимеров.

Проблема создания на основе борорганических полимеров новых высококачественных материалов еще далека от завершения, но необходимые предпосылки для синтеза многих из них уже имеются. Отдельные представители борорганических полимеров, например поликарборансилоксаны, нашли уже практическое применение в качестве теплоносителей.

Большое научное и вполне вероятное практическое значение борсодержащих полимеров явилось той причиной, которая побудила нас взять на себя труд по составлению этой монографии. В монографии впервые объединены сведения о всех классах борсодержащих полимеров, что позволяет получить представление о развитии этой области в целом.

Неорганические прототипы борсодержащих полимеров: карбид бора, нитрид бора, борный ангидрид, фосфид бора, сульфид бора, арсенид бора и селенид бора, гомоцепные борорганические полимеры и гетероцепные бор-углеродные, бор-азотные, бор-кислородные, бор-фосфорные, бор-серные, бор-мышьяковые и бор-селеновые полимеры рассмотрены во введении и остальных семи главах монографии с единых научных позиций.

В каждой главе монографии по возможности приведена история возникновения, методы синтеза и свойства полимеров. Описаны отдельные наиболее изученные представители полимерных соединений бора.

Существенное внимание уделено практическому применению полимеров и описанию тех свойств, которые могут иметь значение для практики. Учитывая потребность в справочном материале, авторы стремились дать необходимые таблицы и графики и старались не только показать современное состояние области борорганических полимеров, но и наметить те перспективы, которые открывает в будущем ее развитие. Естественно, что такого рода прогнозы всегда содержат элемент некоторой неопределенности, с чем нужно считаться и в этом случае. Авторы надеются, что данная монография привлечет еще большее внимание ученых к этой ветви элементоорганической химии и будет способствовать дальнейшему развитию области борорганических полимеров.

Авторы надеются, что книга будет полезна широкому кругу исследователей, а также преподавателям, аспирантам и студентам вузов, интересующимся областью полимерной химии бора.

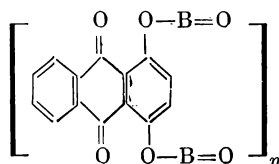
ВВЕДЕНИЕ

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

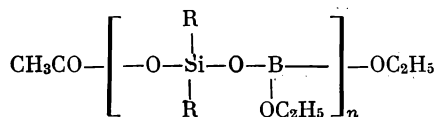
Химия борорганических полимерных соединений является еще весьма молодой ветвью элементоорганической химии.

Бурное развитие в течение последних 30 лет химии элементоорганических соединений, в частности химии борорганических соединений, привело к рождению нового класса полимерной химии — к борорганическим полимерам.

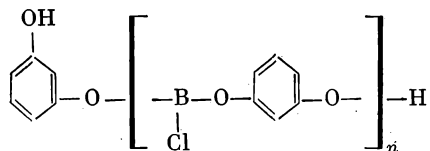
В 1921 г. Димрот и Фауст [1] описали полимер, образующийся при реакции борной кислоты с 1,4-диоксиантрахиноном:



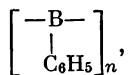
В 1933 г. Ройян [2] запатентовал синтез полимера из борной кислоты и диэтанолamina. В 1954 г. было установлено полимерное строение ангидрида борной кислоты [3]. В 1938 г. был описан полимерный продукт состава $(\text{BNH}_4)_4$ при реакции диборана с аммиаком [4]. В 1956 г. Сазонова и Кронрод [5] получили полимер *n*-винилфенилборной кислоты. В 1957 г. Андрианов и Волкова [6] синтезировали полиборсилоксаны действием триэтилбората на диацетоксидиалкилсилан:



Жерар и Лапперт [7] в 1959 г. получили полиэфир резорцина строения

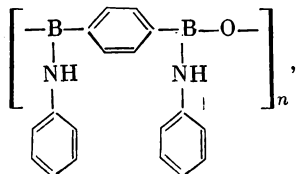


Полифенилбор



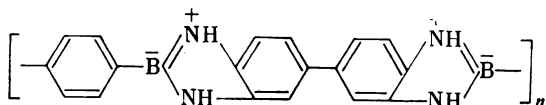
один из немногочисленных представителей гомоцепных борорганических полимеров, был получен в 1960 г. Кухеном и Бринкманом [8].

В 1960 г. Коршак, Замятина и Ма Жуй-жань [9] получили полимерные соли фенилендиборной кислоты с цинком и диэтилоловом, которые оказались высокоплавкими веществами. Этими же авторами описаны полиаминоангидриды 1,4-фенилендиборной кислоты



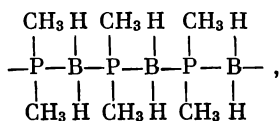
которые плавилась выше 300°C [9].

В 1960 г. Бэмфорд и Фордхем [10] синтезировали полибенз-боримидазолин исходя из диаминобензидина и *n*-фенилендибор-ной кислоты.



Этот полимер оказался термостойким веществом, плавящимся при температуре 610°C .

В 1960 г. Бург [11] в результате реакции диборана с диметиламинодиметилфосфином получил линейный полифосфиноборин



который оказался химически и термически весьма устойчивым.

Большой размах получили работы по синтезу борорганических полимеров, содержащих боразольные циклы. Были синтезированы многочисленные полимеры, у которых боразольные циклы связаны или непосредственно, или через различные промежуточные звенья как органической, так и неорганической природы.

Интересное направление в синтезе борорганических полимеров возникло после открытия карборана. Синтез и свойства борорганических полимеров, содержащих карборановые ядра в основной цепи или в боковых группах, подробно описаны в обзорах [12—15] и будут рассмотрены в главе II.

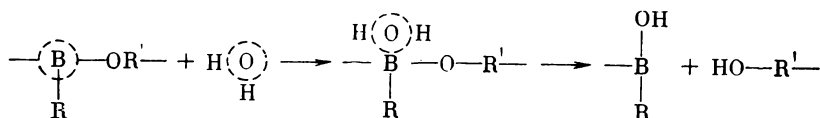
Таким образом, можно сделать вывод, что химия борорганических полимеров в период своего возникновения шла по пути повторения структур карбоцепных полимеров, причем атом бора или группа, содержащая его, вводилась в полимерную цепь в виде заместителя.

Однако более детальное изучение свойств борорганических полимеров показало, что они отличаются рядом особенностей, и дальнейшее развитие этого класса полимеров происходит по направлениям, в которых с достаточной определенностью удастся выявить и использовать характерные особенности, специфичные для борсодержащих соединений. Так, широко используется присущая бору способность к комплексообразованию с различными элементами. Яркими примерами таких соединений являются боразольные, борфосфановые, карборановые и подобные борсодержащие производные. Вследствие этого современная химия борорганических полимеров делает все больший крен в сторону соединений, содержащих указанные структуры.

ОСОБЕННОСТИ БОРОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Специфика борорганических полимеров определяется наличием в их составе атомов трехвалентного бора.

Как известно, атом бора в соединении имеет шесть электронов на внешней орбите. Следствием этого является наличие лакун, что делает борсодержащие соединения весьма склонными к присоединению атомов различных элементов и целых групп, обладающих неподеленными электронными парами [16]. Образование продуктов присоединения является первым этапом реакций омыления, как это показано ниже:



Вследствие этого характерной особенностью многих борорганических полимеров является большая склонность к гидролизу под действием воды, а также к окислению при действии кислорода воздуха и других окислителей. Однако имеется ряд соединений, которые отличаются высокой термостойкостью. К их числу принадлежат соединения, содержащие в своем составе боразольные или борфосфоновые группировки и особенно карборановые ядра [12—15]. Производные карборандикарбоновой кислоты (полиамиды, полиэфиры и т. п.) обнаруживают высокую термостойкость в инертной атмосфере, не содержащей паров воды.

Одной из важных особенностей борорганических соединений является большая энергия образования связей бора с другими элементами. Ниже приведены энергии связей бора с различными

элементами (в ккал/моль) [17—20]:

B—F	150,0	B—C _{ар}	100,0
B—O	119,3	B—H	93,0
B—Cl	118,0	B—C _{ал}	89,0
B _{ар} —N _{ар}	115,0	B—B	80,0
B—N	104,3		

Для сравнения ниже представлены энергии связей различных элементов друг с другом [17—20]:

Si—F	135,0	C—Cl	80,0
C—F	116,0	C _{ал} —O	79,0
C _{ар} —C _{ар}	98,0	C—Si	70,0
Si—Cl	91,0	C _{ал}	66,0
Si—O	89,3	Si—Si	53,0
C _{ал} —C _{ал}	83,0		

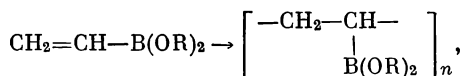
Как видно, энергии связей бора с другими элементами превышают энергии связей остальных элементов, участвующих в образовании полимерных структур.

При сопоставлении приведенных выше данных ясно, что борорганические соединения должны быть более прочными, чем соединения углерода и кремния. То обстоятельство, что на практике эта закономерность не всегда соблюдается, объясняется способностью бора к присоединению за счет своей лакуны, как это было рассмотрено ранее.

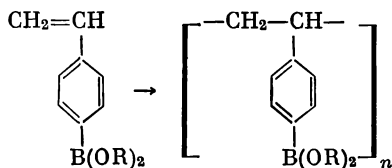
ОБЩИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

В зависимости от строения основной цепи и боковых групп применяются различные методы синтеза борорганических полимеров [16, 21—23].

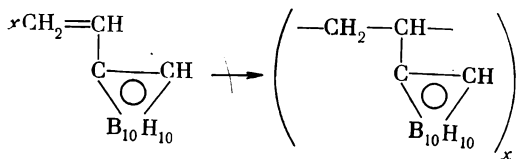
Карбоцепные борорганические полимеры получают методами, применяемыми для синтеза не содержащих бора полимеров. Это полимеризация соответствующих винильных и иных ненасыщенных соединений, как, например, винилборной кислоты или ее эфиров [24]:



радикальная полимеризация, например, *n*-стирилборной кислоты [5]:

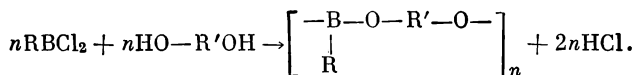


полимеризация 1-винилкарборана в присутствии фениллития [25]:

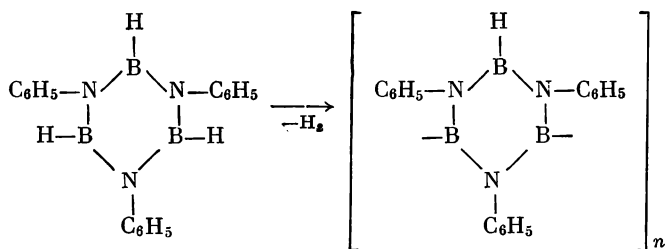


Точно так же могут быть превращены в полимер любые другие непредельные органические соединения, содержащие достаточно активную двойную связь с атомом бора или остатком борной кислоты в качестве заместителя [14].

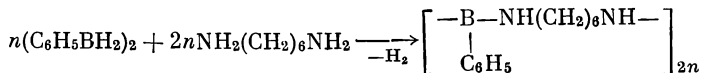
Гетероцепные борорганические полимеры получают поликонденсацией различных производных, содержащих один или несколько атомов бора, с органическими соединениями, содержащими различные функциональные группы [15]. Так, полиэфиры борной кислоты или замещенных борных кислот получают поликонденсацией борной кислоты, треххлористого бора, алкил- или арилборных кислот, а также алкил- или арилбордихлоридов с гликолями и другими многоатомными спиртами [25—27]:



Применение производных, содержащих боразольные, бороксановые и подобные циклы, позволяет получать гетероциклоцепные бор-элементоорганические полимеры [28]. Так, при нагревании N-трифенилборазола образуется полимер:



При нагревании диборанов с диаминами отщепляется водород и образуется гетероцепной полимер [29]:



КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

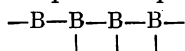
Классификация борорганических полимеров может быть основана на тех же принципах, на которых базируется классификация остальных полимеров, предложенная ранее [30—34]. Эта классификация получила признание и широко используется

в литературе [34]. В ее основу положено строение основной цепи полимера, в зависимости от которого полимеры разделяются на две большие группы:

I. Гомоцепные полимеры.

II. Гетероцепные полимеры.

Гомоцепные полимеры содержат полимерную цепь, состоящую из атомов одного элемента. В случае углерода это будут карбоцепные полимеры, в случае бора — бороцепные



Гетероцепные борорганические полимеры содержат в цепи наряду с атомами бора также и атомы других элементов, а именно: углерод, азот, кислород, фосфор, серу, мышьяк и др. Как гетероцепные, так и бороцепные полимеры могут иметь полимерную цепь, состоящую из отдельных атомов, или же цепь, состоящую из различных циклических группировок, как, например: боразольных, борфосфановых, боразиленовых, бороксановых, бортиановых, борарсеновых и т. п., включая бензольные и другие карбоцепные группы. Тогда такие полимеры называются гетероциклоцепными полимерами.

В таблице приведены различные типы борорганических полимеров.

Борорганические полимеры

Подгруппа полимеров	Формула звена	Подгруппа полимеров	Формула звена
<i>I. Гомоцепные полимеры</i>		<i>III. Гетероциклоцепные бор-элементо-органические полимеры</i>	
Бороцепные	—B—B—B— 	Полибороксаны	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—B—} \quad \text{—B—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—B—} \end{array}$
Карбоцепные борсодержащие	$\begin{array}{c} \text{—C—C—C—C—} \\ \quad \quad \quad \\ \text{B} \quad \text{B} \end{array}$	Полибортианы	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—B—} \quad \text{—B—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—B—} \end{array}$
<i>II. Гетероцепные полимеры</i>		Полиборазоли	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—B—} \quad \text{—B—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—B—} \end{array}$
Бор-кислородные	—B—O—B—O— 	Полиборфосфаны	$\begin{array}{c} \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—B—} \quad \text{—B—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \quad \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—B—} \end{array}$
Бор-азотные	—B—N—B—N— 		
Бор-фосфорные	—B—P—B—P— 		
Бор-серные	—B—S—B—S— 		
Бор-мышьяковые	—B—As—B—As— 		
Бор-углеродные	—B—C—B—C— 		

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. O. Dimroth, T. Faust. Ber., 54, 3020 (1921).
2. C. A. Rojahn. Герм. пат. 582149 (1933).
3. H. Richter, G. Breitling, F. Herre. Z. Naturforsch., 9a, 390 (1954).
4. H. J. Schlesinger, D. Ritter, A. B. Burg. J. Am. Chem. Soc., 60, 2227 (1938).
5. В. А. Сазонова, Н. Я. Кронрод. ЖОХ, 26, 1876 (1956).
6. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 303.
7. W. Gerard, M. F. Lappert, B. A. Mountfield. J. Chem. Soc., 1959, 1929.
8. W. Kuchen, R. Brinkmann. Angew. Chem., 72, 564 (1960).
9. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Ма Жуй-жань. Высокомол. соед., 2, 1287 (1960).
10. W. R. Bamford, S. Fordham. High Temperature Resistance and thermal Degradation of Polymers. Symposium. London, 1960.
11. A. B. Burg. Angew. Chem., 72, 183 (1960).
12. В. В. Коршак, И. Г. Саришвили, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский. Усп. химии, 36, 2068 (1967).
13. В. В. Коршак, А. Ф. Жигач, И. Г. Саришвили, М. В. Соболевский. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1969, стр. 321—346.
14. В. А. Замятина. Сб. «Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров». М., «Наука», 1966, стр. 110.
15. В. В. Коршак. Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1969, стр. 329 — 336.
16. А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. Начала органической химии. Книга вторая. М., «Химия», 1970, стр. 411.
17. В. В. Коршак. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М., «Наука», 1970, стр. 294.
18. C. E. Wain. Proc. Roy. Soc., 282A, 91 (1964).
19. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 72, 79.
20. Rev. Prod. chim., 66, 211 (1963).
21. Б. М. Михайлов. Химия бороводородов. М., «Наука», 1967.
22. В. Джерард. Химия органических соединений бора. М., «Химия», 1966.
23. H. Steinberg. Organoboron Chemistry, t. 1. New York—London—Sydney, Interscience Publishers, 1964.
24. Б. М. Михайлов, П. М. Аронович. Высокомол. соед., 3, 861 (1961).
25. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Л. М. Чурсина, Н. И. Бекасова. Высокомол. соед., 5, 1127 (1963).
26. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Р. М. Оганесян, А. И. Соломатина. Изв. АН СССР. Серия хим., 1963, 1496.
27. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Ма Жуй-жань, Р. М. Оганесян. Высокомол. соед., 4, 188 (1962).
28. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова. Изв. АН СССР. Серия хим., 1964, 2223.
29. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Изв. АН СССР. Серия хим., 1963, 1948.
30. В. В. Коршак. Доклады VI Конференции по высокомолекулярным соединениям. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 90.
31. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 335—346.
32. В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 321.
33. В. В. Коршак. Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1969, стр. 58—63.
34. D. N. Hunter. Inorganic Polymers. Blackwell Scientific Publications. Oxford, 1963.

ГОМОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ БОРА

Гомоцепные полимеры, главная цепь которых состоит только из связей В—В, могут иметь линейную или пространственную структуру.

Линейные полимеры бора мало известны. Эти полимеры являются, как правило, низкомолекулярными веществами. По-видимому, бор не способен образовывать длинные цепи, кроме того, связь В—В очень чувствительна к окислению и другим химическим воздействиям.

К пространственным гомоцепным полимерам можно отнести элементный бор.

БОР

Бор имеет структуру пространственного полимера; его содержание в земной коре составляет $3 \cdot 10^{-4}$ % по весу [1]. В свободном состоянии бор в природе не найден, он встречается в виде различных боратов: буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кернита $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, улексита $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и др. Главные боратные месторождения находятся в ГДР (Стасфурт), СССР (Казахстан), США (Калифорния). Впервые бор был получен Ж. Гей-Люссаком и Л. Тенаром в 1808 г. Из природного сырья элементный бор добывают в несколько стадий. Разложением природных боратов (серной кислотой или водой) производят борную кислоту, при термическом разложении которой образуется борный ангидрид. При восстановлении борного ангидрида магнием образуется аморфный бор. Кристаллический бор может быть получен термическим разложением галогенидов бора при 1300°C или их восстановлением водородом при $1000\text{—}1600^\circ\text{C}$. Бор можно также получить электролизом боратов.

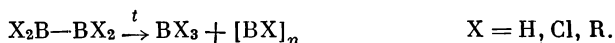
Чистый кристаллический бор имеет серовато-черный цвет, т. пл. 2300°C , т. кип. 2550°C , $d = 2,34 \text{ кг/см}^3$, у аморфного бора $d = 1,73 \text{ кг/см}^3$; по твердости кристаллический бор занимает второе место после алмаза. Химически бор довольно инертен, причем кристаллический менее активен, чем аморфный. На внешней оболочке бора находятся три электрона, поэтому в трехвалентных соединениях он не имеет полного электронного октета и обладает большим сродством к электронодонорным реагентам, образуя с ними

молекулярные соединения, вследствие чего бор становится тетракоординационным и приобретает тетраэдрическую конфигурацию. Атомы бора способны образовывать прочные химические связи между собой и со многими другими элементами. Так, энергия связи составляет для связей В—В 80, В—С 89; В—О 119,3, В—N 104, В—Н 93, В—F 150 и В—Cl 118 ккал/моль [2].

Элементный бор применяется для борирования стали с целью повышения ее износостойкости и стойкости против коррозии, для получения борного волокна, которое в сочетании с полимерной и металлическими матрицами используется при создании композиционных материалов для конструкций, работающих при температурах до 600° С [3, 4].

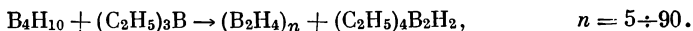
БОРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Полибораны и замещенные полибораны немногочисленны. В литературе описаны лишь несколько полимеров с общей формулой $(\text{В—X})_n$, где X = H, алкил, арил, галогид и т. п. Основным методом синтеза линейных полимеров со связями В—В является термическое разложение бороводородов или замещенных бороводородов:

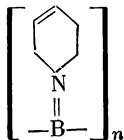


Таким путем были получены полимерные бораны, имеющие состав от $(\text{ВН})_n$ до $(\text{ВН}_{0,8})_n$ [5—8], $(\text{ВOC}_2\text{H}_5)_n$, $[\text{ВN}(\text{CH}_3)_2]_n$, $(\text{BC}_6\text{H}_{11})_n$ [9] и $(\text{ВCl})_n$ [10].

При действии металлического натрия на соответствующие галогидпроизводные бора были синтезированы полимеры $(\text{BC}_6\text{H}_5)_n$, $(\text{BC}_4\text{H}_9)_n$ [9] и $(\text{ВNR}_2)_n$ [11]. Взаимодействием тетраборана $\text{В}_4\text{Н}_{10}$ и триэтилбора при 3—40° С получали полимер со связями В—В по следующей схеме [12]:



При термическом разложении пиридиноборана при 120° С происходит миграция атомов водорода борана к пиридиновому циклу и образуется полимер линейной структуры [13]:



В зависимости от величины n полученные полимеры представляют собой бесцветные порошки или могут быть окрашены в желтый или коричневый цвет; некоторые из них растворимы в органических растворителях, но большинство не растворимо ни в чем. Часть полимеров устойчива на воздухе и не подвергается заметному гидролизу, другие энергично взаимодействуют с воздухом. Термо-

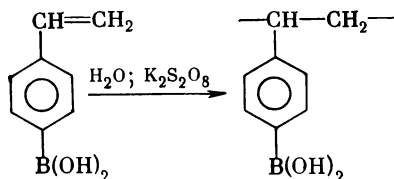
стойкость всех полученных линейных полимеров со связями В—В не превышает 200° С.

В литературе имеется ряд предложений по использованию полиборанов, образующихся в качестве побочных продуктов при термическом разложении диборана, например, превращение их в BCl_3 хлорированием или гидрированием в присутствии натрия в диглиме для получения борогидрида натрия и т. д. [5].

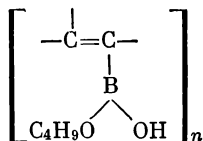
КАРБОЦЕПНЫЕ БОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Известен ряд полимеров с чисто углеродной основной цепью молекул, содержащих бор в боковых цепях. Они легко получают полимеризацией ненасыщенных производных борана. Например, ангидрид аллилборной кислоты способен полимеризоваться при медленной перегонке [14].

n-Винилфенилборная кислота и ее эфиры образуют полимеры и сополимеры при нагревании в воде при 80° С [15, 16].



Полимер этой кислоты представляет собой белый устойчивый на воздухе порошок, который размягчается при 300—350° С (с разл.). Он не растворим в воде и разбавленной кислоте и плохо растворим в 3%-ном водном растворе КОН. Некоторые производные винилборной кислоты способны самопроизвольно полимеризоваться [17]. В работе Михайлова и Аронович [18], а также японских авторов [19] исследовалась полимеризация дибутилового эфира винилборной кислоты. Полученный полимер легко гидролизуется по связи В—С с образованием поливинилового спирта. В более поздней работе [20] была изучена полимеризация дибутилового эфира этинилборной кислоты. Установлено, что обычные радикальные и ионные инициаторы не вызывают полимеризации дибутилового эфира этинилборной кислоты. И лишь при полимеризации этого соединения радиационным методом или в растворе тетрагидрофурана в присутствии комплексного катализатора (бромистый никель + трифенилфосфин) образуется черный порошкообразный нерастворимый полимер, исследование которого позволило авторам предложить следующую структуру:



Были изучены электрофизические свойства полученного полимера и показано, что его удельное сопротивление резко уменьшается с ростом температуры [21].

Некоторые сополимеры ненасыщенных производных фенилборной кислоты применяются для разделения различных рацематов [22, 23] и для фракционирования и изомеризации углеводов [24].

Гомоцепные полимеры бора изучены мало. Поэтому в настоящее время очень трудно сказать что-нибудь о полезности этих полимеров. Можно только отметить, что полимеры, цепь которых состоит из одних атомов бора, весьма склонны к окислению и гидролизу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко. Бор, его соединения и сплавы. Киев, Изд-во АН УССР, 1960, стр. 39.
2. В. И. Веденеев, Л. В. Гураич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Д. Франкевич. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 109.
3. Kunstst-Berat., 15, N 9, 847 (1970).
4. Г. М. Гуляев, А. Ф. Жигач, В. А. Ярцев, Б. В. Перов. Механика полимеров, 7, 329 (1971).
5. А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич. Химия гидридов. Л., «Химия», 1969, стр. 351.
6. B. Siegerl, I. L. Mark. J. Phys. Chem., 62, 373 (1958).
7. J. Shapiro, R. E. Williams. J. Am. Chem. Soc., 81, 4787 (1959).
8. Пат. США 3350324 (1967); РЖХим, 1969, 4С353.
9. А. Холлидей, А. Месей. Усп. химии, 33, 254 (1964).
10. G. F. Lanthier, J. Kane, A. G. Massey. J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1569 (1971).
11. Пат. США 3203909 (1965); РЖХим, 1967, 2С314П.
12. R. E. Williams, F. J. Gerhart. Inorg. nucl. chem. Letters, 6, 221 (1970).
13. E. Bodar, K. Jonas, M. Welther. Acta chim. (Budapest), 72, 111 (1972).
14. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Туморская. ДАН СССР, 123, 479 (1958).
15. R. L. Letsinger, S. B. Hamilton. J. Am. Chem. Soc., 81, 3009 (1959).
16. W. J. Lennerz, H. R. Snyder. J. Am. Chem. Soc., 82, 2169 (1960).
17. H. Norman, J. Braun. Compt. rend., 248, 828 (1959).
18. Б. М. Михайлов, П. М. Аронович. Высокомол. соед., 3, 861 (1961).
19. S. Kato, K. Kimura et al. Bull. Chem. Soc., Japan, 39, 2018 (1966).
20. В. В. Коршак, Т. М. Ежова, С. Л. Сосин. ДАН СССР, 188, 116 (1969).
21. Г. А. Юрлова, Ю. В. Чумаков, Т. М. Ежова, Л. В. Джаши, С. Л. Сосин, В. В. Коршак. Высокомол. соед., A12, 2761 (1971).
22. H. Schott. Angew. Chem., 84, 819 (1972).
23. G. Wulff. Angew. Chem., 84, 364 (1972).
24. S. A. Barker, S. W. Hatt, P. J. Somers, R. R. Woodbury. Carbohydr. Res., 26, 55 (1973).

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ БОР-УГЛЕРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Гетероцепные полимеры бора могут быть получены благодаря способности бора образовывать прочные ковалентные связи с различными химическими элементами: C, N, P, As и S. Основной характерной чертой этих полимеров является большая термическая устойчивость по сравнению со всеми органическими полимерами. Гетероцепные борсодержащие полимеры так же, как и гомоцепные полимеры бора, могут иметь линейную или пространственную структуру.

Особенно много исследований посвящено гетероцепным полимерам бора линейной структуры. Получены представители новых типов полимеров, содержащих бор и другие элементы, разработаны различные пути их синтеза. Наиболее изученными и многочисленными полимерами среди них являются карборансодержащие полимеры, полиборазолы, полиборфосфаны и полиэферы на основе борной и замещенной борной кислот.

К гетероцепным полимерам бора с пространственной структурой следует отнести карбид бора CB_4 , нитрид бора BN, борный ангидрид B_2O_3 , борфосфид BP, арсенид бора BAs и сульфид бора B_2S_3 . Наиболее детально изучены и нашли практическое применение только первые три представителя.

КАРБИД БОРА CB_4

Карбид бора — полимер с кристаллической решеткой — получают прокаливанием при температуре 2000°C и выше борного ангидрида с углем в атмосфере CO и H_2 [1]. Черные блестящие кристаллы карбида бора имеют ромбоэдрическую элементарную ячейку, в которой атомы бора образуют группу B_{12} , а атомы углерода, располагаясь в наибольших пустотах каркаса B_{12} , образуют линейную группу C_3 . Таким образом, правильной формулой карбида бора следует считать $B_{12}C_3$. Его состав может изменяться от $B_{12}C_3$ до $B_{13}C_2$ за счет того, что один из трех атомов углерода в элементарной ячейке заменен атомом бора. Карбид бора имеет т. пл. 2250°C , $d = 2,52 \text{ г/см}^3$; по твердости и химической устойчивости приближается к алмазу. Исследована энтальпия и теплотемкость карбида бора в интервале температур от 273 до 2600°K [2] и другие физические свойства [3, 4]. Он широко применяется

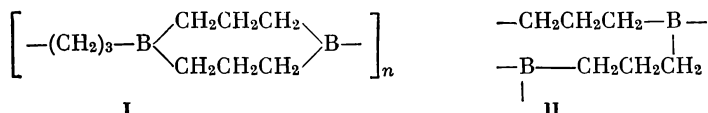
в качестве абразивных и шлифующих материалов, а также для получения бор-углеродного волокна, обладающего прекрасной термической стабильностью в инертной атмосфере (выдерживает действие расплавленного алюминия) [5].

ПОЛИМЕРЫ С ЛИНЕЙНОЙ ИЛИ ЦИКЛОЦЕПНОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ

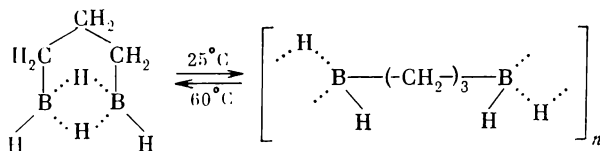
Полимеры, содержащие в основной цепи связи В—С, пока мало изучены. Наиболее общим методом синтеза таких полимеров является взаимодействие боранов или замещенных боранов и диенов или других ненасыщенных соединений [6—14].

Связь В—С в этих полимерах не всегда устойчива. В алифатических соединениях она легко окисляется на воздухе, особенно если атом бора всеми тремя валентностями связан с углеродом. В ароматических соединениях связь В—С устойчива к окислению, но при повышенной температуре ($\sim 100^\circ \text{C}$) легко гидролизуется.

При взаимодействии диборана и триаллилбора образуется бесцветный твердый полимер, не растворимый в эфире, содержащий как циклические звенья (I), так и линейные (II) [7]:

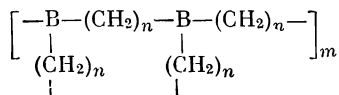


Полимер I может быть получен также взаимодействием триизобутилбора и триаллилбора при $130\text{--}140^\circ \text{C}$ [8] или гидроборированием аллена в растворе эфира и пентана при $0\text{--}5^\circ \text{C}$ [9]. При гидроборировании аллена в газовой фазе при $90\text{--}95^\circ \text{C}$ образуется циклический 1,2-триметилендиборан, который быстро полимеризуется в жидкой фазе при 25°C , давая вязкие полимерные жидкости по схеме

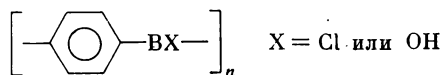


Эти полимеры деполимеризуются количественно в вакууме при 60°C [14]. Нелетучие полимерные жидкости, твердеющие при хранении, получают при гидроборировании ацетиленов избытком диборана в газовой фазе [14].

В реакции диборана с диенами, как показал Браун [6], образуется легкоокисляющийся полимер разветвленной структуры:

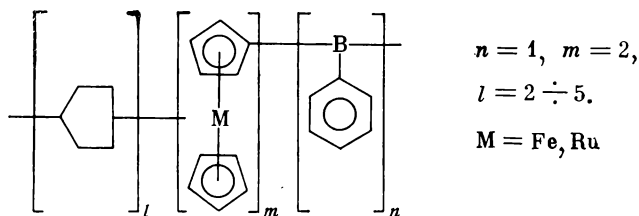


Для получения полимеров со связью В—С используется иногда пиролиз борорганических соединений. Например, при термическом разложении триметилбора в автоклаве при 400—600° С было получено твердое окрашенное вещество состава $(B_2C_3H_6)_n$, способное при дальнейшем нагревании отщеплять метан и водород и превращаться в полимеры $(BCH_2)_n$ и $(BC)_n$ [15, 16]. Устойчивые к нагреванию полимеры, в которых бор связан ароматическими циклами, структуры

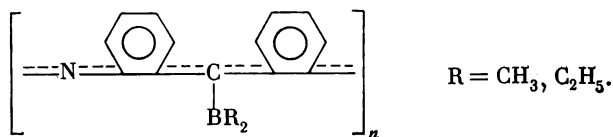


образуются при пиролизе дифенилборхлорида в присутствии хлористого алюминия [17] или при взаимодействии эфиров ортоборной кислоты с *n*-фенилендиметилбромидом [18].

Действием фенилбордихлорида на ферроцен или рутеноцен в концентрированном растворе сульфолана при 65—125° С в течение 24—125 час. в присутствии безводного $ZnCl_2$ получены растворимые полимеры с мол. весами 1200—3500 [19]. Аналитические данные полученных полимеров указывают на то, что поликонденсация фенилбордихлорида с металлоценами сопровождается расщеплением металлоценовой системы под влиянием фенилбордихлорида как в исходном металлоцене, так и в металлоценовых звеньях, уже включенных в полимер. На основании полученных результатов автор считает, что металлоценовые полимеры имеют следующую структуру:



Показана возможность образования полимеров триалкилбора с пиридином, хинолином [20] или акридином [21] при нагревании в запаянных ампулах при 250—360° С. Полимеризация протекает с раскрытием гетероцикла и образованием полимеров с системой сопряженных кратных связей. В указанных условиях наряду с полимеризацией пиридина, хинолина или акридина происходит взаимодействие триалкилбора с образующимися полимерами. Звено полимера, полученного на основе акридина, можно представить в следующем виде:



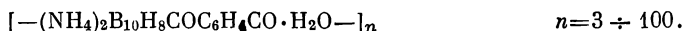
(Положение группы BR_2 указано условно.) Образующиеся полимеры низкомолекулярны и аморфны, растворимы в амидных растворителях, хлороформе, серной, муравьиной и трифторуксусной кислотах и не растворимы в воде и углеводородах.

В литературе имеются рекомендации по использованию полимеров, полученных взаимодействием ненасыщенных соединений с дибораном или замещенными боранами, в качестве высокоэффективных и безопасных в обращении ракетных топлив [11—13].

ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ БОРАНОВЫЕ ГРУППИРОВКИ

О полимерах, в которых наиболее стабильные бороводородные группировки (декаборановые или пентаборановые) в цепи связаны непосредственно с атомом углерода, до последнего времени имелись лишь патентные данные [28—30].

Твердые полимеры светло-желтого или коричневого цвета получали взаимодействием *бис*-(диаминоалкил)декаборанов и органических диизоцианатов в растворе бензола [28] или реакцией $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с дихлорангидридом терефталевой кислоты в растворе смеси полифосфорной кислоты и ацетонитрила [29]. В первом случае образовывались полимеры, размягчающиеся при 145—150° С (с разл.), во втором — полимеры, имеющие, согласно ИК-спектру, структуру, близкую к следующей:



Гидролитической поликонденсацией силанов $(\text{B}_5\text{H}_8\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\cdot\text{SiCl}_2$ или $\text{B}_{10}\text{H}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{R})$, где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, были синтезированы также полимеры, в которых бороводородные группировки находятся в боковой цепи [30].

В 1959 г. Хоторн и Питочелли [31] открыли своеобразный тип бороводородных ионов — двузарядный анион $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$. В 1960 г. теми же авторами [32] был получен анион $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Эти анионы в виде свободных кислот или нейтральных солей обладают необычной для бороводородных соединений гидролитической, термической и окислительной устойчивостью [33—35]. Кислоты $\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ в водных растворах по своей силе сравнимы лишь с серной кислотой. Цезиевые соли этих кислот выдерживают нагревание до 600—800° С.

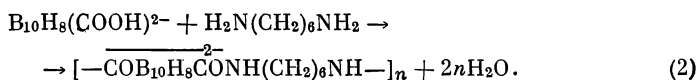
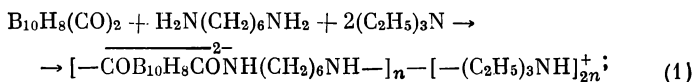
В 1967 г. в патентной литературе впервые появились данные о синтезе полимеров, содержащих в основной цепи ионы $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ [36, 37]. Ионы $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ способны вступать в

реакции с различными реагентами, превращаясь, в зависимости от их природы, в замещенные ионы, например, $B_{10}H_8(COOH)_2^{2-}$, однозарядные комплексные ионы типа $B_{10}H_{10}L^-$ и $B_{12}H_{12}L^-$ и нейтральные комплексные соединения типа $B_{10}H_{10}L_2$ и $B_{12}H_{12}L_2$, например $B_{10}H_8(CO)_2$.

В настоящее время известны полиамиды, полигидразиды, полиэфиры, полимочевины и полиуретаны, содержащие в основной цепи ионы $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. Синтез и свойства всех названных полимеров, описанные в работах [37, 38], представлены ниже.

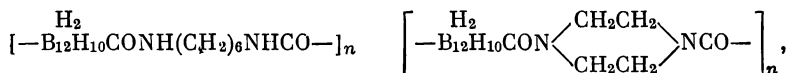
Полиамиды и полигидразиды

Полимеры, содержащие ионы $B_{10}H_{10}^{2-}$ или $B_{12}H_{12}^{2-}$, были синтезированы поликонденсацией комплексов $B_{10}H_8(CO)_2$ и $B_{12}H_{10} \cdot (CO)_2$ или анионов $(B_{10}H_8COOH)^{2-}$ и $(B_{12}H_{10}COOH)^{2-}$ с различными диаминами и дигидразидами по следующим схемам [38]:



Реакция (1) протекает обычно при температурах 20—150° С в среде инертного полярного растворителя, реакция (2) — в расплаве при высоких температурах или в воде. Все полученные полиамиды — в основном кристаллические вещества рыжевато-коричневого цвета, а полигидразиды — аморфные вещества.

Полиамиды



по данным ДТА, плавятся при 194 и 139° С соответственно. Большинство из полученных полимеров имеет низкие молекулярные веса (табл. 1). Если эти полимеры выделяются при синтезе в виде свободных кислот, то они растворяются в амидных растворителях и не растворяются в воде. Щелочные соли этих полимерных кислот растворимы в воде.

Свежеприготовленный полиамид из гексаметилендиамина и $B_{12}H_{10}(CO)_2$ с $\eta_{\log} = 0,3 \div 0,5$ образует из амидных растворителей тонкие пленки, которые сохраняют гибкость, пока они пластифицированы растворителем. После полного удаления растворителя пленки полимера становятся хрупкими и отчасти гигроскопичными.

Пленки из полиамидной соли, в которой катионом является Na и Li, очень гигроскопичны и хорошо растворимы в воде.

Т а б л и ц а 1

Полиамиды и полигидразиды, содержащие ионы $B_{10}H_8^{2-}$ или $B_{12}H_{12}^{2-}$

Исходные вещества	Реакционная среда	η_{log}
$1,10-B_{10}H_8(CO)_2 + H_2N(C_2H_5)_6NH_2$	N-Метил-пирролидон	0,1 (ДМФ, 25°, 0, 25%)
$1,10-B_{10}H_8(CO)_2 + (p-H_2NC_6H_4)_2O$	»	0,1 (ДМФ, 25°, 0, 1%)
$1,10-B_{10}H_8(CO)_2 + H_2N(CH_2)_6NH_2$	CH ₃ CN	0,14 (ДМФ, 25°, 0, 25%)
$B_{10}H_8(NH_2)_2 + C_6H_4(COCl)_2$	CH ₃ CN	Реакция не идет
$Na_2B_{10}H_8(COOH)_2 + H_2N(CH_2)_6NH_2$	Вода	—
$Na_2B_{10}H_8(COOH)_2 + H_2N(CH_2)_6NH_2$	CH ₃ OH	0,61 (вода, 25°, 0, 25%)
$B_{10}Cl_8(CO)_2 + H_2N(CH_2)_6NH_2$	CH ₃ CN	Не растворим
$B_{10}Cl_8(CO)_2 + (H_2N)_2C(CF_3)_2$	(CH ₃ OCH ₂) ₂	0,14 (ДМФ, 25°, 0, 25%)
$1,12-B_{12}H_{10}(CO)_2 + H_2N(CH_2)_6NH_2$	ДМФ	0,50 (ДМА, 30°, 0, 50%)
$1,12-B_{12}H_{10}(CO)_2 + H_2N(CH_2)_6NH_2$	ДМА	0,51 (то же, 4%)
$1,12-B_{12}H_{10}(CO)_2 + m-C_6H_4(NH_2)_2$	ГМФА	0,33 (ГМФА, 30°, 3, 8%)
$1,12-B_{12}H_{10}(CO)_2 + m-C_6H_4(CONHNH_2)_2$	ГМФА	0,43 (то же, 6%)
$1,12-B_{12}H_{10}(CO)_2 + \text{пиперазин}$	ДМА + 2,5% LiCl	0,20 (ДМА, 30°, 1%)
$1,12-B_{12}H_{10}(CO)_2 +$ $+ N,N\text{-диаминопиперазин}$	ГМФА	0,13 (ДМА, 5% LiCl, 30°, 1%)
$1,12-B_{12}H_{10}(CO)_2 +$ $+ 1,12-B_{12}H_{10}(CONHNH_2)_2^{2-}$	Диметил-сульфоксид	0,91 (ДМСО, 30°, 0, 52%)
$B_{10}Cl_8(CO)_2 + 1,12-B_{12}H_{10}(CONHNH_2)_2^{2-}$	ДМСО	0,13 (то же, 1, 1%)

П р и м е ч а н и е. ДМФ—N, N-диметилформамид; ДМА — N, N-диметилацетамид; ГМФА — гексаметилформамид; ДМСО — диметилсульфоксид.

Полиэферы

Полиэферы, содержащие ионы $B_{10}H_8^{2-}$ или $B_{12}H_{12}^{2-}$ в цепи, могут быть получены либо поликонденсацией комплексов $B_{10}H_8(CO)_2$ и $B_{12}H_{10}(CO)_2$ с различными гликолями или бисфенолами, либо поликонденсацией анионов $B_{10}H_8(OH)_2^{2-}$ и $B_{12}H_{10}(OH)_2^{2-}$ с хлорангидридами дикарбоновых кислот по следующим схемам:

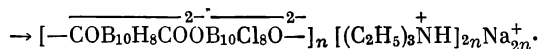
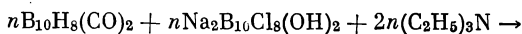
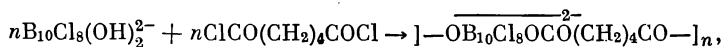
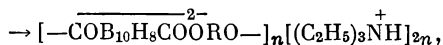


Таблица 2

Полиэфирь, содержащие ионы $B_{10}H_{10}^{2-}$ или $B_{12}H_{12}^{2-}$

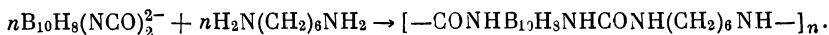
Исходные вещества	Реакционная среда	η_{log}^*
$1,10-B_{10}H_8(CO)_2 + HO(CH_2)_6OH$	Расплав	0,10
$1,10-B_{10}H_8(CO)_2 + B_{10}Cl_8(OH)_2^{2-}$	»	0,11
$HOOC(CH_2)_8COOH + B_{10}Cl_7H(OH)_2^{2-}$	»	0,07
$ClCO(CH_2)_4COCl + B_{10}Cl_7H(OH)_2^{2-}$	CH_3CN	0,28
$CSCl_2 + B_{10}Cl_7H(OH)_2^{2-}$	CH_3CN	0,04
$B_{10}Cl_8(CO)_2 + HOCH_2CH_2OH$	$CH_3CN + (CH_3OCH_2)_2$	0,08
$B_{10}Cl_8(OH)_2^{2-} + ClCO(CH_2)_4COCl$	CH_3CN	0,32
$1,12-B_{12}H_{10}(CO)_2 + (p-HOC_6H_4)_2C(CH_3)_2$	ГМФА	0,23
$Na_2B_{12}H_{10}(OH)_2 + p-ClCOC_6H_4COCl$	ГМФА	0,28

* Для 0,25%-ных растворов в ДМФ при 30° С.

Поликонденсацию проводят обычно в растворе, иногда в расплаве. Все синтезированные полиэфиры являются низкомолекулярными веществами, о чем свидетельствуют данные табл. 2. Элементный анализ и ИК-спектры подтверждают структуру этих полимеров.

Полимочевины

Полимочевины, содержащие ионы $B_{10}H_{10}^{2-}$ или $B_{12}H_{12}^{2-}$, получают реакцией анионов $B_{10}H_8(NCO)_2^{2-}$ или $B_{12}H_{10}(NCO)_2^{2-}$ с диаминами в ацетонитриле или воде:



Взаимодействие органических диизоцианатов с анионами $B_{10}H_8(NCO)_2^{2-}$ или $B_{12}H_{10}(NCO)_2^{2-}$ оказалось невозможным из-за большой основности последних соединений, образующих очень

Таблица 3

Полимочевины, содержащие ионы $B_{10}H_{10}^{2-}$ или $B_{12}H_{12}^{2-}$

Исходные вещества	Реакционная среда	η_{log}^*
$B_{10}H_8(NCO)_2^{2-} + H_2N(CH_2)_6NH_2$	CH_3CN	0,88
	Вода	0,57
$B_{12}H_{10}(NCO)_2^{2-} + H_2N(CH_2)_6NH_2$	CH_3CN	0,18
	Вода	1,31

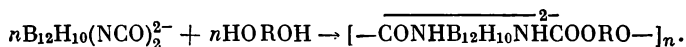
* Для 0,25%-ных растворов в воде при 30° С.

устойчивые соли. Взаимодействие анионов $B_{10}H_8(NCO)_2^{2-}$ или $B_{12}H_{10}(NCO)_2^{2-}$ и гексаметилендиамина в ацетонитриле приводит к полимерам, которые из водных растворов, содержащих глицерин, образуют прочные прозрачные пленки с хорошей адгезией к металлу и стеклу. В табл. 3 приведены полученные полимочевины.

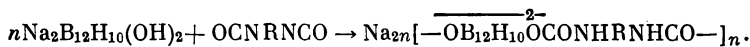
Полиуретаны

Полиуретаны, содержащие ионы $B_{10}H_{10}^{2-}$ или $B_{12}H_{12}^{2-}$, можно получить при помощи следующих реакций:

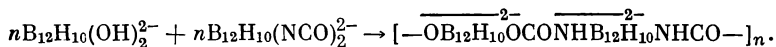
1. Действие анионов $B_{10}H_8(NCO)_2^{2-}$ или $B_{12}H_{10}(NCO)_2^{2-}$ на гликоли:



2. Действие органических диизоцианатов на анионы: $B_{10}H_8(OH)_2^{2-}$ или $B_{12}H_{10}(OH)_2^{2-}$



3. Действие анионов $B_{10}H_8(NCO)_2^{2-}$ или $B_{12}H_{10}(NCO)_2^{2-}$ на анионы $B_{10}H_8(OH)_2^{2-}$ или $B_{12}H_{10}(OH)_2^{2-}$:



Полиуретаны с наибольшим молекулярным весом (50000—70000) получаются по реакции 2. Они хорошо растворимы в поляр-

Т а б л и ц а 4

Полиуретаны, содержащие ионы $B_{10}H_{10}^{2-}$ или $B_{12}H_{12}^{2-}$

Исходные вещества	Реакционная среда	η_{log}
$B_{10}HCl_7(OH)_2^{2-} +$ + толуилен-2,4-диизоцианат	Пиридин	0,09 (ДМФ, 30°, 0,25%)
$B_{10}Cl_8(CH_2OH)_2^{2-} +$ то же	CH_3CN	0,73 (то же)
$B_{12}H_{10}(OH)_2^{2-} +$ то же	ДМФ	0,77 (ДМФ, 2% $LiCl$, 30°, 0,5%)
$B_{12}H_{10}(OH)_2^{2-} +$ то же	ДМА	0,45 (ДМА, то же)
$B_{12}H_{10}(OH)_2^{2-} +$ + ди-(<i>n</i> -изоцианатофенил)метан	ДМА	2,12 (то же)
$B_{12}H_{10}(OH)_2^{2-} +$ + гексаметилендиизоцианат	ДМА	0,24 »
$B_{12}H_{10}(OH)_2^{2-} +$ + ди-(4-изоцианатоциклогексил)метан	ДМФ	0,19 »

ных растворителях, таких, как вода, метанол, ацетонитрил, тетрагидрофуран, ацетон, пиридин, диметилсульфоксид, муравьиная кислота, амидные растворители, и не растворимы в углеводородах, хлороформе и уксусной кислоте. Растворы этих полимеров являются типичными полиэлектролитами. Синтезированные Na-соли полиуретанов образуют прозрачные бесцветные пленки из растворов в водном метаноле, которые сохраняют гибкость, пока они пластифицированы водой, и становятся хрупкими после полного удаления последней. В табл. 4 представлены синтезированные полиуретаны [38].

Имеются патентные данные о возможном применении полимеров, содержащих полиэдрические борановые группировки в цепи, для защитных покрытий на стекле, дереве, металле и других поверхностях [37]. Кроме того, в композициях с другими полимерами, например полиакрилонитрилом, они могут быть использованы как термостойкие резины [37] или в качестве высокоэффективного ракетного топлива [29].

КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

В последние годы полимерная химия бора обогатилась новым классом полимеров, а именно карборансодержащими полимерами.

Карборанами называются соединения, изоэлектронные с бороводородами, ядра которых состоят из атомов бора и углерода. Впервые сообщения о синтезе таких соединений из пентаборана-9 (B_5H_9) или декаборана-14 ($B_{10}H_{14}$) и ацетиленовых углеводородов

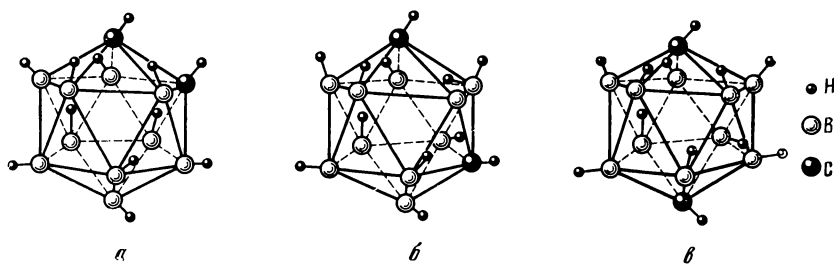


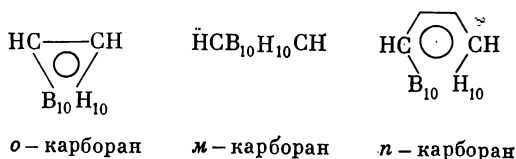
Рис. 1. Структурные формулы карборана

а — 1,2-дикарбаклозододекаборан-12 (о-карборан); б — 1,7-дикарбаклозододекаборан-12 (м-карборан); в — 1,12-дикарбаклозододекаборан-12 (п-карборан)

были сделаны в 1962—1963 гг. одновременно советскими [41] и американскими учеными [39, 40]. Для наименования карборанов применяется номенклатура, предложенная Номенклатурным комитетом Американского химического общества [39], а также используются тривиальные названия. Согласно этой номенклатуре, для обозначения соединений, имеющих замкнутую структуру и не содержащих мостиковые B—H—B-связи, используют

приставку «кклозо». Так, соединение с двумя атомами углерода и десятью атомами бора называют 1,2-дикарбаклозодекаборан-12. Это соединение имеет тривиальное название «*о*-карборан» или «*о*-барен».

В настоящее время для синтеза полимеров в основном используется карборан $C_2B_{10}H_{12}$, имеющий три изомерные формы, возможность существования которых была предсказана Гофманом и Липскомбом в 1963 г. [42]: *о*-карборан (1,2-дикарбаклозодекаборан-12), *м*-карборан (1,7-дикарбаклозодекаборан-12) и *п*-карборан (1,12-дикарбаклозодекаборан-12) (см. рис. 1). Схематически карбораны условно принято изображать следующим образом [43]:



Карбораны представляют собой термически очень устойчивые соединения. Известно, что *о*-карборан выдерживает нагревание до 475° С в инертной атмосфере, после чего изомеризуется в *м*-карборан [44]. При нагревании *о*-карборана при 700° С образуется смесь *м*- и *п*-карборанов [45].

Первые сообщения о синтезе карборансодержащих полимеров появились в 1963—1964 гг. [46, 47]. К настоящему времени получены *о*-, *м*- и *п*-карборансодержащие полимеры: полиэфиры, полиуретаны, полиформали, полиамиды, полиазолы, полисилоксаны, а также карбоцепные и другие полимеры [47—54].

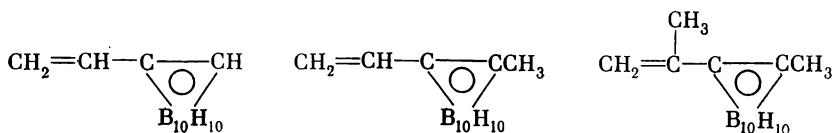
Поликарборанилены

В литературе практически отсутствуют сведения о синтезе поликарбораниленов, т. е. полимеров, в которых карборановые ядра непосредственно соединены друг с другом связью С—С, В—С или В—В. Имеется лишь краткое сообщение [55] об образовании продуктов, содержащих 3, 4 и большее число карборановых группировок, при нагревании *о*-карборана при 580—600° С, и данные [56] о самопроизвольной полимеризации в жидком состоянии при 25° С карборана 1,2- $C_2B_3H_7$ (по-видимому, за счет ненасыщенности связи С—С) до белого вещества $(C_2B_3H_7)_n$ без выделения водорода или каких-либо других продуктов.

Кроме того, в одном из патентов сообщается о получении полимеров при нагревании *о*-карборана при 150—450° С в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса [57]. Отмечается также образование поликарбораниленов состава $(C_2B_3H_4Cl)_n$ при обработке аддукта карборана $C_2B_3H_5$ с триметиламином при —78° С хлором [58]. Никаких характеристик этих продуктов авторы не приводят.

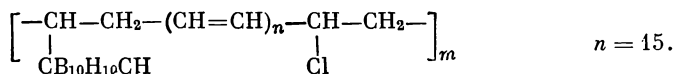
Карбоцепные полимеры

Первые представители карборансодержащих карбоцепных полимеров были синтезированы полимеризацией следующих мономеров:



в растворе или блоке в присутствии фениллития при 33—200° С [47]. Они имели мол. вес 14000—71000. В качестве растворителей при полимеризации применяли серный эфир, пентан и другие растворители. Впоследствии [48] при комнатной температуре в растворе серного эфира в присутствии фениллития был получен поливинил-*о*-карборан, молекулярный вес которого колебался от 50 000 до 140 000 в зависимости от условий реакции. Полимер представлял собой белое аморфное вещество с т. размягч. 250—380° С, растворимое в бензоле и эфире и нерастворимое в алифатических углеводородах. При радиационной полимеризации *о*-винилкарборана в расплавленном состоянии при 100—140° С образуется также растворимый полимер с мол. весом до 25 000 [59]. Поливинил-*о*-карборан, синтезированный полимеризацией 1-винил-*о*-карборана при температуре 31° С под действием γ -облучения, отличается по своим свойствам от описанного выше [22, 60, 61]. Он не размягчается до 430° С и не растворяется в гексане и бензоле, несколько лучше растворяется в спиртах и очень хорошо в ацетоне и диметилсульфоксиде. При нагревании этого полимера в течение 30 мин. на воздухе при 400° С не происходит видимого разложения или окисления. Предполагается, что полимеризация 1-винил-*о*-карборана под действием γ -облучения при температуре 31° С протекает по типу «голова к хвосту».

Была сделана попытка получить поливинил-*м*-карборан взаимодействием моноклестер-*м*-карборана и поливинилхлорида в растворе тетрагидрофурана [62]. В результате был синтезирован порошкообразный полимер черного цвета, нерастворимый в обычных растворителях. На основании данных ИК-спектроскопии и элементного анализа авторы считают, что карборанилирование поливинилхлорида сопровождается его дегидрохлорированием и образующийся полимер имеет следующую структуру:

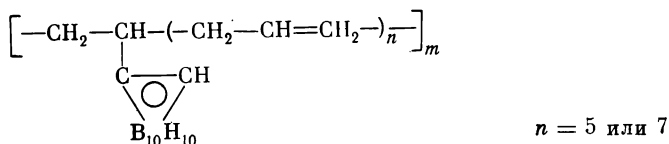


Все попытки получения полимера на основе изопропенил-*о*-карборана радикальной полимеризацией оказались безуспешными [48, 63]. С каталитическим количеством перекиси трет. бутила при

150—160° С он не полимеризуется. При увеличении количества катализатора до 50% образуется смолообразное вещество, представляющее собой тример, и только при использовании AlCl_3 (~ 5%) удается получить продукт с т. размягч. 165° С, т. пл. 270° С, мол. весом 1790. Из 1-аллил-*о*-карборана также в присутствии AlCl_3 образуется твердое стеклообразное вещество с мол. весом от 10 000 до 75 000 [48].

Более легко протекает полимеризация мономеров, в которых карборанильная группа не находится непосредственно у двойной связи. Так, поли-*о*-карборанилметилакрилат был синтезирован в блоке в присутствии 2% перекиси бензоила при 60° С [64]. Полимер представляет собой твердое, хрупкое, растворимое только в кипящем терфениле вещество, которое размягчается и становится каучукоподобным при температуре ~165° С. По мнению чешских авторов [65], плохая растворимость этого полимера связана с поперечными сшивками, которые образуются за счет взаимодействия незамещенной CH -группы *о*-карборана и акриловой группы растущей цепи. В аналогичных условиях из 1-метил-2-метакрилоилоксиметил-*о*-карборана образуется полимер, хорошо растворимый в хлороформе.

Таким образом, из приведенных данных видно, что гомополимеризация карборановых мономеров протекает с трудом. С большей легкостью они вступают в сополимеризацию с различными мономерами. Например, сополимеризацией винил-*о*-карборана с бутадиеном был получен каучукоподобный продукт следующего строения [48]:



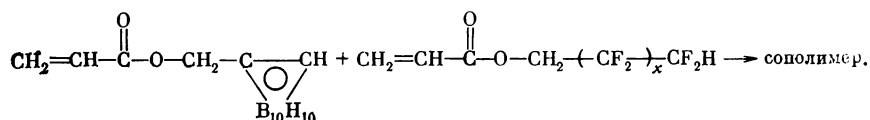
Синтезированы также сополимеры изопропенил-*о*-карборана с бутадиеном, молекулярный вес которых равен 300—1000 [66]. Винил-*о*-карборан и аллил-*о*-карборан сополимеризуются в присутствии перекисей. При сополимеризации винил-*о*-карборана, аллил-*о*-карборана и 1-изопропенил-*о*-карборан-2-карбоновой кислоты образуется вязкий материал с мол. весом 6000—55000 [48].

Сополимеризацией изопропенил-*о*-карборана с метилакрилатом в присутствии катализатора — динитрила азобисизомасляной кислоты — был получен сополимер, содержание бора в котором зависело от концентрации изопропенил-*о*-карборана в исходной смеси [64, 67]. Сополимер, содержащий 22% бора, является стеклообразным веществом с т. размягч. 45—80° С, сополимер с 10%-ным содержанием бора размягчается при 45—50° С. Приблизительно с таким же содержанием бора образуются сополимеры при сополимеризации метилакрилата с винил-*о*-карбораном [67].

В противоположность метилакрилату метилметакрилат практически не вступает в сополимеризацию с изопропенил-*о*-карбораном в растворе толуола в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты [68]. Не сополимеризуется с метилметакрилатом в этих же условиях и винил-*о*-карборан.

Более высокая реакционная способность винил-*о*-карборана и изопропенил-*о*-карборана в сополимеризации с метилакрилатом по сравнению с метилметакрилатом обусловлена, вероятно, меньшими стерическими препятствиями и большей активностью макрорадикалов с концевыми звеньями метилакрилата [67]. В сополимеризации со стиролом оба эти карборансодержащих мономера малоактивны, о чем свидетельствует низкое содержание бора (не больше 4%) в образующихся сополимерах. Аналогичные результаты получены при изучении сополимеризации 1-винил-2-ферроценоил-*о*-карборана или 1-изопропенил-2-ферроценоил-*о*-карборана со стиролом и метилметакрилатом [69]. Исследования показали, что оба ферроценоил-*о*-карборана входят в сополимер с метилметакрилатом в весьма ограниченном количестве и в значительно большей степени входят в сополимер со стиролом. Кроме того, было найдено, что во всех случаях при увеличении концентрации ферроценоил-*о*-карборанов в исходной смеси понижается молекулярный вес сополимеров.

Удалось получить сополимер *о*-карборанилметилметакрилата с акрилоилферроценом в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты [59], молекулярный вес которого достигал 30 000. Была проведена сополимеризация *о*-карборанилметилакрилата с фторированными акрилатами в блоке в присутствии перекиси бензоила или в растворе ацетона с динитрилом азобисизомасляной кислоты [64]:



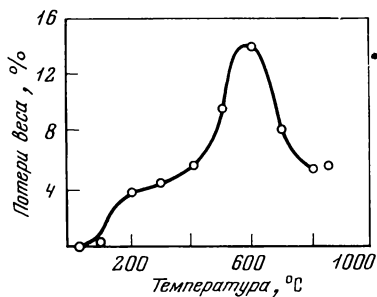
Некоторые из этих сополимеров были каучукоподобны, растворялись в ацетоне, метилэтилкетоне или диэтилкетоне и имели мол. вес 2000—3000.

Свойства карборансодержащих сополимеров главным образом зависят от их состава и строения. В большинстве случаев введение *о*-карборановых группировок повышает температуру размягчения сополимеров. Например, фторакриловый гомополимер — эластичный материал при комнатной температуре, а сополимер, содержащий *о*-карборанилметилакриловые и фторакриловые группы в соотношении 1 : 1, в тех же условиях — стеклообразное вещество. Объемистая карборановая группировка, эффективный радиус Ван-дер-Ваальса которой равен 4 Å, затрудняя вращение по углерод-углеродной связи, по мнению авторов [64], повышает

температуру размягчения полимеров вследствие увеличения жесткости полимерных цепей.

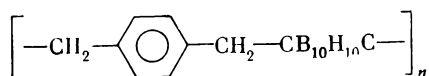
Причину трудности протекания полимеризации карборановых мономеров как по радикальному, так и по ионному механизму и низких молекулярных весов образующихся полимеров, вероятно, нужно искать как в стерическом ингибировании полимеризации объемистыми карборановыми группировками, так и в понижении

Рис. 2. Кривая ТГА поли-*n*-ксилилен-*m*-карборана



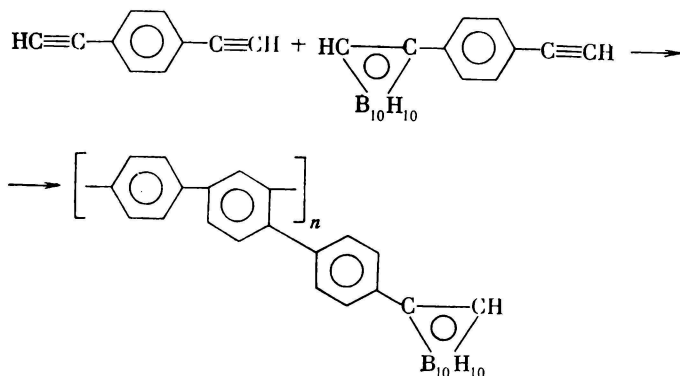
электронной плотности винильных групп под влиянием сильно электроотрицательного *o*-карборанового ядра.

Карборансодержащие карбоцепные полимеры могут быть получены не только полимеризацией или сополимеризацией непредельных карборансодержащих углеводородов. Сравнительно недавно взаимодействием α, α' -дихлор-*n*-ксилола и дилитий-*m*-карборана был получен полимер строения [70]



Автор не приводит никаких характеристик этого полимера, кроме его термической устойчивости. Этот полимер размягчается при температуре $\sim 200^\circ \text{C}$. Данные термогравиметрии (см. рис. 2) показывают, что уменьшение веса полимера ($\sim 4\%$) при 100 — 200°C , вероятно, происходит из-за отщепления от макромолекул концевых атомов хлора и испарения небольших количеств абсорбированной влаги. Малые потери веса ($\sim 6\%$) в области 200 — 450°C и большие ($\sim 14\%$) при 450 — 580°C связаны с разложением полимерных цепей. Увеличение веса полимера, наблюдаемое при 580 — 800°C , автор объясняет окислением *m*-карборанового ядра и возможным окислением метиленовых групп. Небольшое уменьшение весовых потерь после 800°C происходит из-за пиролиза остатка органической части полимера. На основании полученных данных автор делает вывод, что процесс термического разложения полученного *m*-карборансодержащего полимера аналогичен процессу разложения полибензила и других полимеров, содержащих легкоактивируемые метиленовые группы.

В более поздней работе [71] сообщается о получении *o*-карборансодержащих полифениленов совместной полициклотримеризацией *n*-(*o*-карборанил)фенилацетилен и *n*-диэтинилбензола в присутствии катализатора $\text{NiCl}_2 + \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + 2 \text{NaBH}_4$ по следующей схеме:



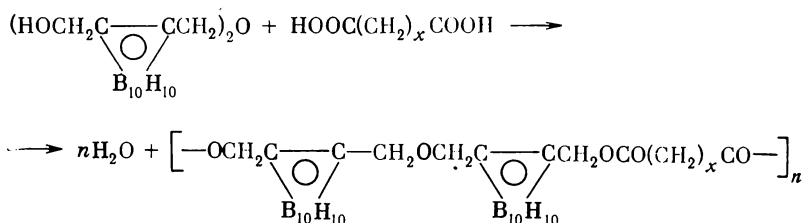
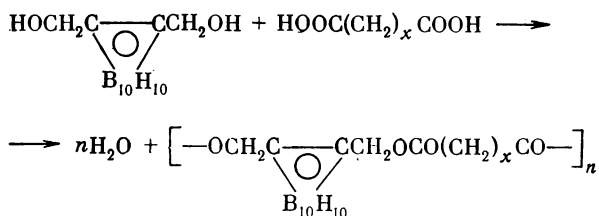
В результате взаимодействия эквимолекулярных количеств исходных веществ были получены полностью растворимые в толуоле полимеры, содержащие 18,7% В. С увеличением количества *n*-(*o*-карборанил)фенилацетилена в исходной смеси содержание бора в полимере возрастает до 32,5%, но выход полимера и его молекулярный вес падает.

При нагревании полученных *o*-карборансодержащих полифениленов в динамическом режиме до 900° С со скоростью 5° С/мин в инертной атмосфере они начинают терять в весе при 400° С, при 900° С потеря веса составляет лишь 6%, тогда как гомополимеры диэтинилбензола теряют в этих условиях 15%. *o*-Карборансодержащие полифенилены характеризуются также высокой термоокислительной устойчивостью: уменьшение веса за 6 час. при 400° С не превышает 7%.

В патентной литературе имеются рекомендации по использованию карборансодержащих карбоцепных полимеров в качестве эффективного компонента твердого топлива для ракетных двигателей [46, 72].

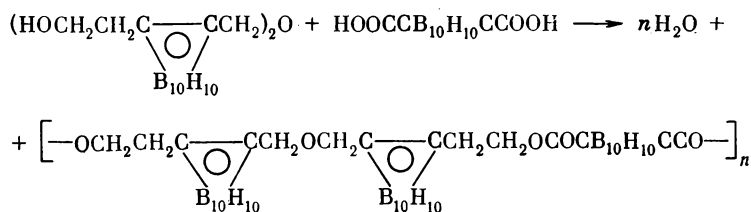
Полиэфирь

Первые представители карборансодержащих полиэфиров были описаны американскими учеными в 1964 г. [47, 73] и несколько позднее, в 1965 г., советскими учеными [49, 74]. Синтез этих карборансодержащих полиэфиров осуществляли поликонденсацией в расплаве или растворе (толуол, ксилол), используя в основном *o*-карборансодержащие диолы, дикарбоновые кислоты, диэфиры и дихлорангидриды этих кислот.



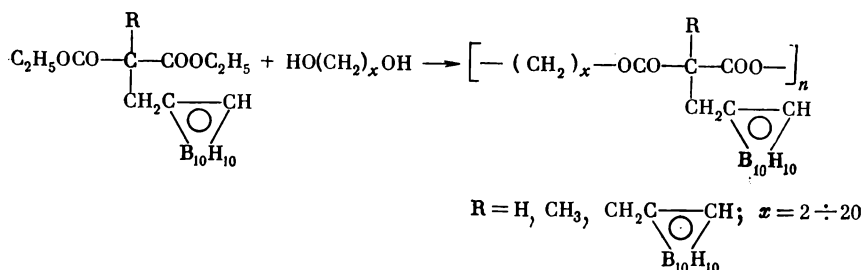
Проведенные исследования показали, что полиэтерификация карборансодержащих диолов протекает значительно медленнее полиэтерификации органических диолов [73]. Так, например, полиадипинат из 1,4-бутандиола и адипиновой кислоты, имеющий мол. вес 2500, можно получить в течение 24 час., в то время как синтез полиэфиркарборанадипината при той же температуре длится 5 суток. Об этом свидетельствуют и невысокие значения констант скоростей образования полиэфиркарборанадипината [75, 76].

Если карборановая группировка присутствует и в диоле и в дикарбоновой кислоте, то отрицательное действие обеих карборановых групп настолько велико, что полимерное соединение или не получается вовсе, или имеет низкие молекулярные веса [73, 77]. Например, при взаимодействии бис-(оксиэтил-1-о-карборанилметилового) эфира и м-карборандикарбоновой кислоты в растворе ксилола по реакции



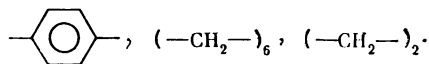
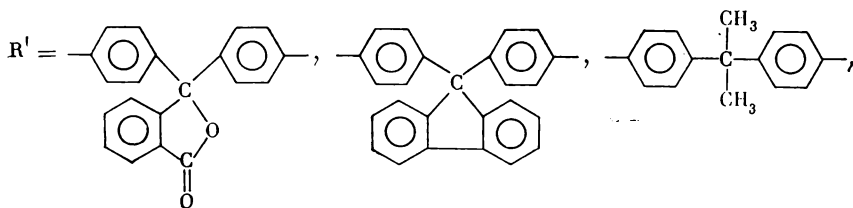
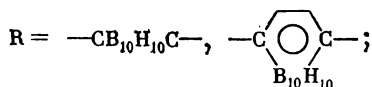
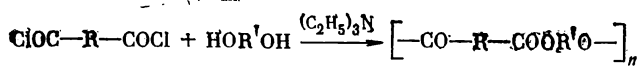
образуются стеклообразные полимеры с т. размягч. 120° С, молекулярный вес которых не превышает 2000. Даже если карборановое ядро находится в боковой цепи исходных соединений, то и тогда не удается получить полиэфиры с высоким молекулярным весом [73]. Так, переэтерификацией о-карборанового малоната органическими диолами были синтезированы стеклообразные

вещества с относительно низкими молекулярными весами. Попытка добиться увеличения молекулярных весов не увенчалась успехом даже при использовании высококипящих растворителей и изменении молярного отношения реагентов.



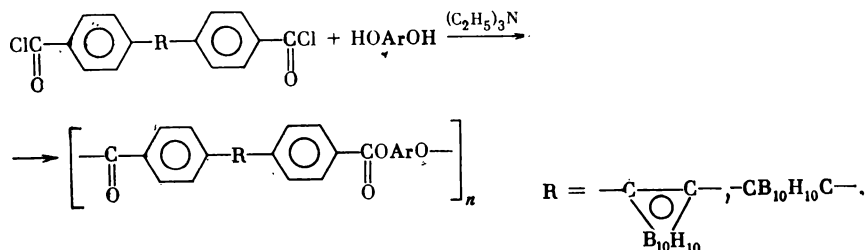
Таким образом, присутствие объемистых карборановых группировок очень часто затрудняет протекание реакции синтеза карборансодержащих полиэфиров. Но причина трудности синтеза и низких молекулярных весов заключается не только в стерическом ингибировании поликонденсации карборановыми ядрами, но и во влиянии электроноакцепторных карборановых группировок на функциональные группы мономеров. При правильном подборе как исходных реагентов, так и условий синтеза оказалось возможным получение высокомолекулярных полиэфиров.

В последнее время было найдено, что *m*- и *n*-карборансодержащие полиэфиры с мол. весом $\sim 20\,000$ и выше могут быть получены акцепторно-каталитической поликонденсацией в растворе по следующей схеме [78 — 80]:



Эта поликонденсация протекает легко при комнатной температуре в дихлорэтано или тетрагидрофуране в течение 2 час.

Этим же методом в растворе ацетона были получены *о*- и *м*-карборансодержащие полиарилаты с мол. весом от 22 000 до 115 000 на основе 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов и различных двухатомных фенолов [81, 82]:



Эти же полиарилаты с мол. весом от 27 000 до 132 000 образуются высокотемпературной поликонденсацией в растворе совола или α -хлорнафталина при 220° С в течение 12—16 час. [81]. Имеется сообщение [83] о получении *о*-карборансодержащих полиарилатов на основе 1,2-бис-(*n*-оксифенил)-*о*-карборана и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот высокотемпературной поликонденсацией в растворе совола при 220° С в течение 20 час. или низкотемпературной поликонденсацией в растворе ацетона в присутствии триэтиламина при 45° С в течение 1 часа. Полученные *о*-карборансодержащие полиарилаты с $\eta_{\text{пр}} = 0,2 \div 0,9$ дл/г (0,5%-ный раствор в тетрачлорэтаноле при 25° С) растворимы в органических растворителях, размягчаются при 275—405° С и разлагаются при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$ при нагревании в инертной атмосфере.

Все полученные карборансодержащие полиэфиры и их свойства приведены в табл. 5. Алифатические *м*- и *о*-карборансодержащие полиэфиры, как правило, являются низкомолекулярными вязкими жидкостями или хрупкими веществами с т. размягч. до 100° С [73, 74, 84, 85]. Они полидисперсны [86], растворимы в ароматических углеводородах, хлоруглеводородах, ацетоне и не растворимы в алифатических углеводородах, спиртах, воде; имеют аморфную структуру. Замена метиленовых групп в полиэфире на CF_2 -группы снижает его температуру размягчения [73, 74, 84, 85]. Полиэфиры, полученные поликонденсацией бис-(оксиметил)-*о*-карборана или бис-(оксиметил)-*м*-карборана с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот, обладают большей термостойкостью и худшей растворимостью, чем полиэфиры этих же карборансодержащих диолов и алифатических дикарбоновых кислот [86—88]. Например, полиэфир из дихлорангидрида терефталевой кислоты и бис-(оксиметил)-*о*-карборана имеет т. размягч. 204° С [88], в то время как температура размягчения полиэфиров бис-(оксиметил)-*о*-карборана и алифатических дикарбоновых кислот не превышает 100° С [73, 74, 84, 85].

Все полиэфиры, синтезированные на основе бис-(оксиметил)-*м*-карборана, являются более кристаллическими, чем соответствующ-

щие полиэффиры, полученные на основе *бис*-(оксиметил)-*о*-карборана, вероятно, вследствие более плотной упаковки молекул [73]. Однако первые полиэффиры имеют температуры размягчения ниже, чем вторые [88].

Среди карборансодержащих полиэфиров наиболее детально исследованы свойства *о*- и *м*-карборансодержащих полиарилатов, синтезированных взаимодействием дихлорангидридов 1,2- или 1,7-*бис*-(4-карбоксифенил)карборана с различными бисфенолами [81, 89—93]. Эти полиарилаты обладают высокими температурами размягчения (290—360° С), хорошей растворимостью в доступных органических растворителях и способностью образовывать из растворов бесцветные прозрачные прочные пленки ($\sigma = 500 \div 1100$ кг/см²; $l = 4 \div 23\%$). Они могут быть переработаны в изделия обычными способами, например прессованием.

Исследованы свойства растворов полиарилатов на основе 1,2- и 1,7-*бис*-(4-карбоксифенил)карборанов [23] и показано, что при близких значениях молекулярного веса полиарилаты с 1,7-дифенилкарборановыми фрагментами в цепи имеют существенно большее значение характеристической вязкости, чем полимеры с 1,2-дифенилкарборановыми фрагментами. Это позволяет предполагать, что полиарилаты 1,2-*бис*-(4-карбоксифенил)карборана представляют собой в растворе более плотные макромолекулярные клубки.

Была изучена термическая устойчивость полиарилатов с 1,2- и 1,7-дифенилкарборановыми фрагментами в цепи на воздухе и в инертной атмосфере, как в динамических, так и в изотермических условиях, методом термогравиметрии [89]. При этом было установлено, что карборансодержащие полиарилаты имеют температуру разложения на 20—60° С выше по сравнению с обычными полиарилатами. Кроме того, карборансодержащие полиарилаты имеют более широкий температурный интервал интенсивного разложения и меньшую скорость деструкции в этом интервале, чем обычные полиарилаты. Авторы отмечают, что всем *о*- и *м*-карборансодержащим полиарилатам свойствен высокий «коксовый» остаток (50—90% от первоначального веса полимера) при нагревании их на воздухе до 900° С, тогда как обычные полиарилаты (например, полиарилат Д-9) сгорает нацело уже при 650—700° С. Еще более отчетливо проявляется различие в поведении при нагревании карборансодержащих полиарилатов и полиарилата Д-9 на воздухе в изотермических условиях (см. рис. 3). Так, после прогрева в течение 3 час. при 400° С уменьшение в весе различных *о*- и *м*-карборансодержащих полиарилатов составляет 2—5%, в то время как полиарилат Д-9 начинает разлагаться еще до 400° С, а после 3-часового нагревания при этой же температуре потери веса его составляют 35% от первоначального. В инертной атмосфере полиарилаты 1,2- и 1,7-*бис*-(4-карбоксифенил)карборанов начинают изменяться в весе при тех же температурах, что и на воздухе, а «коксовый» остаток после термической деструкции у них

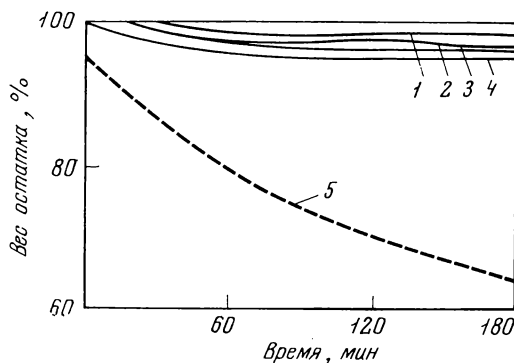


Рис. 3. Кривые зависимости уменьшения в весе полиарилатов от длительности нагрева при 400° С на воздухе

Полиарилаты на основе: 1 — 1,2-бис-(4-карбоксифенил)-*о*-карборана и фенолфталеина; 2 — 1,2-бис-(4-карбоксифенил)-*о*-карборана и диоксипротона; 3 — 1,2-бис-(4-карбоксифенил)-*о*-карборана и диоксифлуорена; 4 — 1,2-бис-(4-карбоксифенил)-*о*-карборана и диоксифенилоксида; 5 — полиарилат Д-9

Вес остатка в процентах от первоначального веса

даже несколько выше, чем при нагревании на воздухе. На основании этого авторы высказывают предположение, что высокий «коксовый» остаток, образующийся при нагревании *о*- и *м*-карборансодержащих полиарилатов, обусловлен не только окислением, а вообще характерен для термической деструкции полиарилатов такого строения [89, 90].

Кроме того, было найдено, что при введении *о*-карборановых группировок в полиарилат происходит значительная стабилизация сложноэфирной связи, в результате чего уменьшается выделение СО и СО₂ при термодеструкции *о*-карборансодержащих полиарилатов [24—26]. Высказано предположение, что стабилизирующее действие карборановых группировок на полиарилат связано с их превращением в дикарбаундекаборат-11.

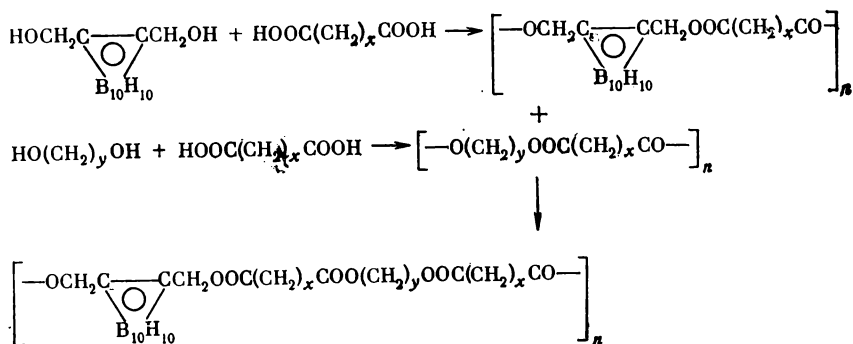
Интересными свойствами обладают также полиарилаты, полученные взаимодействием дихлорангидридов *м*- и *п*-карборановых кислот с различными бисфенолами [78—80]. Эти полиарилаты являются белыми порошкообразными веществами с т. размягч. 220—450° С. Следует отметить, что *п*-карборансодержащие полиарилаты имеют температуры размягчения на 40—100° выше, чем соответствующие полиарилаты *м*-карборандикарбоновой кислоты. Как первые, так и вторые полиарилаты хорошо растворимы в тетрагидрофуране, дихлорэтано, хлороформе, тетрахлорэтано, трикрезоле и растворителях амидного типа. При исследовании этих *м*- и *п*-карборансодержащих полиарилатов методом ТГА на воздухе в динамическом режиме (скорость нагревания 4,5 град/мин) было найдено, что они начинают разлагаться при температуре

300—400° С. Однако коксовый остаток *n*-карборансодержащих полиарилатов при 800° С меньше коксового остатка *m*-карборансодержащих полиарилатов, при той же температуре на 10—20%.

По своей химической стойкости полиарилаты *n*-карборандикарбоновой кислоты превосходят соответствующие полиэфиры *m*-карборандикарбоновой кислоты [80]. Например, полиарилат на основе 4,4'-диоксифенилфлуорена и *n*-карборандикарбоновой кислоты почти не гидролизуетсся кипящей водой в течение 6 час., тогда как молекулярный вес аналогичного *m*-карборансодержащего полиэфира уменьшается в тех же условиях ($\eta_{\text{пр}}$ в растворе тетра-хлорэтана падает с 0,35 до 0,23 *дл/г*).

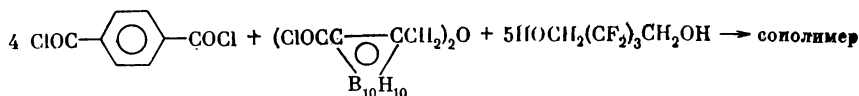
Для получения полимерных соединений с меньшими температурами размягчения и текучести были синтезированы тройные смешанные сополимеры из 1,2-бис-(оксиметил)карборана, диэтиленгликоля и дикарбоновых кислот [74]. Метод синтеза смешанных полиэфиркарборанов заключался в том, что сначала синтезировались низкомолекулярные полиэфиры взаимодействием бис-(оксиметил)карборана и полиметилendioкарбоновой кислоты (адипиновой или глутаровой), а также гликоля и дикарбоновой кислоты, а затем осуществлялась реакция переэтерификации между двумя низкомолекулярными полиэфирами с получением более высокомолекулярного смешанного полиэфиркарборана.

Реакция получения смешанного полиэфиркарборана проводилась по следующей схеме:

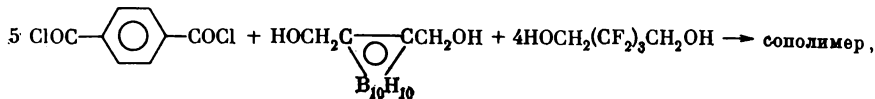


Смешанные полиэфиркарбораны представляют собой жидкости с вязкостью 33—35 *мз* и мол. весом 2000—2200.

Были синтезированы также тройные сополимеры из дихлорангидридов терефталевой и *о*-карборансодержащей дикарбоновой кислоты и фторуглеродного диола по реакции [73]



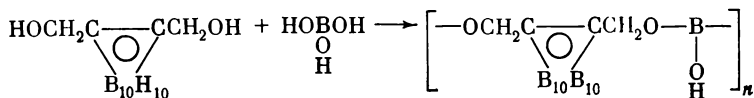
Молекулярный вес полученного продукта равен 2500. Сополимер размягчается при 35° С, обладает эластичными свойствами в области 35—56° С, а выше 56° С превращается в липкую жидкость. Молекулярный вес другого сополимера, полученного также из дихлорангидрида терефталевой кислоты, 1,2-бис-(оксиметил)-*o*-карборана и гексафторпентандиола по реакции



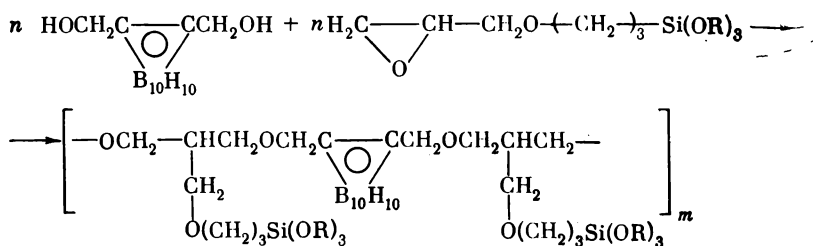
составлял 3300.

Наряду со сложными карборансодержащими полиэфирами синтезированы также простые полиэфиры, содержащие карборановые ядра. Так, взаимодействием бис-(оксиметил)-*o*-карборана с бис-(хлорметил)-*o*-карбораном при 190—200° С получен простой полиэфир, который имел мол. вес 20 000 и т. размягч. 117—120° С [74].

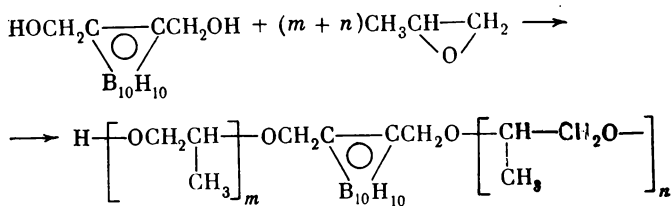
Поликонденсацией бис-(оксиметил)-*o*-карборана с борной кислотой



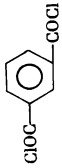
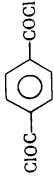
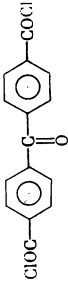
был синтезирован полимер с мол. весом 1000 и т. размягч. 115—118° С [94]. Миграционной сополимеризацией эпоксипропокси-пропилтриэтоксисилана с 1,2-бис-(оксиметил)-*o*-карбораном получен полимер линейного строения [95]:



При взаимодействии бис-(оксиметил)-*o*-карборана с окисью пропилена образуется полимер по следующей схеме:



Т а б л и ц а 5
Свойства карборансодержащих полиэфигов

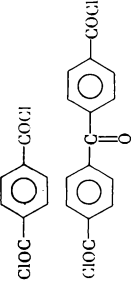
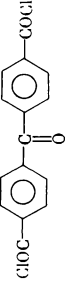

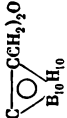
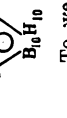

Диол	Кислота	$\eta_{\text{пр}}^{25}$, $\frac{\text{дл}}{\text{г}}$	Мол. вес	Т. размягч., °С	Литература
$\text{HOCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CCH}_2\text{OH} \\ \diagdown \end{array} \text{B}_{10}\text{H}_{12}$ То же	HOOC—COOH	—	4460	72—74	[49]
*	HOOCCH ₂ COOH	—	4530	63—66	[49]
*	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	—	2600	90—91	[49]
*	HOOC(CH ₂) ₃ COOH	—	3600	78	[49]
*	ClOC(CH ₂) ₃ COCl	—	3050	45	[88]
*	ClOC(CH ₂) ₂ COCl	—	3080	31	[88]
*	ClOC(CH ₂) ₂ COCl	—	3120	27	[88]
*	ClOC(CH ₂) ₃ COCl	—	3200	24	[88]
*	ClOC(CH ₂) ₂ COCl	—	3230	19	[88]
*	ClOC(CH ₂) ₁₀ COCl	—	3250	16	[88]
*	(HOOCCH ₂) ₂ O	—	2900	67	[73]
*		—	—	88	[88]
*		—	—	224	[88]
*		—	—	204	[88]

* Вязкость определена в 0,5%-ном растворе тетрагидрофана.


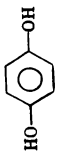
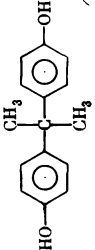
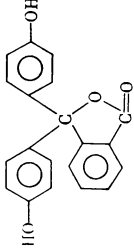
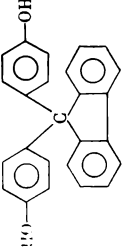

Т а б л и ц а 5 (продолжение)

Диол	Кислота	$\eta_{\text{пр}}^{25}$, дЛ/г	Мол. вес	Т. размягч., °С	Литература
То же	$\text{HOOC}(\text{CF}_2)_4\text{COOH}$	—	2500	64	[43]
»	$\text{HOOC}(\text{CF}_2)_5\text{COOH}$	—	2540	57	[73]
»	$\text{HOOC}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$	—	3400	55	[49]
»	$(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \text{---} \text{C} \text{CH}_2 \diagdown \\ \text{E}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{O}$	—	784	300	[73]
»	$(\text{ClOOC} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \text{CH}_2 \diagdown \\ \text{E}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{O})_2$	—	320	355	[73]
$\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_9\text{H}_{10}\text{CCH}_2\text{OH}$	$\text{HOOC} \text{---} \text{COOH}$	—	360	—	[88]
То же	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	—	335	—	[88]
»	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	—	2918	26	[88]
»	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	—	2980	—	[88]
»	$\text{ClOC}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$	—	3140	15	[88]
»	$\text{ClOC}(\text{CH}_2)_5\text{COCl}$	—	3244	7	[88]
»	$\text{ClOC}(\text{CH}_2)_6\text{COCl}$	—	3295	4	[88]
»	$\text{ClOC}(\text{CH}_2)_7\text{COCl}$	—	3316	1	[88]
»	$\text{ClOC}(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$	—	3350	—1	[88]
»	$\text{ClOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COCl}$	—	3370	—3	[88]
»	$\text{ClOC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COCl}$	—	—	64	[88]


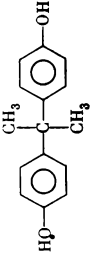
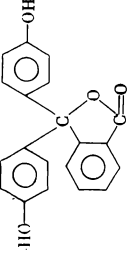
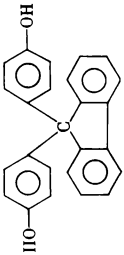

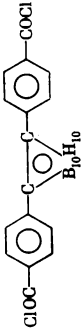
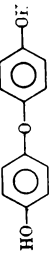
Т а б л и ц а 5 (продолжение)

Диол	Кислота	$\gamma_{\text{пр}}^{25}$, $\partial/\partial t$	Мол. вес	Т. размягч., °С	Литература
$\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{H}_{10}\text{CCH}_2\text{OH}$		—	—	208	[88]
То же		—	—	180	[88]
$(\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CCH}_2)_2\text{O}$	$\text{ClOC}(\text{CF}_3)_2\text{COCl}$	—	960	200	[73]
То же	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	—	2800	90	[73]
»	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	—	2650	—	[73]
»	$(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ 	—	688	31	[73]
»	$\text{HOOCSCVB}_{10}\text{H}_{10}\text{SCOOH}$	—	1730	125—180	[73]
»	$(\text{ClOCC}-\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{O})_2$ 	—	820	355	[73]
$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{O})_2$ 	$\text{ClOC}(\text{CF}_3)_2\text{COCl}$	—	1600	74	[73]
То же	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	—	2800	90	[73]
»	$\text{ClOC}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$	—	—	70	[73]
»	$(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ 	—	3250	195	[73]

Т а б л и ц а 5 (продолжение)

Диол	Кислота	$\eta_{\text{пр}}^{25}$, $\text{дл}/\text{г}$	Мол. вес	Т. размягч., °С	Литература
$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	$(\text{ClOOC}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$  То же $\text{ClOOCB}_{10}\text{H}_{10}\text{COCl}$ То же	—	4 350	177—190	[73]
$\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$		—	2 450	75	[73]
$\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$		0,09	2 400	150	[78, 79]
$\text{HO}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$		0,08	—	1	[79]
		0,36	18 900	235	[79]
		0,46	3 000	225	[79]
		0,48	11 100	300 (с разл.)	[79]
		0,46	8 200	300 (с разл.)	[79]
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	$\text{ClOOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2\text{COCl}$ 	0,08	1 700	200	[80]

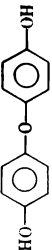
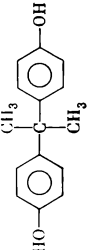
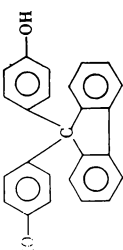
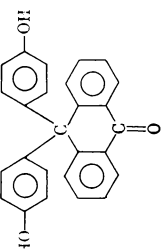
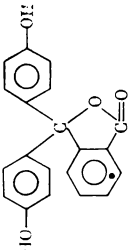
Т а б л и ц а 5 (продолжение)

Диол	Кислота	$\eta_{\text{пр}}^{25}$ *, $\text{дл}/\text{г}$	Мол. вес	Т. размягч., °С	Литература
$\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	То же	0,10	900	150	[80]
	*	—	—	350	[80]
	*	0,26	25 000	400	[80]
	*	0,38	16 000	400	[80]
	*	0,24	12 000	400	[80]
		0,60	—	320	[81, 89—93]
	То же	0,60	116 000	290	[81, 89—93]

Т а б л и ц а 5 (продолжение)

Диол	Кислота	$\eta_{\text{пр}}^{25}$, д.л./г	Мол. вес	Т. размягч., °С	Литература
	То же	0,90	440 000	290	[81, 89—93]
	»	0,90	99 000	350	[81, 89—93]
	»	0,90	66 000	350	[81, 89—93]
	»	1,20	—	350	[81, 89—93]
		0,60	—	320	[81, 89—93]

Т а б л и ц а 5 (окончание)

Диол	Кислота	$\eta_{\text{пр}}^{25}$ *, $\text{дл}/\text{г}$	Мол. вес	Т. размягч., °С	Литература
	То же	2,0	94 000	280	[81, 89—93]
	»	0,60	22 000	320	[81, 89—93]
	»	1,30	50 000	360	[81, 89—93]
	»	1,1	76 000	340	[81, 89—93]
	»	2,0	—	340	[81, 89—93]

Наибольший молекулярный вес, равный 530, достигается при мольном соотношении окиси пропилена и *бис*-(оксиметил)-*о*-карборана, равном 5 : 1 [96—98].

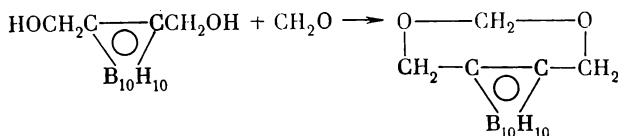
Результаты термогравиметрического исследования показали, что интенсивное разложение этого полимера начинается выше 250° С [96]. Было установлено существование меж- и внутримолекулярных связей в этом полимере [97].

Несколько позднее было проведено исследование процессов термического разложения полиоксипропиленкарборандиолового полимера до 600° С методами ИК-спектроскопии, газохроматографического и термогравиметрического анализов [99]. Было показано, что концевые гидроксильные группы в этом полимере связаны прочными водородными связями. При его нагревании в интервале температур 140—250° С. начинается деструкция, сопровождающаяся выделением газообразных продуктов и разрывом полимерной цепи по кислородным связям. При температурах 250—400° С протекает основная деструкция полиоксипропиленкарборандиолового полимера с разрывом по кислородным связям. При 400—600° С происходит структурирование этого полимера, *о*-карборановые ядра при этих температурах сохраняются.

В литературе нет данных о практическом использовании карборансодержащих полиэфиров. Имеются лишь рекомендации по использованию этих полимеров для изготовления высококачественного топлива [85] и связующих в антифрикционных самосмазывающихся пластиках [100].

Полиформали

Первые представители карборансодержащих полиформалей были описаны в 1964 г. [47]. Однако до сих пор этот класс карборансодержащих полимеров сравнительно мало изучен, вероятно, из-за склонности *о*-карборана к образованию устойчивых циклических продуктов. Например, 1,2-*бис*-(оксиметил)карборан взаимодействует с формальдегидом в растворе или массе в присутствии *n*-толуолсульфоновой кислоты по реакции

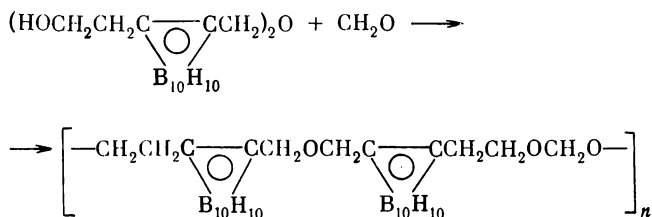


Попытки раскрыть цикл с образованием линейного полиформала оказались безуспешными [47]. Эту устойчивость можно объяснить как стабильностью циклических *о*-карборансодержащих формалей, так и стерическими препятствиями, возникающими при образовании цепи карборанового полимера.

При взаимодействии 1,2-*бис*-(оксиметил)-*о*-карборана и формальдегида в присутствии соляной кислоты были получены ди-

меры с мол. весом 400 и тримеры с мол. весом 700 или их смеси. Вывод о линейной структуре полученных соединений был сделан на основании ИК-спектров и способности полученных димеров и тримеров взаимодействовать с дихлорангидридом адипиновой кислоты с образованием полимера с мол. весом 2840.

Полимер с мол. весом 4400 был получен взаимодействием *бис*-(2-оксиэтил-1-*о*-карборанил)метилового эфира и формальдегида по реакции



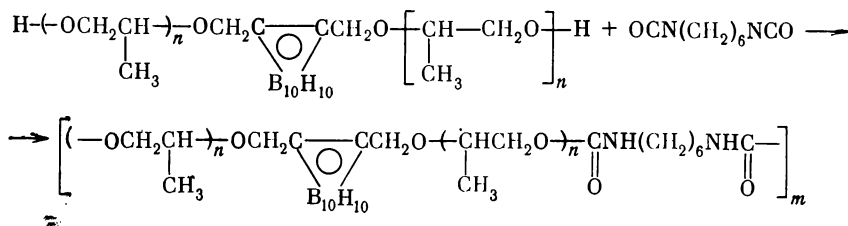
Линейная структура полимера подтверждается данными ИК-спектроскопии и взаимодействием полимера с 2,4-толуилендиизоцианатом, в результате которого получается каучукоподобный полимер. Однако из *бис*-(2-оксиметил-1-*о*-карборанил)метилового эфира ни циклических, ни полимерных продуктов получить не удалось. Это еще раз, по мнению авторов [47], указывает на то, что стерические препятствия, создаваемые большим объемом *о*-карборановых группировок, ингибируют процесс полимеризации.

Сравнительно недавно появились патентные данные о синтезе полиформалей с мол. весом 600—100 000 из *бис*-(оксиметил)-*о*-карборана и *бис*-(2-оксиэтил-1-*о*-карборанил)метилового эфира в присутствии *n*-толуолсульфокислоты [101]. После отверждения этих полимеров полидиизоцианатами были получены продукты с высокой термостабильностью.

Полиуретаны

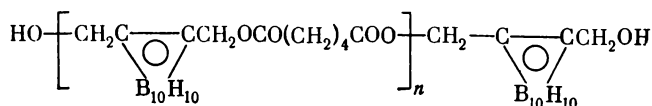
Первые представители карборансодержащих полиуретанов были получены взаимодействием низкомолекулярных простых или сложных полиэфиров и ароматических или алифатических диизоцианатов [49, 74, 98].

Полиуретаны, синтезированные при 100° С в инертной атмосфере по схеме



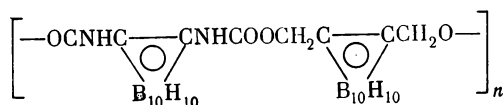
при избытке диизоцианата (не менее 30% по отношению к стехиометрическому), представляли собой отвержденный продукт с пределом прочности 9—9,2 кг/см² [98].

Аналогичным образом были синтезированы полиуретаны из карборансодержащих сложных полиэфиров строения [49]



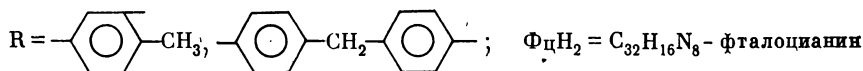
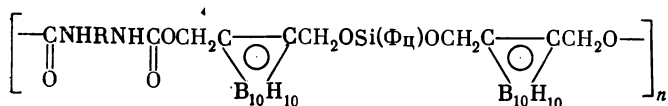
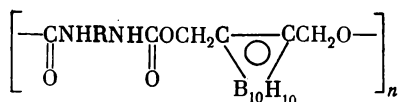
В данном случае избыток диизоцианата оказался недостаточным для создания вулканизационной сетки, поэтому в синтезированные полимеры были введены различные полиолы: глицерин, касторовое масло, триметилпропан. В результате этой реакции были получены карборановые эластомеры с высокими эластическими свойствами.

Карборансодержащие полиуретаны образуются также при взаимодействии 1,2-(*o*-карборанилен)диизоцианата в бензоле с различными диолами [48]. Эти полимеры растворимы в бензоле. Полиуретан строения



является резиноподобным материалом с мол. весом 5000 и т. размягч. 35—40° С.

Исследована термическая устойчивость *o*-карборансодержащих полиуретанов строения [102]



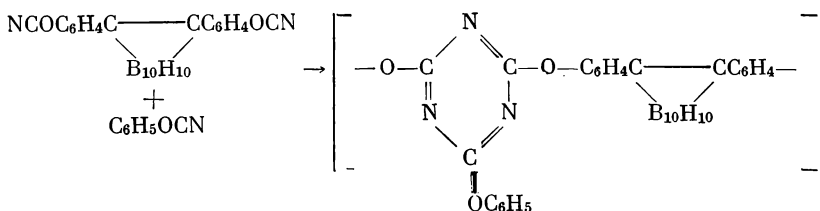
При нагревании на воздухе у этих полимеров начинаются потери в весе в интервале температур 100—200° С, которые авторы связывают с термическим расщеплением уретановых групп. При температуре 338—460° С вес полимеров увеличивается на 5—10%, что объясняется, по мнению авторов, окислением CH₂-группы,

стоящей у карборанового ядра. При температуре 600° С эти полиуретаны характеризуются меньшими потерями, чем аналогичные полиуретаны, не содержащие карборановые ядра, что, по-видимому, можно объяснить стабилизирующим эффектом карборановой группировки.

В литературе отсутствуют данные о возможном использовании карборансодержащих полиуретанов.

Полиарилцианураты

Карборансодержащие полиарилцианураты с повышенной тепло- и термостойкостью были получены полициклотримеризацией 1,2-бис-(4-цианатофенил)-*o*-карборана или его сополимеризацией с моноциановым эфиром C_6H_5OCN [103].

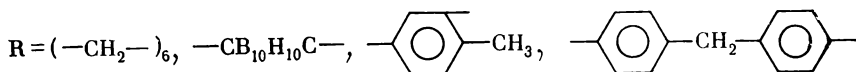
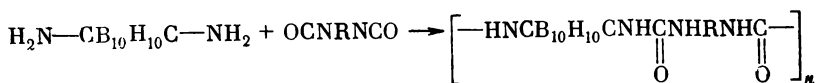


Полициклотримеризацию проводят без катализаторов, либо в присутствии одного из следующих катализаторов: $ZnCl_2$, $[(C_6H_5O)_3P]_4CoBr$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SnCl_2$ в ампуле при постепенном подъеме температуры от 165 до 275° С со скоростью 3—50 град/час в течение 20 час. Полученные карборансодержащие полицианураты имеют аморфную структуру и хорошую адгезию к различным материалам. Все они не растворимы в известных растворителях за исключением сополимера с моноциановым эфиром, и имеют следующие характеристики: температура начала разложения на воздухе (скорость подъема температуры 4,5 град/мин) — 370° С, коксовый остаток на воздухе при 800° С — 98% от первоначального, удельная ударная вязкость 6—8 кГ/см², твердость по Бринеллю — 700—1000 кГ/см².

Карборансодержащие полицианураты могут быть использованы в качестве тепло- и термостойких пленок, покрытий, связующих для стеклопластиков, клеев и т. д.

Полимочевины

Карборансодержащие полимочевины были получены совсем недавно взаимодействием 1,7-(*m*-карборанилен)диаминa и различных диизоцианатов в растворе диглима при 100—160° С по следующей схеме [104]:



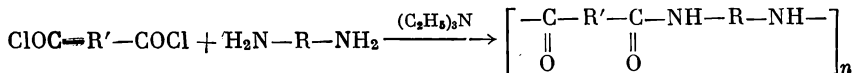
Эти полимочевины являются неплавкими светлыми порошками, хорошо растворимыми в растворителях амидного типа, диметилсульфоксиде и N-метилпирролидоне, $\eta_{\text{сп}}^{25} = 0,14\text{--}0,82$ дл/г. При хранении в растворителях амидного типа при комнатной температуре происходит их медленная деструкция. По термогравиметрическим данным, эти полимеры, как и полимочевины, не содержащие карборановые группировки, начинают разрушаться около 200° С.

Однако карборансодержащие полимочевины при 800° С имеют коксовый остаток (63—79%), в то время как ароматические полимочевины, не содержащие карборановые ядра, улетучиваются при 400—500° С полностью [105].

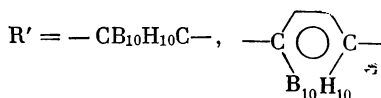
Полиамиды

Сведения о синтезе карборансодержащих полиамидов появились в литературе сравнительно недавно [78, 79, 106—110]. Вероятно, этот факт связан с трудностью проведения реакции с участием аминных и карборановых групп, так как известно, что под действием аминов *о*- и *м*-карборановые ядра претерпевают различные превращения [111—114].

Высокомолекулярные *м*- и *п*-карборансодержащие полиамиды были получены неравновесной низкотемпературной поликонденсацией дихлорангидридов *м*- и *п*-карборандикарбоновой кислот с различными диаминами в растворе тетрагидрофурана в присутствии акцептора хлористого водорода по следующей схеме [78, 79]:



R — арилен или алкилен;



Ароматические *м*-карборансодержащие полиамиды, синтезированные таким образом, являются волокнистыми веществами с мол. весом 8000—50000 (см. табл. 7). Почти все они аморфны, обладают хорошей растворимостью в тетрагидрофуране, амидных

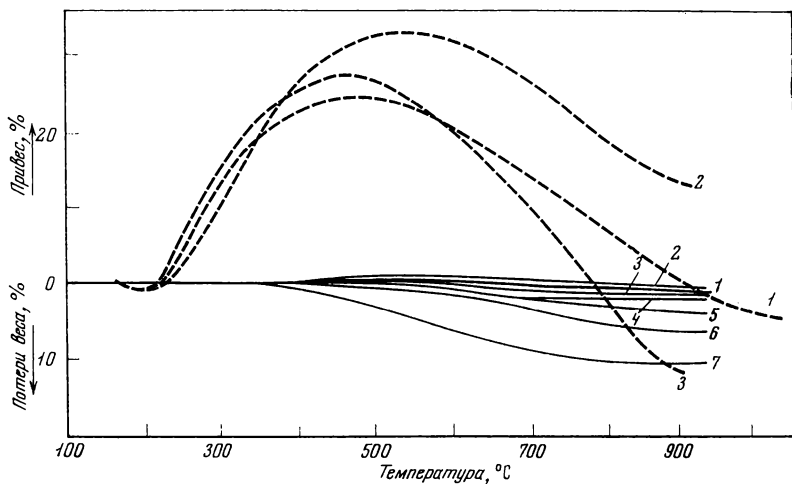


Рис. 4. Динамические термогравиметрические кривые в инертной атмосфере (—) и на воздухе (---) *м*-карборансодержащих полиамидов на основе дихлорангидрида *м*-карборандикарбоновой кислоты и следующих диаминов:

1 — бензидин; 2 — *п*-фенилендиамин; 3 — 4,4'-диаминодифениловый эфир; 4 — 4,4'-диаминодифенилметан; 5 — 4,4'-диаминодифениловый эфир гидрохинона; 6 — бис-(3-метил-4-аминофенил)метан; 7 — 1,6-гексаметилендиамин

растворителях, набухают в ацетоне и хлороформе и образуют прозрачные прочные пленки (прочность на разрыв 500—900 кг/см^2), обладающие хорошей адгезией к металлам и хорошими диэлектрическими свойствами, сохраняющимися в широком интервале температур. *м*-Карборансодержащие полиамиды устойчивы к действию кипящей воды и 40%-ной серной кислоты. При нагревании этих полиамидов в водном 40%-ном растворе щелочи в течение 3 час. происходит уменьшение молекулярного веса полимеров за счет щелочного гидролиза и разрушение карборановой группировки.

По данным динамического термогравиметрического анализа, при нагревании *м*-карборансодержащих полиамидов на воздухе при 200—250° С наблюдается большое увеличение в весе, которое достигает максимума при 450—550° С (до 130% от первоначального веса) в основном за счет взаимодействия этих полимеров с кислородом и влагой воздуха (см. рис. 4). Железистые остатки после нагревания *м*-карборансодержащих полиамидов на воздухе до 900° С составляют 80—110% от первоначального веса. При нагревании в инертной атмосфере до 900° С большинство из этих полимеров теряет в весе не более 5% (см. рис. 4) [114]. При изучении термической деструкции *м*-карборансодержащих полиамидов в вакууме в интервале температур 150—800° С с определением газообразных продуктов деструкции было показано, что введе-

ние *м*-карборановых группировок в цепь полиамида значительно затрудняет гомолитический и гетеролитический распад амидной связи, причем деструкция этих полимеров обуславливается в основном расщеплением *м*-карборановых группировок под действием NH-групп [115, 116].

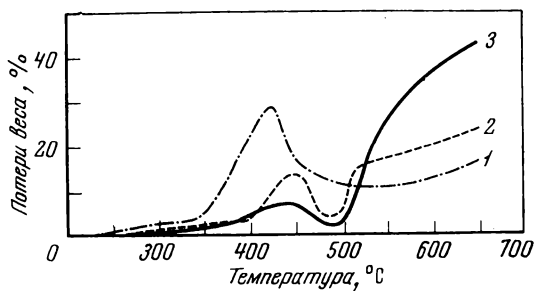
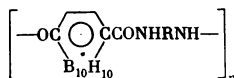


Рис. 5. Кривые динамического термогравиметрического анализа полиамидов *n*-карборандикарбоновой кислоты



(на воздухе, скорость подъема температуры 4,5 град/мин)

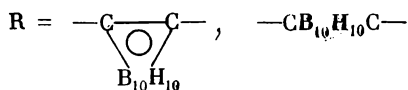
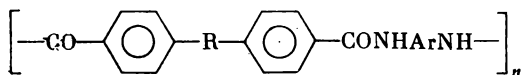
1 — *м*-фенилен; 2 — бензидин; 3 — дифенилфлуорен

м-Карборансодержащие полиамиды обладают большой радиационной устойчивостью [117] и могут быть модифицированы непредельными галогенсодержащими мономерами и полимерами [118].

n-Карборансодержащие полиамиды представляют собой белые порошки с $\eta_{\text{пр}}^{25} = 1,0 \div 6,19$ дл/г и т. размягч. 250—460° С [119] (см. табл. 7). Почти все они имеют кристаллическую структуру и растворяются лишь в концентрированной серной кислоте. Некоторые из них имеют аморфную структуру, обладают хорошей растворимостью в органических растворителях и способностью образовывать прозрачные бесцветные пленки с прочностью на разрыв ~ 1100 кг/см², несколько более эластичные, чем пленки *м*-карборансодержащих полиамидов. По данным динамического термогравиметрического анализа, *n*-карборансодержащие полиамиды устойчивы при нагревании на воздухе или в инертной атмосфере до 350—450° С (см. рис. 5). Увеличение же в весе этих полимеров, происходящее при температурах 500—600° С, связано, по предположению авторов, с окислением *n*-карборанового ядра. Коксовый остаток *n*-карборансодержащих полиамидов после нагревания их на воздухе до 700° С составляет 50—80% от первоначального веса. При изучении термической деструкции этих полиамидов в вакууме в интервале температур 150—800° С, с определением газообразных продуктов деструкции, было показано, что их де-

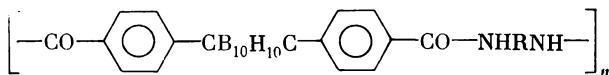
струкция в основном определяется гидролитическими процессами разложения амидных связей [115].

о- и *м*-Карборансодержащие полиамиды с мол. весом 70000—80000 общей формулы:



были синтезированы неравновесной низкотемпературной поликонденсацией в растворе апротонных диполярных растворителей или неравновесной поликонденсацией в системе органический растворитель — вода в присутствии акцептора хлористого водорода [106, 109, 110]. Полученные полиамиды представляют собой волокнистые вещества белого цвета, обладающие высокими температурами размягчения (см. табл. 7). Они большей частью аморфны, хорошо растворимы не только в амидных растворителях, но и в тетрагидрофуране, циклогексаноне, смеси тетрахлорэтана с фенолом, трикрезоле и образуют из растворов прозрачные пленки с хорошими механическими свойствами не только при комнатной, но и при повышенных температурах.

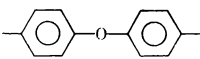
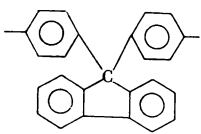
В табл. 6 приведены механические свойства неориентированных пленок полиамидов общей формулы



I

Т а б л и ц а 6

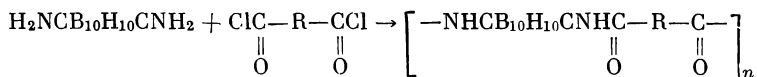
Механические свойства полиамидов I

Р	$\eta_{\text{пр}}^{25}$ *, дЛ/г	Температура, °С	Прочность на разрыв, кг/см ²	Относительное удлинение, %
	0,79	20	710	61
		100	480	38
		200	300	35
		300	200	72
	1,50	20	940	20
		100	680	34
		200	730	61
		300	370	111

* Вязкость определена в диметилформамиде.

Исследование гидродинамических свойств растворов полиамида [27], полученного взаимодействием 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-карборана и 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена, показало, что свойства раствора полиамида с карборановыми группами в цепи не отличаются от свойств обычных полиамидов. По данным динамического термогравиметрического анализа, температура, при которой наблюдаются изменения в весе для синтезированных *o*- и *m*-карборансодержащих полиамидов при нагревании на воздухе, находится в интервале 370—435° С, а при нагревании в инертной атмосфере — в интервале 380—450° С. Коксовый остаток этих полиамидов после нагревания их в инертной атмосфере до 900° С составляет 82—96% от первоначального веса. При изучении термической деструкции *o*- и *m*-карборансодержащих полиамидов в вакууме в интервале температур 200—800° С, с определением состава газообразных продуктов деструкции, было показано, что гидролитические процессы распада полимера, играющие для обычных полиамидов основную роль, на начальной стадии деструкции заторможены [120].

Совсем недавно поликонденсацией 1,7-(*m*-карборанилен)диамина с дихлорангидридами дикарбоновых кислот в растворе кипящего толуола или в растворе толуола при комнатной температуре в присутствии акцептора хлористого водорода были синтезированы полиамиды по следующей схеме [121]:



R — арилен или —CB₁₀H₁₀C—.

Полученные полиамиды являются неплавкими светлыми порошками с $\eta_{\text{пр}}^{25} = 0,12 \div 0,43$ дл/г, хорошо растворимыми в ацетоне и растворителях амидного типа, причем последние постепенно деструктируют полученные полиамиды даже при комнатной температуре. Например, $\eta_{\text{пр}}^{25}$ полиамида, синтезированного из 1,7-(*m*-карборанилен)диамина и дихлорангидрида терефталевой кислоты, в диметилформамиде, изменяется в течение 24 час. от 0,43 до 0,19, а в *N*-метил-2-пирролидоне — от 0,43 до 0,39. По данным динамического термогравиметрического анализа, эти полиамиды начинают изменяться на воздухе около 200° С и практически не теряют в весе в инертной атмосфере до 900° С.


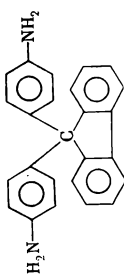
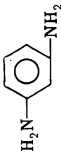
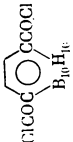
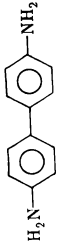
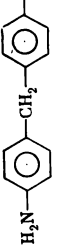
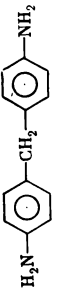
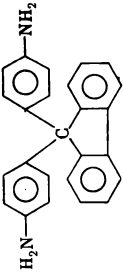

На основании изложенного выше можно сказать, что, несмотря на то, что синтез карборансодержащих полиамидов осуществлен сравнительно недавно, физико-химические свойства их достаточно подробно изучены. Большинство из этих полиамидов сочетает высокую термостойкость с хорошей растворимостью в обычных растворителях и способностью образовывать прозрачные прочные пленки, обладающие высокими диэлектрическими свойствами и хорошей адгезией к стеклу и металлам. Наличие таких] своеобразных свойств у карборансодержащих полиамидов

Т а б л и ц а 7

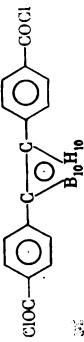
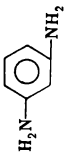
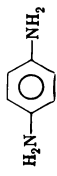
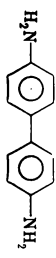
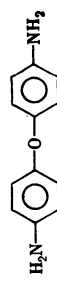
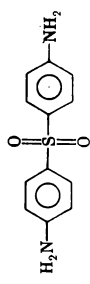
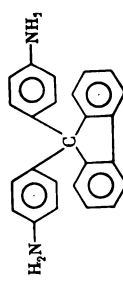
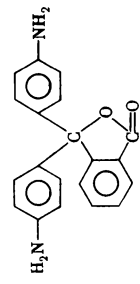
Свойства карборансодержащих полиамидов

Дихлорагидрид дикарбоновой кислоты	Диамин	$\eta_{\text{пр}}^{25}$, dl/g	Мол. вес	Т. размягч., °C	Литература
$\text{ClSCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCl}$ 		2,16	53 000	Не разм.	[78, 79]
То же		0,46	—	Не разм.	[78, 79]
„		0,83	42 000	»	[78, 79]
„		1,34	35 400	»	[78, 79]
„		0,32	22 400	»	[78, 79]
„		0,59	35 600	»	[78, 79]
„		0,25	7 700	290	[78, 79]
„		0,53	25 800	200	[78, 79]

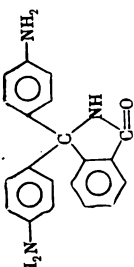
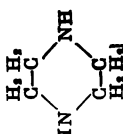
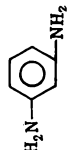
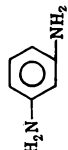
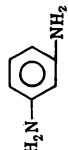
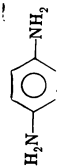
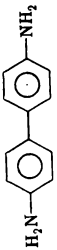
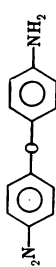
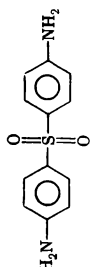
Т а б л и ц а 7 (продолжение)

Дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	Диамин	$\eta_{\text{пр}}^{25}$, дл/г	Мол. вес	Т. размягч., $^{\circ}\text{C}$	Литература
$\text{ClCCCB}_{10}\text{CCCl}$ 	 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	0,48	30 700	Не разм.	[78, 79]
То же	 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	0,35	35 600	90	[78, 79]
 $\text{B}_{10}\text{H}_{16}$	 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	1,90	—	350	[419]
То же	 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	6,19	—	460	[419]
•	 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	1,26	67 500	330	[419]
•	 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	1,30	80 500	420	[419]
•	 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	1,00	—	250	[419]

Т а б л и ц а 7 (продолжение)

Дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	Диамин	$\eta_{\text{пр}}^{25}$, dl^2/g	Мол. вес	Т. размягч., °C	Литература
		0,74	106 000	310	[109, 110]
То же		—	—	360	[109, 110]
»		0,50	—	350	[109, 110]
»		0,91	160 000	325	[109, 110]
»		0,40	—	305	[109, 110]
»		0,80	70 000	370	[109, 110]
»		0,75	67 000	380	[109, 110]

Т а б л и ц а 7 (продолжение)

Дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	Диамин	$\eta_{\text{пр}}, \text{дл/г}$	Мол. вес	Т. размягч., °C	Литература
То же	  	0,60	—	385	[109, 110]
•		0,38	—	320	[109, 110]
•		0,60	—	320	[109, 110]
То же		0,66	—	380	[109, 110]
•		1,06	—	400	[109, 110]
•		0,79	—	300	[109, 110]
•		0,40	—	320	[109, 110]

Т а б л и ц а 7 (окончание)

Дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	Диамин	$\tau_{\text{пр}}^{25}$, $\partial_{\text{л/г}}$	Мол. вес	Т. размягч., $^{\circ}\text{C}$	Литература
То же		1,50	—	370	[109, 110]
»		0,70	—	390	[109, 110]
$\text{ClOCSC}_6\text{H}_4\text{COCl}$		0,12	—	Не разм.	[121]
	То же	0,43	—	»	[121]
	»	0,22	—	»	[121]
	»	0,33	—	»	[121]

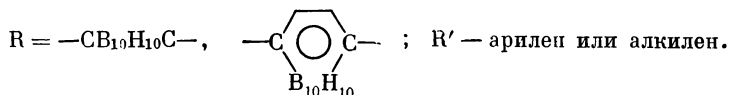
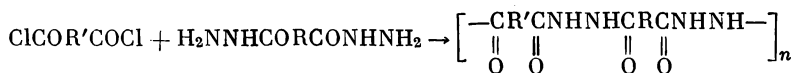
позволяет надеяться, что они в недалеком будущем найдут применение в различных областях техники.

В настоящее время имеются сведения о применении карборансодержащих полиамидов в качестве исходных связующих для антифрикционных самосмазывающих пластиков [100]. В табл. 7 представлены свойства карборансодержащих полиамидов.

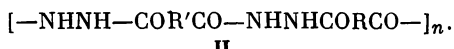
Полиазолы

Среди карборансодержащих полиазолов известны полигидразиды [122, 123], полиоксадиазолы [122—126], полибензимидазолы [127] и сополимеры полиоксадиазолов с карборансодержащими политриазолами [128, 129].

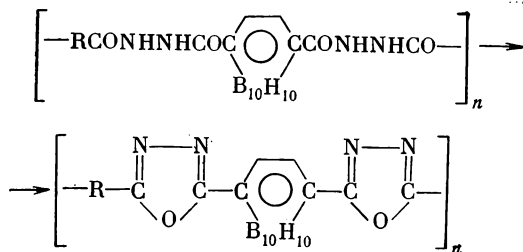
Карборансодержащие полигидразиды были получены неравновесной низкотемпературной поликонденсацией в растворе пиридина или смеси пиридина с тетрагидрофураном [122, 123]:



В табл. 8 представлены свойства карборансодержащих полигидразидов общей формулы



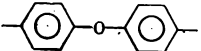
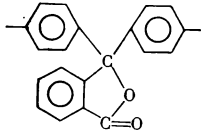

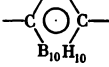

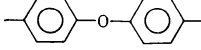
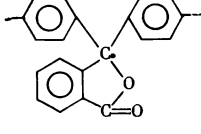


Все синтезированные полигидразиды являются волокнистыми веществами белого цвета с мол. весом от 8 000 до 100 000. Алифатические *n*-карборансодержащие полигидразиды размягчаются при 110—130° С, ароматические — при 230—270° С. Ароматические *m*-карборансодержащие полигидразиды, не размягчаясь, начинают разлагаться при 300° С. Все полученные полигидразиды хорошо растворяются в растворителях амидного типа, диметилсульфоксиде, трикрезоле и образуют из раствора в диметилформамиде пленки с прочностью на разрыв ~800 кг/см². *n*-Карборансодержащие полигидразиды при нагревании в вакууме при 250—300° С или в растворе полифосфорной кислоты при 140° С превращаются в соответствующие полиоксадиазолы по следующей схеме:



R — арилен, алкилен.

Т а б л и ц а 8
Свойства карборансодержащих полигидразидов II

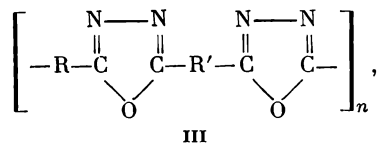
R	R'	Мол. вес **	Т. размягч., °C	Литература
	$-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-$	29 000	Не разм.	[122]
	То же	10 800	»	[122]
	»	71 000	»	[122]
	»	42 600	»	[122]
См. *	»	8 600	»	[122]
$-(\text{CH}_2)_4-$	»	17 900	»	[122]
$-(\text{CH}_2)_6-$	»	19 500	»	[122]
$-(\text{CH}_2)_8-$	»	22 000	»	[122]
		—	~300	[123]
	То же	63 500	~270	[122]
	»	100 000	230—240	[123]
	»	75 000	270	[123]
См. *	»	—	220	[123]
$-(\text{CH}_2)_2-$	»	62 000	110—130	[123]
$-(\text{CH}_2)_6-$	»	51 000	110—120	[123]

* Щавелевая кислота.

** Определен методом светорассеяния в ДМФА.

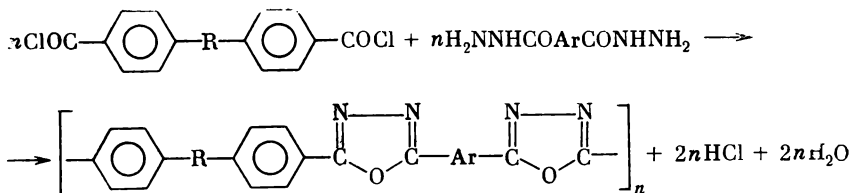
У *м*-карборансодержащих полигидразидов в этих же условиях процесс превращения в соответствующие полиоксадиазолы сопровождается разрушением *м*-карборанового ядра, по-видимому, за счет его взаимодействия с гидразидными звеньями.

В табл. 9 [123] приведены свойства *п*-карборансодержащих полиоксадиазолов общей формулы



которые представляют собой порошкообразные вещества желтого или коричневого цвета с $\eta_{\text{пр}}^{25} = 0,25 \div 0,95$ *дл/г*. Большинство из них не растворяется в органических растворителях и растворяются лишь в конц. H_2SO_4 . Ароматические *п*-карборансодержащие полиоксадиазолы размягчаются в температурном интервале 250—400° С, алифатические — 150—250° С. Они не разрушаются кипящей водой и устойчивы к действию диметилформамида и диметилсульфоксида при 100° С. При нагревании на воздухе или в инертной атмосфере ароматические *п*-карборансодержащие полиоксадиазолы не теряют в весе до 380—450° С.


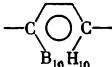

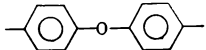
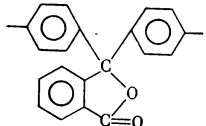
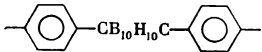
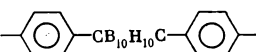


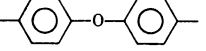
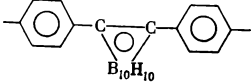
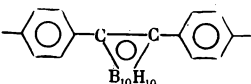

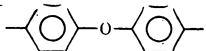
о- и *м*-Карборансодержащие полиоксадиазолы с $\eta_{\text{пр}}^{25} = 0,50 \div 3,10$ *дл/г* образуются в условиях одностадийной полициклизации в полифосфорной кислоте при взаимодействии дихлорангидридов или дигидразидов 1,2- или 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана с дигидразидами (а также солями гидразина) или соответственно дихлорангидридами других ароматических дикарбоновых кислот при 140—160° С в течение 40 час. [124, 126].



R — *о*-карборанилен, *м*-карборанилен

Эти полимеры размягчаются в интервале температур 260—350° С (см. табл. 9), хорошо растворяются в смеси тетрахлорэтана и фенола и обладают способностью образовывать прозрачные пленки с прочностью на разрыв 960—1150 *кг/см²* и удлинением 40—200%. При нагревании на воздухе они начинают терять в весе при 400—430° С и образуют при 900° С коксовый остаток (56—98% от первоначального веса). При изучении термической деструкции этих полиоксадиазолов в вакууме, с определением состава газообразных продуктов деструкции, было показано, что гидролитические

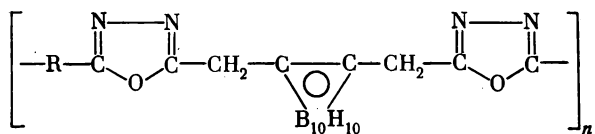
Т а б л и ц а 9]
Свойства карборансодержащих полиоксadiaзолов III

R	R'	$\eta_{\text{пр}}^{25}$, дл/г	Т. раз- мягч., °C	Литера- тура
		0,40	400—410 (с разл.)	[123]
	То же	0,25	390—400	[123]
	»	0,95	260—270	[123]
	»	0,40	~350	[123]
—(CH ₂) ₂ —	»	0,30	~250	[123]
См. *	»	0,35	300—310	[123]
—(CH ₂) ₆ —	»	0,32	150	[123]
		2,26	345	[124]
	То же	3,10	350	[124]
	»	1,20	310	[124]
	»	2,30	290	[124]
		0,83	330	[124]
	То же	0,50	275	[124]
	»	1,52	265	[124]

* Щавелевая кислота.

процессы деструкции *о*- и *м*-карборансодержащих полиоксадиазолов замедляются по сравнению с обычными полиоксадиазолами [121].

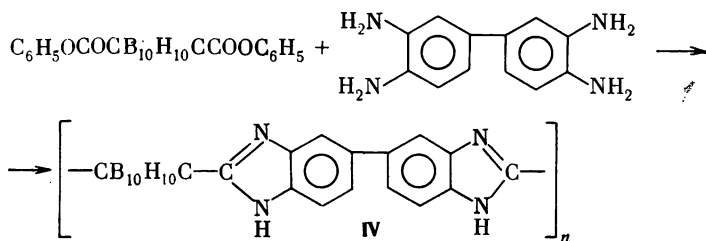
Алифатические *о*-карборансодержащие полиоксадиазолы



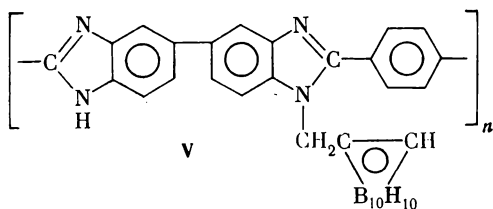
R — алкилен

были получены [125] из дигидразидов алифатических дикарбоновых кислот и *бис*-(карбоксиметил)-*о*-карборана двухстадийным методом. Вначале в растворе диметилформамида при 400—120° С были синтезированы полигидразиды, которые нагреванием при 260° С/2—3 мм в течение 10—12 час. были превращены в соответствующие полиоксадиазолы с т. размягч. 70—110° С; они не растворимы и устойчивы при нагревании до 200—230° С.

Полибензимидазолы, содержащие *м*-карборановые ядра в основной цепи, были получены поликонденсацией в расплаве по следующей схеме [127]:



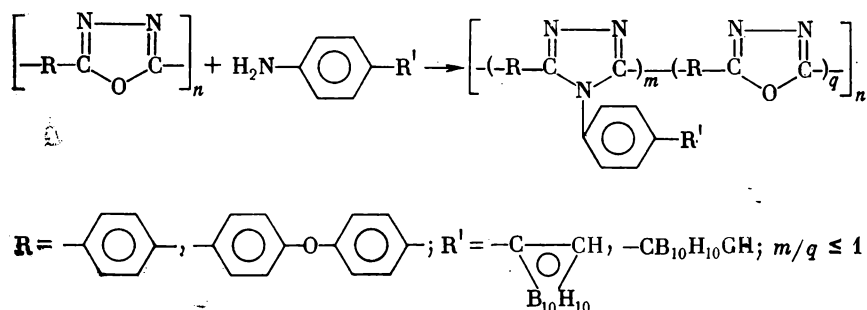
Полибензимидазолы, имеющие в боковой цепи *о*-карборановую группировку,



были синтезированы взаимодействием 1-бромметил-*о*-карборана и Na-соли полибензимидазола [127]. В работе не приводятся данные по молекулярному весу и температурам размягчения полимеров IV и V, описывается только термическая устойчивость этих полимеров. При нагревании на воздухе до 900° С они теряют 18—

20% своего исходного веса. У полимера IV около 500° С наблюдается увеличение в весе (~4%), которое полностью исчезает при нагревании этого полимера в инертной атмосфере. Изотермический анализ полимера IV показывает, что при 500° С на воздухе в течение 6 час. он теряет только 5% своего веса. Пленки полимеров IV и V на стальных и титановых пластинках не изменяются в течение 10 час. при 427° С.


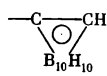
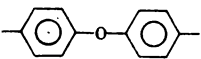
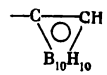
Сополимеры 1,3,4-оксадиазолов с 1,2,4-триазолами, содержащими *о*- или *м*-карборановые ядра в виде бокового заместителя (VI), были получены одностадийным или двухстадийным методом по следующей схеме [128, 129]:



По первому, одностадийному, методу к полученным в полифосфорной кислоте поли-(1,3,4-оксадиазолам) прибавляли полифосфорную кислоту с аминифенилкарбораном. По второму, двухстадийному, методу синтезированные в полифосфорной кислоте поли-(1,3,4-оксадиазолы) выделяли из раствора, очищали и вводили в полифосфорную кислоту, содержащую аминифенилкарборан. Карборансодержащие сополимеры, синтезированные первым методом, имеют более высокие молекулярные веса, чем сополимеры, полученные вторым методом, вероятно, вследствие отсутствия деструкции полиоксадиазолов при их повторном растворении. Структура сополимеров подтверждается данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Все полученные сополимеры являются порошкообразными веществами желтого или серого цвета, хорошо растворимыми в амидных растворителях и диметилсульфоксиде. Введение карборановых ядер в сополимеры увеличивает их растворимость в органических растворителях. Большинство синтезированных сополимеров являются неплавкими веществами (см. табл. 10). По данным динамического термогравиметрического анализа, на воздухе термическая устойчивость сополимеров, содержащих 12% бора (и ниже), по начальной температуре разложения почти аналогична термостойкости исходных полиоксадиазолов. Эти сополимеры начинают терять в весе при температуре ~420—450° С, но, в отличие от исходных полиоксадиазолов, у них наблюдается

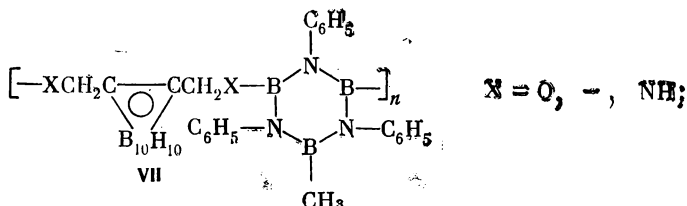
Таблица 10
Свойства сополимеров общей формулы VI

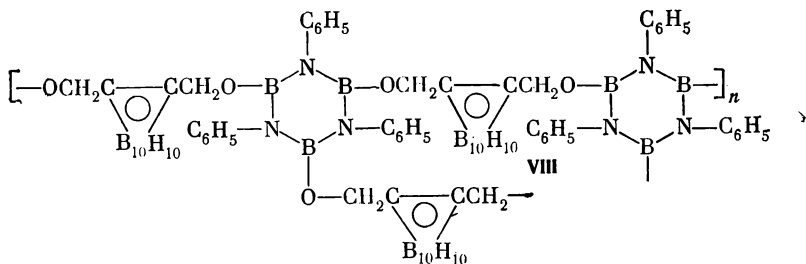
R	R'	$\eta_{\text{пр}}^{25} \text{ **}$	Т. размягч., °C **	Температура начала окисления, °C **
		1,8—2,0	Не разм.	320—350
То же	$-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{H}$	0,8—1,1	»	400
		0,8—1,2	»	340—360
То же	$-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{H}$	0,6—0,7	260—270	400—420

*¹ Определена в диметилформамиде; *² по термомеханическим кривым; *³ по ТГА.

уменьшение общей потери веса при 800° С. В сополимерах с содержанием бора выше 12% в области температур 350—450° С наблюдается увеличение веса сополимеров, которое достигает максимума (10% от первоначального веса) при 500—600° С. Общая потеря веса сополимеров при 900° С практически отсутствует. *м*-Карборансодержащие сополимеры превосходят *о*-карборансодержащие по начальной температуре разложения на 50—80° С, что, по-видимому, объясняется тем, что *м*-карборановая группировка химически и термически более стабильна, чем *о*-карборановая. Все карборансодержащие сополимеры устойчивы к действию кипящей воды, а *м*-карборансодержащие сополимеры, кроме того, не изменяются под действием диметилформамида и диметилсульфоксида при 100° С.

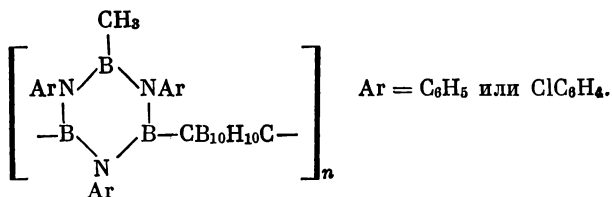
Полимеры, содержащие *о*-карборановые группировки, наряду с боразольными циклами, были синтезированы поликонденсацией в расплаве В-метил-*N*-трифенилборазола с 1,2-бис-(оксиметил)-*о*-карбораном, 1,2-бис-(хлорметил)-*о*-карбораном или 1,2-бис-(аминметил)-*о*-карбораном и поликонденсацией в расплаве *N*-трифенилборазола с 1,2-бис-(оксиметил)-*о*-карбораном [130]. Эти полимеры, судя по данным ИК-спектроскопии, имели следующее строение:





Они являются хрупкими прозрачными веществами светло-желтого цвета с мол. весом более 2000. В отличие от большинства полиборазолов, легко гидролизующихся на воздухе, описанные поликарборанборазолы вполне устойчивы к действию влаги воздуха. По-видимому, здесь также играют роль пространственные препятствия, создаваемые карборановыми группировками. Температура размягчения полимеров, полученных на основе 1,2-бис-(оксиметил)-*o*-карборана и *N*-трифенилборазола или *B*-метил-*N*-трифенилборазола, равна 150—160° С. Температура размягчения полимеров, синтезированных на основе *B*-метилтрифенилборазола и 1,2-бис-(аминометил)-*o*-карборана, а также 1,2-бис-(хлорметил)-*o*-карборана, составляет соответственно 60 и 45° С. Среди этих полимеров наибольшей термостойкостью обладают полимеры VII (при X = O) и VIII. При нагревании на воздухе до 400—450° С они теряют в весе всего ~1%. Авторы [130] считают, что такая термостойкость полимеров, вероятно, обусловлена термостабильностью группировок боразола и *o*-карборана, соединенных связью B—O, имеющей большую энергию (119,3 ккал/моль) по сравнению со связями B—N (104,3 ккал/моль) и B—C (100 ккал/моль).

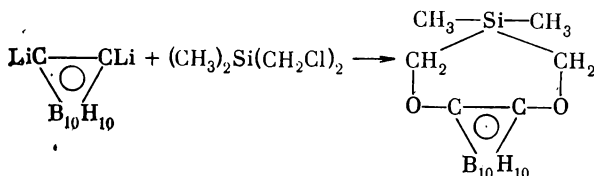
Взаимодействием дилитий-*m*-карборана и *B*-дигалоидборазолов были получены полимеры строения [131]



Это белые порошкообразные вещества, растворимые в хлорбензоле и симм.тетрахлорэтане, не отличающиеся хорошей гидролитической или термической устойчивостью.

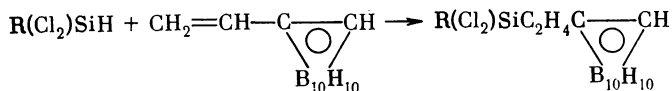
Полисилоксаны

В настоящее время наиболее многочисленным и глубоко изученным классом карборансодержащих полимеров являются карборансилоксановые полимеры. Первые попытки синтеза таких полимеров хорошо известными методами полимеризации и поликонденсации оказались безуспешными, так как исходные *о*-карборансилоксановые соединения проявляли большую склонность к образованию устойчивых циклических продуктов. Например, при взаимодействии дилитий-*о*-карборана с диметилдихлорметилсиланом по схеме

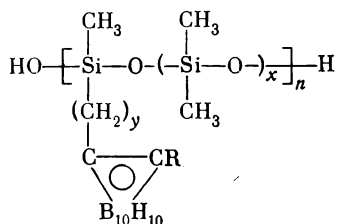


образуется устойчивый циклический продукт [132].

Обработка этого соединения *n*-толуолсульфокислотой или основанием приводила к получению полисилоксана и 1,2-бис-(оксиметил)-*о*-карборана [133]. Папетти и Хеингу [134] удалось синтезировать линейный 1,2-бис-(хлорсилил)-*о*-карборан, но его гидролиз всегда сопровождался циклизацией. В более поздних работах было показано, что все без исключения бис-(силил)-*о*-карбораны проявляют склонность к образованию циклов с одним карборановым ядром (5- и 7-членных) или с двумя карборановыми ядрами (6-членных) [135]. Поэтому поиски были продолжены в области синтеза моносиллил-*о*-карборановых мономеров. Такие мономеры были получены по схеме [136]



На их основе были синтезированы различные полимеры, содержащие *о*-карборановую группировку в боковой цепи [47, 137—139]. Например, гидролитической поликонденсацией или их сополиконденсацией с дихлордиалкилсиланами, диалкоксидиалкилсиланами или дихлордиалкилсилоксанами получены полимеры строения

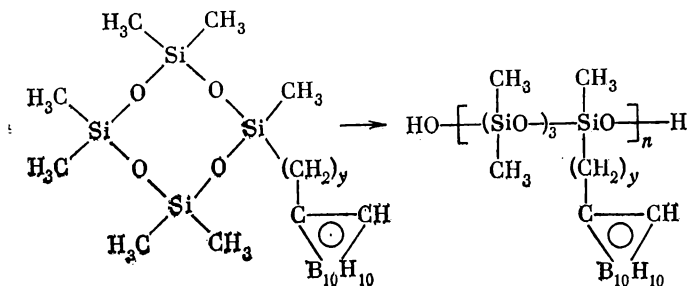


$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3;$

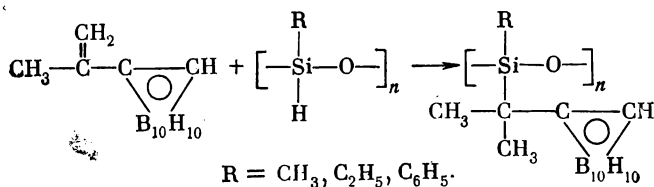
$x = 0, 1, 3; \quad y = 3, 4.$

В процессе реакции вначале образуется смола, которая затем переходит в твердый продукт и выпадает из раствора. Полимер с $y = 4$, $R = H$, $x = 1$ имеет мол. вес $\sim 14\ 000$, набухает в бензоле, растворяется в ацетоне, течет при $100^\circ C$ и не изменяется на воздухе при $350^\circ C$ в течение 200 час. Разложение этого полимера начинается при температуре $\sim 400^\circ C$ и достигает максимума при $480^\circ C$. Он может быть использован в качестве защитного покрытия на титане, алюминии и стали.

Аналогичные полимеры синтезированы также раскрытием *o*-карборанилалкилциклосилоксанов по схеме



Авторы [140] провели синтез полисилоксанов, содержащих *o*-карборановое ядро в боковой цепи, взаимодействием 1-изопропенил-*o*-карборана и полиалкилгидросилоксана.



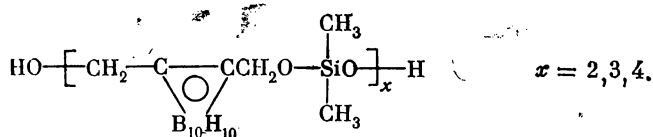
Исследования показали, что реакция между полиалкилгидросилоксаном и 1-изопропенил-*o*-карбораном протекает при температуре выше $200^\circ C$. Ниже $200^\circ C$ реакция практически не идет.

Полученные полимеры в зависимости от содержания бора — вязкие жидкости или твердые вещества. С увеличением содержания бора в полимере его растворимость в углеводородах ароматического ряда и спиртах уменьшается. Температура интенсивного разложения этих полимеров лежит в области $400\text{—}500^\circ C$.

Полимеры аналогичного строения были синтезированы на основе метил-(*o*-карборанилпропил)дихлорсилана и *o*-карборанилпропилтрихлорсилана [141].

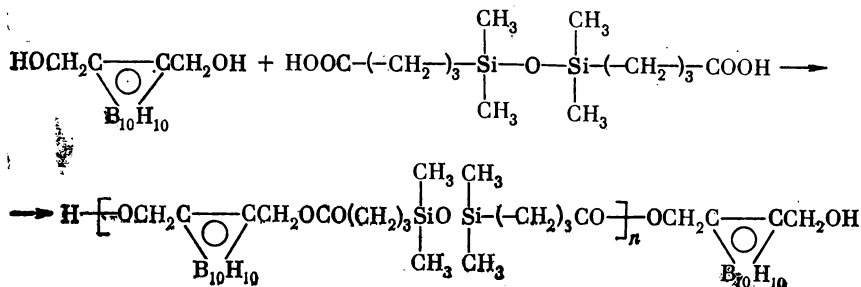
Наряду с полимерами, содержащими *o*-карборановые группы в боковой цепи, взаимодействием бис-(оксиметил)-*o*-карборана и дихлордиметилсилоксанов удалось получить олигомеры с *o*-кар-

борановыми ядрами в основной цепи [142]



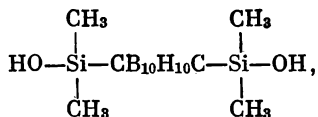
Эти олигомеры являются вязкими жидкостями, молекулярный вес которых изменяется от 580 до 1170.

Кроме того, поликонденсацией



были получены прозрачные, бесцветные олигомеры с мол. весом ~ 1000 , растворимые в ароматических углеводородах, устойчивые до 350°C [143].

Первая попытка синтезировать полисилоксан с *м*-карборановой группировкой в основной цепи гидролизом 1,7-бис-(хлордиметилсилил)-*м*-карборана оказалась неудачной [144]. В результате гидролиза вместо полимера образуется только 1,7-бис-(гидроксидиметилсилил)-*м*-карборан:

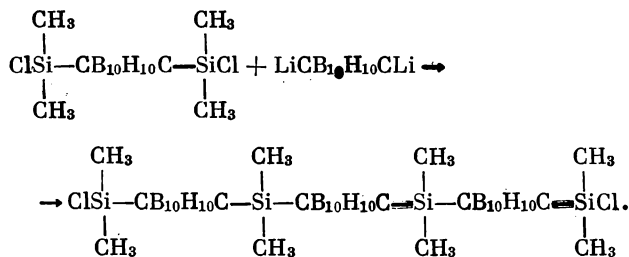


из которого несколько позднее нагреванием при $130-135^\circ\text{C}$ в присутствии FeCl_3 удалось получить кристаллический поли-*м*-карбораниленсилоксан с мол. весом 16 000 и т. размягч. $244-245^\circ\text{C}$ [145].

Кроме того, оказалось, что этот мономер взаимодействует с органическими дихлорсиланами при нагревании сначала при атмосферном, а затем пониженном давлении в присутствии FeCl_3 , также с образованием полимеров [146].

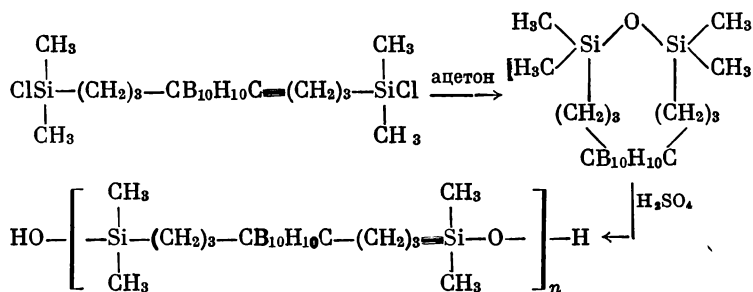
В более поздней работе [147] на основе бис-(хлордиметил)-*м*-карборана были получены кремний-*м*-карборановые олигомеры, не содержащие в макромолекулах кислорода. Олигомер с

атомами хлора на концах цепи получен по следующей схеме:

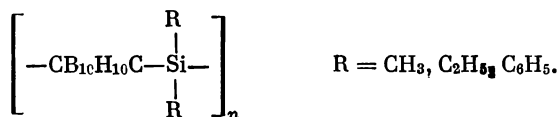


При нагревании этого олигомера с фениллитием или монолитий-*м*-карбораном в кипящем эфире образуются новые *м*-карборансодержащие олигомеры, представляющие собой вязкие жидкости с мол. весом 800—1000, растворимые в большинстве органических растворителей. Они начинают интенсивно разлагаться на воздухе при температуре 400° С, а в атмосфере инертного газа при 500° С.

Эластомерный *м*-карборансодержащий полисилоксан с мол. весом 8500 был синтезирован полимеризацией в присутствии кислот катализаторов циклического *м*-карбораниленсилоксана, полученного следующим образом [138]:

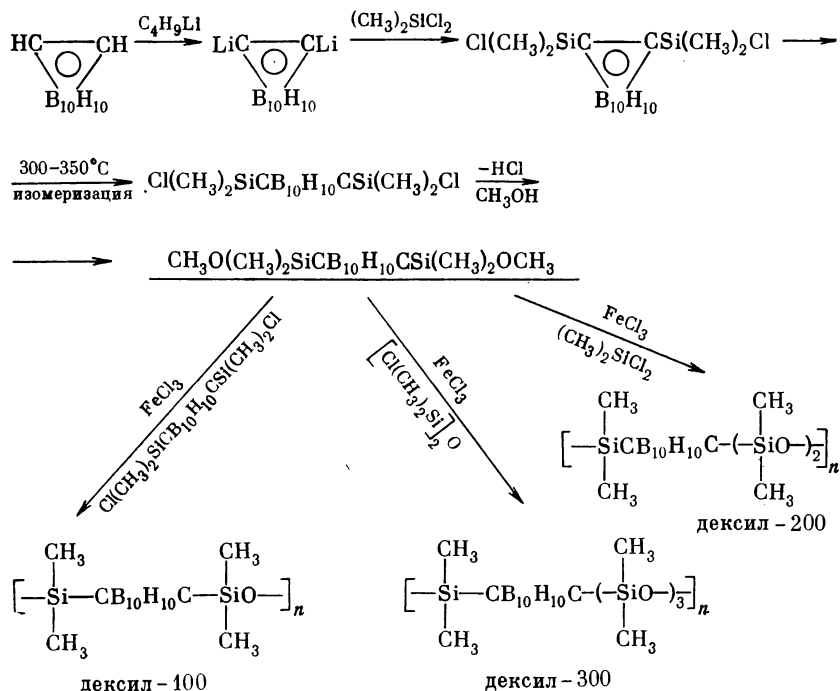


Поликонденсацией в растворе дилитий-*м*-карборана с диэтилдиметил- или дифенилдихлорсиланами были получены полимеры типа [148]

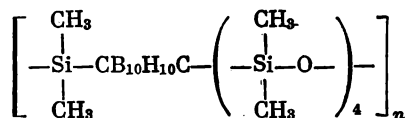


С практической точки зрения важным достижением в развитии термостойких карборановых эластомеров был синтез поли-*м*-карборансилоксанов американскими химиками фирмы «Olin Corporation» [50, 144, 149]. Эти полимеры, имеющие фирменное название «Дексил», состоят из диалкил- или диарилсилоксановых единиц, связанных *м*-карборановыми группировками. В боковую цепь полимеров вводят небольшие количества 1-винил-*о*-карборана, который используется для сшивания.

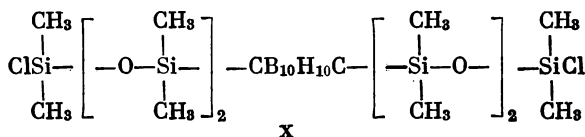
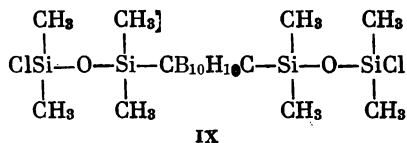
Дексилы получают поликонденсацией бис-(метоксидиметилсилил)-*м*-карборана с бис-(хлордиметилсилил)-*м*-карбораном, диалкилдихлорсиланами или алкилхлордисилоксанами в присутствии катализатора FeCl_3 .



Дексил-400



был приготовлен аналогичным образом. В более поздних работах [150, 151] сообщается о синтезе высокомолекулярных линейных дексильов простой гидролитической конденсацией. Было показано, что *м*-карбораниленсилоксаны строения IX и X



легко гидролизуются определенным количеством воды при 0° С с образованием дексила-300 и дексила-500.

Почти все дексилы являются растворимыми каучукоподобными веществами или вязкими жидкостями с мол. весами 16000—30000 (см. табл. 11). Дексил-100 представляет собой белый кристаллический полимер, хорошо растворимый в органических растворителях.

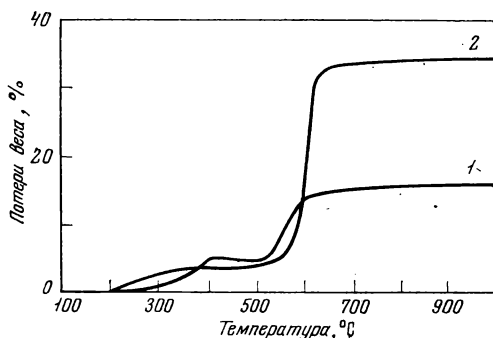
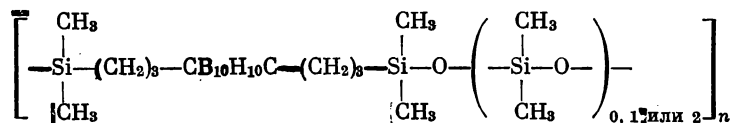


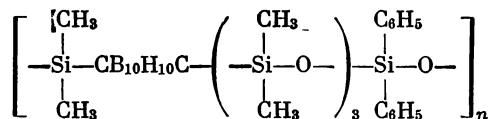
Рис. 6. Кривые динамического термогравиметрического анализа «дексиль» (на воздухе, скорость подъема температуры 2,5 град/мин)

1 — дексил-300; 2 — дексил-500

Отмечалось, что между структурой карборансодержащих полисилоксанов и их свойствами существует некоторая корреляция [50, 152]. Например, наблюдается снижение термостойкости и стойкости к окислению с увеличением силоксановых групп, не связанных с карбораном; этот эффект был объяснен как результат индуктивной стабилизации силильных групп за счет соседних электроноакцепторных *м*-карборанильных групп. Таким образом, полимеры типа

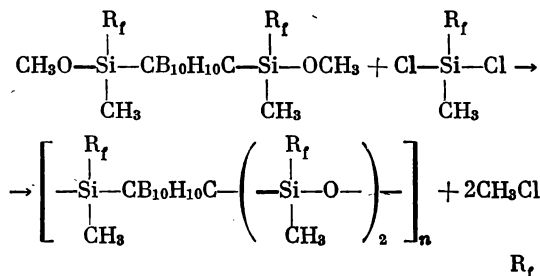


чувствительны к термоокислению уже при 240° С (в атмосфере азота они стабильны до 350° С) [138], в то время как отличительной чертой всех дексиль является их высокая термостойкость и сопротивление окислительным воздействиям при температурах 300—500° С [150, 152] (см. рис. 6). Частичное замещение метильных групп в дексилах на фенильные приводит к увеличению окислительной стойкости полимеров. Например, дексил-400 окисляется при 325° С, а полимер строения



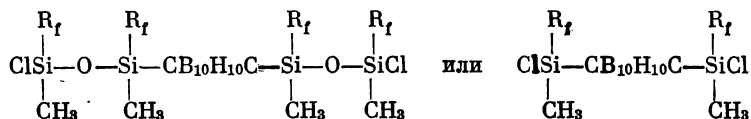
только при 370° С [152].

Присутствие трифторпропильных радикалов в скелете «дексил» придает полимерам максимальную термическую стабильность и стойкость к растворителям. Описано получение серии низкомолекулярных карбораниленсилоксановых полимеров с трифторпропильными радикалами конденсацией в присутствии FeCl_3 соответствующих мономеров, имеющих на концах атомы хлора или OSi_3 -группы, по следующей схеме [153, 154]:



или высокотемпературной конденсацией в присутствии кислых катализаторов [155, 156].

Серия линейных трифторпропилзамещенных поликарбораниленсилоксановых полимеров с мол. весом 3500—13000 была получена конденсацией кремнийсодержащих мономеров



в присутствии катализатора — тетраметилгуанидинсерной кислоты — или простой гидролитической конденсацией [157].

Полученные поликарбораниленсилоксаны представляют собой стеклообразные, каучукоподобные вещества или вязкие жидкости, более устойчивые к действию температур и растворителей, чем фторированные полисилоксаны и нефторированные дексилы.

Эластомерные, механические свойства и термостабильность дексильов изучены основательно [127, 144, 152, 158—164].

Методом термогравиметрического анализа было показано, что дексилы интенсивно разрушаются в атмосфере азота в интервале 400—600° С. Термомеханические свойства, определенные методом торсионного анализа в аргоне, оптимальны у дексильов при наличии трех силоксановых групп, соединяющих карборановые ядра (дексил-300) [163]. Дексилы легко формируются из расплава экстразией или календрованием. Дексил-300 широко применяется в качестве носителя при хроматографическом разделении таких высококипящих соединений, как силиконовые масла, полифениленовые эфиры, триглицериды и пестициды [165, 166]. Фенилзамещенные поли-*м*-карбораниленсилоксаны (дексил-202) могут

быть использованы для покрытия металлических и стеклянных поверхностей, пропитки тканей, электроизоляции, защиты внутренних частей автоклавов. Модифицированные поли-*м*-карбораниленсилоксаны могут применяться как смазки, а также в качестве регуляторов скорости горения твердых реактивных топлив [165, 167].

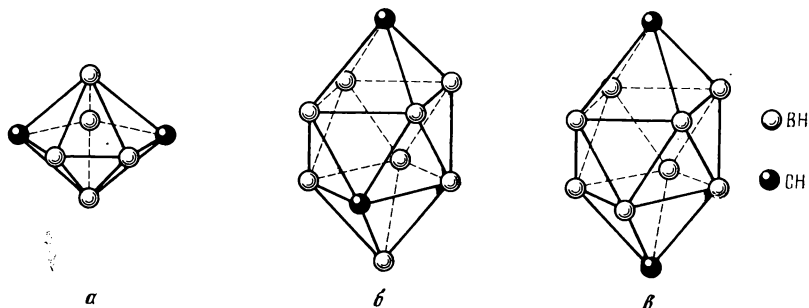
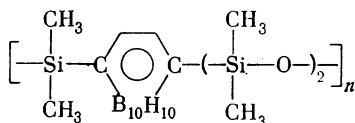


Рис. 7. Структура карборанов

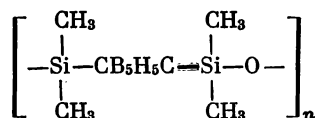
a — $C_2B_5H_7$ — 2,4-дикарбакловогептаборан-7; *б* — $C_2B_5H_{10}$ — 2,6-дикарбаклозодекаборан-10; *в* — $C_2B_5H_{10}$ — 2,10-дикарбаклозодекаборан-10

Имеются сообщения о синтезе полисилоксанов типа «дексил», содержащих *n*-карборановые группировки [48, 151, 168]. Указывается, что эти полимеры являются эластичными материалами, но более жесткими при низких температурах, чем соответствующие *м*-карборансодержащие полисилоксаны. При повышенных температурах поли-*n*-карборансодержащие полисилоксаны обладают эластомерными свойствами. Полисилоксан структуры



был синтезирован с мол. весом 16 000 и т. размягч. $> 500^\circ \text{C}$ [168]. Его потери веса, по данным термогравиметрического анализа, составляют 0,63% при 650°C . Имеются рекомендации по получению из *n*-карбораниленсилоксанов термостойких прокладок и втулок [168].

Сравнительно недавно по аналогии с дексилами были получены полимеры, содержащие в силиконовой цепи карбораны $C_2B_5H_7$ и $C_2B_5H_{10}$ (см. рис. 7) [157, 169, 170]. Полимер структуры



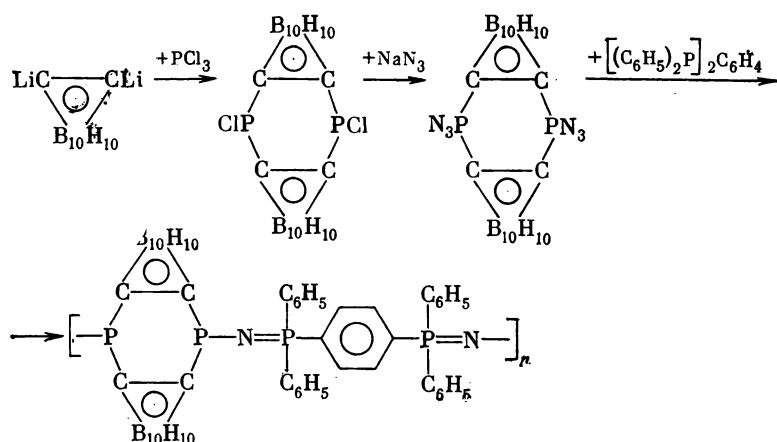
Т а б л и ц а 11
Свойства поликарбораниленсилоксанов

Поликарбораниленсилоксан	Мол. вес	Т. пл., °С	Т. стекл., °С	Литература
$\left[\text{—OCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCH}_2\text{O—} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—SiO—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \right]_n$	580	Вязкая жидкость	—	[49]
$\left[\text{—OCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCH}_2\text{O—} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—SiO—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_3 \right]_n$	900	То же	—	[49]
$\left[\text{—OCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCH}_2\text{O—} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—SiO—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_4 \right]_n$	1 170	» »	—	[49]
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ дексил-100	16 500	260	25	[171, 172]
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C—} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_s \end{array} \right]_n$ дексил-200	10 000	Каучуко- подобный материал	—	[48, 150]
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C—} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_s \end{array} \right]_n$ дексил-300	10 000	То же 40	—68	[48, 144, 171]
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C—} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_4 \end{array} \right]_n$ дексил-400	24 000	Вязкая жидкость	—75	[150, 171]
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C—} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_s \end{array} \right]_n$ дексил-500	21 000	То же	—	[144]
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—CB}_5\text{H}_5\text{C—} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_s \end{array} \right]_n$	12 500	70	—60	[171, 172]
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{C—} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—SiO—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \end{array} \right]_n$	16 000	>500	—	[168]

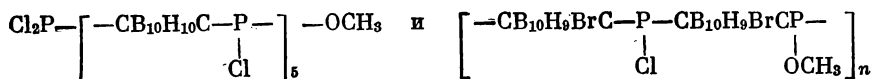
является воскообразным веществом светло-желтого цвета с мол. весом 12 500 и т. размягч. 70° С [171, 172]. Этот полимер способен кристаллизоваться. Для предотвращения кристаллизации и улучшения эластичности его модифицируют введением в основную или боковую цепь 5—20% карборанов $C_2B_{10}H_{12}$ или $C_2H_8B_{10}$, при этом его температура размягчения понижается до 52° С. Было установлено, что нагревание таких модифицированных полимеров в атмосфере азота до 350° С и на воздухе до 250° С не оказывает заметного влияния ни на температуру стеклования, ни на температуру вторичного перехода. Сохраняется даже растворимость этих полимеров в ксилоле. После нагревания в атмосфере азота до 550° С они сшиваются. Термостойкость и термомеханические свойства поликарбораниленсилоксанов на основе карборана $C_2B_5H_7$ подробно изучены [171, 172].

Полимеры с атомами Р и S в основной цепи

Взаимодействием 1,2-дилитий-*o*-карборана и PCl_3 образуются полимеры по следующей схеме [48, 173]:



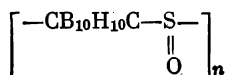
Эти полимеры с т. размягч. 225—250° С обладают хорошей термической и гидролитической стабильностью. Аналогичным образом через 1,7-дилитий-*m*-карборан были синтезированы олигомеры следующего строения [174]:



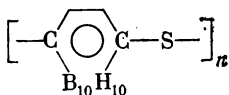
Более подробные сведения об этих соединениях отсутствуют.

Карборансодержащие полисульфиды $[-CB_{10}H_{10}C-S-]_n$ были получены взаимодействием 1,7-бис-(хлорсульфенил)-*m*-карборана и дилитий-*m*-карборана в растворе эфира, гексана, бензола или тетрагидрофурана при температуре $-30 \div +25^\circ C$ [51, 175—178]. Получить аналогичным методом *o*-карборансодержащие полисульфиды не удастся из-за большой склонности 1,2-бис-(хлорсульфенил)-*o*-карборана к циклизации. Молекулярный вес образующихся *m*-карборансодержащих полисульфидов, определенный осмометрическим методом, колеблется в интервале от 400 до 10 000. Эти полимеры размягчаются при $219-222^\circ C$ и растворяются в *o*-ксилоле.

При кипячении 1,7-бис-(хлорсульфенил)-*m*-карборана в абсолютном этаноле образуются полидисульфиды $[-SCB_{10}H_{10}CS-]_n$ с т. размягч. $307-310^\circ C$, а при кипячении в воде — полимеры строения



с мол. весом 2525. По аналогии с *m*-карборансодержащими полисульфидами были синтезированы *n*-карборансодержащие полисульфиды [177]:



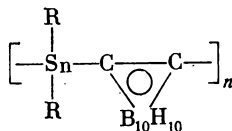
с т. размягч. выше $420^\circ C$, молекулярный вес которых не удалось определить из-за нерастворимости этих полимеров.

Имеются рекомендации по использованию *m*- и *n*-карборансодержащих полисульфидов и полидисульфидов в смеси с окислителями в качестве высокоэффективного ракетного топлива [178].

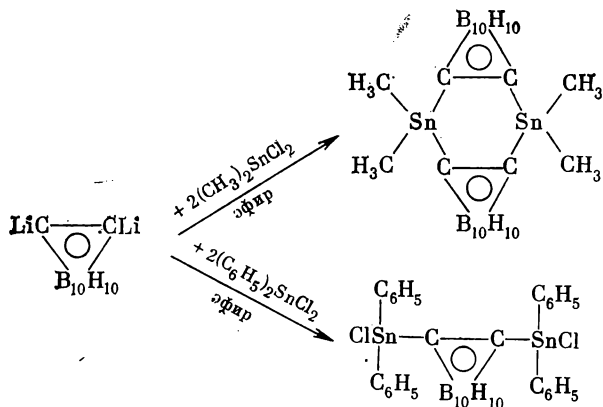
Другие карборансодержащие полимеры

В последнее время появились работы, посвященные синтезу полимеров, содержащих наряду с карборановым ядром, различные металлы: Sn, Hg, Ge [51, 179—182].

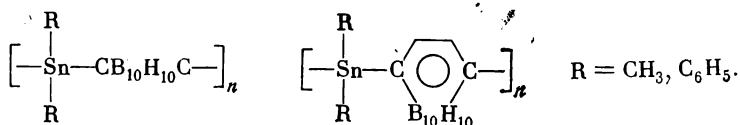
Взаимодействием дилитий-*o*-карборана и R_2SnCl_2 ($R = CH_3, C_6H_5$) не удается получить полимеры строения



В этом случае реакция протекает по следующей схеме [180]:



Однако при замене *o*-карборанового ядра на *m*- или *n*-карборановое эта реакция приводит к образованию полимеров строения



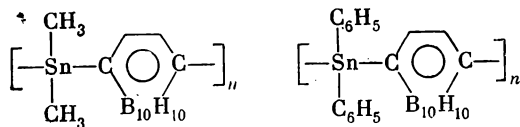
На длину цепи и температуру размягчения полимера строения $[-CB_{10}H_{10}CSn(CH_3)_2-]_n$ (XI) влияет природа растворителя, в котором происходит образование полимера (см. табл. 12) [51].

Таблица 12
Влияние природы растворителя на молекулярный вес полимера XI

n	Растворитель	Мол. вес	Т. пл., °C
8	Эфир	2563	217—221
24	Ксилол	7060	236—243
28	Гексан	8405	240—244
30	Декалин	9020	250—255

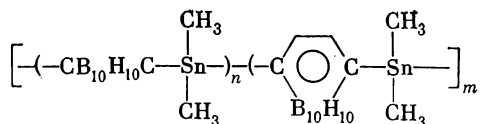
При замещении в этом полимере водорода, стоящего у атома бора, на бром получается полимер строения $[-Sn(CH_3)_2CB_{10}H_9BrC-]_n$ с т. пл. 380—383° С. Все эти полимеры являются бесцветными аморфными веществами, хорошо растворимыми в тетрагидрофуране, хлороформе, частично в бензоле.

n-Карборансодержащие полимеры строения



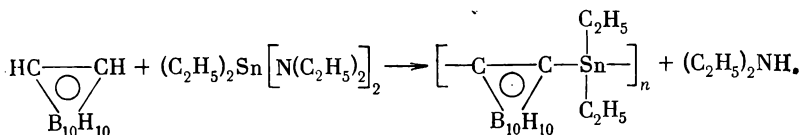
размягчаются соответственно при 365—375 и 404—412° С и имеют мол. вес 4800—6050 [180].

Получены также полимеры, в которых сочетаются *м*- и *п*-карборановые группировки:

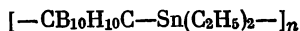


Они размягчаются при 370—375° С и растворяются в индоле. К сожалению, более подробные сведения об их полимерах отсутствуют [51].

Совсем недавно удалось получить и *о*-карборансодержащие полимеры нагреванием *о*-карборана и диэтиламинодиэтилстаннана по следующей схеме [181]:

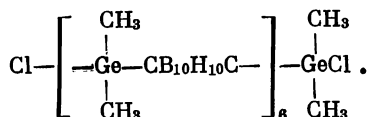


Полимер представляет собой коричневое маслообразное вещество с мол. весом ~2000. Аналогичным образом получен *м*-карборансодержащий полимер

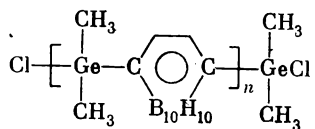


с мол. весом 2100.

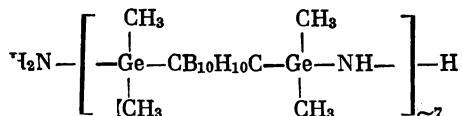
При взаимодействии диметилгерманийдихлорида и дилитиевого производного *м*-карборана образуется олигомер строения [51, 179, 180]



Он размягчается при температуре ~ 95° С. При замене *м*-карборановой группы на *п*-карборановую получается олигомер с мол. весом 1470.

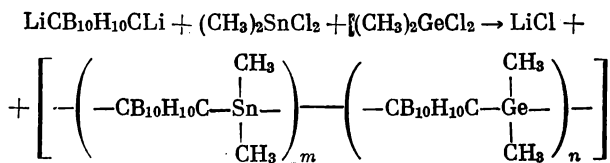


Этот олигомер растворим в дихлорбензоле и размягчается с разложением при 460—480° С. При аммонолизе $\text{ClGe}(\text{CH}_3)_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{CGe}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ были выделены полимеры строения



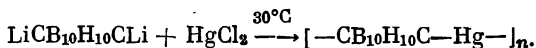
с мол. весом 1800, растворимые в кипящем петролейном эфире и размягчающиеся при 182—188° С.

Кроме гомополимеров Ge получен также *м*-карборансодержащий смешанный сополимер Ge и Sn по следующей схеме [180]:



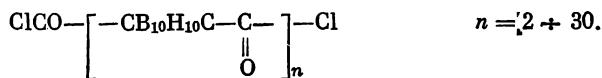
Такой сополимер размягчается при температуре 350—355° С, которая значительно выше температуры размягчения соответствующих *м*-карборансодержащих гомополимеров Sn и Ge.

Полимеры, макромолекула которых состоит из *м*-карборановых ядер, связанных атомами ртути, интересны тем, что в них отсутствуют органические заместители у металла. Эти полимеры получены в растворе эфира или тетрагидрофурана [182]:



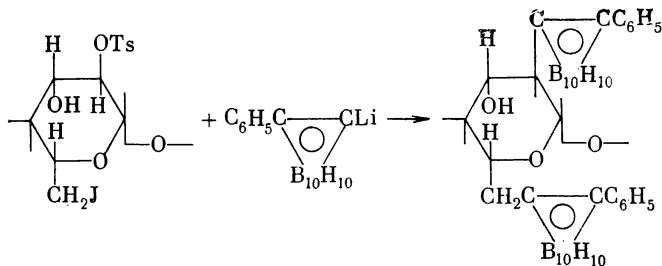
Они растворимы в тетрагидрофуране, не растворимы в алифатических углеводородах и разлагаются, не размягчаясь при температуре ~ 300° С, молекулярный вес их лежит в интервале 3000—10000.

При обработке дилитий-*м*-карборана фосгеном в растворе толуола, гептана или циклогексана получают полимеры строения [183, 184]



Полимер ($n = 5$) растворяется при нагревании в дихлорэтаноле и размягчается при 138—143° С. Эти полимеры применяют для приготовления топлив, а в смеси с окислителями — для приготовления взрывчатых веществ и т. п. [184].

Примером введения карборановых ядер в природные полимеры является взаимодействие подтозилата целлюлозы и *С*-фенил-*о*-карбораниллития или *о*-карборанильных реактивов Гриньяра в растворе эфира или тетрагидрофурана [185, 186].



При этом образуются *о*-карборансодержащие производные целлюлозы, содержащие 30—33% бора. Они вполне устойчивы к гидролитическим воздействиям. Так, при кипячении в воде *о*-карборанильного производного целлюлозы в течение 2 час. количество бора остается неизменным.

Как видно из изложенного выше материала, из гетероцепных бор-углеродных полимеров наиболее детально изучены полимеры на основе карборанов, свойства которых очень разнообразны. Некоторые из этих полимеров являются материалами, способными выдерживать чрезвычайно жесткие условия, в которых обычные органические и даже неорганические полимеры почти полностью разрушаются. Это в основном объясняется тем, что карборановые группировки в таких полимерах обладают способностью действовать как поглотители энергии, повышая тем самым прочность соседних связей в полимерной цепи.

Полимеры на основе карборанов уже имеют практическое применение и, по-видимому, в дальнейшем будут служить для удовлетворения многих нужд техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко. Бор, его соединения и сплавы. Киев, Изд-во АН УССР, 1960, стр. 158.
2. А. Е. Шейндлин, И. С. Белевич, И. Г. Кожеевников. Теплофизика высоких температур, 10, 421 (1972).
3. G. L. Copeland, C. K. H. Dubose, R. G. Donnelly, W. R. Martin. J. of Nucl. materials, 43, 126 (1972).
4. K. H. G. Ashbee. Acta Metallurgica, 19, 1079 (1971).
5. Appl. Pol. Symposia, N 9, 365 (1969).
6. H. C. Brown. Hydroboration, New York, W. A. Benjamin, INC, 1962, p. 24, 209.
7. Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднеев. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1475.
8. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Турская. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1127.
9. Пат. США 3014075 (1960); С. А., 56. 13095 (1962).

10. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов. ДАН СССР, 133, 119 (1960).
11. Пат. США 3234288 (1966); РЖХим, 1967, 11С282П.
12. Пат. США 3128254 (1964); РЖХим, 1965, 15С294.
13. Пат. США 3131224 (1964); РЖХим, 1966, 23С355П.
14. H. H. Lindner, T. Onak. J. Am. Chem. Soc., 88, 1886 (1966).
15. I. Goubeau, R. Eppler. Ber., 90, 171 (1957).
16. R. Köster. Angew. Chem., Internat. Ed., 3, 175 (1964).
17. Англ. пат. 898740 (1962); С. А., 57, 13800 (1962).
18. Англ. пат. 858817 (1961); РЖХим, 1962, 14П200.
19. E. W. Neuse. J. Macromol. Sci., 2A, 751 (1968).
20. Б. И. Тихомиров, Р. Ф. Смирнов, А. И. Якубчик. Высокомол. соед., Б11, 638 (1969).
21. Р. Ф. Смирнов, Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик. Вестник ЛГУ, № 10, 130 (1973).
22. T. J. Klingen, J. R. Wright. Пат. США 3699024 (1972); РЖХим, 1973, 19С350П.
23. Л. В. Дубровина, Н. Ф. Иванова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова. Высокомол. соед., Б15, 833 (1973).
24. Р. С. Аюпова, И. В. Журавлева. Изв. АН КазССР. Серия хим., 1973, 78.
25. С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, Р. С. Аюпова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак. Высокомол. соед., А15, 1706 (1973).
26. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Р. С. Аюпова, П. М. Валецкий, А. И. Калачев, С. В. Виноградова, В. В. Коршак. ДАН СССР, 213, 603 (1973).
27. П. М. Валецкий, Л. А. Глинка, Л. В. Дубровина, С. В. Виноградова, В. Г. Данилов, В. И. Станко, В. В. Коршак. Высокомол. соед., А15 1277 (1973).
28. M. Fein, B. Groten. Пат. США 8203985 (1965); РЖХим, 1967, 5С283П.
29. J. W. Daves. Пат. США 3189580 (1965); РЖХим, 1966, 20С325П.
30. J. Dupont, M. F. Hawthorne. Пат. США 3154520 (1964); РЖХим, 1966, 4С263П.
31. M. F. Hawthorne, A. R. Pitochelli. J. Am. Chem. Soc., 81, 5519 (1959).
32. A. R. Pitochelli, M. F. Hawthorne. J. Am. Chem. Soc., 82, 3228 (1960).
33. W. H. Knoth, H. C. Miller, D. C. England, G. W. Parshall, E. L. Muertterties, J. C. Sauer. J. Am. Chem. Soc., 84, 1056 (1962).
34. W. H. Lipscomb, M. F. Hawthorne, A. R. Pitochelli. J. Am. Chem. Soc., 81, 5833 (1959).
35. J. A. Wunderlich, W. H. Lipscomb. J. Am. Chem. Soc., 82, 4427 (1960).
36. J. W. Daves, J. C. Sauer. Пат. США 3228355 (1967); РЖХим, 1968, 23С362П.
37. W. H. Knoth, R. H. Michel. Пат. США 3354121 (1967); РЖХим, 1969, 4С352П.
38. J. R. Schaefgen, H. C. Miller, J. C. Sauer, W. H. Sharkey. J. Pol. Sci., A1, 51 (1971).
39. T. P. Onak, R. E. Williams, H. G. Weiss. J. Am. Chem. Soc., 84, 2830 (1962).
40. G. Sapiro, C. D. Good, R. E. Williams. J. Am. Chem. Soc., 84, 3837 (1962).
41. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. А. Чаповский, О. Ю. Охлобыстин. Изв. АН СССР. Серия хим., 1963, 2238.
42. R. Hoffman, W. H. Lipscomb. Inorg. Chem., 2, 231 (1963).
43. N. Semenuk, S. Papetti, H. Schroeder. Inorg. Chem., 8, 2441 (1969).
44. D. Grafstein, J. Dvorak. Inorg. Chem., 2, 1128 (1963).
45. S. Papetti. Industry and Engn., 5, 334 (1966).
46. H. I. Goltstein, T. L. Heying. Пат. США 3109031 (1963); РЖХим, 1965, 11С287П.
47. J. Green, N. Mayes, A. P. Kotloby, M. M. Fein, E. L. O'Brein, M. S. Cohen. J. Pol. Sci., B2, 109 (1964).

48. T. L. Heying. Progress in Boron Chemistry, v. 2. Oxford, London, Pergamon Press, 1970, p. 119.
49. В. В. Коршак, И. Г. Сарисвили, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский. Усп. химии, 36, 2068 (1967); Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1969, стр. 321.
50. R. N. Grimes. Carboranes. New York — London, Academic Press, 1970, p. 183.
51. H. A. Schroeder. Inorg. Macromol. Revs., 1, N 1, 45 (1970).
52. R. E. Williams. Pure Appl. Chem., 29, 569 (1972).
53. H. A. Schroeder. Am. Chem. Soc. Pol. Prepr., 13, 764 (1972).
54. П. М. Валецкий. Карбоцепные и гетероцепные полимеры с карборановыми группами в цепи. Гомель, 1972.
55. В. И. Станко, А. И. Климова. ЖОХ, 36, 2219 (1966).
56. D. A. Franz, V. R. Miller, R. N. Grimes. J. Am. Chem. Soc., 94, 412 (1972).
57. J. Green, N. Mayes. Пат. США 3269992 (1966); РЖХим, 1968, 15C262П.
58. A. B. Burg, T. J. Reilly. Inorg. Chem., 11, 1962 (1972).
59. А. Ф. Жигач, Ю. Г. Чикишев, В. И. Сирятская, С. Л. Сосин, В. В. Коршак. Высокомол. соед., B12, 771 (1970).
60. T. J. Klingen, J. R. Wright. Molec. Cryst. and liquid Cryst., 13, 173 (1971).
61. J. R. Wright, T. J. Klingen. J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2853 (1970).
62. С. Л. Сосин, А. Ф. Жигач, Б. А. Антипова, В. И. Сирятская, В. В. Коршак. Высокомол. соед., B14, 42 (1972).
63. K. Takemoto. J. Macromol. Sci. Revs., Macromol. Chem., C5, 29 (1970).
64. J. Green, N. Mayes, M. Cohen. J. Pol. Sci., A3, 3275 (1965).
65. V. Gregor, J. Plašek, S. Hermanek. J. Pol. Sci., C16, 4623 (1969).
66. В. В. Коршак, И. Г. Сарисвили, А. Ф. Жигач, Б. А. Акимов, Л. А. Ефремова. Высокомол. соед., B12, 751 (1970).
67. S. F. Reed. J. Pol. Sci., A1, 10, 1557 (1972).
68. S. E. Reed. J. Pol. Sci., A1, 9, 825 (1971).
69. S. F. Reed, W. E. Hill. J. Pol. Sci., A1, 10, 937 (1972).
70. A. D. Delman. J. Pol. Sci., A1, 8, 943 (1970).
71. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, Л. И. Вдовина, Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, В. Г. Данилов. Сборник докладов IV Всесоюзной конференции по химии ацетиленов, т. 3. Алма-Ата, 1972, стр. 130—135; РЖХим, 1973, 2C335.
72. Пат. США 3093687 (1963); РЖХим, 1965, 3C211П.
73. J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen. J. Pol. Sci., A2, 3113 (1964).
74. А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, И. Г. Сарисвили, Б. А. Акимов. Пласт. массы, № 5, 20 (1965).
75. Б. А. Акимов, А. Ф. Жигач, В. В. Коршак, Г. И. Нестерова, И. Г. Сарисвили, М. В. Соболевский. Пласт. массы, № 9, 24 (1966).
76. Р. А. Свицин, А. Ф. Жигач, П. З. Сорокин, А. П. Зиновьев. Пласт. массы, № 7, 27 (1965).
77. R. P. Alexander, T. L. Heying. Пат. США 3258479 (1966); РЖХим, 1967, 21C304.
78. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова. Высокомол. соед., A12, 1866 (1970).
79. V. V. Koshak, N. I. Bekasova, L. G. Komarova. J. Pol. Sci., A1, 2351 (1970).
80. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, С. В. Парашина. Высокомол. соед., B15, 771 (1973).
81. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко. Высокомол. соед., A13, 828 (1971).
82. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, Н. С. Титова, В. И. Станко. Высокомол. соед., A14, 1306 (1972).
83. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Е. К. Ляменкова, А. И. Калачев, Н. С. Титова. Авт. свид. 316708 (1969); Бюлл. изобр., № 30, 83 (1971).

84. Р. А. Свицин, А. Ф. Жигач, И. Г. Сарисвили, А. А. Аскадский, П. З. Сорокин. Пласт. массы, № 8 18, (1965).
85. J. Green, N. Mayes. Пат. США 3351616 (1967); РЖХим, 1969, 23С398П.
86. А. Ф. Жигач, П. З. Сорокин, Р. А. Свицин, М. А. Седова, А. А. Аскадский. Авт. свид. 194314 (1965); Бюлл. изобр., № 8, 83 (1967).
87. А. А. Аскадский, А. Ф. Жигач, П. З. Сорокин, Р. А. Свицин. Авт. свид. 215496 (1966); Бюлл. изобр., № 13, 80 (1968).
88. В. В. Коршак, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, И. Г. Сарисвили, И. М. Леонова. Высокомол. соед., А12, 2737 (1970).
89. В. Г. Данилов, В. В. Коршак, А. И. Калачев, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, В. И. Станко. Высокомол. соед., А13, 2360 (1971).
90. С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, Р. С. Аюпова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко, С. В. Виноградова, В. В. Коршак. ДАН СССР, 195, 1351 (1970).
91. С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, Р. С. Аюпова, С. А. Павлова, П. М. Валецкий, А. И. Калачев, С. В. Виноградова, В. И. Станко, В. В. Коршак. ДАН СССР, 207, 1133 (1972).
92. В. С. Маточкин, А. И. Калачев, Ю. В. Зеленев, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак. ДАН СССР, 204, 1359 (1972).
93. П. М. Валецкий, Е. К. Ляменкова, Т. М. Бабчиницер, А. И. Калачев, В. Т. Лебедев, С. В. Виноградова, В. И. Станко, В. В. Коршак. Высокомол. соед., А15, 1706 (1973).
94. А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский и др. Авт. свид. 203905 (1966); Бюлл. изобр., № 21, 84 (1967).
95. М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, И. Г. Сарисвили, К. П. Гриневич, С. С. Бегол. Пласт. массы, № 4, 19 (1966).
96. Б. А. Акимов, А. Ф. Жигач, В. В. Коршак, И. Г. Сарисвили, М. В. Соболевский. Пласт. массы, № 7, 21 (1966).
97. Б. А. Акимов, А. Ф. Жигач, В. В. Коршак, И. Г. Сарисвили, М. В. Соболевский. Пласт. массы, № 12, 22 (1966).
98. В. В. Коршак, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, Б. А. Акимов, И. Г. Сарисвили, П. З. Сорокин. Пласт. массы, № 7, 48 (1968).
99. Е. А. Ионова, Н. Н. Антонова, Н. А. Лапина, Ю. Я. Харитонова. Высокомол. соед., А14, 1672 (1972).
100. И. А. Грибова, А. Н. Чумаевская, В. В. Коршак и др. Авт. свид. 378094 (1971); Бюлл. изобр., № 37, 232 (1973).
101. J. Green, N. Mayes. Пат. США 3405076 (1968); РЖХим, 1970, 1С377П.
102. A. D. Delman, I. I. Kelly, B. B. Simms. J. Pol. Sci., А1, 111 (1970).
103. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Е. К. Ляменкова, П. М. Валецкий, В. И. Станко. Авт. свид. 347339 (1971); Бюлл. изобр., № 24, 74 (1972).
104. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, М. П. Пригожина, А. И. Соломатина. Высокомол. соед., В15, 629 (1973).
105. А. Г. Фрейзер. Высокотермостойкие полимеры. М., «Химия», 1974, стр. 126.
106. П. М. Валецкий, Л. А. Гливка, Л. В. Дубровина, С. В. Виноградова, В. Г. Данилов, В. И. Станко, В. В. Коршак. Высокомол. соед., В15, 1227 (1973).
107. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова. Авт. свид. 254074 (1968); Бюлл. изобр., № 31, 89 (1969).
108. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, А. И. Калачев, А. И. Климова, Н. И. Бекасова. Авт. свид. 317679 (1969); Бюлл. изобр., № 31, 91 (1971).
109. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, П. М. Валецкий, Л. А. Гливка, В. И. Станко. «Полимеры 71. Симпозиум». Варна, 1971; РЖХим, 1972, 4С376.
110. В. В. Коршак, П. М. Валецкий, Л. А. Гливка, С. В. Виноградова, Н. С. Титова, В. И. Станко. Высокомол. соед., А14, 1043 (1972).
111. Л. И. Захаркин, В. И. Калинин. Изв. АН СССР. Серия хим., 1967, 462.
112. В. И. Станко, В. А. Братцев. ЖОХ, 38 662 (1968).

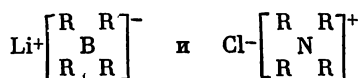
113. Л. И. Захаркин, В. И. Калинин. *Tetrahedron Letters*, 1965, 402.
114. В. В. Коршак, В. Г. Данилов, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Л. И. Лейтес. *Высокомол. соед.*, A13, 1517 (1971).
115. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова. *Высокомол. соед.*, A14, 1557 (1972).
116. Л. И. Захаркин, В. И. Калинин. *ЖОХ*, 35, 1691 (1965).
117. Серегина В. И., Р. С. Климанова, В. В. Коршак, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова. *Пласт. массы*, № 11, 27 (1972).
118. Т. А. Соболева, И. И. Воинцова, А. П. Супрун, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, В. В. Коршак. *Высокомол. соед.*, B13, 750 (1971).
119. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова. *Высокомол. соед.*, A14, 1761 (1972).
120. В. В. Коршак, Т. Н. Балыкова, П. Н. Грибкова, Л. А. Гливка, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова. *Высокомол. соед.*, A15, 1506 (1973).
121. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, М. П. Пригожина. *Высокомол. соед.*, B15, 422 (1973).
122. В. В. Коршак, Д. П. Кунчулия, Н. И. Бекасова. *Высокомол. соед.*, A8, 1731 (1973).
123. В. В. Коршак, Д. П. Кунчулия, Н. И. Бекасова. *Высокомол. соед.*, A15, 2195 (1973).
124. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Л. А. Гливка, П. М. Валецкий, В. И. Станко. Там же, стр. 1495.
125. В. В. Коршак, М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, И. Г. Сарисвили, З. М. Фролова, Г. С. Гольдин, Л. С. Батурина. *Высокомол. соед.*, B10, 584 (1968).
126. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Л. А. Гливка, Л. Б. Курочкина, Н. С. Титова. *Авт. свид.* 317685 (1969); *Бюлл. изобр.*, № 31, 92 (1971).
127. J. Green, N. Mayes. *J. Macromol. Sci.*, A1, 135 (1967).
128. Д. П. Кунчулия, Н. И. Бекасова, В. В. Коршак. *Высокомол. соед.*, A12, 1403 (1970).
129. Д. П. Кунчулия, В. В. Коршак, Н. И. Бекасова. Там же, стр. 2467.
130. Б. А. Акимов, Н. И. Бекасова, А. Ф. Жигач, В. А. Замятина, В. В. Коршак, И. Г. Сарисвили, М. В. Соболевский. *Пласт. массы*, № 11, 168 (1965).
131. I. B. Atkinson, D. B. Clapp, W. Flavell. *Am. Chem. Soc. Pol. Prepr.*, 13, 770 (1972).
132. T. L. Heying, J. M. Ager, S. I. Clark, R. P. Alexander, S. Papetti, J. A. Reid, S. I. Trotz. *Inorg. Chem.*, 2, 1097 (1963).
133. N. N. Schwartz, E. O'Brein, S. Karlan, M. M. Fein. *Inorg. Chem.*, 4, 661 (1965).
134. S. Papetti, T. L. Heying. *Inorg. Chem.*, 2, 1105 (1963).
135. S. Papetti, V. B. Schaeffer, H. J. Prosianies, T. L. Heying. *Inorg. Chem.*, 3, 1444 (1964).
136. А. С. Шапатын, С. А. Голубцов, А. А. Соловьев, А. Ф. Жигач, В. И. Сирятская. *Пласт. массы*, № 12, 19 (1966).
137. *Chem. Eng. News*, 41, N 49, 62 (1963).
138. N. Mayes, J. Green, M. S. Cohen. *J. Pol. Sci.*, A1, 365 (1967).
139. В. Ф. Гридина, Л. П. Дорофеевко, А. Л. Клебановский, Л. Е. Крупнова, Н. И. Шкамбарная, И. Ф. Ермачкова, Л. М. Васильева. *Авт. свид.* 296789 (1969); *Бюлл. изобр.*, № 9, 86 (1971).
140. М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, К. П. Гриневич, И. Г. Сарисвили, В. И. Сирятская, Е. М. Козырева. *Пласт. массы*, № 1, 21 (1966).
141. А. С. Шапатын, Т. А. Красовская, С. А. Голубцов, Ф. П. Вишневский, М. П. Смажак. *Сб. «Кремнийорганические соединения»*. М., изд. НИИТЭХИМ, 1967, стр. 162.
142. З. М. Фролова, И. Г. Сарисвили, Л. А. Чистякова, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский. *Пласт. массы*, № 2, 44 (1967).

143. А. Ф. Жигач, Н. С. Федотов, И. Г. Сарисвили, Б. А. Акимов, Д. Н. Вишневский, Л. А. Ефремова, В. Ф. Миронов. Авт. свид. 204594 (1966); Бюлл. изобр., № 22, 94 (1967).
144. S. Papetti, B. V. Schaeffer, A. P. Grey, T. L. Heying. J. Pol. Sci., A1, 4, 1623 (1966).
145. S. Papetti. Пат. США 3457222 (1969); РЖХим, 1970, 17С380П.
146. Л. Г. Дорофеевко, В. Ф. Грuidина. Авт. свид. 319622 (1969); Бюлл. изобр., № 33, 81 (1971).
147. М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, З. М. Фролова, И. Г. Сарисвили. Высоком. соед., B14, 650 (1972).
148. S. Bresadola, F. Rosetto, G. Tagliani. Europ. Pol. J., 4, 75 (1968).
149. T. L. Heying, S. Papetti, O. G. Schaffling. Пат. США 3888090 (1968); РЖХим, 1970, 1С371П.
150. K. O. Knollmueller, R. N. Scott, H. R. Kwasnik, J. F. Sieckhaus. J. Pol. Sci., A1, 9, 1071 (1971).
151. H. R. Kwasnik, J. F. Sieckhaus, K. O. Knollmueller. Пат. США 3637689 (1972); РЖХим, 1972, 21С286П.
152. A. D. Delman, A. A. Stein, I. I. Kelly, B. B. Simms. J. Appl. Pol. Sci., 11, 1979 (1967).
153. S. Papetti, H. Schroeder, S. Kongricha. Пат. США 3542730 (1970); C. A., 74, 32760 (1971).
154. S. Kongricha, H. Schroeder, S. Papetti. Пат. США 3562212 (1971); C. A., 74, 88529 (1971).
155. D. R. Chapman. Франц. пат. 2021304 (1970); C. A., 74, 54440 (1971).
156. D. R. Chapman. Пат. США 3661847 (1972); РЖХим, 1973, 18С410П.
157. R. N. Scott, K. O. Knollmueller, H. Hooks Jr., J. F., Sieckhaus. J. Pol. Sci., A1, 10, 2303 (1972).
158. L. H. Sperling, S. I. Cooper, A. V. Tobolsky. J. Appl. Pol. Sci., 10, 1725 (1966).
159. E. J. Zaganaris, L. H. Sperling, A. V. Tobolsky. J. Macromol. Sci., A1, 1111 (1967).
160. H. A. Schroeder, O. G. Schaffeling, T. L. Larchar, F. F. Frulla, T. L. Heying. Rubber Chem. Technol., 39, 1184 (1966).
161. H. A. Schroeder. Rubber Age, 101, N 2, 58 (1969).
162. B. Hartmann, J. Jarzynski. J. Pol. Sci., A2, 9, 763 (1971).
163. M. B. Roller, J. K. Gillham. Am. Chem. Soc. Pol. Prepr., 13, 227 (1972); J. Appl. Pol. Sci., 16, 3025, 3105 (1972).
164. R. M. Mininni, A. V. Tobolsky. J. Appl. Pol. Sci., 16, 2555 (1972).
165. Chem. Eng. News, 49, N 12, 46 (1971).
166. M. Novotny, R. Segura, A. Zlatkis. Analyt. Chem., 44, 9 (1972).
167. D. T. Haworth. Endeavour, 31, N 112, 16 (1972).
168. S. Papetti. Пат. США 3457223 (1969); РЖХим, 1970, 16С415П.
169. R. E. Kesting, K. R. Jackson, E. B. Klusmann, F. J. Gerhart. J. Appl. Pol. Sci., 14, 2525 (1970).
170. R. E. Kesting, K. F. Jackson, J. M. Newsman. J. Appl. Pol. Sci., 15, 2645 (1971).
171. M. B. Roller, J. K. Gillham. Am. Chem. Soc. Pol. Prepr. 12, 699 (1971); J. Appl. Pol. Sci., 16, 3073 (1972).
172. R. E. Kesting, K. F. Jackson, K. M. Newman. J. Appl. Pol. Sci., 15, 1527 (1971).
173. R. P. Alexander, H. A. Schroeder. Angew. Chem., 76, 278 (1964).
174. R. P. Alexander, H. A. Schroeder. Inorg. Chem., 5, 493 (1966).
175. N. S. Semenuk, S. Papetti, H. A. Schroeder. Angew. Chem., Int. Ed., 6, 997 (1967).
176. N. S. Semenuk, S. Papetti, H. A. Schroeder. Angew. Chem., 79, 1017 (1967).
177. N. S. Semenuk, S. Papetti, H. A. Schroeder. Inorg. Chem., 8, 2441 (1969).
178. N. S. Semenuk, H. A. Schroeder. Пат. США 3549604 (1970); РЖХим, 1971, 16С436П.

179. *S. Bresadola, R. Rosetto, G. Taglianini. Chem. Commun.*, **1963**, 623.
180. *H. A. Schroeder, S. Papetti, R. P. Alexander, J. F. Sieckhaus, T. L. Heying. Inorg. Chem.*, **8**, 2444 (1969).
181. *В. Ф. Миронов, С. Я. Печурина, В. И. Григос, А. Ф. Жигач, В. Н. Сирятская. ДАН СССР*, **202**, 1345 (1972).
182. *S. Bresadola, F. Rosetto, G. Taglianini. La Chimica e L'Industria*, **50**, 452 (1968).
183. *J. R. Reiner, R. P. Alexander, H. A. Schroeder. Inorg. Chem.*, **5**, 1460 (1966).
184. *R. P. Alexander, H. A. Schroeder. Пат. США 3499926 (1970); РЖХим*, **1971**, 7С530П.
185. *Э. М. Аковбян, Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбрайх, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, З. А. Роговин. Высокомол. соед.*, **Б9**, 566 (1967).
186. *Э. М. Аковбян, Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбрайх, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, З. А. Роговин. Высокомол. соед.*, **Б10**, 428 (1968).

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ БОР-АЗОТНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

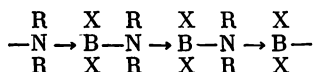
Бор и азот — два элемента, имеющие большую склонность к образованию ковалентных соединений, изоэлектронных друг другу:



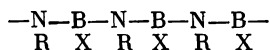
Это свойство их весьма образно охарактеризовано А. Н. Несмеяновым и Р. А. Соколик: «Вся химия комплексных производных элементоорганических соединений бора (и в какой-то степени алюминия) обусловлена заполнением электронной лакуны бора электронной парой молекулы — донора. И это создает неповторимую химию бора в еще большей степени, чем наличие активной и единственной свободной пары электронов трехвалентного азота» [1].

Находясь по обе стороны от углерода (в периодической системе элементов), бор и азот, вступая в химическую связь друг с другом, переходят из тригонального состояния в тетраэдрическое и тем самым изостерически и изоэлектронно уподобляются углероду [2]. На основании этого, а также учитывая высокую энергию связи B—N (106,5 ккал/моль), мы вправе ожидать, что они способны образовать такие же прочные циклы и длинные линейные цепи, как и углерод. Однако в противоположность связи C—C связь B—N полярна $\text{B}^{\ominus} \text{—} \text{N}^{\oplus}$, что придает их соединениям новые качества, а именно: более высокую термодинамическую стабильность и повышенную чувствительность к химическим воздействиям (по сравнению со связью C—C), в частности к гидролизу.

Цепи полимеров со связью B—N могут быть построены по типу тетракоординационных аминокборанов — полиборазенов:



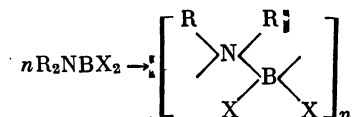
и трикоординационных — полиборазинов:



Известно, что бор и азот имеют большую склонность к образованию циклических структур — димерных, тримерных и тетрамерных. Эта их особенность проявляется и в строении полимерных соединений, среди которых по числу и разнообразию большое место занимают полициклические структуры. В связи с этим изложение материала в данной главе делится на две части: полиборазены, линейные и полициклические, и полиборазины, также линейные и полициклические. В каждой из них помимо сведений о полимерах, основная цепь молекулы которых состоит только из атомов бора и азота, приводятся данные о полимерах, содержащих углерод и другие атомы в скелетной цепи, но во всех случаях связи B—N доминируют и определяют основные свойства полимера.

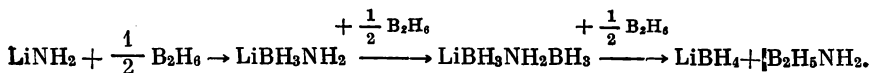
ПОЛИБОРАЗЕНЫ (ПОЛИАМИНОБОРАНЫ)

Полимерные системы $(\text{R}_2\text{NBX}_2)_n$ линейной структуры сравнительно немногочисленны. Типичные способы синтеза их, а именно: полиприсоединение мономерных аминокоборанов

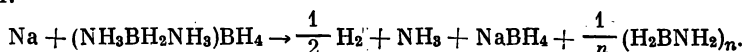


или полимеризация с разрывом цикла для получения их практически не применяются. Более пригодными являются методы, используемые для синтеза циклических олигомеров. Среди них выделяются аминолиз связей B—X, B—H, B—C, B—S и B—O и реакция переаминирования.

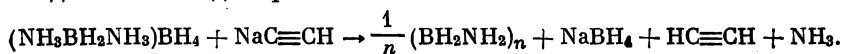
Полимерный аминокоборан $(\text{H}_2\text{NBH}_2)_n$ был впервые получен Штоком, Вибергом и сотр. [3] электролизом диборана в жидком аммиаке. Шлезингер, Риттер и Берг [4—6], а затем Виберг и сотр. [7, 8] синтезировали этот полимер реакцией аммиака с дибораном и термическим разложением образующегося аминокоборана $\text{B}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. Последний может быть получен также при действии амида лития на диборан [9]:



При взаимодействии щелочных металлов и диаммониаа диборана в жидком аммиаке [10—15] также образуется полимерный аминокоборан:



Лучший результат был получен при действии ацетиленида натрия на диаммонийат диборана [16]:



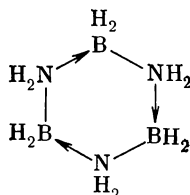
Исходный диаммонийат диборана $(\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3)\text{BH}_4$, представляющий собой твердое устойчивое на воздухе вещество [17, 18], получают прямым взаимодействием диборана и аммиака в метиле-хлориде при температуре -78°C .

Линейный полиаминоборан — белое, твердое, кристаллическое вещество, не изменяющееся при хранении на воздухе. Термически он мало устойчив: при нагревании выше 150°C постепенно теряет водород, последовательно превращаясь в боразол $(\text{HNBH})_3$, твердое вещество состава $(\text{BNH})_n$ и в гексагональный нитрид бора $(\text{BN})_n$ [7].

Полиаминоборан реагирует с жидким аммиаком, образуя мономерные продукты состава $\text{H}_{2-n}\text{B}(\text{NH}_2)_{1+n}$ [10, 13].

Недавно показана возможность получения мономерного аминоборана воздействием радиочастотных разрядов на пары боразола при пониженном давлении [19]. Установлена его склонность к полимеризации. Вычислены электронная структура и энергия вращения связи $\text{B}-\text{N}$, равная $40,7 \text{ ккал/моль}$. Исходя из предположения, что связь $\text{B}-\text{N}$ полярна ($\overset{+}{\text{B}}-\overset{-}{\text{N}}$) вычислен диполь-момент молекулы $2,071 \text{ D}$ [20].

Хорошо известен тримерный циклический аминоборан — циклотриборазан



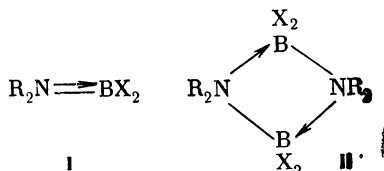
Он был получен гидрохлорированием боразола с последующим восстановлением боргидридом натрия [2, 21]. Это твердое, способное возгоняться в вакууме вещество, нерастворимое в полярных растворителях и растворимое в бензоле. Спектроскопические исследования — ИК и ^{11}B ЯМР — подтверждают циклическое строение тримера и равенство всех трех атомов бора [16].

Теплота сублимации и диполь-момент циклотриборазана соответственно равны $25 \pm 3 \text{ ккал/моль}$ и $3,2 \pm 0,1 \text{ D}$. Высокая теплота сублимации, по сравнению с его аналогом — циклогексаном (9 ккал/моль), приписывается диполь-диполь-взаимодействию [22, 23].

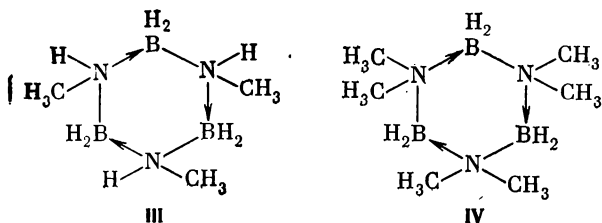
Получены также димерный, тетрамерный и пентамерный циклические аминобораны [24]. Электронная структура димерного аминоборана $(\text{NH}_2\text{BH}_2)_2$ была рассчитана с применением орби-

тальных основных рядов Гаусса. Минимальная общая энергия молекулы, вычисленная путем вариации расстояния B—N (оптимальное 1,63 Å) и угла B—N—B (оптимальный 86°), оказалась на 3 ккал/моль больше суммарной энергии 2 молей мономера. Форма цикла, возможно, является результатом антисвязывающего взаимодействия двух атомов азота. Распределение зарядов высоко симметрично. Атомы бора и азота имеют соответственно положительный и отрицательный заряды [25].

Что касается замещенных аминоборанов, то в зависимости от числа заместителей и их природы, они существуют в мономерном состоянии I [26—43], в виде циклических димеров II [44—55]



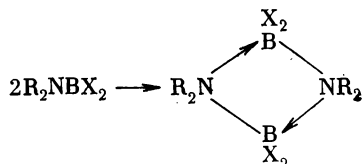
и тримеров, например метиламиноборана (III) [56—60] и диметиламиноборана (IV) [61—65]:



Мономерные аминобораны характеризуются наличием двойной связи между бором и азотом. Замеренный диполь-момент симм. диметиламинодиметилборана $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ равен нулю [66]. Этот факт можно объяснить компенсацией полярной σ -связи $\text{N} \leftarrow \text{B}$ обратно направленной π -связью $\text{N} \Rightarrow \text{B}$. Исследование молекулярной структуры диметиламинодихлорборана $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{BCl}_2$ методом электронной дифракции показало, что скелет молекулы плоский. Расстояние B—N, равное $1,379 \pm 0,006$ Å, является наименьшим из замеренных до сих пор и указывает, что B и N связаны двойной связью [67, 68]. Магнитооптические свойства диалкиламиноборанов также подтверждают π -характер B—N-связи [69]. Методом ЯМР выявлено влияние заместителей на вращательный барьер связи B—N. Объемистые заместители вызывают стерические помехи. Отмечено также соучастие заместителей в мезомеризме основного состояния. Так, в соединениях, содержащих винильные группы, у бора наблюдались конъюгации и наличие ограничения вращения как связи B—N, так и связи бор—винил [70, 71].

Были открыты изолированные *цис-транс*-изомеры органозамещенных аминокборанов. *транс*-Форма бензилметиламинобензилфенилборана имеет вращательный барьер связи B—N, зависящий от размера заместителя как у бора, так и у азота [72].

Наличие двойной связи между бором и азотом в мономерных аминокборанах является предпосылкой их полимеризации. Однако практически в большинстве случаев наблюдается циклодимеризация [7, 8, 50, 72—81]:

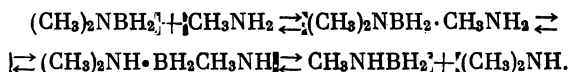


Известны лишь отдельные примеры полимеризации замещенных мономерных аминокборанов. Так, Дьюинг [82], нагревая диметиламиноборан при 150° С под давлением 3000 атм, получил аморфный и нерастворимый в обычных растворителях полимер. При длительном хранении полимер превращался в димер.

Значительно раньше была осуществлена необратимая полимеризация мономерного или димерного *бис*-(силиламино)борана. Полученный стекловидный нелетучий продукт при нагревании в вакууме выделяет водород, силан и превращается в красное аморфное вещество [83].

Буз и Краус [84] аминолизом $(n-C_4H_9)_2BCl$ получили ди-*n*-бутилборамин, перегоняющийся при 100° С и 0,01 мм рт. ст. Будучи охлажден до —33° С, он твердеет и становится полимерным.

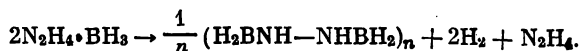
При переаминировании диметиламиноборана метиламином в паровой фазе при 60° С на стенках реакционного сосуда образуется полимер в виде прозрачной пленки [85]. Термически полимер мало устойчив и при 160° С циклотримеризуется. Механизм реакции переаминирования рассматривается как образование слабого метиламинного комплекса, последующая миграция протона, приводящая к диметиламинному комплексу, и диссоциация:



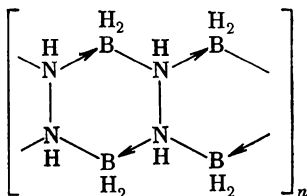
Линейное строение $(-CH_3NH \rightarrow BH_2 - CH_3NH - BH_2 -)$ подтверждается резким различием ИК-спектров полимера и тримерного цикла.

Известны полимеры типа гидразиноборана. Так, гидразиндиборан и замещенный гидразиндиборан общей формулы $H_3B \cdot NH(R) - NH(R) \cdot BH_3$, где R = H или CH₃, при нагревании выделяют водород и превращаются из твердого кристаллического вещества в жидкость состава $H_2BNR - NRBH_2$, медленно переходя-

щую в твердый полимер того же химического состава [86, 87]. Впоследствии подобный полимер получили Губо и Риккер [88], Ноз и Регнет [89] пиролитическим разложением гидразин-борана:

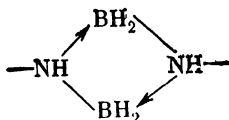


Это соединение очень устойчиво к воде и водным кислотам. Предположительно ему приписывается следующее строение:

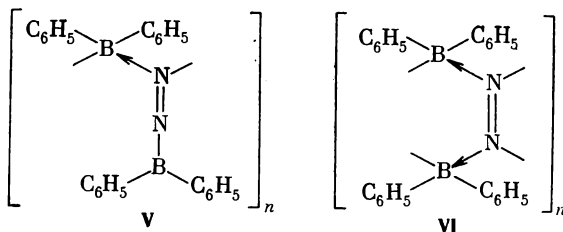
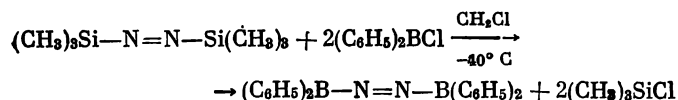


При нагревании выше 200°C оно медленно выделяет водород и превращается в полимер состава $(\text{HBN})_m$.

Подробные исследования пиролитических превращений мономерных гидразиноборанов выполнили Ноз и Регнет [89]. Гундерлой [552], однако, характеризует молекулу полимера, как цепь спаянных B_2N_2 -циклов:

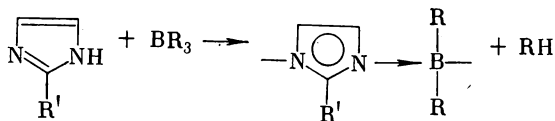


Виберг и Швенк [90] получили полимерный бис-(дифенилборил)диимин (V) линейной структуры реакцией бис-(триметилсилил)диимина с дифенилборхлоридом:



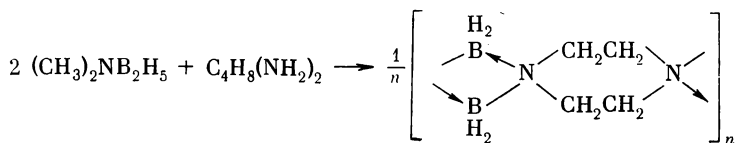
Лестничная структура VI, по мнению авторов, маловероятна, так как вещество окрашено в желтый цвет и разлагается при действии пиридина. Полимер устойчив к действию кислот и начинает разлагаться только при нагревании выше 400°C .

К классу полиаминоборанов нужно причислить и полимеры со связью В—N, содержащие в основной цепи молекулы также атомы углерода и других элементов, например полиборилимидазолы, полученные аминотриэтилборана триалкилборана имидазолом:



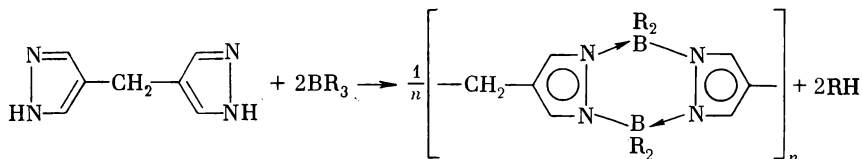
При $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ и $\text{R}'=\text{H}$ выделен эластомер, растворимый в ароматических углеводородах и хлороформе и нерастворимый в метаноле. Мол. вес 6000—12000 ($n = 40 \div 80$). При нагревании до 375°C он теряет в весе 5%. Известен также поли-*n*-бутилборилимидазол. Все полученные полимеры устойчивы на воздухе и в кипящей воде, медленно гидролизуются кипящей щелочью и быстро — кипящей соляной кислотой [91, 92].

Нагреванием смеси диметиламинодидоборана с пиперазином (2:1) Берг и Яхия [136] выделили полимер, содержащий B_2N_2 -циклы:



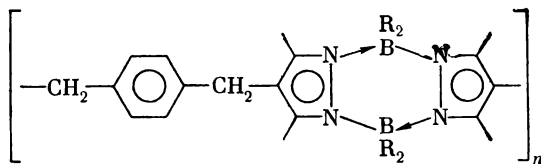
При повышенной температуре, порядка $240\text{—}250^\circ\text{C}$, полимер способен возгоняться вследствие диссоциации циклов. При охлаждении он снова ассоциирует, превращаясь в белое твердое вещество.

Трофименко [565, 566], исследуя поведение 4,4'-метилendioпиразола и 4,4'-диопиразолила в реакции с боранами, установил возможность получения полимеров.

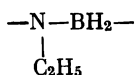


В реакции с триэтилбораном ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) при комнатной температуре образуется комплекс, который при $110\text{—}120^\circ\text{C}$ выделяет этан и растворимый в толуоле полимер, термически устойчивый до 375°C . Если $\text{R}=\text{H}$, полимер при нагревании выше 210°C начинает окисляться.

Аналогичный полимер был получен из 3,5,3',5'-тетраметил-1,4-ксилиден-4,4'-дипиразола. Он размягчается при температуре выше 360° С.



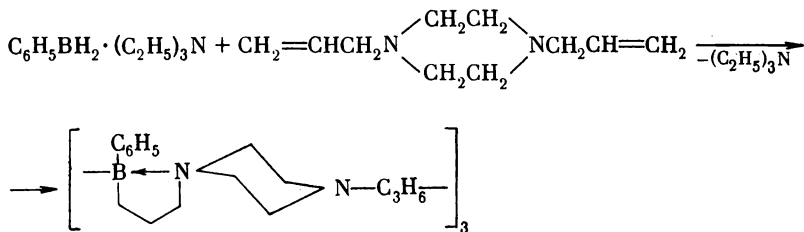
При синтезе этиламинодиборана (из этиленимина и диборана) по-бочно получается полиэтилениминоборан, представляющий собою нелетучее твердое вещество [93, 94]. Авторы не исключают также наличие в этом полимере звеньев



Фтористый бор присоединяется к этиленимину, образуя N-β-фторэтил-В-дифторборазен $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{NHF}_2$, последний способен еще реагировать с этиленимином, превращаясь в полимерный продукт состава $[(\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2\text{BF}]_n$, плавящийся при температуре ~ 90° С и легко гидролизующийся в воде [95].

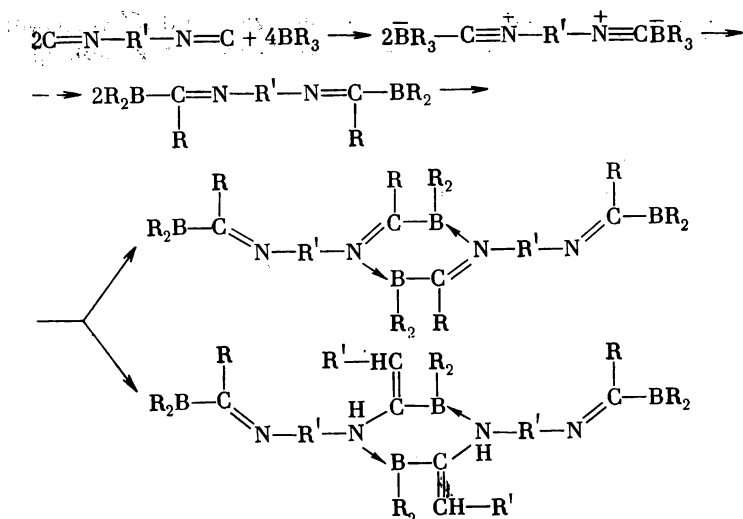
Полимерные продукты гидроборирования ацетидина и N,N-диметилаллиламина неуставленного строения, имеющие состав $(\text{C}_3\text{H}_6\text{NBH}_2)_n$ [93] и $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{BH}_2]_n$ [96], по своей природе являются также тетракоординационными полиаминоборанами.

При гидроборировании бис-(N-аллил)пиперазина триэтиламин-фенилбораном был получен олигомер линейного строения:



В этом соединении бор и азот дополнительно связаны донорно-акцепторной связью [97].

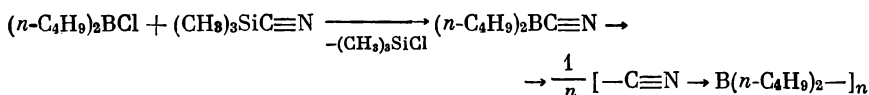
Бресадолла и сотр. [101, 102] на основе ранее проведенных исследований [98—103] реакции ароматических изоцианидов с триалкилбором осуществили синтез полимерных веществ из диизоцианидов и алкилборов или боргидридов, содержащих гетероциклы, включающие атомы углерода, азота и тетракоординационного бора. Авторы приводят следующий механизм реакции полимеризации:



Полимеры, растворимые в органических растворителях, имели мол. вес 10000—12000. Более высокомолекулярные полимеры оказались нерастворимыми. Полимеры не чувствительны к действию воды [105].

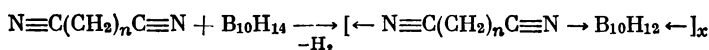
Эверс и сотр. [106] реакцией диборана с силилцианидом и триметилцианидом получили аддукты $\text{H}_3\text{SiC}\equiv\text{N}\cdot\text{BH}_3$ и $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{N}\cdot\text{BH}_3$, выделяющие при нагревании соответствующий силилгидрид и превращающиеся в полимерный цианоборан $(\text{BH}_2\text{C}\equiv\text{N})_x$, представляющий собой стеклообразное прозрачное вещество, которое при нагревании до 200°C темнеет и выделяет небольшое количество водорода ($\sim 5\%$). При дальнейшем нагревании, как показали спектроскопические исследования, происходит восстановление связи $\text{C}\equiv\text{N}$ водородом борановой группы. Этот полимер образуется также при синтезе макроциклических цианоборанов [132].

Подобный полимер был получен из ди-*n*-бутилборхлорида



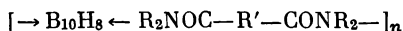
Полимер — бесцветная вязкая жидкость с коэффициентом полимеризации 20 [107]. О возможности получения полимеров реакцией нитрилов с амин-боранами сообщается в патенте [108].

Полимеры типа полиаминоборанов могут быть получены реакцией дифункциональных оснований с декабораном [109]. Динитрилы $\text{N}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{N}$ при $n > 2$ образуют полимерные нитрилдекарбораны:



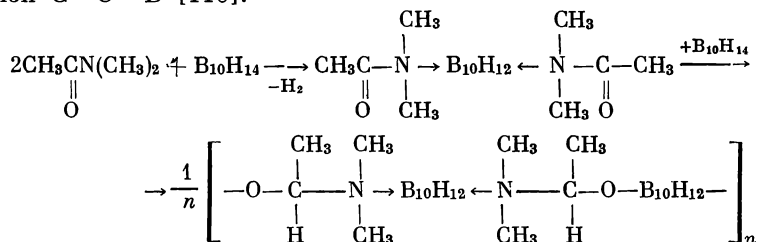
Адипонитрил дает твердую высокоплавкую смолу, нитрил себазиновой кислоты — термопластичную, размягчающуюся при 80—100° С. Полимеры легко пластифицируются нитрилами, образуя клеи или масла, в зависимости от количества пластификатора.

При действии диамидов дикарбоновых кислот на производные декаборана получены полимерные комплексы типа

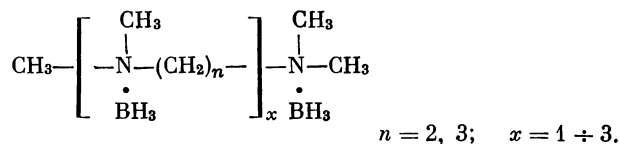


с мол. весом 10 000 [109].

Амиды также способны давать полимеры с декабораном. Первоначально образующийся диамид миграционно взаимодействует со вторым молекул декаборана за счет карбонильных групп. Так, в реакции N-диметилацетамида был получен полимер, содержащий связи C—O—B [110]:

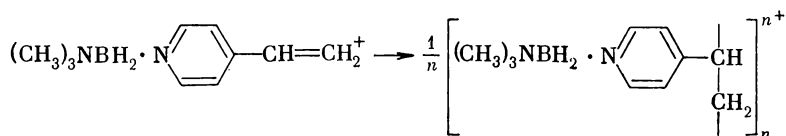


Здесь уместно также упомянуть о борановых комплексах полиаминов, имеющих структуру



Это довольно устойчивые к нагреванию и действию влаги вещества со значительным содержанием атомов водорода в единице объема, что в сочетании с высоким поперечным сечением захвата ^{10}B делает их интересными в качестве защитных материалов, способных замедлять и поглощать быстрые нейтроны [111, 112].

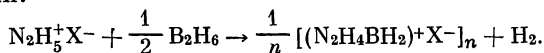
Известны полимерные аминоборановые соли. Смит, Джонсон и Келли [113] винильной полимеризацией солей триметиламин-(4-винилпиридин)дигидробор(1+)-иона получили новый полимерный ион ($n+$) бора.



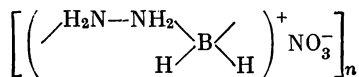
Полиядерные соли бора ($n+$) можно получить также реакцией различных полиаминов с моно- и диодоборановыми комплексами

триметиламина. Например, комплекс диодборана при 30° С соединяется с триэтилендиамином в диядерный ион, который в кипящем бензоле превращается в полиядерную соль [114].

Предложен способ [115] получения полимерной гидразинборановой соли:



Нитратная соль — легкогидролизующийся белый кристаллический порошок, нерастворимый во многих органических растворителях, разлагается на воздухе при 180—190° С. На основе элементного анализа, ИК-спектроскопии и гидролиза, при котором выделяется $\text{N}_2\text{H}_6^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$, можно представить полимер как цепь, содержащую тетракоординационные атомы бора и азота



Основной отличительной чертой полиборазенов является координационная насыщенность атомов бора и азота, что делает их малочувствительными к химическим воздействиям. В подавляющем большинстве они не гидролизуются и не изменяются при действии водных растворов щелочей и кислот. Термически они недостаточно устойчивы и при нагревании до 150—200° С претерпевают изменения. В общем случае эти изменения сводятся к переходу в трикоординационное состояние атомов бора и азота. Этот процесс может сопровождаться разрывом линейной В—N-цепи и образованием олигомерных циклов.

Полиборазены не находят широкого применения. Незамещенный полиборазен рекомендуется как портативный источник водорода, а также как аблативное покрытие [116]. Замещенные полиборазены могут быть использованы как поглотители нейтронов [108].

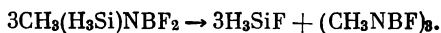
Полимеры, содержащие соединения с ядрами бора, применяются как защитные покрытия для стекла и стали; для получения литых изделий; светопропускающих нейтронных барьеров; устойчивых к радиации стекол окон космических аппаратов; для повышения адгезионных свойств и для улучшения способности полимеров к накрашиванию, таких, как, например, полиэтилентерефталат [110].

ПОЛИБОРАЗИНЫ

Линейные полиборазины

Возможности получения линейных трикоординационных В—N-полимеров сильно ограничены из-за большой склонности боразинов к циклизации. Незамещенный боразин известен только в виде тримерного цикла — боразола $(\text{HBNH})_3$.

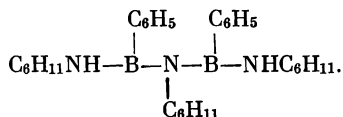
Впервые о линейном замещенном полиборазине сообщают Берг и Банус [117], выделившие при нагревании *бис*-(диметиламино)-фторборана или диметиламинодифторборана полимерный продукт с т. пл. 45° С. Однако Виберг и Хорелд [118], получившие ранее вещество аналогичного состава, характеризуют его как боразол $(\text{CH}_3\text{NBF})_3$ с т. пл. 85° С. Точно также Суиши и Витц [119], изучая деструкцию метилсилиламинобордифторида при 27° С, установили, что он превращается в N-триметил-B-трифторборазол, имеющий т. пл. 88—89° С.



Полиборазины могут быть получены дегидрированием аминокборанов, пиролизом *бис*-(алкиламино)боранов и дегидрогалогенированием алкиламинохлорборанов.

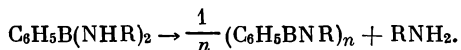
Хуг и сотр. [120, 121], исследуя пиролитическое дегидрирование димерных аминокборанов, установили, что метиламиноборан и этиламиноборан превращаются в соответствующие боразолы, в то время как изопропиламиноборан $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHNH}_2)_2$ образует полимер.

При совместном нагревании циклогексиламина с 1,2-дифенилдибораном был получен линейный димер



Попытки увеличить молекулярный вес повышением температуры привели к деструкции [122].

Жерард и сотр. [123—125] систематически исследовали влияние размеров и разветвленности алкила аминокгруппы на пиролитические превращения ди(алкиламино)фенилбора:

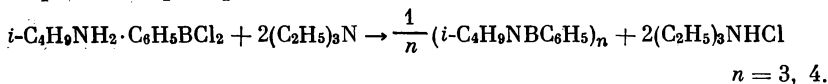


Они установили, что при $\text{R}=\text{CH}_3$ и C_2H_5 образуется боразол, при $\text{R}=i\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_4\text{H}_9$ и $t\text{-C}_4\text{H}_9$ получаются только линейные полимеры, содержащие от 20 до 40 мономерных звеньев в цепи и представляющие твердые, легкоплавящиеся и гидролизующиеся в кипящей воде вещества. При большом объеме заместителя у азота пиролитическое отщепление алкиламина не наблюдается.

Землайн и Флори [126] повторили опыт Жерарда, однако им не удалось получить линейные структуры. При длительном нагревании (около 200 час.) ди(изобутиламино)фенилбора при 260—315° С наблюдалось выделение изобутиламина и превращение остатка в B-трифенил-N-триизобутилборазол.

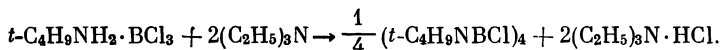
Методом дегидрохлорирования полиборазины с длинными линейными цепями не были получены. В случае средней величины ингибирующих заместителей у азота образуются тетрамерные

циклы — боразоцины. Например, в реакции изобутиламин-дихлорфенилборана с триэтиламином были получены циклические тримеры и тетрамеры:

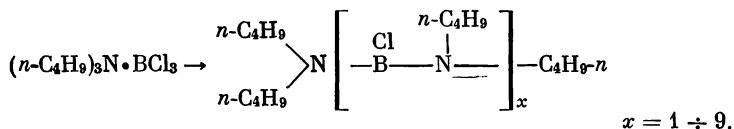


При нагревании тетрамерного боразоцина выше температуры плавления (232°C) происходит быстрое экзотермическое превращение его в соответствующий боразол [127, 128].

Дегидрогалогенирование трет.бутиламин-бортрихлорида завершается циклизацией в боразоцин [129]:



Однако путем пиролиза три-*n*-бутиламин-бортрихлорида удалось получить линейные олигомеры:

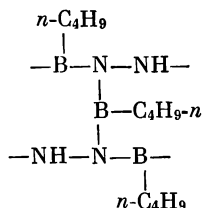


Возможный механизм реакции — рост цепи в результате конденсации с отщеплением *n*-бутилхлорида и обрыв цепи вследствие потери BCl_3 [130].

Ариламин-трихлорбораны и ариламин-бораны также дают короткие линейные цепи, если арил дважды замещен в *о*-положении к атому азота [130, 131].

Высокоплавкий В—N-полимер может быть получен также нагреванием акридина с триалкилбором при $250\text{—}400^\circ \text{C}$ [133].

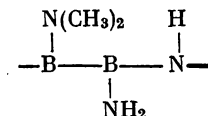
Михайлов и Козминская [134] получили смолообразный полимер реакцией гидразина с ди-*n*-бутиловым эфиром *n*-бутилтиоборной кислоты. Полимер имел сетчатую структуру при соотношении атомов бора к атомам азота 3 : 4.



Полимер гидролизуеться на воздухе, устойчив к нагреванию до 250°C . При 400°C выделяет *n*-бутан и небольшое количество *n*-бутилена и превращается в твердое хрупкое вещество.

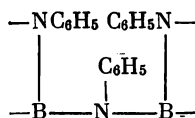
Известны полимеры, в основной цепи которых наряду со связями В—N имеются группы В—В. Их получают из тетрааминозамещенного дибора реакцией с аммиаком или пиролитической

конденсацией. Так, реакцией *тетраakis*-(диметиламино)дибора с жидким аммиаком при последующем нагревании до 50° С и выделении диметиламина получено бесцветное твердое вещество, содержащее группы



При более высокой температуре оно дополнительно выделяет диметиламин и превращается в сшитый полимер, не показывающий признаков разложения при нагревании до 500° С, как на воздухе, так и в запаянном сосуде [135].

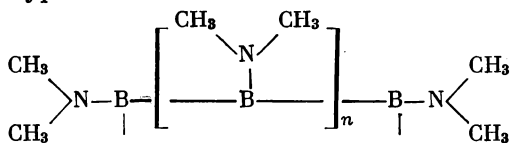
Полимерное соединение с повторяющейся группой



было получено термической конденсацией тетраанилинодибора [137]. Оно плавится при 160° С и не изменяется до 500° С.

Полимерные продукты со связями В—В в основной цепи молекулы, содержащие боковые аминогруппы, были получены дегалогенированием дигало(диалкиламино)бора. Так, при действии металлического натрия на дихлор(диметиламино)бор был выделен растворимый в бензоле полимер с мол. весом 1200—1400. Аналогично были получены полимеры из $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBCl}_2$ и $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NBCl}_2$ [138].

При дегалогенировании *бис*-(диметиламино)борхлорида, кроме хорошо изученного *тетраakis*-(диметиламино)дибора [139, 140], удалось получить олигомерные поли(диметиламино)бораны линейной структуры



$$n = 3 \div 6.$$

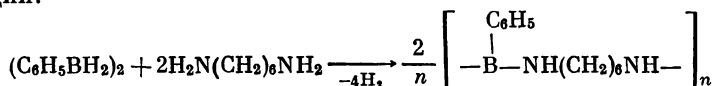
Они были выделены при действии лития, натрия, калия, амальгамы натрия или сплава Na/K на *бис*-(диметиламино)борхлорид. Эти вещества очень чувствительны к окислению воздухом и гидролизуются водной щелочью при 100° С [141]. Структура и свойства их описаны в обзоре [142].

Известны линейные боразиновые полимеры, содержащие в основной цепи молекулы также атомы углерода. Основным методом синтеза таких полимеров является реакция борана и его замещенных с диаминами. Впервые эту реакцию изучали Холидей и

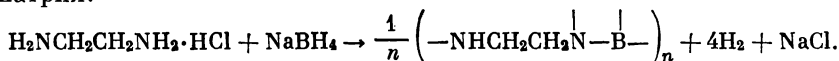
Джеферс [143] с целью определения донорных свойств атома азота в комплексе этилендиамина с дибораном. Оказалось, что этот комплекс способен выделять водород и превращаться в полимерное вещество.

Имеются также сообщения [28, 144] о способности некоторых органобордиаминов вступать в реакцию переаминирования с диаминами с образованием смолоподобных веществ, строение и свойства которых не были изучены.

Систематическое исследование реакции 1,2-дифенилдиборана с гексаметилендиамином провели Коршак, Замятина и Бекасова [145]. Ими было установлено, что независимо от соотношения исходных веществ получаются полимеры, в которых бор и азот находятся в отношении 1 : 2, и предложена следующая схема реакции:

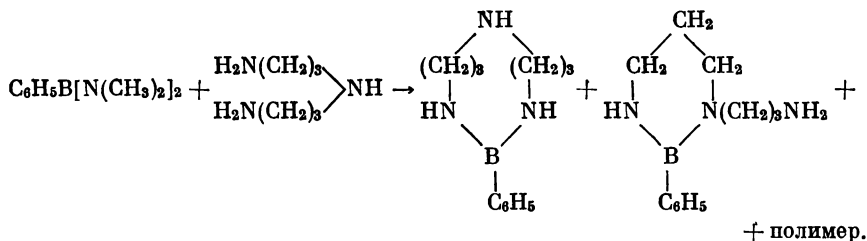


В присутствии каталитических количеств алкилмеркаптана, ускоряющее действие которого на реакцию 1,2-диарилдиборанов с первичными и вторичными аминами впервые установил Михайлов [146], образуется полимер с $\eta_{\text{пр}} = 0,11$ и мол. весом 8400 ($n = 42$). Наличие NH-групп было подтверждено спектроскопически и реакцией с гексаметилендиизоцианатом, в результате которой был получен полимер с т. размягч. 350°C [147]. Аналогичные соединения были получены Федневой, Алпатовой и Михеевой [148] реакцией диборана с этилендиамином и Губо и Шнейдером [149] восстановлением монохлоргидрата этилендиамина борогидридом натрия:



Молекулярный вес полимера составляет 500—1000, что соответствует $n = 7$ и 14.

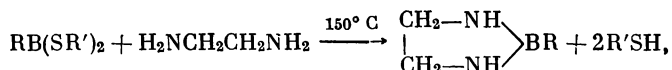
В реакции переаминирования *бис*-(диметиламино)фенилбора 3,3'-диаминодипропиламино наряду с низкомолекулярными циклами был получен и полимер [150, 151].



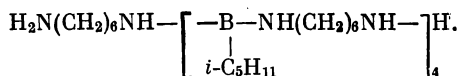
Было найдено, что алкилбораты также способны вступать в реакцию аминирования [153]. Этот процесс был всесторонне изучен

Михайловым и Аронович [154], которые на примере взаимодействия триизобутоксидбората и арилдиизобутоксидбората с ароматическими аминами показали, что аминирование может полностью завершиться, если проводить реакцию в кипящем избытке амина, обеспечивая удаление алкоголя. На основе этой реакции Брозертон и Стейнберг [155] получили полимер из триизопропилбората и *n*-фенилендиамин, но не описали его свойств. Мезей, Жирардот и Биссингер [156] применяли в этой реакции ксилол, способствующий полной растворимости компонентов, и из триизобутилбората и *n,n*-диаминодифенилметана получили спитый полимер с т. размягч. 230° С, а из диизобутилфенилбората — соответственно линейный, дающий нити полимер с т. пл. 190° С. Оба полимера стабильны при нагревании до 320° С в азоте, но на воздухе гидролизуются.

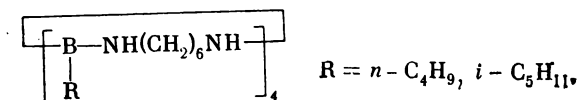
С большей легкостью происходит аминирование эфиров тиоборных кислот. Михайлов и сотр. [157] показали, что при аминировании этилендиамином образуются циклические системы — 2-алкил-1,3,2-диазаборамидины:



в то время как при аминировании гексаметилендиамином — линейные полимеры или макроциклы. Так, при слабом нагревании ди-*n*-бутилового эфира изоамилтиоборной кислоты с избытком гексаметилендиамина и последующем удалении в вакууме *n*-бутилмеркаптана и диамина получен растворимый в бензоле смолообразный полимер с мол. весом 904, состоящий из четырех звеньев и концевой гексаметилендиаминогруппы:

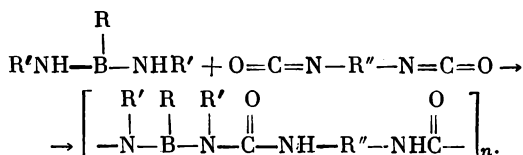


При эквимольных количествах реагентов образуются циклические полимеры, не перегоняющиеся в высоком вакууме [134].



Сама борная кислота также способна аминироваться. Это показали Паушкин и Паниди [152], проведя реакцию ее с ариламинами в присутствии хлористого цинка при нагревании до 130—170° С, в результате чего получили фениламиноборную кислоту $C_6H_5NHB(OH)_2$, которая способна конденсироваться с тиомочевой с образованием устойчивого к воде и 10%-ному раствору щелочи полимера $[-NHC(:S)NHB(NHC_6H_5)-]_x$. После отделения от него низшей фракции ацетоном остается нерастворимое вещество с т. пл. 320° С [152].

Сравнительно легко могут быть получены линейные полибор-мочевины сополимеризацией органобордиаминов с диизоцианатами:



Эта реакция была исследована на примере взаимодействия ряда органобордиаминов и гексаметилен- и толуилендиизоцианатов. При $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 и $\text{R}' = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_6H_5 были получены твердые стеклообразные вещества с т. размягч. в пределах 50—170° С; на воздухе они сохраняются без изменения, но в кипящей воде гидролизуются [158].

По патентным данным, полимерные уреидобораны получают совместным нагреванием $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH})_3\text{B}$ или $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH})_3\text{B}$ с ароматическими диизоцианатами [159].

Реакцией диборана и органоборанов (R_2B , где $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_4H_9 и C_6H_5) с гексаметилендиизоцианатом, этилендиизоцианатом и n -фенилендиизоцианатом получены устойчивые к гидролизу гетерополимеры с мол. весом до 15 000, имеющие высокие температуры разложения [160].

Борная кислота при нагревании вступает в реакцию с диизоцианатами, выделяя CO_2 и образуя полимеры $[\text{B}_2(\text{NRN})\text{H}_6]_n$. Они имеют сетчатую структуру и высокие температуры размягчения (порядка 300° С и выше) [161].

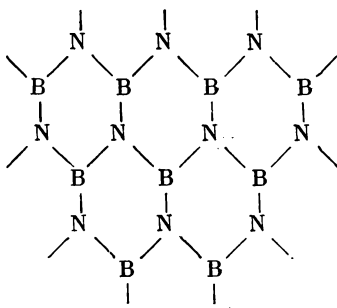
Трикоординационные линейные $\text{B}-\text{N}$ -полимеры являются в основном соединениями, гидролитически малоустойчивыми, что естественно связано с координационной ненасыщенностью атома бора. Термически линейная $\text{B}-\text{N}$ -цепь также малоустойчива. При нагревании наблюдается разрыв цепи и образование олигомерных циклов.

Полимеры, содержащие аминогруппы в качестве боковых заместителей у атома бора, склонны к образованию поперечных сшивок путем переаминирования, что естественно повышает их устойчивость к гидролизу и нагреванию. Наличие в молекуле $\text{B}-\text{B}$ -связей способствует повышению тепло- и термостойкости полимера. Введение в основную цепь молекулы наряду с атомами B и N углеводородных звеньев существенно изменяет свойства полимеров и прежде всего термостойкость в соответствии с химической природой этих звеньев. Полимеры, полученные реакцией производных борана с диизоцианатами или тиомочевинной, отличаются хорошей гидролитической стабильностью, что, очевидно, связано с наличием внутри- или межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия между атомом кислорода карбонильной группы и бором.

Полиборазины линейной структуры не находят практического применения. Полимеры, упрочненные поперечными сшивками и модифицированные изоцианатами, могут быть рекомендованы как защитные покрытия, связывающие реагенты, электроизоляционные материалы и для получения литых изделий.

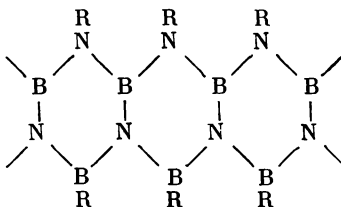
Полициклические полиборазины

Естественно предполагать, что наиболее интересными должны быть полимеры полициклической структуры и из них — в первую очередь полимеры, содержащие шестичленные циклы. Родоначальником таких полимеров является нитрид бора, имеющий, подобно графиту, гексагональное строение:

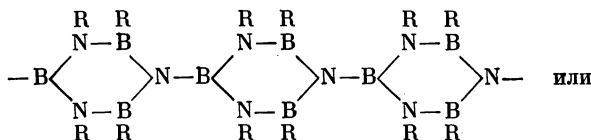


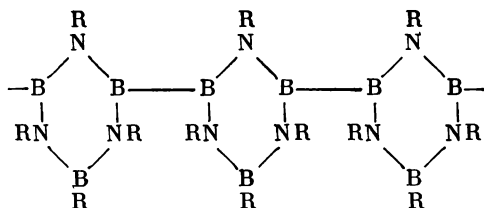
Его органические аналоги можно представить как ряд структур, в которых отдельные циклы все более и более отдаляются друг от друга и обрамляются органическими группами:

1) вырезанная в виде ленты, наиболее уплотненная структура, состоящая из конденсированных ядер, свободные валентности которых замещены органическими радикалами, должна иметь следующий вид:

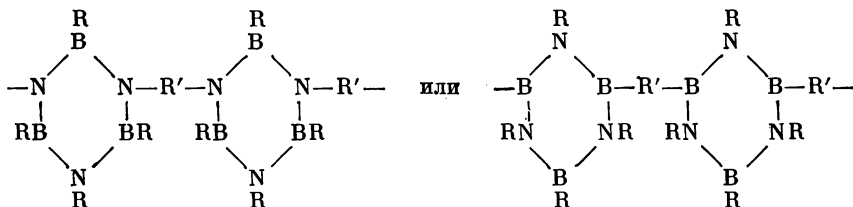


2) цепи, состоящие из отдельных циклов, спаянных между собой ковалентной связью:

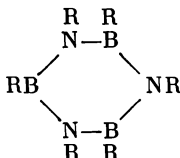




3) цепь с еще более раздвинутыми циклами, между которыми стоят сшивающие звенья:



и, наконец, 4) индивидуальный цикл — боразол, все шесть нециклических валентностей которого замещены органическими группами или атомами других элементов

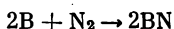


Естественно, что чем больше доля обрамляющих радикалов в общем весе полимера, тем более ответственны они за физико-химические свойства соединения.

Нитрид бора

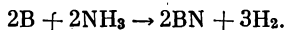
Гексагональный нитрид бора. М е т о д ы с и н т е з а. Нитрид бора BN был открыт более ста лет назад [162]. Многочисленные методы синтеза его, известные в настоящее время, технологически не достаточно совершенны и потому исследования в этом направлении интенсивно продолжаются. Принципиально синтез сводится к образованию энергетически очень прочной связи между бором и азотом непосредственно из этих элементов или их соединений с последующим пиролизическим отщеплением всех других атомов или групп, входивших в состав исходных продуктов.

Высокотемпературный (порядка 1900° C) метод синтеза из элементов



был предложен Монтемартини и Лозаной [163] и позднее Меерсоном, Самсоновым и сотр. [164, 165].

Элементный бор вступает также в реакцию с аммиаком [166, 167]:



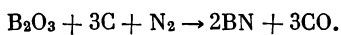
Сплав Fe—B, содержащий 22% бора, нагреванием при 500—1400° С с аммиаком в атмосфере азота и последующим удалением железа и нитрида железа растворением в азотной кислоте может быть превращен в нитрид бора [168].

В реакции с аммиаком [169] или гидразином [170] были использованы также бораны и диборан.

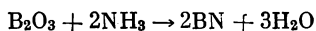
Галоидные соединения бора находят значительное применение в синтезе нитрида бора. Треххлористый бор, например, может быть восстановлен алюминием в присутствии азота [171] или обменной реакцией с нитридом магния [172].

Аммонолизом трехбромистого бора или треххлористого бора в жидком аммиаке Шток и Холле [173], Мейер и Цашнер [174] и ряд других авторов [175—177] получили нитрид бора. Реннер [178] осуществил этот процесс в присутствии азота при 800—1500° С. Нитрид бора был также получен пиролизом комплекса трехфтористого бора с аммиаком [179, 180] и пиролизом В-трихлорборазола [181, 182].

Наибольшее применение в качестве исходного продукта для получения нитрида бора находит борный ангидрид. Он может быть восстановлен углем в атмосфере азота [183—186]:



Используется также реакция борного ангидрида с аммиаком [189—192]:



и аминами [193], реакция борной кислоты и борного ангидрида с мочевиной [194, 195], меламином [196], цианидами щелочных металлов [187, 197], цианамидами щелочноземельных металлов [198, 199], тиосемикарбазидом [200].

Успешно применяются в синтезе нитрида бора соли борной кислоты: тетраборат кальция восстанавливается углеродом в присутствии азота [201], бура восстанавливается магнием в присутствии аммиака [202] или обрабатывается аммиаком в расплаве солей [188, 203, 204], спекается с мочевиной при 800° С и после промывания водой для удаления Na_2O полученный материал нагревается при 1400—1800° С под давлением [205, 206].

Пиролиз комплекса $\text{B}(\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{NH}_3$ [207] или нагревание смеси паров триметилбората с аммиаком применяют для нанесения защитной пленки нитрида бора на поверхность изделий [208—210].

Перечисленные методы синтеза нитрида бора связаны с технологическими трудностями и в отдельных случаях требуют дорогостоящих исходных продуктов. Экономически более приемлемы

методы, в которых используются борный ангидрид, азот и аммиак. Но и в этом случае технологическая необходимость вести начальный процесс в расплаве солей с последующим удалением их делают готовый продукт более дорогим. В этом смысле большой интерес представляет недавно опубликованное сообщение Ждановского и Лакомского [211] о возможности получения нитридов и других жаростойких материалов в низкотемпературной плазме. Применяя для формирования плазмы и транспортирования газа азот и поддерживая температуру в пределах 4327—5827° С, они получили нитрид бора.

Мержанов и Боровинская [213] описали высокотемпературный синтез тугоплавких веществ, протекающий после локального иницирования, как процесс горения без внешних энергетических затрат. Так, из элементного бора и жидкого азота был получен нитрид бора, содержащий 43% В и 55,7% N.

Структура и свойства. Гексагональный нитрид бора подобно графиту имеет слоистую гексагональную структуру [213]. В отличие от графита в нитриде бора атомы бора и азота в последовательных слоях лежат непосредственно друг под другом. Параметры гексагональной ячейки: $a = 2,504 \text{ \AA}$, $c = 6,661 \text{ \AA}$ [214]. Элементарная ячейка включает два атома бора и два атома азота. Длина копланарной связи В—N равна $1,446 \text{ \AA}$ [215]. Расстояние между слоями $3,33 \text{ \AA}$. Энергия связи между плоскостями сетки составляет 4 ккал/моль [216, 232].

Изучению природы В—N-связей в нитриде бора посвящено большое число работ. Осуществлены рентгеноскопические исследования [221], исследования ядерного магнитного резонанса [220], электронного парамагнитного резонанса [222]. Большинство авторов приходит к заключению, что помимо копланарных σ -связей между бором и азотом имеется частичная двоевязанность, при этом 45% структур приписывается конфигурация двойной связи [217—223]. В этом вновь проявляется сходство с графитом.

Однако не следует забывать, что при всем сходстве электронных структур в графите и нитриде бора между ними имеется существенное различие, а именно графит — проводник электричества, в то время как нитрид бора не имеет свободных электронов и является электроизолятором. Теоретическим исследованиям распределения π -электронов в нитриде бора посвящен ряд работ [224—228].

Гексагональный нитрид бора — порошок белого цвета мелкокристаллический или чешуйчатый, уд. вес $2,255 \pm 0,02$ [229]; более поздние измерения дают величины $2,29 \pm 0,03$ [215] и $2,28 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ [210]. Теоретический расчет дает величину $2,270$ [181]. Показатель преломления нитрида бора $1,74$ [231].

Коэффициент теплового расширения нитрида бора мало отличается от коэффициента теплового расширения графита и также анизотропен [232]. Теплопроводность, определенная в различных температурных пределах, составляет $0,064—0,069 \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$.

Теплопередача по поверхности при 25—100° С равна 0,85 дж/см²·град·сек⁻¹ [233].

Нитрид бора не плавится и не способен возгоняться [234]. Масс-спектрометрическое исследование, проведенное в пределах 1207—1407° С, показало, что до 1327° С нитрид бора не изменяется, выше этой температуры наблюдается деструкция [235]. Термогравиметрический анализ нитрида бора показывает только один эндотермический эффект, соответствующий термическому разложению [236]. В атмосфере гелия нитрид бора выдерживает нагревание при 1050—1350° С в течение 35 час. [237]. При нагревании на воздухе нитрид бора начинает окисляться при 770° С [238].

Методом электронной спектроскопии определены оптические константы гексагонального нитрида бора. $E_2 \perp$ имеют максимумы при 6,5 и 14,1 эв. Максимум $E_2 \parallel$ проявляется при 9,4 эв. Показана анизотропия плазменной осцилляции, сходная с анизотропией графита. Определены энергетические потери быстрых электронов (33 кэ) при прохождении через тонкий слой нитрида бора при малом угле рассеивания [239, 240].

Исследованы люминесцентные свойства нитрида бора [241, 242]. Сравнение фотолюминесцентных [243, 244], радикалорекомбинационных, люминесцентных [245] и кандолюминесцентных спектров показало, что нитрид бора является типичным кандоллюминофором (кандоллюминесценция — люминесценция свободных атомов и радикалов, возбужденная пламенем светильного газа) [246].

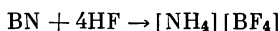
Нитрид бора является хорошим электроизолятором. Его удельное сопротивление при 2000° С равно 1900 ом/см [247], а при комнатной температуре — 10^{12} ом/см [248]. По более поздним данным [208], удельное сопротивление 10^{15} ом/см при комнатной температуре и 10^8 ом/см при 1000° С; диэлектрическая постоянная при $5,75 \cdot 10^9$ гц составляет 3,36 при комнатной температуре и 3,01—3,47 при 1500° С; тангенс угла диэлектрических потерь при $5,75 \cdot 10^9$ гц 0,00030 при комнатной температуре и 0,00005 при 1000° С. Диамагнитная восприимчивость нитрида бора равна $(-0,4 \pm 0,1) \cdot 10^6$ мкс⁻¹ [245] и $(-0,48 \pm 0,02) \cdot 10^6$ мкс⁻¹ [249].

Исследованы полупроводниковые свойства нитрида бора [250].

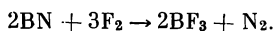
Многие расплавленные металлы не действуют на нитрид бора и не смачивают его [251]. Детальные исследования, проведенные методом падающей капли, показали, что Al, Si, Fe, Co и Ni адгезионно активны, в то время как металлы, не активные по отношению к В и N, не взаимодействуют с нитридом бора и не смачивают его. К ним относятся Cu, Ag, Au, Ga, In, Sn [252, 253]. Исследование методом лежащей капли подтвердило эти результаты и показало, что энергия связи жидкий металл — твердая поверхность невелика и для гексагонального нитрида бора не превышает 150 эрг/см² [254]. Природа связи между нитридом бора и исследованными металлами расценивается как действие физи-

ческих сил [255]. Имеется сообщение о возможности металлизирования нитрида бора в парах в вакууме, в результате чего на его поверхности была получена тонкая пленка золота [256].

Гексагональный нитрид бора высокой чистоты отличается хорошей устойчивостью ко многим химическим реагентам. Вода не оказывает действие на нитрид бора ни при комнатной температуре [258], ни при кипячении [236]. Щелочные растворы не действуют заметным образом на нитрид бора, но горячие концентрированные щелочи способствуют разрыву связи B—N [248]. Серная кислота разлагает нитрид бора с выделением $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и H_3BO_3 [236]. Так же количественно протекает реакция с фтористым водородом [257]:



и с газообразным фтором [257, 258]:



Фториды металлов, например криолит, не действуют на нитрид бора, за исключением фтористого серебра, реакция с которым завершается образованием трифторида бора и азота [257]. При действии окислов металлов наблюдалось выделение окиси азота [260, 261].

Пары лития при 1400—1500° C не оказывают на нитрид бора прямого химического воздействия, но реагируют с содержащимися в BN-керамике ингредиентами: B_2O_3 , Si, Al, образуя Li_2O , Li_3BO_3 и $\alpha\text{-LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ [230].

Произведены вычисления химической сорбции атомарных водорода и кислорода поверхностью гексагонального нитрида бора [231]. Исследована адсорбция и димеризация окиси азота на поверхности BN [259].

Масс-спектрометрическое исследование облученного γ -лучами нитрида бора показало, что облучение вызывает смещение промежуточного атома азота и образование вакансии, которая ответственна за появление F-центров и желтую окраску облученного соединения [262].

Разработан метод химического определения азота в нитриде бора. Описаны возможности применения методов Дюма и Кьельдала совместно с щелочной обработкой и растворением в кислотах под давлением [263, 264].

Найден конденсационный коэффициент β нитрида бора, равный $1 \cdot 10^{-2}$ [265]. Определены термохимические константы гексагонального нитрида бора [266].

Сравнительная оценка действия нитридов металлов и неметаллов на организм показала, что нитрид бора оказывает слабую фиброгенную активность и вызывает пневмокониоз. Максимальная допустимая концентрация неметаллических нитридов в воздухе составляет 10 мг/м^3 [267].

Еще Бальмен [268], открывший гексагональный нитрид бора, сообщил о существовании двух модификаций его, отличающихся физическими и химическими свойствами. Менее хорошо выраженные структуры наряду с обычным нитридом бора описаны другими авторами [269, 270]. Отмечено сходство этой модификации со смещенной структурой β -графита [197].

Более поздними исследованиями [271] было установлено, что структура образцов нитрида бора, полученных в сравнительно мягких температурных условиях (ниже 1600°C), не достигает полной завершенности и аналогична турбостратной модификации графита. Особенность этой структуры заключается в том, что плоские гексагональные слои BN несколько более отделены и вращательно сдвинуты по отношению друг к другу. По этой причине теряется трехмерный порядок, присущий регулярно построенному нитриду бора. Предполагается, что так называемый пиролитический нитрид бора имеет такое же турбостратное расположение основных плоскостей внутри кристалла и более широкий интервал между слоями. Исследованием методом дифракции рентгеновских лучей было показано, что турбостратная форма нитрида бора после нагревания при 1800°C трансформируется в регулярную гексагональную [272]. Этот процесс так называемой графитизации детально изучен советскими исследователями [273—276]. Было показано, что образцы нитрида бора, полученные при различных температурах, существенно отличаются друг от друга размерами кристаллов, удельной поверхностью и степенью совершенствования кристаллической структуры [273]. Найдены оптимальные условия графитизации, а именно: горячее прессование при 1800°C [274]. При этом отмечено, что наименее упорядоченные формы турбостратного нитрида бора после графитизации приобретают наибольшую механическую прочность [275]. Нагревание образцов при 1900 — 2000°C приводит к разупорядочению структуры, что сопровождается ухудшением физических и химических свойств [276].

Турбостратная модификация нитрида бора отличается меньшей стабильностью к химическому воздействию и нагреванию. Вода при нагревании, и даже при комнатной температуре, оказывает гидролизующее действие с выделением аммиака и борной кислоты [173, 276—278]. При нагревании турбостратного нитрида бора выше температуры синтеза наблюдается выделение аммиака и уменьшение веса [276]. Большие расстояния между плоскостями позволяют ожидать более легкое внедрение между ними различных химических реагентов и образование продуктов присоединения. Среди таких реагентов упоминаются FeCl_3 , AlCl_3 , Br_2 , JCl и гидразин [279, 280]. Изменяя условия синтеза, можно получить турбостратный нитрид бора с высокоразвитой поверхностью до $500\text{ м}^2/\text{г}$ [280].

Пиролитический нитрид бора, получаемый обычно осаждением на графитовую основу при термическом разложении смеси бор-

содержащего газа с аммиаком, обладает большей или меньшей упорядоченностью кристаллической структуры в зависимости от температуры синтеза. Расстояние между базисными плоскостями уменьшается от 3,48 до 3,43 Å, а размеры кристаллов по «Lc» увеличиваются от 40 до 90 Å при повышении температуры синтеза от 1500 до 2050° С. Полученный при 1980° С пиролитический нитрид бора представляет собой твердый непроницаемый материал с пределом прочности при изгибе 850 кГ/см² и при растяжении 200 кГ/см² и коэффициентом теплопроводности 0,5—1,0 ккал/м·час·град. Его удельное электросопротивление 10¹³ ом·см, диэлектрическая постоянная 4—5, тангенс угла диэлектрических потерь 2—4·10⁻⁴, коэффициент вторичной эмиссии электронов 2,2 и диамагнитная анизотропия (0,12 ± 0,005)·10⁻⁶ CGSE/г. Эти показатели в совокупности с высокой гидролитической, химической и термической устойчивостью позволяют расценивать пиролитический нитрид бора как один из лучших диэлектриков [281].

Исследована теплопроводность высокоориентированного пиролитического нитрида бора в направлении, как параллельном плоскости осаждения, так и перпендикулярном ей. Отмечается хорошее совпадение полученных величин с теоретически вычисленными [282].

Показана возможность перекристаллизации пиролитического нитрида бора нагреванием его при 2250° С под давлением. Обработанный таким способом нитрид бора превращается в мягкий блестящий высококристаллический материал, пригодный для изготовления изделий горячим прессованием [283].

П р и м е н е н и е. Высокие физические характеристики и химическая инертность гексагонального нитрида бора является предпосылкой для его широкого использования в различных областях техники.

Широко практикуется использование нитрида бора для изготовления изделий, работающих при высоких температурах. Изделия готовятся обычно спеканием порошка нитрида бора одного или в смеси с другими компонентами. Как показали специально проведенные исследования, гексагональный нитрид бора регулярного строения плохо спекается, и полученные изделия имеют низкую механическую прочность. Турбостратный нитрид бора низкотемпературного синтеза (не выше 1200° С) наоборот хорошо спекается в изделия высокой прочности, при этом обнаружено его превращение в процессе спекания в регулярную гексагональную модификацию [274—276].

Опубликованы патенты, рекомендующие изготовление изделий из чистого нитрида бора прессованием под давлением при нагревании до 1400—1700° С [284—286]. Керамика, полученная прессованием нитрида бора с муллитным наполнением при 1750° С, имела хорошую устойчивость к удару [287]. Алумосиликатные огнеупоры, содержащие до 50% BN, показывают высокую устойчивость к нагреванию, возрастающую с увеличением содержания

нитрида бора. Повышение содержания его до 60% приводит к ухудшению механических свойств [288]. Аппаратура для испарения металлов готовится прессованием смеси TiB_2 и BN [289, 290]. Детально исследована возможность использования таких тиглей для испарения алюминия, который в известной степени способен вступать в реакцию с нитридом бора, образуя AlB_2 и AlB_{12} [291]. Литейные опоки, прессформы и другие огнеупорные детали готовят из шихты, содержащей кроме нитрида бора также ZrO_2 , MgO или кристаллический муллит [292—295]. Нитрид бора входит в состав композиции, применяемой при резке керамических изделий методом локализованного нагрева. Керамическое изделие покрывают вдоль линии разреза смесью водного раствора $AlPO_3$ и H_3PO_4 с порошком BN. После высушивания покрытие нагревается 2—3 мин. кислородно-ацетиленовым пламенем и изделие разрывается. Этот метод значительно проще алмазной резки [296].

С целью выяснить возможность применения нитрида бора в конструкциях приборов высокого давления была исследована деформация при сжатии [297]. Хорошие электроизоляционные свойства нитрида бора, сохраняющиеся и при высоких температурах, в сочетании с высокой тепло- и термостойкостью, делают возможным широкое применение его в электропромышленности. Нитрид бора сравнительно редко используется в технике в чистом виде, более известны его композиции с другими материалами. Так, керамика, полученная прессованием при 1000 кг/см^2 смеси 50% BN и 50% AlN , отличается высокой твердостью и прочностью. Как электроизоляционный материал она может работать в пределах до 1500°C [298]. Механические и электрические свойства таких материалов исследованы в широком температурном интервале [299].

Смесь $BN + SiO_2$, спрессованная при нагревании, имеет постоянные диэлектрические константы как во влажных, так и в сухих условиях, очень устойчива к тепловым ударам и может быть использована в плазменной технике [300].

Максимально очищенный и изостатически уплотненный нитрид бора имеет большой удельный вес, хорошую прочность и теплопроводность и только умеренную анизотропию [301]. Всесторонне исследованы свойства нитрида бора как изоляционного материала, пригодного для электронных трубок большой мощности [302]. Нитрид бора используется как материал для облаток в высокотемпературных конденсаторах с хорошей стабильностью емкости сопротивления и малыми электрическими потерями [303]. Порошок нитрида бора с размером частиц 0,2—1,0 $\mu\text{м}$ применяется в качестве наполнителя для бумаги, придающего ей высокое диэлектрическое сопротивление и хорошую теплопроводность [304]. Как изолирующее покрытие, например в микроволновых передатчиках, нитрид бора наносится на поверхность из паровой фазы [305, 306]. В электроразрядных устройствах применяют покрытие вольфрамового волокна изотропным нитридом бора, хорошо проводя-

щим тепло и имеющим коэффициент теплового расширения, близкий по величине к коэффициенту вольфрама [307].

Плотноприлегающее покрытие нитридом бора меди применяют для изготовления изолированных электрических кондукторов. Покрытие толщиной 5 *мм* получают термическим разложением В-трихлорборазола при 700—1050° С, при этом нитрид бора образует плотный защитный слой [308].

Нитрид бора применяется как изоляционная пленка в электронных устройствах [309]. Волокнистые пористые сепараторы из нитрида бора применяются в батареях расплавленных солей [310]. Известно использование нитрида бора в полупроводниковой технике [209, 311, 312].

Имеется ряд патентов, в которых рекомендуется включать нитрид бора в состав материалов для получения зажигательных контрольных электродов [313, 314]. Люминесцентные свойства нитрида бора могут быть использованы для дозиметрии рентгеновских лучей [242]. Отмечается, что нитрид бора как дозиметрический материал обладает тканеэквивалентностью: эффективные атомные номера мягкой биологической ткани (7,42) и BN (6,8) почти совпадают [315]. Рекомендуется изготовление тонкопленочных изделий из нитрида бора и применение его для покрытия других изделий с целью увеличения их устойчивости к окислению при нагревании и механической прочности. Например, порошок нитрида бора перемешивают длительное время с жидким азотом, затем постепенно доводят температуру до комнатной и после испарения азота прессуют в форме при давлении 211 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$. Полученная деталь в виде тонкой пленки имеет уд. вес. около 2,0 $\text{г}/\text{см}^3$ [316]. Борнитридное покрытие изделий из графита получено при нагревании их в смеси BN—B(OH)₃ в азоте до $\leq 2000^\circ\text{C}$ при скорости подъема температуры 5—7° в минуту и выдержке при 2000° С в течение 2 час. [317]. Нитрид бора входит также в состав композиции, используемой для покрытия внутренней поверхности графитовых тиглей, в которых осуществляется металлизирование полимерной пленки парами алюминия [318]. Описано нанесение слоя нитрида бора на силиконовую основу [319].

Субмикронное покрытие нитридом бора волокон бора и алюминия, применяемых для армирования металлов, улучшает их прочность [320].

Поверхностное нитридирование волокон бора можно осуществить предварительной обработкой их поверхности кислородом при 650° С и последующим нагреванием при 1060° С в атмосфере азота, содержащего 5% аммиака [321]. Описан метод получения борнитридных волокон, обладающих хорошей прочностью на истирание и высокими диэлектрическими свойствами. Эти волокна могут быть использованы для армирования пластических масс, для получения нитей, бумаги и ткани [322]. Волокнистый нитрид бора получают также пропиткой целлюлозных материалов раствором пентабората аммония в водном этилендиамина и последую-

щим пиролизом в атмосфере аммиака [323]. Исследованы структурные, оптические и диэлектрические свойства смесей волокон из BN и AlN. Отмечено, что нитрид бора способен в некоторой степени растворяться в нитриде алюминия [324]. Свойства волокон из нитрида бора армирующего назначения описаны в обзоре [325]. Опубликован обзор [326] физических и химических свойств и применения BN как новой керамики, пригодной в качестве защитных трубок для термопар, литевых фильтров, электроизоляционных материалов и других изделий.

Хорошая совместимость гексагонального нитрида бора с углеродом позволяет осуществлять покрытие изделий из нитрида бора пиролитическим углеродом обработкой их углеводородами в паровой фазе. Таким путем можно получить пористые или непористые материалы, пригодные как термостойкие и химически стойкие фильтры, абразивы и другие изделия [327].

Смазывающая способность нитрида бора сохраняется до 900°C , в то время как графит может функционировать в пределе до 500°C . Их коэффициенты расширения одинаковы и анизотропны. Преимуществом нитрида бора является белый цвет и неспособность окрашивать и пигментировать [232].

Нитрид бора редко применяется для смазки в чистом виде, большей частью он входит в состав антифрикционных материалов, обладающих высокой механической прочностью и хорошими смазывающими свойствами. Так, например, в смеси с кобальтом в отношении BN : Co = 90 : 10 после спекания в вакууме при 1460°C в течение 3 час. получается материал, имеющий прекрасную смазывающую способность при высоких температурах и механическую прочность $28,5 \text{ кг/см}^2$ [328]. Антифрикционные материалы из пылевидных металлов на основе меди включают в свой состав небольшие количества нитрида бора, понижающего коэффициент трения и улучшающего устойчивость к износу [329]. Смазка, эффективная при $760\text{--}1260^{\circ}\text{C}$ и пригодная для горячей прокатки легированной стали, содержит в своем составе кроме графита и порошка Si нитрид бора. При прокатке образующееся на стали покрытие состоит почти на 80% из нитрида бора и предотвращает окисление в пределах до 1620°C [330]. Водная суспензия, содержащая нитрид бора с добавкой коллоидного SiO_2 и смачивающих реагентов, эффективно смазывает бериллиевые пластины, предохраняя их во время формования из них гнутых изделий от окисления. Одновременно смазка препятствует сублимации токсичных паров при нагревании [331]. Рекомендуется вводить нитрид бора в шихту для антифрикционных материалов, содержащую графитизированный раздробленный материал и каменноугольную смолу [332].

Твердый смазочный материал получают, диспергируя порошок гексагонального BN в жидкой сере при 160°C или в интервале от 360°C до ее кипения. Продукт обладает хорошими адгезионными и смазывающими свойствами, превосходящими свойства исход-

ных компонентов. Он применяется для пропитки агломератов [333]. Для уменьшения фрикционного коэффициента рекомендуется добавлять нитрид бора в антифрикционные материалы на основе политетрафторэтилена [334] и гексафторпропиленоксида [335].

Хотя нитрид бора является довольно инертным веществом, в специфических условиях он может выступать как химический реагент, например, в реакциях борирования и нитридирования. Так, для предохранения от карбюрирования железных поверхностей реактора под действием расплавленной соли цианида на них наносят слой нитрида бора, который, разлагаясь, выделяет азот и покрывает поверхность бором и FeB [336]. Нитридирование порошка алюминия нитридом бора осуществляется совместным прессованием их при температурах порядка 630—680° С [337]. Огнеупорные волокна из нитрида ниобия или титана для строительных материалов готовят обработкой волокон нитрида бора диаметром < 10 ммк смесью водорода и NbCl₅ или TiCl₄ при 1100° С в течение 45—60 мин. Волокна нитрида титана содержат 75,2% Ti, 18,7% N и 4,8% B [338].

Нитрид бора используется в качестве катализатора изомеризации циклогексаноноксима в капролактам. Катализатор готовят смешиванием H₃BO₃ с несущим материалом, например Ca₃(PO₄)₂ или сажей и водным раствором мочевины, тиомочевины, карбоната гуанидина или 12% NH₃. Высушиванием, кальцинированием при 250—900° С и измельчением получают катализаторы с величиной частиц 0,1—0,5 мм. Изомеризация проходит при 330—350° С в токе азота с выходом 98% [339]. Нитрид бора на Al₂O₃ служит катализатором крекинга углеводородов. С его помощью можно получить из нефти и сланцевых масел углеводороды C₁₋₅ с высоким выходом и избирательностью [340].

Широко применяется нитрид бора как ускоритель кристаллизации. Например, отмечено, что скорость кристаллизации отливок из полиэтилентерефталата, получаемых экструзией, возрастает при добавлении 0,1—0,5% BN с размерами частиц < 2 ммк, являющихся центрами зародышей кристаллов. Расплав не прилипает к нагретой форме, как это бывает в случае замены нитрида бора тальком или силикатом [341, 342]. Отмечается, что совместное действие нитрида бора и ацетата натрия способствует увеличению удельного веса полиэтилентерефталата в отливках [343].

Нитрид бора входит как пигмент в состав кислотоустойчивых пенопластических лаков. Так, покрытия, предохраняющие металлические теплообменники, работающие при pH < 4 , получают, используя 25—35% BN и SiN с размером частиц < 5 ммк. Органической основой лака является фенол-формальдегидная смола (40 ч.), поливинилбутираль (1 ч.) и спирто-эфирная смесь (17 ч.) [344]. Физические свойства и применение нитрида бора как новой керамики приведены в обзоре [345].

Кубический нитрид бора (боразон). Возможность превращения гексагональной формы нитрида бора в кубическую была впервые

установлена Венторфом [346]. Применяя в качестве катализаторов щелочные и щелочноземельные металлы и их нитриды, он определил условия процесса, а именно: температура 1500—2000° С и давление от 50 000 до 90 000 *атм* [347, 348]. Позднее было показано, что кубический нитрид бора может быть получен без катализатора, при этом при давлении 10—12·10⁴ *атм* и температуре 1727—3727° С образуется кристаллическая структура цинковой обманки и при давлении 125—130·10³ *атм* и температуре 27—1727° С структура вюрцита [349]. Кроме щелочных катализаторов [350] возможно применение сплавов некоторых металлов, например CuSn, MgSn или Mg [351]. Кубический нитрид бора образуется при охлаждении пересыщенного раствора нитрида бора в нитриде алюминия или лития [352] при нагревании смеси гексагонального нитрида бора с графитом под давлением 70 000 *атм* [353]. Верещагин и сотр. [354] предложили прессовать смесь 60% гексагонального BN и 40% FeSi под давлением 60 *кбар* при температуре 1550° С. Так был получен кубический нитрид бора с размером кристаллов 10⁻³ *см*. Сообщается о возможности получения кубического нитрида бора при взаимодействии фосфида бора и аммиака [355].

Имеются сообщения, предлагающие использовать взамен пресования действия ударной взрывной волны. Для этого диспергируют гексагональный нитрид бора в порошок меди или железа и после формования подвергают действию взрывной волны, развивающей усилие ~ 600 *кбар* [356, 357].

Обычно превращение гексагонального нитрида бора в кубический не достигает 100%, и в конечном продукте он остается иногда в значительном количестве. Специальные исследования показали, что остаточный нитрид бора имеет неупорядоченную турбостратную структуру ($d_{0002} = 3,5 \text{ \AA}$) [358]. Этот факт существенно облегчает очистку конечного продукта, которая достигается поочередной обработкой реакционной смеси щелочами, кислотами и водой [357, 359].

Размеры кристаллов обычно получаемого кубического нитрида бора очень малы, что сильно ограничивает возможности его практического применения. Верещагиным и сотр. [360] недавно были найдены физико-химические условия выращивания поликристалла, обеспечивающие прочное срастание и взаимное прорастание кристаллитов. Получены поликристаллы заданной формы, размерами до 7 *мм*.

Описана технология получения пленок кубического нитрида бора на различных носителях высокочастотным разбрызгиванием. Разработан метод контроля физико-химических свойств полученных пленок. Объяснен механизм перехода гексагональной формы BN в кубическую в этих условиях [361]. Методы синтеза кубического нитрида бора освещены также в обзорах [362, 363].

Механизм фазового перехода гексагональной формы нитрида бора α -BN в кубическую β -BN до сих пор полностью не раскрыт. Венторф [347] предполагал, что катализаторы способствуют пол-

ному растворению α -BN и последующей кристаллизации в β -BN. Нешпор, Самсонов, Фельдгун и Хусидман [364] высказали предположение, что как в присутствии катализаторов, так и без них осуществляется непосредственное полиморфное превращение α -BN в β -BN, аналогично системе графит — алмаз. Катализатор как поставщик валентных электронов лишь облегчает этот процесс. Свое предположение они подтвердили экспериментально, показав (исследованием спектров ЭПР), что дефекты (вакансии бора), вызванные облучением потоком тепловых нейтронов, в α -BN в процессе перехода α -BN \rightarrow β -BN сохраняются, что было бы невозможно при полном расплавлении вещества и кристаллизации.

Обратный переход кубического нитрида бора в гексагональную модификацию осуществляется при высокой температуре в вакууме [365]. Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что для β -BN с величиной частиц в пределах 5—200 $\mu\text{м}$ фазовый переход начинается при температуре 1500° С и давлении $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., при 1800° С он достигает 80% [366].

Морфология кристаллов кубического нитрида бора хорошо изучена. Исследования с помощью универсального поляризационного микроскопа и металлографического микроскопа, а также методом химического травления, осуществленные многими авторами, привели к однозначным результатам. Основной кристаллической формой β -BN является комбинация положительного {111} и отрицательного $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ тетраэдров. Формой и относительным развитием граней обоих тетраэдров определяется габитус кристаллов кубического нитрида бора и их двойниковых сростаний. Наблюдаются кристаллы октаэдрического облика, а также кристаллы уплощенной треугольной и псевдогексагональной формы. Отмечается зависимость морфологических особенностей кристаллов от метода их получения [367—370]. Кристаллы кубического нитрида бора обладают спайностью по шести разноразно ориентированным плоскостям {110}. Этим определяется их характерное свойство — самозатачивание, т. е. непрерывное обновление режущих кромок кристалла в процессе обработки им поверхностей различных металлов и сплавов [371].

Рассмотрению электронной структуры кубического нитрида бора посвящен ряд работ [372—375].

Сделан детальный анализ атомных валентных состояний с точки зрения теории молекулярных орбиталей для тетраэдрически связанных В и N [373]. Вычислены рентгеновские эмиссионные спектры методом ортогональной плоской волны [374]. Определены электронные потенциалы кубического нитрида бора [223]. Хусидман и Нешпор [375] исследовали ядерный магнитный резонанс и электронный парамагнитный резонанс, а также для лучшего понимания различия электронной конфигурации α -BN и β -BN определили их магнитную восприимчивость и анизотропию. Показательно очень близкие величины диамагнитной восприимчивости гексагонального и кубического нитрида бора.

Кубический нитрид бора имеет уд. вес 3,48 [376], коэффициент преломления 1,74, по твердости он не уступает алмазу [377]. Так же как и гексагональный нитрид бора, кубический не подвержен действию многих металлов в расплавленном состоянии [252—255] и в противоположность алмазу химически более инертен, в частности к железу [360].

Практическое применение кубического нитрида бора не отличается разнообразием, но имеет очень большое значение в технике в соответствии с его высокой термостойкостью, твердостью и химической инертностью. Получаемый обычно в виде кристаллов очень малых размеров, он находит все возрастающее применение как абразивный материал. Ценной особенностью его является способность к самозатачиванию [371]. Как материал для производства абразивов кубический BN сравним с BC, SiC и Al_2O_3 [378]. Применение его позволяет производить высокоскоростную обработку особо прочных сталей марки R12 и R18 [379]. Шлифовальные диски, сделанные с применением кубического нитрида бора, работают в 10—20 раз дольше, чем сделанные из белого электрокорунда, не дают искр и придают изделиям высокую степень чистоты обработки [380]. Сравнительное исследование физико-механического состояния поверхностного слоя (стальных) машинных частей после шлифовки их алмазом, боразоном или корундом показало улучшение свойств поверхности. В случае шлифовки алмазом и боразоном наблюдалось повышение продолжительности службы и, в частности, циклической прочности [381]. Для заточки быстрорежущего инструмента могут быть использованы шлифовальные диски, сделанные из кубического нитрида бора на органическом связующем «BI» [382]. Рекомендуется также использовать для изготовления абразивных инструментов повышенной прочности кубический нитрид бора в композиции с SiO_2 и B_4C [383].

Полупроводники, изготовленные путем нанесения пленки кубического нитрида бора на различные носители, могут быть использованы в изготовлении действующих в полевых условиях транзисторов и в запоминающих устройствах [361].

В связи с найденными физико-химическими условиями выращивания поликристалла кубического нитрида бора и получения поликристаллита заданной формы открываются новые возможности использования боразона не только в абразивных материалах, но и как режущего инструмента для твердозакаленных сталей. Алмаз мало применим для этой цели, так как способен вступать в реакцию с железом, в то время как боразон инертен к железу [360].

Карбонитрид бора. Опубликована работа [384], показывающая возможность синтеза нового высокомолекулярного соединения бора, так называемого карбонитрида бора состава BNC. Он был получен азотированием бора и сажи в среде азота в интервале температур 1800—2000° С. Карбонитрид бора — мелкодисперсный порошок черного цвета с пикнометрической плотностью 2,13 г/см³, устойчив к окислению до 800° С. При температуре 2200° С карбонит-

рид бора разлагается с выделением азота и образованием карбида бора и графита.

Рентгенографически установлено, что карбонитрид бора дает картину, аналогичную рентгенограммам чистого нитрида бора. Расстояние $2L$ между симметричными линиями (002) карбонитрида бора меньше, чем у нитрида бора. Расчет периода C показал значительное его увеличение по сравнению с таковым для нитрида бора ($C_{\text{BNC}} = 6,845 \text{ \AA}$, $C_{\text{BN}} = 6,661 \text{ \AA}$). Следовательно, углерод в решетке нитрида бора «раздвигает» часть гексагональных сеток, увеличивая период кристаллической решетки. Это в свою очередь вызывает дефекты в упаковке слоев.

Карбонитрид бора, полученный прессованием и спеканием смеси нитрида и карбида бора, отличается высокими электроизоляционными и огнеупорными свойствами. Химически он очень инертен [385].

Полиборазолы

Большой интерес для исследователей несомненно представляют полимеры, основная цепь которых состоит из спаянных или сшитых между собою при помощи бифункциональных соединений боразольных циклов.

Боразол, впервые полученный в 1926 г. Штоком и Поландом [385, 386], вскоре стал объектом для усиленных экспериментальных и теоретических исследований. Вслед за работами Шлезингера [4, 5, 387—389] и Виберга [7, 390, 391], разработавших методы синтеза боразола и некоторых его производных и описавших их свойства, число работ, посвященных этому классу соединений бора, необыкновенно быстро возрастает и в настоящее время насчитывает многие сотни. Кроме опубликованных ранее обзоров [392—395] нужно упомянуть еще книгу Штейнберга и Брозертона [396], в которой приведен обширный материал о методах синтеза боразолов и их химических свойствах, и более поздние обзоры [397].

В Советском Союзе первые исследования с целью получения боразола были проведены Михеевой и Маркиной [398], применившими в качестве исходных материалов боргидрид лития и хлористый алюминий. Жигач, Казакова и Кронгауз [399] впервые получили В-триэтилборазол нагреванием в автоклаве эквивалентной смеси триэтилбора и аммиака. Систематическая разработка методов синтеза боразолов и исследование их свойств проводится Михайловым и сотр. [400—411]. Синтез гексаметилборазола и его реакции с карбонилами металлов описаны Федневой и сотр. [412]. Способ получения N-триалкилборазола реакцией пентаборана-9 с первичными аминами предложен Жигачем и сотр. [413]. Синтез фторсодержащих боразолов разработан Спицыным, Колли и сотр. [414, 463].

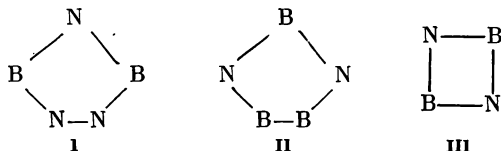
Электронографические и оптические исследования боразола показывают, что цикл боразола плоский, аналогично бензолу,

и угол между связями равен 120° . Все связи В—N являются равноценными, и длина их ($1,44 \text{ \AA}$) приближается к длине связи С—С в бензоле ($1,40 \text{ \AA}$), составляя нечто среднее между длиной простой связи В—N ($1,54 \text{ \AA}$) и величиной $1,36 \text{ \AA}$, вычисленной для двойной связи В=N. Электронная плотность в цикле незамещенного боразола распределена равномерно. По своим физическим константам боразол очень сходен с бензолом [415], однако химическое поведение их во многом настолько различно, что первоначальные утверждения высокой ароматичности боразола нужно считать преувеличенными. Известно, что π -система боразольного цикла создается участием свободной пары электронов азота в связи В—N. Подсчет показывает, что $0,27$ электрона перемещены от азота к бору. Таким образом, формально создается отрицательный заряд на атоме бора и положительный на атоме азота. По мнению Гоффмана [416], ошибкой многих исследователей является тенденция считать реальными эти формальные заряды. Фактически большое различие в электроотрицательности В и N ($2,0$ и $3,0$ соответственно) содействует в σ -связи переходу заряда в противоположном направлении, и в целом момент связи имеет направление В \rightarrow N, т. е. азот более отрицателен, чем бор [52, 417, 418]. Эта полярность σ -связи делает ее более податливой в реакциях присоединения по сравнению со связью С—С в бензоле. Если считать, что основными признаками ароматичности являются делокализация π -электронов и передача электронного влияния заместителя на значительные расстояния по циклу, то, как показали исследования диамагнитной анизотропии боразола, делокализация π -электронов в нем значительно меньше, чем в бензоле [419]. Теоретические расчеты распределения зарядов в незамещенном и некоторых замещенных боразолах привели к выводу, что боразол малоэффективен в передаче электронного влияния, особенно метилзамещенный у азота [420, 421].

Энергия связи В—N в замещенных боразолах в большой мере зависит от химической природы заместителей, стоящих у бора и азота. Так, по данным Смита и др. [422], порядок связи В—N, в N-метилборазоле будет больший по сравнению с боразолом и, наоборот, в В-трихлорборазоле наименьший.

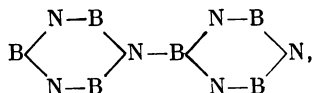
Боразольный цикл интересен как своеобразная π -система с перемежающимися атомами бора и азота. Рутан и Мюлликен и другие исследователи [423, 424] произвели полуэмпирический расчет по методу молекулярных орбиталей молекулы боразола и установили, что при использовании нейтральной модели боразола, учитывающей различие в электроотрицательности бора и азота, результаты вычислений сравнимы с экспериментальными данными, в частности, с результатами измерения интенсивностей соответствующих абсорбционных полос в ИК-спектре. Было показано, что π -электронный заряд на атоме бора составляет $0,478$ и на атоме азота $1,522$; по более поздним данным [424], $0,6162$ и $1,3838$ соответственно.

Бочвар и сотр. [425] рассчитали в рамках метода МО ЛКАО, с учетом перекрывания, энергии сопряжения бензола и боразола, а также гипотетических циклов I и II и цикла III.

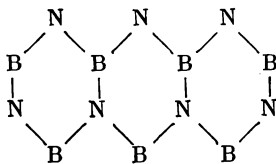


Они пришли к выводу, что π -электронная система пятичленного цикла II отличается большой устойчивостью, при этом энергия сопряжения одного π -электрона в этом цикле не меньше, чем энергия сопряжения одного π -электрона в боразоле. Высокая энергия сопряжения в молекуле II, по сравнению с молекулами I и III, связана с возможностью большей делокализации π -электронов. В этой молекуле при наличии четырех π -электронов в образовании орбиталей участвуют три вакантные орбитали бора, тогда как в молекуле III при том же числе π -электронов, а в молекуле I при шести π -электронах участвуют только две вакантные орбитали бора. Порядки связей B—B и N—N невелики. Это можно объяснить некоторым отталкиванием, возникающим между атомами, получающими эффективные заряды одного знака.

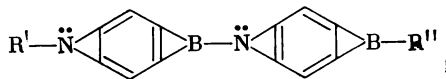
Особенно интересно, с точки зрения высокомолекулярной химии, заключение авторов [425] о возможности накопления энергии сопряжения в линейной молекуле, состоящей из боразольных циклов. Взяв в качестве модельной молекулы диборазилен, состоящий, из двух спаянных между собой боразольных циклов:



авторы вычислили, что за счет сопряжения циклов имеется дополнительная энергия стабилизации, составляющая от 20 до 25% энергии сопряжения в боразоле. Аналогичные результаты были получены для молекулы, состоящей из конденсированных боразольных циклов:



и для борсодержащих ароматических систем [426] типа



Для всех этих полициклических систем вычислена энергия сопряжения, превышающая сумму энергий сопряжения единичных циклов, и показано, что при увеличении числа циклов в молекуле будет происходить накопление энергии сопряжения и, следовательно, устойчивость такой полимерной молекулы будет возрастать. Электронная структура боразолов является объектом постоянного исследования [427—431].

С точки зрения целесообразности включения боразольного цикла в полимерную цепь большое значение имеют его физико-химические свойства, прежде всего устойчивость к нагреванию и химическому воздействию, при этом нужно иметь в виду не только прочность связи В—N цикла боразола, но и связей В и N с их заместителями.

Полимеры, цепь которых состоит из спаянных боразольных циклов, называют полиборазиленами. В случае соединения боразольных циклов углеводородными звеньями, гетероатомами или элементоорганическими цепями образуются сшитые полиборазолы.

Полиборазилены. Как известно, боразол довольно легко конденсируется в жидкой фазе даже при комнатной температуре [432], выделяя водород и образуя аналоги бифенила и нафталина. Последний продукт может образоваться только при условии разрыва некоторого количества боразольных циклов. В паровой фазе боразол устойчив до 300° С. При нагревании выше 300° С он расщепляется на ряд твердых и газообразных продуктов.

Лаубенгайер, Мовс и Портер [433], исследовавшие эту реакцию, пришли к выводу, что основным направлением ее является межмолекулярная дегидрогенизация по свободно-радикальному механизму, приводящая в конечном итоге к образованию полициклических соединений, близких по своему составу к нитриду бора. Предполагается, что отдельные циклы соединены между собой связями В—N. Вторым существенным направлением пиролизической деструкции боразола является разрыв цикла и образование аналога нафталина $B_5N_5H_8$ и В, В'-аминоборазола $B_3N_5H_8$. Фотолизом боразола 1849 Å-излучением были получены боразанафталин и нелетучий полимер [434]. Пиролитическая устойчивость замещенных боразолов колеблется в широких пределах в зависимости от природы заместителей и сопутствующих им стерических факторов. Обширные исследования в этом направлении провел Ньюсом с сотр. [435]. Подвергнув обсуждению полученные экспериментальные данные, а также данные других исследователей [433, 436], он пришел к выводу, что в большинстве случаев первым этапом пиролиза является гомолитическое расщепление связи В—С. Связь N—С значительно прочнее. Прочность боразольного цикла находится в прямой зависимости от степени его ароматичности. Например, в гексаметилборазоле метильная группа, стоящая у азота, способствует мезомерному сдвигу неподеленной пары электронов азота по направлению к *p*-орбитали бора, что способствует увеличению ароматического ха-

рактера связи В—N. С другой стороны, связь В—С тоже сравнительно богата электронами, и в целом этот боразол является одним из наиболее пиролитически прочных как в жидкой, так и в газообразной фазе. В гексафенилборазоле наоборот неподделенная пара электронов азота взаимодействует с фенилом и связь В—N ослабляется настолько, что при нагревании до 450° С разрывается в первую очередь.

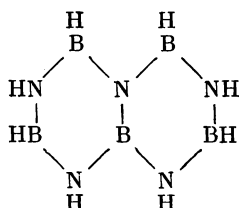
Учитывая также орто-эффект метильной группы, препятствующей достижению копланарности фенильных групп с боразольными ядрами в В-трифенил-N-триметилборазоле и В-триметил-N-трифенилборазоле, Ньюсом [435] дал следующий ряд возрастающей термической стабильности боразолов при 450° С: В-трифенил-N-триметилборазол < гексафенилборазол < В-триметил-N-трифенилборазол < В-трифенилборазол < гексаметилборазол.

Чувствительность боразолов к гидролизу изучалась многими авторами [437—439]. Первоначальным местом атаки считается атом бора и прежде всего его внециклическая валентность. Внециклические связи В—N, В—О наиболее легко разрываются [440]. Связь В—С в общем устойчива. Склонность к гидролизу самого боразольного цикла находится в прямой зависимости от полярности В—N-связи.

Наиболее действенным средством предотвращения гидролиза признано полное экранирование электрононенасыщенной *p*-орбитали бора, исключающее возможность приближения к ней нуклеофильных агентов. Примером этому служат уже упомянутые выше N-метилборазолы с *o*-ксилильными и мезитильными группами у бора. Существенное значение имеет также электронная насыщенность *p*-орбитали бора, достигаемая подбором соответствующих заместителей, среди них в последнее время обсуждаются фторалкильные и фторарильные, в частности пентафторфенильная, группы [441—445].

Естественно, что наиболее полно свойства мономерных боразолов будут унаследованы полиборазолами, молекулы которых состоят из конденсированных или спаянных боразольных циклов. Что касается сшитых полиборазолов, то их физико-механические свойства в большой мере должны зависеть от природы сшивающего бирадикала.

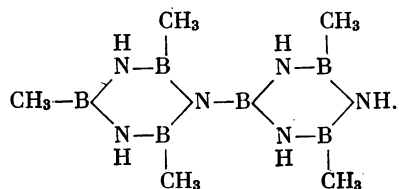
Из числа конденсированных полиборазолов известны лишь димерные соединения — аналоги нафталина, например:



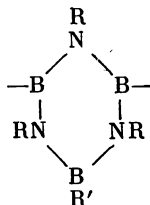
Этот димер был получен пиролитическим разложением боразола при 380° С в паровой фазе [433] или при длительном стоянии жидкого боразола при комнатной температуре [432]. В-Метилзамещенный аналог нафталина образуется в качестве побочного продукта в реакции В-трихлорборазола с метилмагнийбромидом [446].

Бун и Вилькоксон [447, 448] более подробно охарактеризовали это вещество как аналог нафталина, имеющий состав $C_4H_{16}B_5N_5$ и соответствующий молекулярный вес (189). Т. пл. 60—61° С. Кроме того, ими был получен более высококонденсированный боразол с т. пл. 250—252° С и мол. весом 300—350. Выделенная в небольшом количестве вязкая жидкость с т. кип. 115—122° С/0,2 мм рт. ст., имевшая мол. вес 238, не была ими полностью охарактеризована.

Возможно, именно это вещество было получено с большим выходом Меллером и сотр. [449, 450], которые на основе спектроскопических исследований пришли к выводу, что ему соответствует структура 2,4,6,4',6'-пентаметилдиборазинила-1,2'

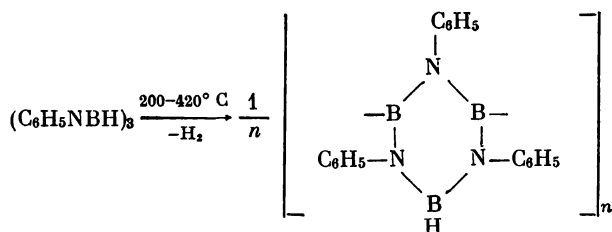


В спаянных системах — полиборазиленах — отдельные циклы могут быть соединены между собой связью В—В или В—N. В первом случае полимер имеет звено



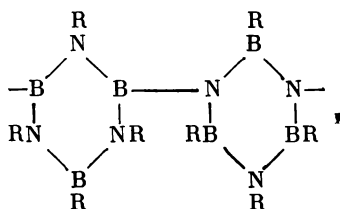
и может быть получен реакцией N-замещенного В-дихлорборазола с металлическим калием в бензольном растворе [451]. При R = CH₃ и R' = *n*-C₄H₉ полимер имел т. размягч. 110—120° С и мол. вес 1100, что соответствует шести циклам в молекуле. Из В-трихлор-N-триметилборазола аналогичным способом был получен неплавкий полимер с т. разл. около 400° С.

Коршак и сотр. [452] получили полиборазилен аналогичного строения дегидрированием N-трифенилборазола:



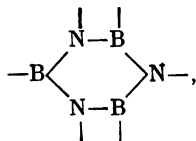
Полимер имел мол. вес 7000 ($n = 23$) и размягчался при 380°C . Связь В—В подтверждалась наличием в ИК-спектре полосы поглощения в области 516 см^{-1} . Попытка получить полимер заведомо линейного строения нагреванием бифункционального В-метил-N-трифенилборазола не привела к успеху. После длительного нагревания при 400°C боразол остался неизменным.

Полиборазилены со связями В—N, состоящие из звеньев

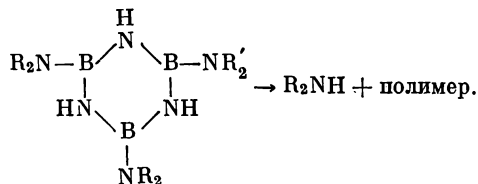


были получены поликонденсацией N-дилитийтетраалкилборазола с В-дихлортетраалкилборазолом. При $\text{R} = \text{CH}_3$ полимер имел мол. вес 1382 и т. пл. $155-168^\circ \text{C}$ [453—455].

Полимер, состоящий из однородных звеньев



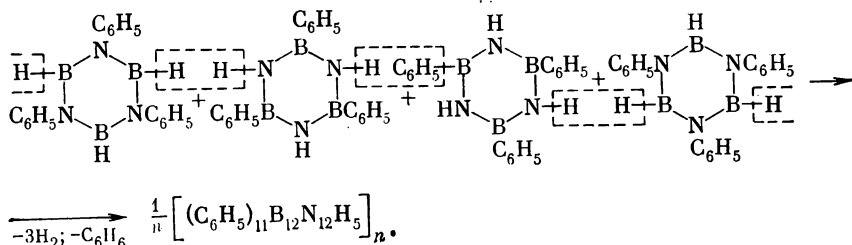
образуется при нагревании до $200-400^\circ \text{C}$ В-трис-(диалкиламино)-боразолов. Эта реакция протекает по схеме



Полимерные продукты такого строения оказались очень чувствительными к гидролизу [456, 457].

Пиролизом смеси В-трифенил- и N-трифенилборазолов (1 : 1) при 420°C был получен полимер аналогичного строения, но не-

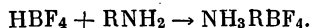
чувствительный к влаге воздуха. Он не плавится до 500° С и при нагревании до 900° С теряет в весе 25%. Было обнаружено, что из 4 молей исходных боразолов выделяется 3 моля Н₂ и небольшое количество бензола. Авторы дают следующую схему реакции:



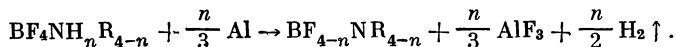
Наличие в полимере остаточных связей В—Н и N—Н подтверждено ИК-спектроскопией [458].

Полиборазиллен с мол. весом 1100 был получен при облучении N-триметилборазола. Процесс сопровождался выделением водорода, метана и небольшого количества этана. Наличие боразольных циклов подтверждается ИК-спектром [459]. Механизм радиолитической деструкции боразолов изучался Вольфом и Тонискетером [460].

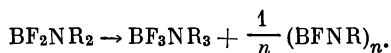
Борфторированные полиборазиллены со связью В—N между циклами были получены Спицыным, Колли, Родионовым и др. [461]. Детально изучив механизм диспропорционирования трифторборазана BF_3NH_3 , авторы пришли к выводу, что для получения фторированных боразотных соединений и полимеров на их основе могут быть использованы фторобораты алкиламмония, которые легко получают в водной среде [462].



Фторобораты алкилированного аммония при нагревании до 280—300° С в среде сухого вазелинового масла реагируют с алюминием по общей схеме:

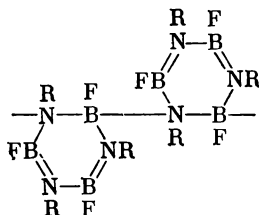


Полученные таким образом аминобораны способны диспропорционировать с образованием боразолов или полимерных соединений того же состава:



При $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 и $n\text{-C}_4\text{H}_9$ были получены полимеры, которым

авторы приписывают полициклическую структуру

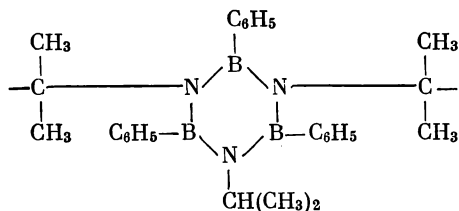


Полимеры плавятся при температурах 180—210° С и имеют мол. вес от 8000 до 12 000. Линейная структура их подтверждается легкой растворимостью в крезоле и нитробензоле. Они обладают хорошей адгезией к стеклу, на воздухе устойчивы, в воде гидролизуются с поверхности. В кипящих щелочных растворах и в серной кислоте разрушаются. При нагревании выше 250—300° С полимеры деструктируются [463—465]. Следует отметить, что в предложенной авторами структуре полимера имеются как трикоординационные атомы В и N, так и тетракоординационные.

О полимерных соединениях состава $(\text{CH}_3\text{NBF})_n$ имелись и более ранние сообщения [466, 467], однако свойства и строение их не были исследованы.

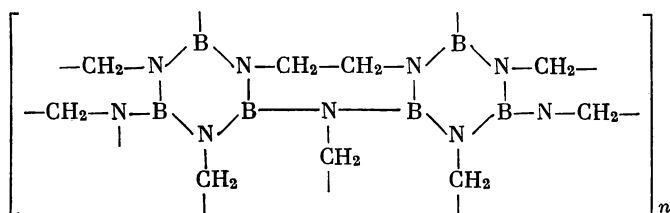
Лаубенгайер и сотр. [468], сообщая о тенденции В-трифторборазола к конденсации с образованием В—N-связей, отмечают при этом, что в более жестких условиях нагревания наблюдается выделение H_2 и BF_3 предпочтительно перед HF . При дегидрофторировании аддуктов первичных аминов с BF_3 с целью получения боразола $(\text{RNBF})_3$ полимерные продукты типа полиборазола не образуются [469].

Сшитые полиборазолы. Полиборазолы со связями и В—С. Сшитые полиборазолы могут иметь различное строение в зависимости от того, присоединяется ли сшивающий бирадикал к азоту или бору молекулы боразола. Из первых известны лишь немногие линейного или трехмерного строения полимеры. Так, Коршак, Сосин и Алексеева [470] полирекомбинацией В-трифенил-N-триизопропилборазола в присутствии 2 *моль-экв* перекиси трет-бутила при 200° С получили полимер, состоящий из трех звеньев:

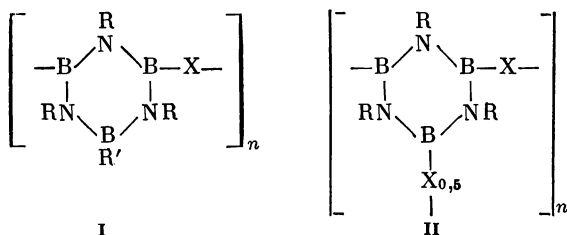


Щеголева, Шашкова и Михайлов [471] действием этилендиамина на В-триэтилтиоборат при 0° С получили сильносшитый

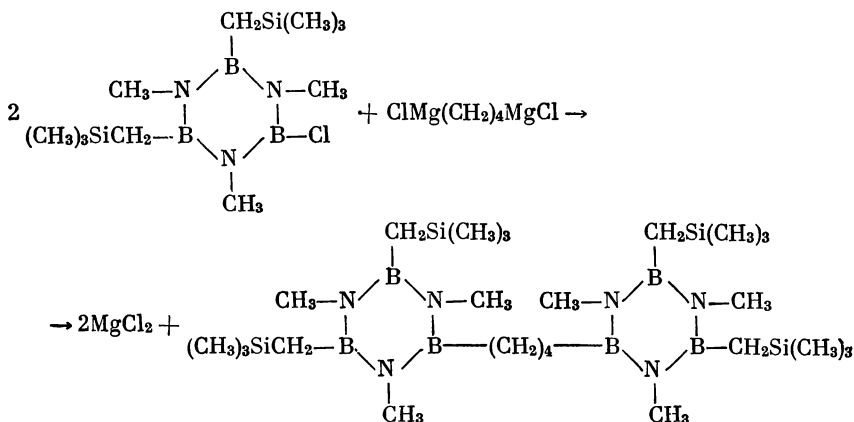
полиборазол, который не плавится до 250° С и легко гидролизуется. Авторы предполагают, что он имеет строение



Однако доказательства, подтверждающие это строение, в сообщении не приводятся. Известно большое количество полиборазолов, в которых сшивающий бирадикал соединен с атомами бора. Основным методом синтеза их является поликонденсация азотзамещенных боразолов, имеющих у бора легкоподвижные атомы или группы, такие, как водород, хлор, первичная и вторичная аминогруппа, алкилмеркаптогруппа и др., с бифункциональными соединениями. Этим путем получены линейные (I) и трехмерные (II) полиборазолы:

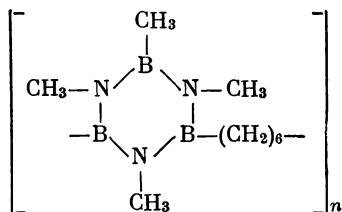


Полимеры, в которых боразольные циклы сшиты чистой углеводородной цепью, присоединенной к атомам бора, немногочисленны. Имеются сведения о модельной димерной молекуле, полученной магниорганическим синтезом [472]:

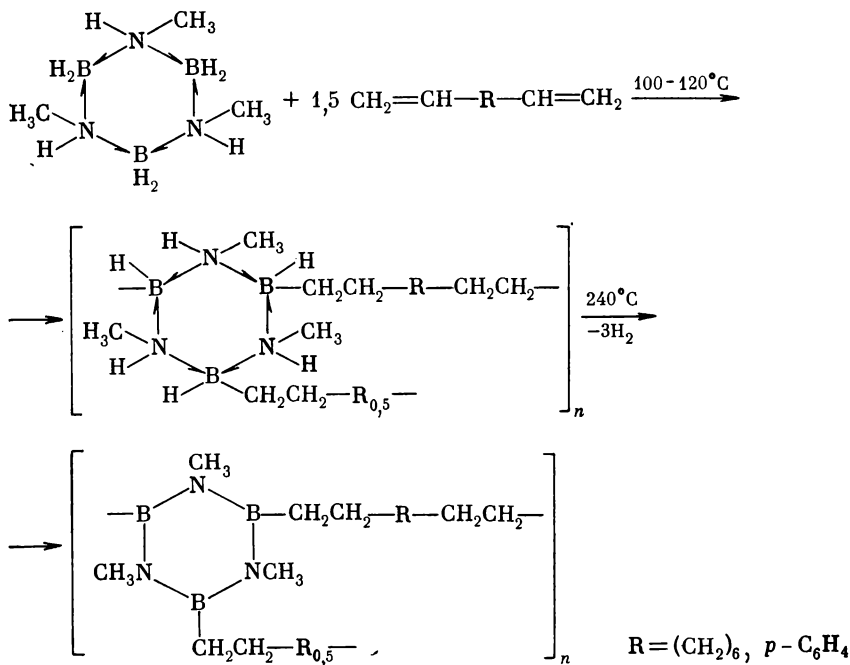


Это соединение плавится при 94°C и, в противоположность симм. В-трис-(триметилсилилметил)-N-триметилборазолу $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{BNCH}_3]_3$ [473], устойчивому к гидролизу, легко разрушается под действием влаги.

Опубликован патент, в котором рекомендуется способ получения полиборазола с алкиленовыми связывающими звеньями. Например, из В-дихлортетраметилборазола и 1,6-димагнийбромгексана был получен вязкий светло-коричневый полимер с мол. весом 3000 ($n = 14$) [474].

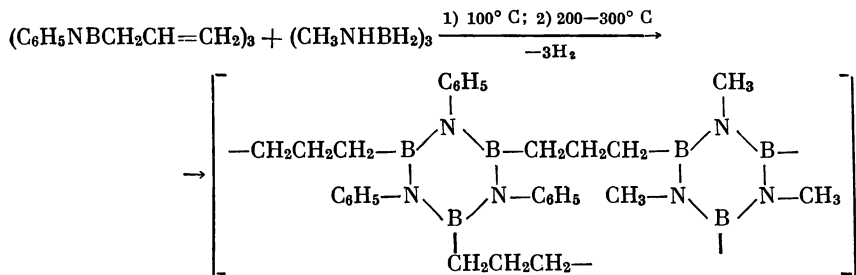


Исследуя способность 1,3,5-триметилциклотриборазана гидроборировать двойную связь, Замятина, Коршак и Оганесян [475] пришли к заключению, что эта реакция может быть использована для синтеза полиборазолов с алкиленовыми связывающими звеньями по схеме



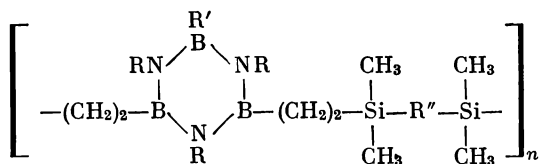
Полимеры не чувствительны к влаге воздуха и устойчивы к нагреванию до 300° С. При $R = (CH_2)_6$ полимер имел мол. вес 4000 и т. пл. 250° С, строение его было доказано спектроскопически (ИК) и выделением декаметилендиборной кислоты при кислотном гидролизе [476—478].

Указанным выше методом миграционного присоединения с последующим дегидрированием был получен смешанный полиборазол исходя из 1,3,5-трифенил-2,4,6-триаллилборазола и 1,3,5-триметилциклотриборазана:



Полимер имел т. размягч. 290°C и при нагревании до 400°C уменьшался в весе на 10% [479, 480].

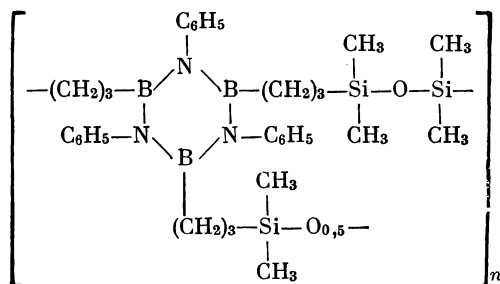
Миграционным присоединением получены также полиборазолы, в которых боразольные циклы соединены углеводородными звеньями, содержащими гетероатомы. Например, Зейферт и Такамигава [481] изучили сополимеризацию В-тривинил-N-трифенилборазола с соединениями, содержащими SiH-группы. Они установили, что силильная группа присоединяется к концевому атому углерода винильного радикала. Были получены полимеры линейного строения, для синтеза которых использованы В-дивинилборазолы:



При $R = R' = \text{CH}_3$ полимеры не устойчивы к гидролизу; при $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R' = \text{CH}_3$ и $R'' = 4,4'\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4$ полимер более устойчив к гидролизу, но не высокомолекулярный ($n = 3, 4$). В случае, если $R = R' = \text{CH}_3$ и $R'' = p\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, полимер не плавится до 310°C и, по-видимому, является высокомолекулярным [482].

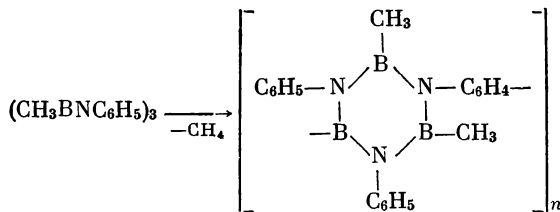
Гидросилилированием N-трифенил-В-триаллилборазола дигидридтетраметилдисулканом были получены полимеры [483], не гидролизующиеся при хранении на воздухе. Исследование показало, что при избытке гидросилилирующего реагента получается

каучукоподобный полимер, элементный состав которого соответствует соотношению компонентов 2 : 3.



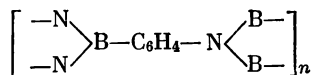
В случае эквивалентных количеств исходных веществ получен полимер с отношением боразольных циклов и силоксановых цепей 1 : 1, однако он не содержит свободных двойных связей и, принимая во внимание его неплавкость и нерастворимость, авторы предполагают, что в условиях реакции (280° С) аллильные группы заполимеризовались [483].

Полимер с фениленовыми мостиками, соединенными с атомами бора и азота боразольных циклов, был получен Коршаком и Бекасовой [484] пиролизом В-триметил-N-трифенилборазола.



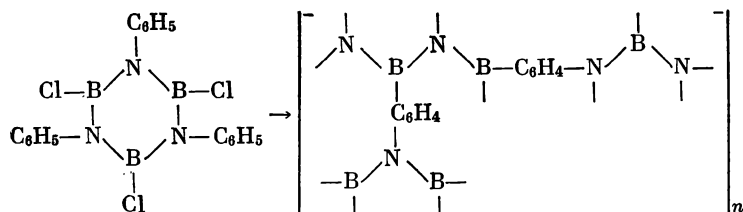
Это твердое хрупкое вещество черного цвета, не плавится и при нагревании на воздухе до 500° С теряет в весе всего лишь 5%, в воде не изменяется. Полимер растворяется в серной кислоте, при этом разрушается. Способ получения подобных полимеров описан в патентах [485—487].

Пиролиз В-трихлор-N-трифенилборазола также приводит к образованию полимерного продукта, в котором ИК-спектроскопией обнаружены связи В—С. Эта реакция сопровождается выделением HCl, что давало основание придать полимеру строение [123]



Однако в более поздних работах было установлено, что пиролиз сопровождается разрывом боразольного цикла и процессу

более соответствует следующая схема:



Полимер плавится около 470° С, растворим в некоторых органических растворителях и не гидролизует влагой воздуха. После нагревания при 600° С становится нерастворимым, гидролизует горячим раствором КОН и при нагревании до 700° С теряет в весе 7% [488].

При попытке получить полиборазолы пиролизом комплексов галогенидов бора с диаминами, и в частности комплекса хлористого бора с *n*-фенилендиамином (2 : 1), был получен неплавкий и нерастворимый полимер состава [ClBNC₆H₄NBCl]. Его спектры оказались сложными и не дали возможность заключить, является ли полимер линейным или полициклическим [489].

Имеются сообщения, описывающие полимеризацию боразолов, содержащих ненасыщенные группы в заместителях у бора, например В-триаллил- и В-тривинил-*N*-трифенилборазолы, и сополимеризацию их с винильными мономерами. Систематическое изучение процесса полимеризации таких мономеров проведено Пеллоном, Дейхертом и Томасом [490]. Полученные ими полимеры были сравнительно низкомолекулярны и гелеобразны. Способ получения твердых полимеров и сополимеров из указанных боразолов описан в патентах [491, 492].

При полимеризации В-три-(β-хлорвинил)боразола в кипящем ацетоне Руих [493] получил стеклообразный полимер, имеющий, по-видимому, линейное строение. Подобный полимер был получен исходя из хлористого бора, ацетилена и аммиака. Первые два в присутствии Hg₂Cl₂ образуют β-хлорвинилбордихлорид, который реагирует с аммиаком и превращается в соответствующий боразол. Если эту реакцию проводить в бензоле, образуется полимер [494].

В-Трициклопентадиенил-*N*-триметил- и *N*-трифенилборазолы полимеризуются в твердые красного цвета продукты при нагревании до 220—270° С или при длительном хранении в атмосфере, содержащей кислород [495, 502]. В-Трициклопентаиенилборазолы сополимеризуются также с хиноном [503].

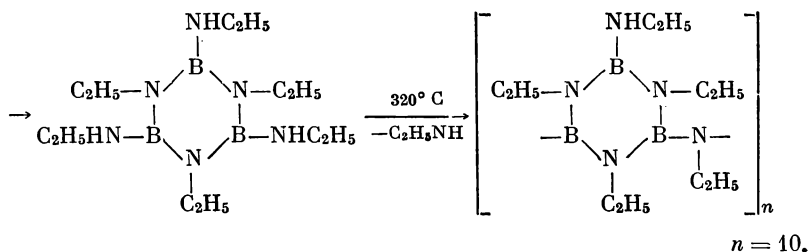
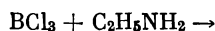
Полимеризацией В-изопропенил-В',В''-диметилборазола или сополимеризацией его со стиролом получены полимеры линейной структуры, в которых боразольные циклы расположены в боковых цепях [496].

Полибразиленимины и полибразилениамины. Опубликовано значительное число работ, в которых опи-

саны полиборазолы, имеющие в качестве сшивающего звена ами-

ногруппу $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$, остаток гидразина $\begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{N}-\text{N}- \end{array}$ или диамина $\begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{N}-\text{R}-\text{N}- \end{array}$. В этих полимерах боразольные циклы и сшивающие цепи соединены связью В—N, образующейся в результате аминирования или переаминирования боразолов, содержащих водород или другие функциональные группы у атома бора.

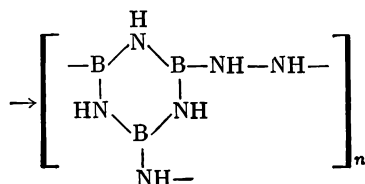
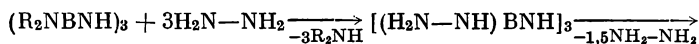
Ниденцу, Ланперт и др. [440, 497—501], исходя из хлористого бора и этиленамина, получили В-аминоборазол, превращающийся при пиролизе в полимерное высокоплавкое вещество, чувствительное к гидролизу,



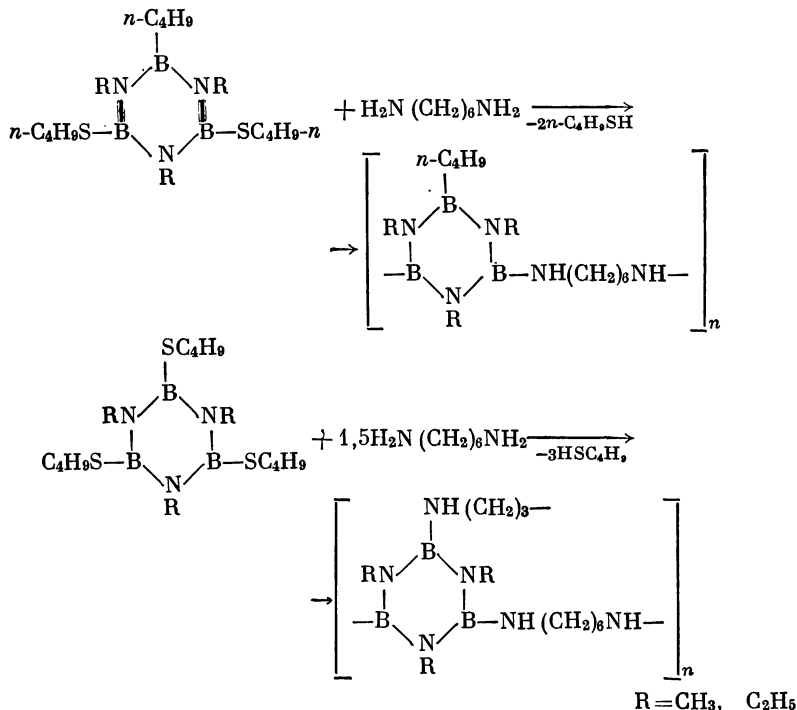
При дальнейшем нагревании до 600°C полимер образует поперечные сшивки и становится неплавким, однако чувствительность к действию воды сохраняется.

Из дифункционального боразола Гутман, Меллер и Шлегель [504] получили линейные полимеры, известные и ранее по патентам [505]. Было установлено, что В-дианилино-тетраметилборазол при нагревании до 350°C не вступает в реакцию поликонденсации, но диспропорционируется в соответствующие В-моно- и В-трианилиноборазолы [506].

В-Аминоборазол способен также легко вступать в реакцию переаминирования, например гидразином, образуя В-тригидразиноборазол, который при нагревании дает сильносшитый полимер [507].

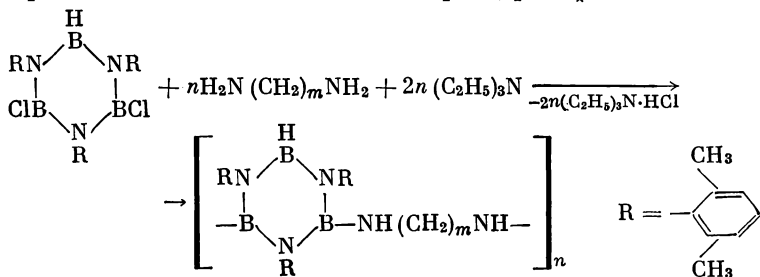


Михайлов и Галкин [508] поликонденсацией В-*n*-бутил-В-ди-*n*-бутилмеркапто-*N*-триалкилборазола и В-три-*n*-бутилмеркапто-*N*-триалкилборазола с гексаметилендиамином при невысокой температуре в подходящих растворителях (бензол, *o*-ксилол) получили неплавкие, термостойкие, чувствительные к гидролизу полимеры соответственно линейного и трехмерного строения.

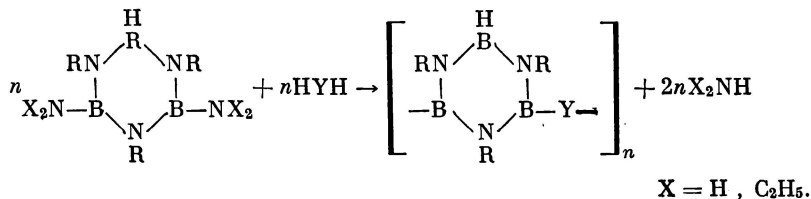


При пребывании на воздухе в течение 66 час. полимеры увеличиваются в весе на 15—26%; спиртом и кипящей водой полностью разрушаются.

Тэрнер [509] опубликовал обширные исследования по синтезу линейных полиборазолов конденсацией В-дихлор-*N*-три-(2,6-диметилфенил)боразола с алифатическими диаминами в присутствии триэтиламина в бензоле или тетрагидронафталине.

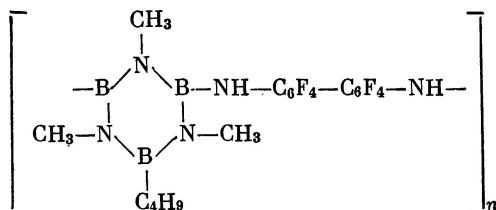


С ароматическими диаминами эта реакция проводилась в тетрагидронафталине и сопровождалась выделением газообразного хлористого водорода [510]. Степень полимеризации n колебалась в пределах 1—5. Подобные же полимеры могут быть получены переаминированием В-бис-диэтиламино-N-три-(2,6-диметилфенил)-боразола [511].



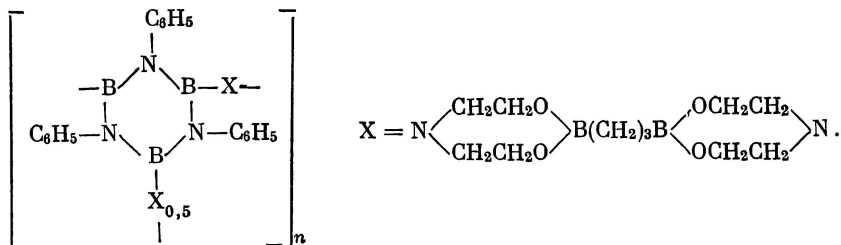
Однако в этом случае реакция полностью не завершается. Благодаря пространственным помехам, создаваемым ди-орто-замещенной фенильной группой, стоящей у азота, эти полимеры вполне устойчивы к влаге воздуха и умеренно гидролизуются в кипящей воде.

Меллер, Вехсберг и Гутман [512] описали синтеза устойчивых к действию воды N-пентафторфенилборазолов и полимерного продукта, полученного конденсацией N-триметил-В-*n*-бутил-В-дихлорборазола с 4,4'-диаминооктафтордифенилом. Авторы приписывают ему строение



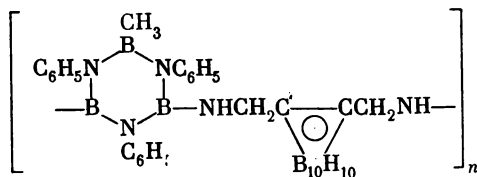
Свойства его не описаны.

Дегидрированием смеси N-трифенилборазола с бис-(аминодиэтиловым) эфиром триметилендиборной кислоты был получен стеклообразный полимер с мол. весом 4250, строения

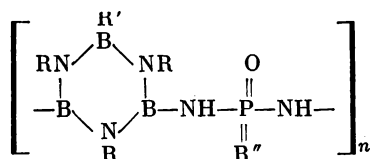


При использовании в этой реакции В-метил-N-трифенилборазола полимер имел линейную структуру и при мол. весе 4500 был пласт-

тичным [513]. В реакцию дегидрирования с N-замещенным боразолом вступает также 1,2-бис-(аминометил)карборан, образуя полимер предполагаемого строения [514].

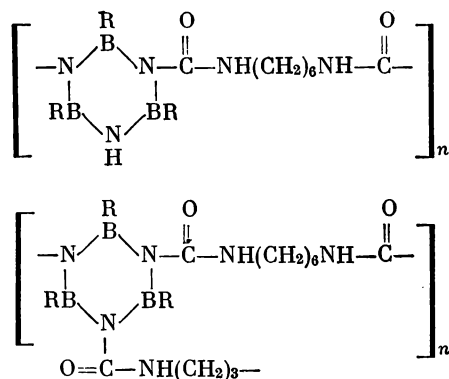


Боразольные циклы могут быть соединены также N—P—N-группами. Такие полимеры можно получить реакцией аминоборазолов с фосфорхлоридами или реакцией хлорборазолов с фосфоридами. Полимеры имеют строение



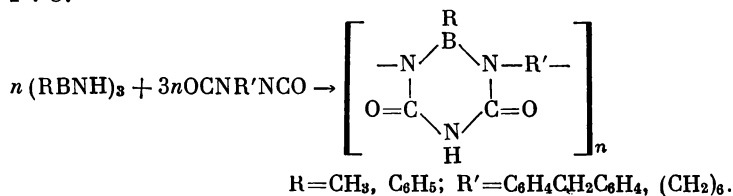
Эти полимеры достаточно устойчивы термически, но легко гидролизуются [515, 516].

Полиуреидоборазолы. Впервые реакцию B-замещенных боразолов с диизоцианатами осуществили Коршак и сотр. [517, 518]. Исходя из B-алкил- или B-фенилзамещенных боразолов и гексаметилендиизоцианата, взятых в отношении 1:1 и 1:1,5, они получили ряд каучукоподобных или твердых неплавких полимеров, вполне устойчивых во влажном воздухе и частично гидролизующихся в кипящей воде. В соответствии с элементарным составом им было приписано следующее строение:



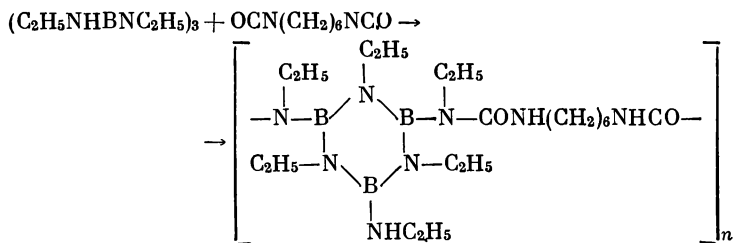
В связи с опубликованными в печати критическими замечаниями по поводу механизма этой реакции [519—521] была прове-

дена новая серия опытов [522], в которой применялось соотношение исходных веществ, соответствующее реакции аминоборирования, т. е. 1 : 3.

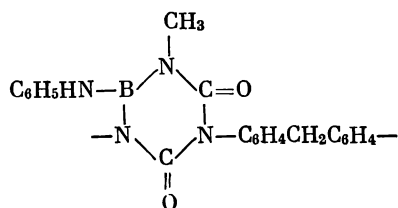


Полученные полимеры были твердыми веществами, и элементный состав их несколько отклонялся от вычисленного в сторону меньшего содержания азота, а именно — соотношение В : N в среднем не превышало 1 : 2,77, вместо теоретического 1 : 3. Было высказано предположение, что в первой серии опытов избыточно взятый боразол был связан с полимерными цепями химически за счет связи N—H, склонной при повышенной температуре к реакциям конденсации [522].

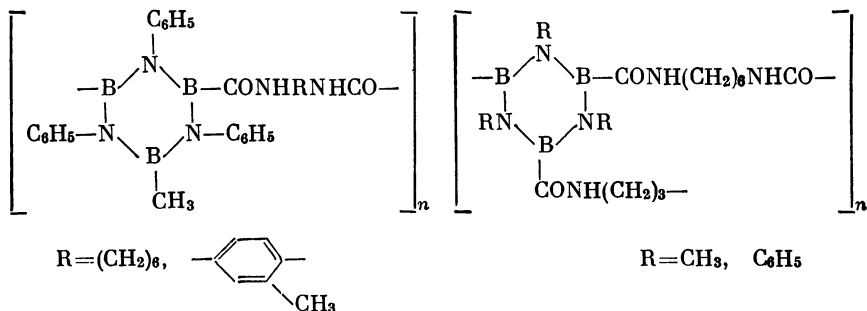
Коршаком и сотр. [523] была исследована также реакция сополимеризации В-триэтиламин-В-триэтилборазола с гексаметилендиизоцианатом, которая протекала по типу классического присоединения без разрыва боразольного цикла.



Этот полимер растворим в крезоле, имеет т. пл. 180—200° С и гидролитически неустойчив. При соотношении боразола и диизоцианата 1 : 1,5 получены высокоплавкие трехмерные полиуреидоборазолы. В более поздних работах [506, 524] было показано, что структура полимера зависит от природы изоцианата и ароматичности боразольного цикла. Так, из В-бис-(бутиламино)тетраметилборазола и 4,4'-диизоцианатодифенилметана был получен полиуреидоборазол, но полимер, полученный из В-бис-(анилино)тетраметилборазола, имел звенья бордимочевины

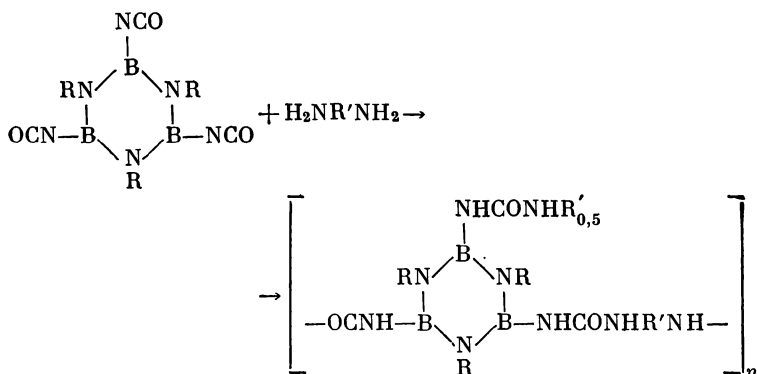


N-Замещенные боразолы также способны сополимеризоваться с диизоцианатами с сохранением боразольного цикла. Этим полимерам приписывается строение



Полимеры — твердые, желтого цвета вещества, мало чувствительные к влаге воздуха. Приведенная вязкость их растворов в трикрезоле лежит в пределах 0,19—0,54, что указывает на значительный молекулярный вес. Линейные полимеры низкоплавки [525], трехмерные до 350° С не плавятся [526].

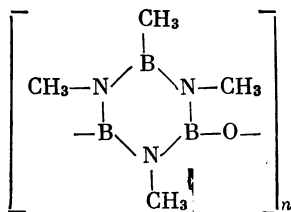
Лапперт и Пишора [527] синтезировали боразол с изоцианатными группами у атома бора в азотзамещенных боразолах и осуществили его сополимеризацию с гексаметилендиамином и фенилендиамином, получив трехмерные полиуреидоборазолы, нерастворимые в органических растворителях и кипящей воде.



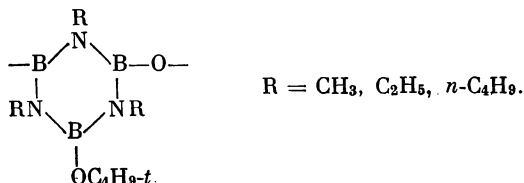
Синтез исходного В-изоцианатоборазола осуществлен также Меллером и Вехсбергом [528].

Полиборазиленоксиды. Имеется ряд сообщений о полиборазолах, в которых боразольные циклы соединены атомом кислорода. Так, Вагнер и Бредфорд [453, 529] количественным гидролизом В-дихлортетраметилборазола синтезировали политетраметил-

боразиленоксид:

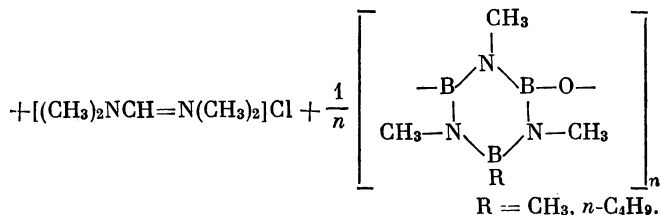
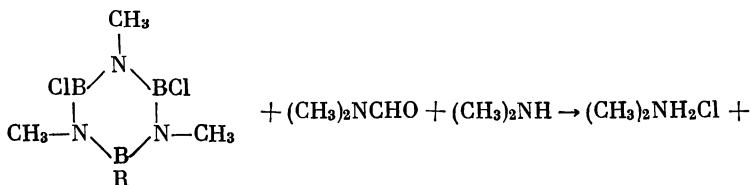


Молекулярный вес полимера 3500, т. пл. 180—200° С, присутствие связи В—О—В доказано ИК-спектром. Ларкомб и Тэрнер [530, 531] осуществили поликонденсацию В-трет.бутоксидоборазолов и получили полимеры со структурным звеном



Эта реакция катализируется борной кислотой и сопровождается выделением воды и изобутилена. При R = CH₃ мол. вес полимера 1590, при дальнейшем нагревании он становился хрупким и нерастворимым, вероятно, вследствие поперечных сшивок [530, 531]. В процессе получения В-триоксидоборазола реакцией В-трихлор-N-триметилборазола с водой и триэтиламином также наблюдается образование полиборазиленоксида [532].

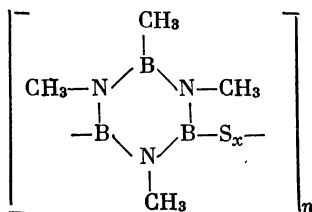
К подобному же результату приводит реакция В-дихлорборазола или В-диаминоборазола с диметилформамидом в присутствии аминов:



Эти полимеры имели мол. вес порядка 8500 и довольно легко гидролизовались влагой воздуха [533].

Указанной выше реакцией Аткинсон [534] получил ряд линейных полимеров с высоким молекулярным весом. Из них полимеры, содержащие в качестве заместителей у атома азота *o*-толильные или *o*-хлорфенильные группы, оказались значительно более устойчивыми к гидролизу. При действии диметилсульфоксида на В-трихлор-*N*-трифенилборазол также был получен полиборазиленоксид [535].

В патенте [536] сообщается о получении полиборазиленсульфида

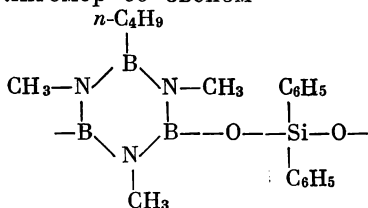


реакцией В-дихлортетраметилборазола с сульфидами натрия Na_2S_x . Это эластичные вещества, умеренно устойчивые к гидролизу, разлагающиеся при нагревании выше $250-300^\circ \text{C}$.

Полиборазиленангидриды. Полиборазол с силоксановыми связывающими звеньями $-\text{B}-\text{O}-\text{Si}-$ был получен

реакцией В-трихлорборазола с ди-*n*-бутиловым эфиром тетраметилдисилоксана. Полимер не плавился до 300°C и был устойчив к гидролизу [537].

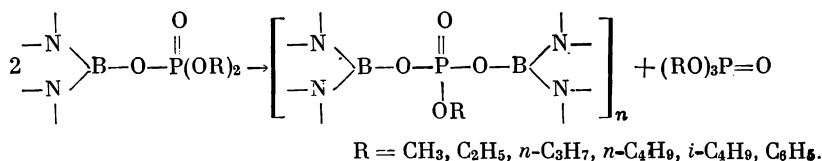
Михайлов и Галкин [508, 538] разработали более совершенный способ синтеза подобных полимеров, используя высокую реакционную способность В-меркаптоборазолов. Конденсацией последних с дифенилсиландиолом они получили как линейные, так и трехмерные высокоплавкие, вполне устойчивые к действию влаги воздуха полимеры. Олигомер со звеном



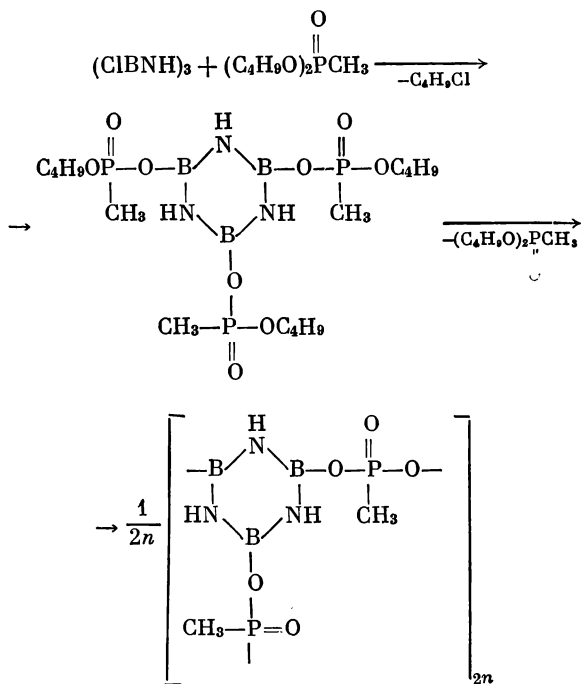
был получен в виде вязкой жидкости с мол. весом 1200. После дополнительного нагревания в вакууме он превратился в твердое вещество, с т. пл. 250°C . Трехмерный полимер, полученный конденсацией В-три-*n*-бутилмеркапто-*N*-триметилборазола с дифенилсиландиолом, имел т. размягч. $340-360^\circ \text{C}$. При удлинении спивающей силоксановой цепи полимер становится эластичным и температура плавления его снижается. Полимер, полученный из декаметил-1,9-пентасилоксана, имел т. пл. $147-149^\circ \text{C}$. Эти поли-

меры вполне устойчивы на воздухе; в спирте и кипящей воде разрушаются.

Описаны высокоплавкие и термостойкие, но чувствительные к гидролизу полимеры, боразольные циклы в которых соединены между собою фосфорильными звеньями. Так, Джерард и сотр. [539, 540] синтезировали В-фосфатборазолы и нагреванием при 200° С осуществили поликонденсацию по схеме



Коршак, Замятина, Чурсина и Бекасова [537] получили аналогичные полимеры взаимодействием В-трихлорборазола с дибутыловым эфиром метилфосфоновой кислоты по схеме:

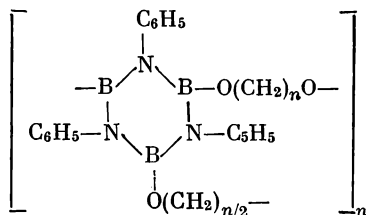


При $n = 7$ полимер до 300° С не размягчается. Одновременно о подобных полимерах было опубликовано сообщение Джерарда и сотр. [541]. Исследуя реакцию В-трихлорборазолов с фосфонатами при отношении 1 : 1 и 2 : 3, они обнаружили наряду с другими низкомолекулярными продуктами конденсации выделение

водорода, что указывает на дополнительные шивки, вероятно, за счет пиролитической активности связи N—H.

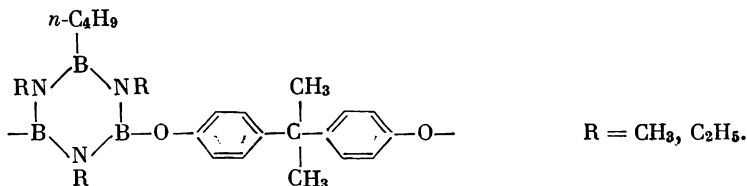
Браун и сотр. [542] осуществили реакцию В-трихлор-N-триаллилборазола с *n*-бутилфосфатом, однако полученный полимер они охарактеризовали лишь как нерастворимый и неплавкий остаток.

Полиборазиленазыфры. Поликонденсацией N-трифенилборазола с диолами и триолами получен ряд полимеров структуры



Полимеры — прозрачные твердые вещества, растворимые в крезоле. Температуры стеклования их невысокие, и по мере увеличения полиметиленовой цепи диола они снижаются. Все полимеры во влажном воздухе быстро разрушаются [543, 544].

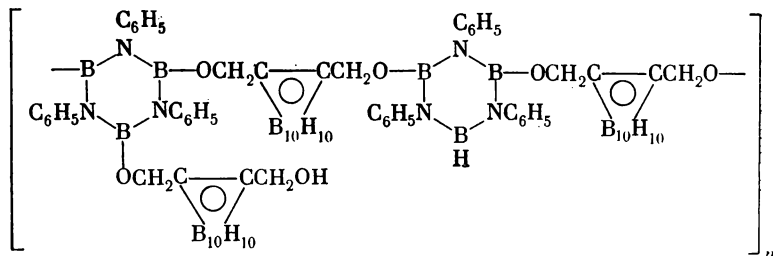
Михайлов и Галкин [508] показали, что меркаптогруппа, стоящая у бора в боразоле, легко вступает в обменную реакцию с гидроксилсодержащими соединениями. Так, например, они осуществили поликонденсацию В-*n*-бутил-В-ди-*n*-бутилмеркапто-N-триалкилборазолов с 2,2-ди(фенилол)пропаном и получили чувствительные к гидролизу линейные полимеры с т. пл. 195—220° С, звено которых имело строение



При R = CH₃ полимер плавится при 220° С, растворяется в N,N-диметилформамиде и разлагается под действием влажного воздуха.

Коршак, Замятина, Оганесян и другие авторы [545, 546] осуществили конденсацию N-трифенилборазола с 1,2-ди(оксиметил)-карбораном в отношении 2 : 3. При первоначальном нагревании выделилось 67% расчетного количества водорода и полученный полимер имел мол. вес 1600 и т. пл. 200° С. Дополнительным нагреванием при 360° С он был превращен в неплавкий до 400° С, нерастворимый полимер, устойчивый к действию влажного воздуха и холодной воды. Предполагая возможность изомеризации *о*-карборанового ядра в *м*-карборановое, авторы подвергли полимер нагреванию в запаянной ампуле в течение 7 час. при 530° С. По-

лимер приобрел более темную окраску и сплавился, при этом выделение летучих продуктов не наблюдалось. Этот полимер не плавится и при нагревании до 500° С теряет в весе 3%. Высокая тепло- и термостойкость и нечувствительность к действию воды этого полимера, имеющего природу полиэфира, можно объяснить удачным сочетанием боразольного цикла и карборанового ядра, обладающих термостойкостью одного порядка (400—500° С), при этом отрицательный индукционный эффект ядра C_2B_{10} и его экранирующее действие сильно снижают гидрофильность связи В—О. Исходя из данных ИК-спектроскопии, авторы придают первоначально полученному полимеру линейную структуру



При завершении поликонденсации полимер приобретает трехмерную структуру [547]. Типичные представители сшитых полиборазолов приведены в таблице.

Полиборазилены, молекулы которых построены из боразольных циклов, спаянных между собой связью В—В или В—N, отличаются высокой термостойкостью и в большинстве своем вполне устойчивы во влажном воздухе. Тепло- и термостойкость сшитых полиборазолов в большой мере зависит от химической природы сшивающих цепей и от весовой доли их в полимерной молекуле. В общем случае наличие ароматических циклов в молекуле повышает тепло- и термостойкость полимера. Слабым свойством полиборазолов является их малая устойчивость к действию воды. В первую очередь гидролитической атаке подвергаются экзоциклические В—О и В—N-связи, и при более жестком воздействии гидролизуется боразольный цикл. Попытки защитить экзоциклические связи введением в качестве заместителей у азота в цикле *о*-дизамещенных фенильных групп не вполне надежны. Но эти группы полностью экранируют циклические связи В—N, и гидролиз таких полимеров ограничивается лишь разрывом нециклической связи В—О или В—N.

Гексаорганозамещенные полиборазолы значительно более устойчивы к действию воды и лишь в растворах, содержащих воду, или при кипячении гидролизуются с разрывом боразольного цикла. При этом связь В—С сохраняется. Напрашивается вывод о возможности получения вполне устойчивых к гидролизу полиборазолов из боразольных циклов, содержащих *о*-дизамещенные

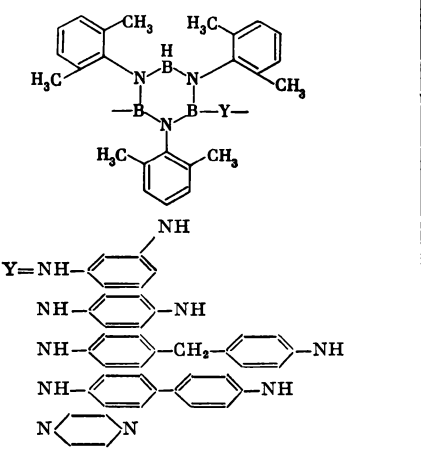
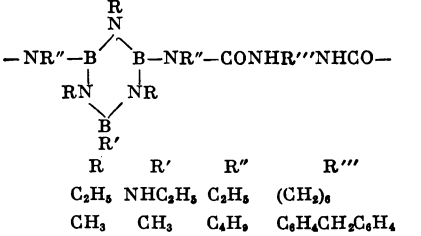
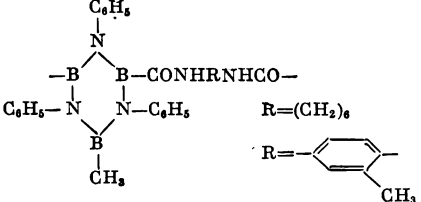
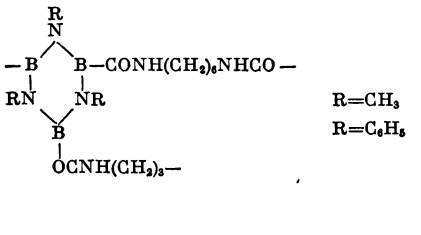
Линейные и трехмерные полиборазолы

Звено полимера	Т. пл., °C	Литература
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \quad \text{B} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \quad / \quad \\ -\text{C}-\text{N} \quad \text{N}-\text{C}- \\ \quad \diagup \quad \diagdown \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{B} \quad \text{B} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \quad / \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{N} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	200	[470]
$ \begin{array}{c} \\ \text{B} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{N} \quad \text{N}-\text{C}_6\text{H}_4- \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ -\text{B} \quad \text{BCH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4- \end{array} $	Полимер не плавится	[484—487]
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{B} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3-\text{N} \quad \text{N}-\text{CH}_3 \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ -\text{B} \quad \text{B}-(\text{CH}_2)_6- \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Вязкий полимер	[474]
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ -\text{B} \quad \text{B}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{RCH}_2\text{CH}_2- \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-\text{N} \quad \text{N}-\text{CH}_3 \quad \text{R}=(\text{CH}_2)_6 \\ \quad \diagup \quad \diagdown \quad \text{R}=\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{B} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_{0,5}- \end{array} $	250 Полимер не плавится	[476—478]
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ -(\text{CH}_2)_3-\text{B} \quad \text{B}-(\text{CH}_2)_3-\text{B} \quad \text{B}- \\ \quad \diagup \quad \diagdown \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{N} \quad \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3-\text{N} \quad \text{N}-\text{CH}_3 \\ \quad \diagup \quad \diagdown \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{B} \quad \text{B} \quad \text{B} \quad \text{B} \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_2)_3- \quad \quad - \end{array} $	290	[479, 480]
$ \begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{B} \\ / \quad \backslash \\ \text{RN} \quad \text{NR} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ -(\text{CH}_2)_2-\text{B} \quad \text{B}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-\text{R}''-\text{Si}- \\ \quad \diagup \quad \diagdown \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{R} \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $ <p>$\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}''=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$</p>	>310	[482]

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Звено полимера	Т. пл., °С	Литература
	Каучукоподобный полимер	[483]
	Полимер не плавится	[440, 497—499]
	То же	[495, 500, 501]
<div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div> <p>R R' R''</p> <p>C₆H₅ C₆H₅ C₂H₅</p> <p>C₆H₅ C₆H₅ C₆H₅</p> </div> <div> <p>180</p> <p>180</p> </div> </div>		[505]
<div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div> <p>R=CH₃</p> <p>R=C₂H₅</p> </div> <div> <p>390 (разл.)</p> <p>370 (разл.)</p> </div> </div>		[508]
<div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div> <p>n = 2</p> <p>n = 3</p> <p>n = 4</p> <p>n = 6</p> </div> <div> <p>298—303</p> <p>226</p> <p>140—155</p> <p>145</p> </div> </div>		[509]

Таблица (продолжение)

Звено полимера	Т. пл., °C	Литература
	<p>250</p> <p>260'</p> <p>260</p> <p>220</p> <p>215</p>	<p>[510, 511]</p>
	<p>185—200</p> <p>238—242</p>	<p>[506, 523, 524]</p>
	<p>70 *</p> <p>120 *</p>	<p>[525]</p>
	<p>>350</p> <p>>350</p>	<p>[526]</p>

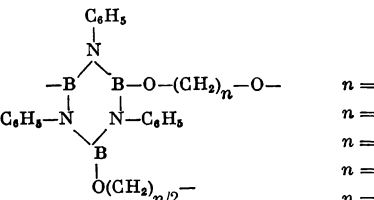
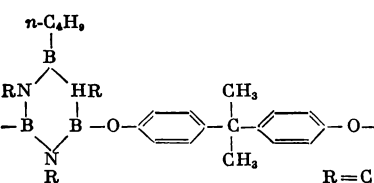
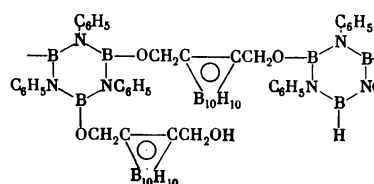
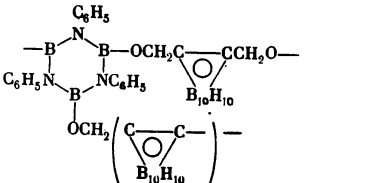
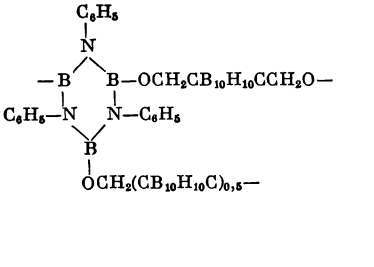
* Температура размягчения.

Т а б л и ц а (продолжение)

Звено полимера	Т. пл., °C	Литература
$ \begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—B} \quad \text{B—O—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}'\text{N} \quad \text{NR}' \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B} \\ \\ \text{R} \end{array} $ <p style="text-align: right;">R=R'=CH₃ R=n-C₄H₉; R'=CH₃</p>	<p>180—200 75—80</p>	<p>[453, 529] [533]</p>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{—N} \quad \text{N—CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{—B} \quad \text{B—S}_x\text{—} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	<p>Эластичные полимеры</p>	<p>[536]</p>
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—B} \quad \text{B—O—Si—O—Si—O—} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad \\ \text{HN} \quad \text{NH} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O—Si—O}_{0,5}\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	<p>>300</p>	<p>[537]</p>
$ \begin{array}{c} n\text{-C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{—N} \quad \text{N—CH}_3 \left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{—B} \quad \text{B—O—} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{CH}_3 \end{array} $ <p style="text-align: right;">n=1 n=5</p>	<p>250 147—149</p>	<p>[508, 538]</p>
$ \begin{array}{c} \text{O—} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{\frac{n}{2}} \text{—} \\ \\ \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{—N} \quad \text{N—CH}_3 \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n \text{—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{—B} \quad \text{B—O—} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{CH}_3 \end{array} $ <p style="text-align: right;">n=1</p>	<p>340—360 *</p>	<p>[508]</p>
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{B—N} \quad \text{P—O—B} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{HN} \quad \text{NH} \quad \text{X} \quad \text{H—N—B} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} \quad \text{NH} \quad \text{X—P=O} \\ \quad \\ \text{O—P=O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{X—P=O} \quad \text{X—P=O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} $ <p style="text-align: center;">X=CH₃</p>	<p>>300</p>	<p>[537]</p>

* Температура размягчения.

Т а б л и ц а (окончание)

Звено полимера	Т.пл., °C	Литература
 <p style="text-align: right; margin-right: 50px;"> $n = 2$ $n = 4$ $n = 6$ $n = 10$ $n = 20$ </p>	<p style="text-align: center;">Т. стекл., °C</p> <p style="text-align: center;">60 45 35 —5 —20</p>	<p style="text-align: center;">[543, 544]</p>
 <p style="text-align: right; margin-right: 50px;"> $R = CH_3$ $R = C_2H_5$ </p>	<p style="text-align: center;">220 195</p>	<p style="text-align: center;">[508]</p>
	<p style="text-align: center;">160</p>	<p style="text-align: center;">[545—547]</p>
	<p style="text-align: center;">>400</p>	<p style="text-align: center;">[547]</p>
	<p style="text-align: center;">Полимер не плавится</p>	<p style="text-align: center;">[547]</p>

фенильные группы у азота и соединенных связью В—С со сшивающими звеньями.

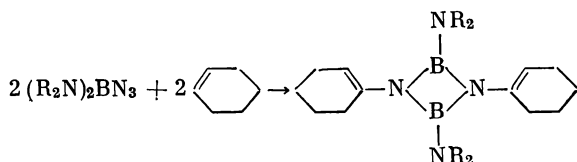
Большинство полиборазолов высокоплавки и нерастворимы, что создает трудности при их переработке в изделия. Но учитывая, что обычно наращивание полимерной цепи и, тем более, образование поперечных сшивок происходит постепенно, можно было бы расценивать их как термореактивные и применять соответствующую технологию переработки.

Малая механическая прочность полиборазолов объясняется не столько их трехмерностью, сколько недостаточным молекулярным весом. Наращиванием молекулярного веса можно было бы устранить хрупкость.

О промышленном использовании полиборазолов в литературе сведений не имеется, однако известны некоторые рекомендации. Учитывая хорошие люминесцентные свойства, их можно рекомендовать так же, как и некоторые мономерные боразолы [548], для улавливания нейтронов [474]. Органозамещенные полиборазолы пригодны для пропитки текстильных изделий [474]. В-Аминополиборазолы могут найти применение как отверждающие для эпоксидных синтетических смол [505]. Отмечается хорошая адгезия к стеклу борфторированных полиборазиленов [463].

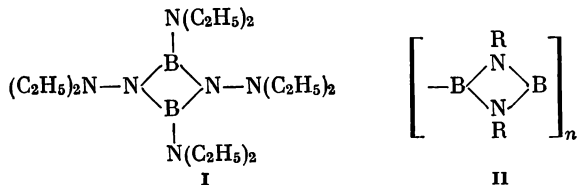
Полимеры с диазидоборинowymi циклами

Полимеры, содержащие в цепи четырехчленные диазидобориновые циклы, в литературе не описаны, хотя синтезы мономерных циклов известны. Так, взаимодействием азидоборанов и циклогексена были получены симм. диазидодиборины [549]:



бис-(Диэтиламино)азидоборан под действием ультрафиолетовой радиации димеризуется в B_2N_2 -гетероцикл, при этом диалкиламиногруппа мигрирует и образуется производное гидразина (I) [550].

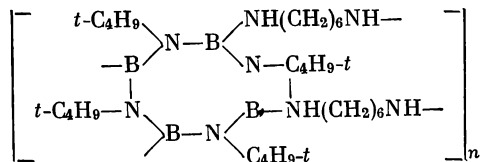
Опубликован лишь один патент [502], в котором сообщается, что *тетракис*-(метиламино)дибор при медленном нагревании в вакууме или в инертном газе отщепляет амин и образует полимер структуры II с первоначальным мол. весом 217.



При нагревании до 420° С полимер II не разлагается, но наблюдается возрастание его молекулярного веса. Подобным образом *тетракис-(н-гексиламино)дистор* превращается в вязкую жидкость с мол. весом 1750 [551].

Полимеры с тетраазатетрабориновыми (боразоциновыми) циклами

Коршак, Бекасова и Комарова [554] конденсацией В-тетрахлор-*N*-тетра-трет.бутилборазоцина с гексаметилендиамином получили полимер, содержащий боразоциновые циклы:



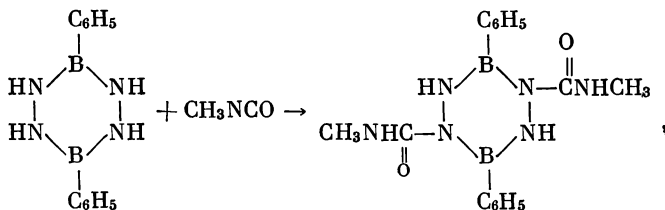
Полимер плавится при 250—300° С и в противоположность исходному мономерному боразоцину, устойчивому к действию воды [555, 556], легко гидролизуется.

Полимеры с тетраазадибориновыми циклами

Легкодоступные синтезы мономерного циклического тетраазадиборина и его производных

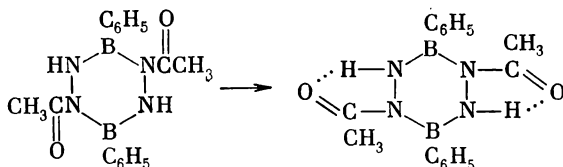


получающихся прямым взаимодействием производных диборана и гидразина, описаны многими авторами [557, 558]. Водород, стоящий у азота в шестичленном тетраазадибориновом цикле, способен к реакциям присоединения и замещения. Так, при действии избытка метилизоцианата происходит присоединение в отношении 1 : 2.



а в реакции с уксусным ангидридом образуется диацелированный продукт, в котором обнаружено наличие внутримолекулярных

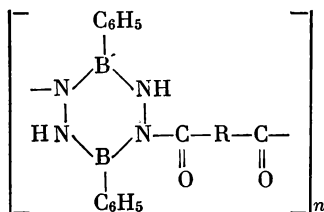
водородных связей:



В последнем случае фенильные ядра перпендикулярны плоскости молекулы [559].

3,6-Ди-трет.бутил-1,2,4,5-тетрааза-3,6-диборин способен к образованию межмолекулярных координационных связей и существует в виде димера полиэдрического строения, в котором атомы бора и половина атомов азота тетраэдрические. Это соединение отличается значительной прочностью и способно вступать в химические реакции без разрыва димерной структуры [560—562].

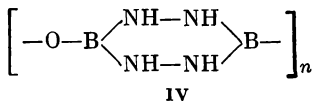
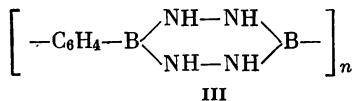
Что касается полимеров, содержащих в цепи молекулы тетраазадибориновые циклы, то известны лишь две попытки синтеза таких соединений. Коршак, Бекасова и Пригожина [563] поликонденсацией *бис*-(диметиламино)фенилбора с дигидразидом терефталевой или адипиновой кислоты получили полимеры с мол. весом ~ 7000 .



R = (CH₂)₆: т. пл. 121—133° С;
R = *p*-C₆H₄: т. пл. 279—283° С.

Реакция осуществлялась в диметилформамиде при 50° С. В кипящем растворителе происходит деструкция и молекулярный вес падает до 700—600. На воздухе полимеры медленно гидролизуются.

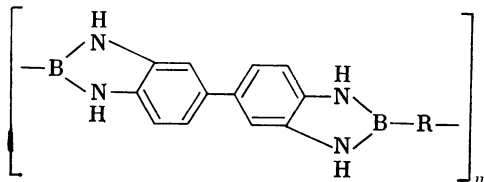
Унгуреназу и сотр. [564] осуществили реакцию *n*-фенилендиборной кислоты с гидразином в отсутствие растворителя и получили полифенилендибортетразин (III). Подобным образом из пироборттетраацетата и гидразина получен неорганический полимер, молекула которого построена из дибортетразиновых циклов IV, связанных атомами кислорода.



Оба полимера нерастворимы в большинстве органических растворителей и легко гидролизуются, пиролитическая деструкция их начинается при нагревании выше 200° С [564].

**Полициклические полимеры, содержащие в цикле,
кроме атомов В и N, другие элементы**

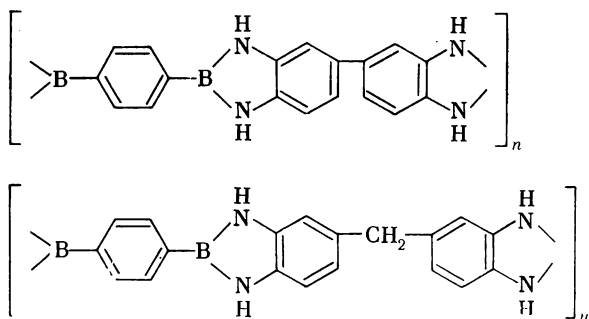
Конденсацией 3,3-диаминобензидина с *n*-фенилен- или тетраметилендиборными кислотами были получены полимеры, так называемые полиборимидазолы, содержащие 1,3,2-бензодиазaborолидиновые циклы



При $R = C_6H_4$ полимер не растворяется в органических растворителях и не плавится. При $R = (CH_2)_4$ полимер размягчается при $350-370^\circ C$ [567].

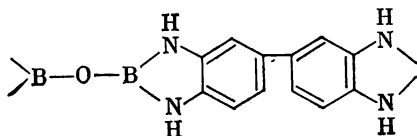
Марвелл и сотр. [568] получили подобные полимеры, используя *m*- и *n*-фенилендиборные кислоты. Они плавилась выше $550^\circ C$ и выдерживали нагревание до $500-600^\circ C$. Менее термостабильным оказался полимер, полученный конденсацией 3,3'-диаминобензидина с 1,1'-ферроценилдиборной кислотой. Он начинает интенсивно разлагаться при $300-400^\circ C$.

Коршак и сотр. [569] получили термически и гидролитически устойчивые полимеры аминированием тетрабутилового эфира фенилен-1,4-диборной кислоты ароматическими тетраминами.



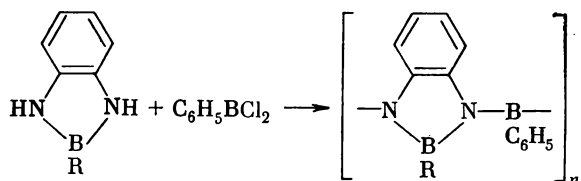
Полимеры выдерживают длительное нагревание при $400-500^\circ C$ и кратковременное — до $800^\circ C$, они растворимы в серной кислоте и имеют $\eta_{sp} = 0,16 \div 0,25$.

При наличии в полимере ангидридных звеньев



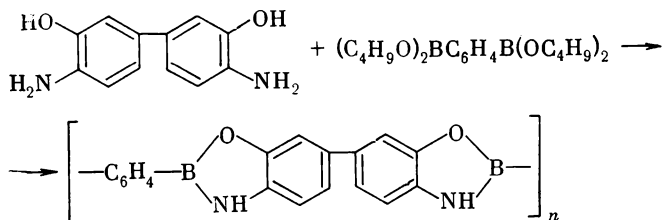
термостойкость его несколько повышается, но он становится чувствительным к гидролизу [570]. Аналогичные методы синтеза описаны также в патентах [571, 572].

Синтез полиборимидазолов можно также осуществить путем соединения мономерных 1,3,2-бензодиазaborолидиновых циклов. Так, например, реакцией В-замещенных 1,3,2-бензодиазaborолидинов с фенилбордихлоридом получаются полимеры, в которых сшивающим звеном служит атом бора:



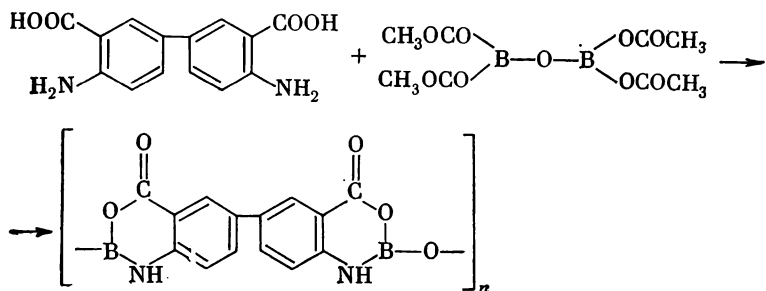
Нагревание полимера ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) в азоте при 500°C сопровождается выделением бензола. Нелетучий остаток, растворимый в пиридине, обладает хорошей термостойкостью [553].

Конденсацией 3,3'-диоксидбензидина с эфирами *m*- и *n*-фенилендиборной кислоты получаются полимеры, содержащие в пятичленном цикле атом кислорода:



Полимеры не изменяются при нагревании в запаянных ампулах до 500°C [573].

При использовании 3,3'-дикарбоксибензидина в конденсации с тетраацетатом пироборной кислоты был получен [547] полимер с шестичленными гетероциклами:



Твердое светло-серое вещество, чувствительное к гидролизу, разлагается при нагревании до 429° С.

Полимеры, содержащие B_2N_2 -, B_4N_4 - и B_2N_4 -циклы, не отличаются высокой термостойкостью и чувствительны к действию воды, за исключением тех систем, в которых имеются координационные В—N-связи. Полициклические структуры, имеющие в циклах, кроме атомов бора и азота, также углерод, значительно более устойчивы гидролитически и в большинстве высокоплавки и термостабильны в пределах 400—500° С. Особо следует отметить полиборимидазолы, высокоплавкие, устойчивые к нагреванию и сравнительно малочувствительные к гидролизу. Эти полимеры обладают значительной механической прочностью и могут быть рекомендованы для изготовления нитей, пленок, а также защитных или пропитывающих материалов [542, 543].

Следует отметить и специфические свойства этих материалов, содержащих бор, способность которого к поглощению тепловых нейтронов достаточно известна.

Из большого числа бор-азотных полимеров особое место занимает чисто неорганический нитрид бора. Открытый более ста лет назад, он до недавнего времени не привлекал особого внимания, имея ограниченное практическое применение, преимущественно в виде сухой смазки. Однако установленная возможность превращения гексагонального нитрида бора в кубический, равноценный по своим свойствам алмазу и даже превосходящий его химической стойкостью, открыла широкие перспективы использования его в самых различных областях техники. В связи с этим число работ, посвященных синтезу нитрида бора и изучению его свойств, очень велико и постоянно возрастает.

Большой интерес представляет совсем недавно полученный и еще малоизученный карбонитрид бора [384, 385], практическая ценность которого не вызывает сомнений.

Органические полимеры со связями В—N интенсивно изучаются на протяжении уже нескольких десятилетий, но сложные методы синтеза и гидролитическая лабильность большинства полученных полимеров снижают практический итог многочисленных и серьезных работ большого числа исследователей. Однако теоретические предпосылки высокой термостабильности этого класса соединений подтверждаются.

Путь к преодолению гидролитической неустойчивости связи В—N показан в новых исследованиях [565, 566], описывающих полимеры, содержащие циклические пиразаболовые структуры, в которых бор и азот координационно насыщены. Постоянный интерес к бор-азотным полимерам находит свое отражение в большом количестве обзоров, из которых наиболее полный опубликован недавно Аткинсоном и Кареллом [575].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М., «Наука», 1964, стр. 6.
2. G. H. Dahl, R. Schaeffer. J. Am. Chem. Soc., 83, 3032 (1961).
3. A. Stock, E. Wiberg, H. Martini, A. Niklas. Ber., 65, 1711 (1932).
4. H. I. Schlesinger, D. Ritter, A. Burg. J. Am. Chem. Soc., 60, 1296 (1938).
5. H. I. Schlesinger, D. Ritter, A. Burg. J. Am. Chem. Soc., 60, 2297 (1938).
6. A. B. Burg, C. Z. Randolph. J. Am. Chem. Soc., 73, 953 (1951).
7. E. Wiberg, K. Hertwig, A. Bolz. Z. anorg. allg. Chem., 256, 177 (1948).
8. E. Wiberg, A. Bolz, P. Buchheit. Z. anorg. allg. Chem., 256, 285 (1948).
9. G. W. Schaeffer, L. J. Basile. J. Am. Chem. Soc., 77, 331 (1955).
10. G. W. Schaeffer, M. D. Adams, F. I. Koenig. J. Am. Chem. Soc., 78, 725 (1956).
11. D. R. Schultz, R. W. Parry. J. Am. Chem. Soc., 80, 4 (1958).
12. S. G. Shore, R. W. Parry. J. Am. Chem. Soc., 80, 12 (1958).
13. S. G. Shore, R. W. Girardot, R. W. Parry. J. Am. Chem. Soc., 80, 20 (1958).
14. K. Niedenzu. Angew. Chem., 76, 168 (1964).
15. G. W. Schaeffer, M. Adams. Канадский пат. 586522 (1959).
16. S. G. Shore, C. W. Hickham. Inorg. Chem., 2, 638 (1963).
17. J. M. Makhlouf. Пат. США 3437456 (1965); C. A., 71, 4989 (1969).
18. J. M. Makhlouf. Пат. США 3576609 (1968); C. A., 74, 143943 (1971).
19. C. T. Kwon, H. A. McGee. Inorg. Chem., 9, 2458 (1970).
20. D. R. Armstrong, B. J. Duke, P. G. Perkins. J. Chem. Soc., A, 1969, 2566.
21. G. Dahl, R. Schaeffer. J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 380 (1960).
22. D. R. Leavers, J. R. Long, S. G. Shore, W. J. Taylor. J. Chem. Soc., A, 1969, 1580.
23. P. W. R. Corfield, S. G. Shore. J. Am. Chem. Soc., 95, 1480 (1973).
24. K. W. Bøddeker, S. G. Shore, R. K. Bunting. J. Am. Chem. Soc., 88, 4396 (1966).
25. D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. Chem. Soc., A, 1970, 2748.
26. K. Niedenzu, J. W. Dawson. J. Am. Chem. Soc., 81, 3561 (1959).
27. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов. ДАН СССР, 136, 51 (1961).
28. H. Nöth. Z. Naturforsch., 16b, 470 (1961).
29. K. Niedenzu, D. Harrelson, W. George, J. Dawson. J. Org. Chem., 26, 3037 (1961).
30. Л. Л. Щуковская, М. Г. Воронков, О. В. Павлова. ДАН СССР, 143, 297 (1962).
31. М. Г. Воронков, Л. Л. Щуковская. Авт. свид. 148047 (1961); Бюлл. изобр., № 12, 26 (1962).
32. М. Г. Воронков, Л. Л. Щуковская. Авт. свид. 148048 (1961); Бюлл. изобр., № 12, 26 (1962).
33. H. Becher, H. Baechle. Advances in Chemistry. Series 42, 71 (1964).
34. Р. А. Родионов. Синтез и исследование некоторых фторсодержащих бор-азотных соединений. Автореферат канд. дисс., МГУ, 1965.
35. H. Becher, H. Baechle. Chem. Ber., 98, 2159, 3050 (1965).
36. H. Baechle, H. Becher. Spectrochim. Acta, 21, 579 (1965).
37. H. Becher, H. Baechle. Angew. Chem., Internat. Ed., 4, 698 (1965).
38. В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов. Изв. АН СССР. Серия хим., 1966, 364.
39. K. Niedenzu, J. W. Dawson et al. Inorg. Chem., 5, 2161 (1966).
40. В. И. Спицын, И. Д. Колли, Р. А. Родионов, Ю. Д. Ивакин. Изв. АН СССР. Серия хим., 1967, 487.
41. Викт. И. Спицын, И. Д. Колли, Т. Г. Севастьянова, А. К. Тюленев, Р. А. Родионов. ДАН СССР, 197, 852 (1971).
42. Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадальян, М. Г. Инджикьян. Арм. хим. ж., 24, 843 (1971).
43. J. R. Blackborow, J. C. Lockhart. J. Chem. Soc., A, 1971, 1343.

44. E. Wieberg, A. Bolz, K. Schuster. *Angew. Chem.*, **51**, 835 (1938).
45. E. Wieberg, A. Bolz. *Ber.*, **73**, 209 (1940).
46. W. C. Price, R. D. B. Fraser et al. *Disc. Faraday Soc.*, **9**, 131 (1950).
47. G. W. Schaeffer, E. R. Anderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2143 (1949).
48. R. E. McCoy, S. H. Bauer. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2061 (1956).
49. А. Е. Жукач, К. Б. Казакова, И. С. Антонов. *ЖОХ*, **27**, 1655 (1956).
50. A. B. Burg, J. L. Boone. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1521 (1956).
51. H. Z. Nöth. *Z. Naturforsch.*, **15b**, 327 (1960).
52. G. Coates, J. Livingstone. *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1000.
53. Б. М. Михайлов, В. Д. Шелудяков, Т. А. Щеголева. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 1472.
54. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, И. П. Яковлев. *Изв. АН СССР. Серия. хим.*, **1966**, 332.
55. H. Nöth, P. Schweizer, F. Ziegelgönsberger. *Chem. Ber.*, **99**, 1089 (1966).
56. T. C. Bissot, R. Parry. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3481 (1955).
57. T. C. Bissot, D. H. Campbell, R. W. Parry. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1868 (1958).
58. D. F. Gaines, R. Schaeffer. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 395 (1963).
59. D. F. Gaines, R. Schaeffer. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3592 (1963).
60. *Angew. Chemie*, **75**, 729 (1963).
61. A. B. Burg. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2129 (1957).
62. G. W. Campbell, L. Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3800 (1959).
63. L. M. Trefonas, W. N. Lipscomb. *J. Am. Chem.*, **81**, 4435 (1959).
64. L. M. Trefonas, F. S. Mathews, W. N. Lipscomb. *Acta Cryst.*, **14**, 273 (1961).
65. P. G. Perkins, D. H. Wall. *J. Chem. Soc., A*, **1966**, 1207.
66. H. J. Becher. *Z. anorg. allg. Chem.*, **270**, 273 (1952).
67. F. B. Clippard, L. S. Bartell. *Inorg. Chem.*, **9**, 2439 (1970).
68. H. Bock, W. Fuss. *Chem. Ber.*, **104**, 1687 (1971).
69. F. Gallais, M. Pasdebourg, J. P. Laurent. *J. Chim. Phys., Physicochim. Biol.*, **68**, 247 (1971).
70. K. N. Scott, W. S. Brey. *Inorg. Chem.*, **8**, 1703 (1969).
71. D. Imbery, A. Jaeschke, H. Friebolin. *Org. Magn. Resonance*, **2**, 271 (1970).
72. E. Wiberg, K. Hertwig. *Z. anorg. allg. Chem.*, **255**, 141 (1947).
73. C. A. Brown, R. C. Osthoff. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2340 (1952)).
74. R. C. Osthoff, C. A. Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2378 (1952).
75. J. F. Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1219 (1951).
76. H. J. Becher, J. Goubeau. *Z. anorg. allg. Chem.*, **268**, 133 (1952).
77. A. Shepp, S. H. Bauer. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 265 (1954).
78. Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 1482.
79. O. C. Musgrave. *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4305.
80. Б. М. Михайлов, М. Н. Бочкарева, В. С. Богданов, О. Г. Болдырева, В. А. Дорохов. *ЖОХ*, **41**, 1546 (1971).
81. W. Haubold, R. Schaeffer. *Chem. Ber.*, **104**, 513 (1971).
82. J. Dewing. *Angew. Chem.*, **73**, 681 (1961).
83. A. B. Burg, E. S. Kuljian. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3103 (1950).
84. R. B. Booth, Ch. A. Kraus. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1415 (1952).
85. M. P. Brown, R. W. Heseltine. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1197 (1967).
86. H. J. Emeleus, F. G. A. Stone. *J. Chem. Soc.*, **1951**, 840.
87. M. J. Steindler, H. I. Schlesinger. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 756 (1953).
88. J. Goubeau, E. Ricker. *Z. anorg. allg. Chem.*, **310**, 123 (1961).
89. H. Nöth, W. Regnet. *Advances in Chemistry. Series 42*, 166 (1964); *Chem. Ber.*, **102**, 167 (1969).
90. N. Wiberg, G. Schwenk. *Angew. Chem., Internat. Ed.*, **8**, 755 (1969).
91. S. Trofimenko. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3903 (1967).
92. S. Trofimenko. *Пат. США 3418260* (1968); *C. A.*, **70**, 38289 (1969).
93. A. Burg, G. Good. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **2**, 237 (1956).
94. S. Akerfeldt, M. Hellstrom. *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1418 (1966).
95. М. Г. Воронков, Л. А. Федотова. *ХГС*, **1966**, 545.
96. R. M. Adams, E. D. Paholsky. *Inorg. Chem.*, **2**, 640 (1963).

97. G. B. Butler, G. L. Statton, W. S. Brey. J. Org. Chem., 30, 4194 (1965).
98. G. Hesse, H. Witte. Angew. Chem., 75, 791 (1963).
99. G. Hesse, H. Witte. Lieb. Ann. Chem., 687, 1 (1965).
100. J. Casanova, R. E. Schuster. Tetrahedron Letters, 1964, 405.
101. S. Bresadola, G. Carraro, C. Pecile, A. Turco. Tetrahedron Letters, 1964, 3185.
102. S. Bresadola, F. Rossetto, G. Puosi. Tetrahedron Letters, 1965, 4775.
103. J. Tanaka, J. C. Carter. Tetrahedron Letters, 1965, 329.
104. J. Casanova, H. R. Kiefer, D. Kuwada, A. H. Boulton. Tetrahedron Letters, 1965, 703.
105. S. Bresadola, F. Rossetto, G. Puosi. Gazz. Chim. Ital., 96, 1397 (1966).
106. E. C. Evers, W. O. Freitag, J. N. Keith, W. A. Kriner, A. G. MacDiarmid, S. Sujishi. J. Am. Chem. Soc., 81, 4493 (1959).
107. E. C. Evers, W. O. Freitag, W. A. Kriner, A. G. MacDiarmid. J. Am. Chem. Soc., 81, 5106 (1959).
108. E. M. Horn. Бельг. пат. 630992 (1962); C. A., 61, 793 (1964).
109. W. C. Drinkard. Пат. США 3334108 (1963); C. A., 67, 109172 (1967).
110. J. Green, M. M. Fein, N. Mayes, G. Donovan, M. Israel, M. S. Cogen. J. Pol. Sci., B, 2, 987 (1964).
111. F. E. Walker, R. K. Pearson. J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1981 (1965).
112. R. C. Moore, S. S. White, H. C. Kelly. Inorg. Syn., 12, 109 (1970).
113. G. L. Smith, L. R. Johnson, H. C. Kelly. J. Chem. Soc. D, 1970, 922.
114. S. A. Genchur, G. L. Smith, H. C. Kelly. Canad. J. Chem., 49, 3165 (1971).
115. J. E. Goleman, F. C. Gunderloy. Пат. США 3323877 (1962); C. A., 67, 55765 (1967).
116. W. E.-Zanieski. Пат. США 3489528 (1965); C. A., 72, 57330 (1970).
117. A. B. Burg, J. Banus. J. Am. Chem. Soc., 76, 3903 (1954).
118. E. Wiberg, G. Horeld. Z. Naturforsch., 6b, 338 (1951).
119. S. Sujishi, S. Witz. J. Am. Chem. Soc., 79, 2447 (1957).
120. W. Hough, G. Schaeffer, M. Dzurus, A. Stewart. J. Am. Chem. Soc., 77, 864 (1955).
121. W. V. Hough, G. W. Schaeffer. Пат. США 2809171 (1957); C. A., 52, 1681 (1958).
122. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. М. Чурсина, В. А. Замятина. Изв. АН СССР. Серия хим., 1963, 1645.
123. W. Gerrard. Soc. Chem. Ind. (London), Monograph № 13, 328 (1961).
124. I. E. Burch, W. Gerrard, E. F. Mooney. J. Chem. Soc., 1962, 2200.
125. W. Gerrard, E. F. Mooney. Англ. пат. 1030211 (1961); C. A., 65, 4000 (1966).
126. A. Semlyen, P. J. Flory. J. Chem. Soc., A, 1966, 191.
127. B. R. Currell, W. Gerrard, M. Khodabocus. Chem. Commun., 1966, 77.
128. B. R. Currell, W. Gerrard, M. Khodabocus. J. Organometal. Chem., 8, 411 (1967).
129. H. S. Turner, R. J. Warne. J. Chem. Soc., 1965, 6421.
130. J. B. Atkinson, C. A. Beck, B. R. Currell, S. U. Sheikh. International Symposium on Inorganic Polymers. Norther Polytechnic, London, April, 1969.
131. R. K. Bartlett, H. S. Turner, R. J. Warne, M. A. Young, I. J. Laurensen. J. Chem. Soc., 1966, 479.
132. B. F. Spielvogel, R. F. Bratton, C. C. Moreland. J. Am. Chem. Soc., 94, 8597 (1972).
133. Б. И. Тихомиров, Р. Ф. Смирнов, А. И. Якубчик. Авт. свид. 287301 (1969); Бюлл. изобр., № 35, 108 (1970).
134. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская. Изв. АН СССР. Серия хим., 1965, 439.
135. Англ. пат. 969299 (1964); J. Appl. Chem., 16, i-188 (1966).
136. A. B. Burg, B. Jachia. Inorg. Chem., 7, 1670 (1968).
137. R. J. Brotherton, L. L. Petterson, A. L. McCloskey. Пат. США 3200412 (1965); C. A., 64, 4994 (1966).

138. Англ. пат. 977096 (1964); С. А., 63, 4162 (1965).
139. R. J. Brotherton, L. L. Petterson. Inorg. Chem., 2, 423 (1963).
140. A. Finch, I. J. Hyams, D. Steele. J. Mol. Spectroscopy, 16, 103 (1965).
141. К. Н. Hermannsdoerfer, Е. Matejckova, Н. Noeth. Chem. Ber., 103, 516 (1970).
142. Е. Matejckova, А. Sopkova. Chem. Listy, 65, 486 (1971).
143. K. Holliday, W. Jeffers. Chem. Abstr., 54, 8395 (1960).
144. W. English, A. McCloskey, H. Steinberg. J. Am. Chem. Soc., 83, 2122 (1961).
145. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Изв. АН СССР. Серия хим., 1963, 1648.
146. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1213.
147. В. А. Замятина. Докторская диссертация. Москва, ИНЭОС АН СССР, 1970, стр. 31.
148. Е. М. Феднева, В. И. Алпатова, В. И. Михеева. Ж. неорг. химии, 9, 56 (1964).
149. J. Goubeau, H. Schneider. Ann. Chem., 675, 1 (1964).
150. K. Niedenzu, P. Fritz. Z. anorg. allg. Chem., 340, 329 (1965).
151. W. Weber, J. W. Dawson, K. Niedenzu. Inorg. Chem., 5, 726 (1966).
152. Я. М. Паушкин, И. С. Паниди. Труды Московского ин-та нефтяной и газовой пром., № 44, 33 (1963).
153. R. L. Letsniger, S. B. Hamilton. J. Am. Chem. Soc., 80, 5411 (1958).
154. Б. М. Михайлов, П. М. Аронович. ЖОХ, 29, 3129 (1959).
155. R. J. Brotherton, H. Steinberg. J. Org. Chem., 26, 4632 (1961).
156. E. J. Mezey, P. R. Girardot, E. E. Bissinger. Advances in chemistry. Series 42, 192 (1964).
157. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, Н. С. Федотов, В. А. Дорохов. ДАН СССР, 127, 1023 (1959).
158. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. А. Замятина, Г. И. Аристархова. Высокомогл. соед., 3, 521 (1961).
159. Англ. пат. 854270 (1960); С. А., 55, 12925 (1961).
160. A. Turco, S. Bresadola. Corsi Semin. Chim., 1968, 156; С. А., 72, 3791 (1970).
161. R. S. Aries. Пат. США 2945841 (1960); С. А., 54, 23426 (1960); франц. пат. 1295905 (1962); С. А., 58, 589 (1963).
162. W. Balmain. Phil. Mag., 21, 170 (1842); J. Prakt. Chem., 27, 422 (1842).
163. G. Montemartini, L. Losana. Notiz. chim. ind., 1, 237 (1926).
164. Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов, Н. Я. Цейтина. Огнеупоры, № 2, 72 (1955).
165. Г. В. Самсонов. Нитриды. Киев. «Наукова думка», 1969, стр. 231.
166. F. Wöhler, H. St. C. Deville. Ann. Chim., 58, 63 (1858).
167. U. Sborgi, A. G. Nasini. Gazz. chim. ital., 52, 369 (1922).
168. Kamijo Eiji. Японский пат. 6923014 (1969); С. А., 71, 126605 (1969).
169. В. Д. Романов, Г. В. Самсонов, Д. И. Никитин. Авт. свид. 120509 (1958); Бюлл. изобр., № 12, 14 (1959).
170. W. G. Berl, W. E. Wilson. Nature, 191, 380 (1961).
171. A. R. Globus. Пат. США 2812240 (1957); С. А., 52, 2351 (1958).
172. J. Cueilieron, F. Thevenot. Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2763.
173. A. Stock, W. Holle. Ber., 41, 2095 (1908).
174. F. Meyer, R. Zappner. Ber., 54, 560 (1921).
175. G. Heymer, H. Harnisch. Пат. ФРГ 1193485 (1963); С. А., 63, 7933 (1965).
176. C. A. Martius. Lieb. Ann., 109, 79 (1859).
177. Итал. пат. 526303 (1955); С. А., 52, 20941 (1958).
178. Th. Renner. Z. anorg. allg. Chem. 298, 22 (1958).
179. A. W. Laubengayer, G. F. Condiike. J. Am. Chem. Soc., 70, 2274 (1948).
180. F. J. Sova. Пат. США 2606815 (1962); С. А., 46, 11090 (1952).
181. D. Belforti, S. Blum, B. Bovarnick. Nature, 190, 901 (1961).
182. P. Popper. Special Ceramics. London, Academic Press, 1962, p. 137; L. E. Branovich, M. L. Long, W. B. P. Fitzpatrick. Govt. Rep. Announce (U. S.), 72, N 2, 50 (1972); С. А., 76, 132480 (1972).

183. A. Stähler, J. Elbert. Ber., 46, 2067 (1913).
184. Г. В. Самсонов, В. М. Слепцов. Ж. прикл. химии, 34, 501 (1961).
185. Г. В. Самсонов, М. С. Ковальченко, В. М. Слепцов. Авт. свид. 129647 (1959); Бюлл. изобр., № 13, 22 (1960).
186. A. A. R. Wood, E. S. Shears. Пат. США 3189412 (1959); С. А., 63, 5277 (1965).
187. E. Tiede, F. Buscher. Ber., 53, 2206 (1920).
188. E. Tiede, H. Tomaschek. Z. anorg. allg. Chem., 147, 111 (1925).
189. L. Moeser, W. Eidmann. Ber., 35, 535 (1902).
190. Англ. пат. 483201 (1938); С. А., 32, 7686 (1938).
191. Англ. пат. 742326 (1953); J. Appl. Chem., 6, ii-395 (1956).
192. T. A. Ingles, P. Popper. Special Ceramics. London, Heywood, 1960, p. 144.
193. C. A. Grulke. Пат. США 3495955 (1966); С. А., 72, 102296 (1970).
194. M. Darmstadt. Lieb. Ann., 151, 255 (1869).
195. T. E. O'Connor. J. Am. Chem. Soc., 84, 1753 (1962).
196. W. S. Lenihan, R. W. Reidl. Пат. США 3241918 (1962); С. А., 64, 15548 (1966); A. Babl, H. Geng. Англ. пат. 1249434 (1969); С. А., 77, 7926 (1972).
197. A. Hérol, B. Marzluf, P. Pério. Compt. rend., 246, 1866 (1958).
198. L. A. Conant, E. F. Hittle. Пат. США 2834650 (1958); С. А., 52, 14996 (1958).
199. B. J. Luberoff, R. N. Rickles, R. W. Stuchell. Пат. США 3261666 (1962); С. А., 65, 14900 (1966).
200. M. Ushio, H. Saito. Kogyo Kagaku Zasshi, 73, 1783 (1970); С. А., 74, 82595 (1971).
201. P. Pascal. Traite de Chimie Minerale, 4, 608 (1933).
202. F. H. May, C. C. Cook. Пат. США 2959469 (1960); С. А., 55, 7777 (1961).
203. L. M. Litz. Пат. США 2974013 (1961); С. А., 55, 26385 (1961).
204. A. Muta. Пат. США 3169828 (1964); С. А., 62, 10111 (1965).
205. T. Yano, T. Matsuo. Японский пат. 7030457 (1965); С. А., 74, 45151 (1971).
206. T. Yano, T. Matsuo. Японский пат. 7036213 (1965); С. А., 74, 56931 (1971).
207. F. H. May, V. V. Levasheff. Пат. США 2824787 (1958); С. А., 52, 9538 (1958).
208. J. Rappis, L. M. Hagen, Li Pei-Ching. Франц. пат. 1539247 [(1968); С. А., 71, 83148 (1969)].
209. K. Bienert, W. Lang, J. Priller. Пат. ФРГ 1943581 (1969); С. А., 74, 101255 (1971); пат. ФРГ 1943582 (1969); С. А., 74, 101256 (1971).
210. A. W. Moore. Пат. США 3578403 (1968); РЖХим, 1972, 4Л12П.
211. А. А. Ждановский, В. И. Лакомский. Порошковая металлургия, 10, 16 (1970).
212. T. Kugler, J. Silbiger. Пат. ФРГ 1961339 (1968); С. А., 73, 46993 (1970).
213. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. ДАН СССР, 204, 366 (1972).
214. O. Hassel. Norsk. geol. Tidsskr., 9, 266 (1926); С. А., 21, 1383 (1927). R. S. Pease. Nature, 165, 722 (1950).
215. R. S. Pease. Acta Cryst., 5, 356 (1952). M. Yamashita. Kagaku kagyo, 22, 986 (1971); С. А., 75, 112893 (1971).
216. И. В. Самсонов, В. М. Слепцов. Сб. «Кинетика и катализ». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 129; И. Л. Бабич. Теорет. эксп. химия, 8, 712 (1972).
217. R. Tylor, C. A. Coulson. Proc. Phys. Soc., 65A, 834 (1952).
218. A. H. Silver, P. J. Bray. J. Chem. Phys., 32, 288 (1960).
219. S. Manniner, O. Inkinen. Phys. Scr., 1, 186 (1970).
220. М. Б. Хусидман, В. С. Нешпор. Порошковая металлургия, 10, № 8, 72 (1970).
221. М. Б. Хусидман, В. С. Нешпор. Структурно-молекулярная квантовая химия, 1970, 109; В. А. Фомичев. Физика тв. тела, 13, 907 (1971).
222. K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, C. Nordling, K. Siegbahn. Phys. Sci., 1, 277 (1970); W. Bremser, F. Linnemann. Chem. Ztg., 96, 36 (1972).
223. K. Huebner. Phys. Status Solidi, 38, K17 (1970).

224. *E. Doni, G. P. Parravicini.* Nuovo Cimento, B64, 117 (1969); C. A., 71, 130397 (1969).
225. *M. P. Melrose, D. Russell.* J. Chem. Phys., 55, 470 (1971).
226. *М. С. Нахмансон, В. П. Смирнов.* Физика тв. тела, 13, 905, 3288 (1971); *М. Б. Хусидман.* Физика тв. тела, 14, 3287 (1972).
227. *J. Zupan.* Phys. Rev., B6, 2477 (1972).
228. *В. П. Смирнов, М. С. Нахмансон.* Вестник ЛГУ, физ. химия, № 2, 39 (1971).
229. *V. M. Goldschmidt.* Norsk. geol. Tidsskr., 9, 258 (1926); C. A., 21, 1383 (1927).
230. *В. М. Белков, Л. А. Бернова, В. С. Гнучев, И. Г. Кузнецова, Д. Н. Полубояринов, Е. П. Садковский.* Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, № 63, 86 (1969).
231. *B. McCarroll, R. P. Messmer.* Surface sci., 27, 451 (1971).
232. *E. A. Smith.* Powder Met., 14, N 27, 110 (1971).
233. *J. C. Champroussin, L. Sicard.* Compt. rend. Acad. Sci., B270, 869 (1970).
234. *L. H. Dreger, V. V. Dadape, J. L. Margrave.* J. Phys. Chem., 66, 1556 (1962).
235. *Wu, Chung-Hsiung.* Ber. Kernforschungsanlage. Juelich., 1971, JUEL 739-PC, 60; C. A., 75, 81061 (1971).
236. *М. Д. Лютая, И. Г. Черныш, О. А. Френкель.* Порошковая металлургия, 10, 86 (1970); *E. Bailitis.* Z. Phys. Chem., 78, 99 (1972).
237. *В. В. Сычев, Д. З. Юрченко, Ю. Г. Ткаченко, В. А. Оболончик, С. В. Дроздова.* Порошковая металлургия, 11, 80 (1971); *R. N. Ramsey, H. E. Thomas, R. A. Pierotti.* J. Phys. Chem., 76, 3171 (1972).
238. *T. A. Ingles, P. Popper.* Special Ceramics. London, Heywood, 1960, p. 144; *J. D. Buckley.* Mater. Sci. Res., N 5, 27 (1971).
239. *J. Cazaux.* Compt. rend. Acad. Sci., B270, 700 (1970).
240. *R. Vilanova.* Compt. rend. Acad. Sci., B272, 1066 (1971); *J. Zupan, D. Kolar.* J. Phys. Chem., 5, 3097 (1972).
241. *В. А. Красноперов, Н. В. Векшина, М. Б. Хусидман, В. С. Нешпор.* Ж. прикл. спектр., 11, 299 (1969).
242. *D. N. Bose, H. K. Henisch.* J. Am. Ceramic. Soc., 53, 281 (1970); *A. Katzir, J. T. Suss, A. Halperin.* Phys. zett., A, 41, 117 (1972).
243. *Г. А. Лубянский, В. В. Стыров, В. А. Соколов.* Физика тв. тела, 10, 3359 (1968).
244. *У. Д. Джузеев, П. Е. Рамазанов.* Изв. вузов. Физика, 12, № 7, 81 (1969).
245. *Ю. М. Наследников, В. В. Стыров, В. Д. Хоружий, Г. А. Лубянский, Ю. А. Сивов, И. С. Файнер.* Изв. вузов. Физика, 14, № 2, 24 (1971).
246. *Г. А. Лубянский, В. А. Соколов.* Там же, № 10, стр. 121.
247. *E. Podszus.* Angew. Chem., 30, 156 (1917).
248. *Th. Renner.* Z. anorg. allg. Chem., 298, 22 (1958).
249. *J. Zupan, M. Kotas, D. Kolar.* J. Appl. Phys., 41, 5337 (1970).
250. *Г. В. Самсонов.* Порошковая металлургия, № 1, 53 (1961).
251. *Г. А. Ясинская.* Порошковая металлургия, № 7, 53 (1966).
252. *Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко, М. С. Друй, Л. М. Фельдгун, Е. М. Чистяков.* Физика и химия обработки материалов, № 1, 51 (1971).
253. *Физико-химия поверхностных явлений в расплавах.* Киев, 1971, стр. 200.
254. *М. С. Друй, Г. А. Колесниченко, Ю. В. Найдич, Л. И. Фельдгун.* Физика и химия обработки материалов, № 6, 56 (1970).
255. *Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко, Л. И. Фельдгун, М. С. Друй.* Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 6, 1758 (1970).
256. *N. V. Frederick, W. W. Skott.* Rev. Sci. Instr., 40, 240 (1969).
257. *O. Glemser, H. Haeseler.* Z. anorg. allg. Chem., 279, 141 (1955).
258. *G. E. Coates, J. Harris, T. Sutcliffe.* J. Chem. Soc., 1951, 2762.
259. *M. Matecki, A. Thomy, X. Duval.* Compt. rend. Acad. Sci., Sec., C, 274, 15 (1972).

260. U. Sborgi, A. G. Nasini. Gazz. chim. Ital., 52, 369 (1922).
261. U. Sborgi, E. Gagliardo. Ann. Chim. applicata, 14, 113 (1927).
262. М. Б. Хусидман, В. С. Нешпор, В. М. Смирнов. Радиохимия, 11, 477 (1969).
263. C. Healy, A. Parker. U. K. At. Energy Auth., Res. group, Rep., 1970, AEE-R 6491, 13; C. A., 74, 71302 (1971).
264. S. L. Erickson, F. J. Conrad. Talanta, 18, 1066 (1971).
265. M. Hoch, D. Ramakrishnan. J. Electrochem. Soc., 118, 1204 (1971).
266. Л. И. Марина, А. Я. Нашельский. Ж. физ. химии, 43, 1723 (1969).
267. И. Т. Бражнова, Г. В. Самсонов. Гигиена труда и профзаболеваний, 14, № 12, 48 (1970).
268. W. H. Balmain. J. prakt. Chem., 32, 494 (1844).
269. И. Л. Загуанский, Г. В. Самсонов. Ж. прикл. химии, 25, 629 (1952).
270. H. J. Milledge. Nature, 184, 715 (1959).
271. D. Belforti, S. Blum, B. Bovarnick. Nature, 190, 901 (1961).
272. J. Tomas, N. E. Weston, T. E. O'Connor. J. Am. Chem. Soc., 84, 4619 (1962).
273. К. Н. Репенко, И. А. Гетман. Сборник научных трудов Укр.НИИ-огнеупоров, вып. 10, 118 (1967).
274. Д. Н. Полубояринов, И. Г. Кузнецова, Е. П. Садовский, В. А. Балашев. Огнеупоры, 36, № 2, 27 (1971).
275. К. Н. Репенко, И. А. Гетман. Там же, стр. 37.
276. Л. И. Приходько, Г. В. Самсонов. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 7, 231 (1971).
277. F. Wöhler. Ann., 74, 72 (1850).
278. A. Stock, F. Blix. Ber., 34, 3046 (1901).
279. R. C. Kroft. Austr. J. Chem., 9, 206 (1956); W. Rüdorff, E. Stumpp. Z. Naturforsch., 13b, 459 (1958).
280. Е. П. Садовский, Е. Н. Юрченко, И. Г. Кузнецова, Д. Н. Полубояринов. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, № 68, 130 (1971).
281. Н. А. Новикова, Е. Г. Власов, Л. Б. Непомнящий. Огнеупоры, 36 № 10, 54 (1971).
282. A. Simpson, A. D. Stuckes. J. Physics, C4, 1710 (1971).
283. A. W. Moore. Пат. США 3578403 (1968); С. А., 75, 41775 (1971).
284. J. Majewski, J. Boguszewski, T. Niemyjski. Польский пат. 58492 (1966); С. А., 74, 6179 (1971).
285. H. C. Quandt. Пат. США 3577245 (1967); С. А., 75, 8013 (1971).
286. V. Mandorf, L. C. Montgomery. Пат. ФРГ 2021952 (1969); С. А., 74, 15474 (1971).
287. В. М. Грошева, Д. М. Капринос, Ю. Л. Полиповский, Т. И. Гайова, Ю. М. Шаматов. Стекло и керамика, 27 № 11, 36 (1970).
288. Г. А. Гороци, Р. И. Кулят, Б. И. Терезовский, С. Г. Тресвятский. Проблемы прочности, № 3, 47 (1970).
289. E. M. Passmore. Пат. США 3544486 (1968); С. А., 74, 45150 (1971). W. G. Matheson, E. M. Passmore. Пат. США 3582611 (1969); С. А., 75, 52280 (1971).
290. R. W. Wilson. Пат. США 3649734 (1971); С. А., 77, 9067 (1972); V. Mandorf, L. C. Montgomery. Пат. США 3673118 (1972); С. А., 77, 81145 (1972).
291. K. Kirner. Chem. Anlagen Verfahren, N 7, 64 (1970); В. И. Могилевский, В. М. Гропянов, А. Н. Жунда, А. Г. Зеберин, Г. В. Егорова. Порошковая металлургия, № 3, 42 (1972).
292. С. Г. Тресвятский, Ф. Ю. Абжильдин, Е. П. Минашук, А. К. Соловейкина. Авт. свид. 288631 (1970); Бюлл. изобр., № 36, 217 (1970).
293. Т. И. Гайова, В. М. Грошева, Д. М. Капринос, А. В. Зборовский, В. М. Панасевич, Ю. М. Саматов. Авт. свид. 268971 (1968); Бюлл. изобр., № 14, 152 (1970).
294. Н. В. Семкина, Г. А. Мамаева, В. П. Борискова. Авт. свид. 285572 (1969); Бюлл. изобр., № 33, 184 (1970).
295. V. Mandorf, R. G. Fenisch. Франц. пат. 2040025 (1969); С. А., 75, 112481 (1971).

296. *J. S. Smith*. Пат. США 3520455 (1968); С. А., 73, 80163 (1970).
297. *J. M. Edmond, M. S. Paterson*. Contrib. Mineral. Petrol., 30, 141 (1971).
298. *Ю. Г. Дудеров, А. А. Кирютин*. Огнеупоры, 35, № 9, 54 (1970).
299. *T. V. Dubovik*. Elektronika, 11, N 3, 123 (1970).
300. *Y. Murata, B. R. Miccioli*. Am. Ceram. Soc. Bull., 49, 718 (1970).
301. *M. C. Brickway, D. E. Niesz*. U. S. Govt. Res. Develop. Rep., 70 (18), 87 (1970); С. А., 74, 56853 (1971).
302. *H. C. McGowan, E. J. Smoke, D. L. Frey*. U. S. Govt. Res. Develop. Rep., 70 (16), 91 (1970); С. А., 74, 46829 (1971).
303. *R. E. Stapleton*. NASA Contract. Rep., 1971, 65; С. А., 75, 11844 (1971).
304. *J. W. Tereshko*. Пат. США 3562101 (1969); С. А., 74, 100776 (1971).
305. *O. Heil*. U. S. Govt. Res. Develop. Rep., 70, (15), 120 (1970); С. А., 73, 103993 (1970).
306. *M. L. Kinter*. Пат. ФРГ 1925920 (1968); С. А., 73, 101709 (1970).
307. *F. J. Schiavone*. Пат. США 3531678 (1968); С. А., 73, 135261 (1970).
308. *R. R. Haberecht, R. J. Patterson*. Пат. США 3564565 (1964); С. А., 74, 90485 (1971).
309. *Y. R. Rairden*. Пат. ФРГ 1950126 (1968); С. А., 73, 8578 (1970).
310. *Th. B. Selover, J. L. Benak*. Пат. США 3510359 (1967); С. А., 73, 41254 (1970).
311. *M. Martens*. Ingenieursblad, 40, 287 (1971).
312. *K. Bienert, H. Weidner, W. Lang*. Пат. ФРГ 2004360 (1970); С. А., 75, 102908 (1971).
313. *Г. В. Самсонов, Т. В. Дубовик, Т. Г. Кученок, В. Д. Крылов, В. Ф. Тихонова*. Авт. свид. 301760 (1970), 301761 (1970); Бюлл. изобр., № 14, 175 (1971).
314. *Г. В. Самсонов и др.* Авт. свид. 304643 (1970); 304644 (1970); Бюлл. изобр., № 17, 183 (1971); авт. свид. 304646 (1970); 304648 (1970); Бюлл. изобр., № 17, 184 (1971).
315. *Г. А. Лубянский, В. В. Стыров, В. А. Соколов*. Атомная энергия, 31, 119 (1971).
316. *J. Asbury*. Пат. США 3513229 (1968); С. А., 73, 28410 (1970).
317. *А. А. Машинтский*. Авт. свид. 268120 (1967); Бюлл. изобр., № 13, 123 (1970); *А. А. Машинтский, Т. В. Андреева, Т. В. Дубовик*. Огнеупоры, 36, № 11, 41 (1971).
318. *S. Laurent, M. Mallet*. Франц. пат. 1598625 (1969); С. А., 74, 65725 (1971).
319. *H. J. Schnabel, F. Fleischer*. Phys. Status Solidi, A8, N 1, 71 (1971).
320. *C. G. Ruder, A. E. Vidoz, F. W. Grossman, J. L. Camahort*. J. Compos. Mater., 1970 (Apr.), 264.
321. *J. Camahort, M. P. Gomez*. Пат. США 3573969 (1968); С. А., 74, 129838 (1971); пат. США 3634132 (1970); РЖХим, 1972, 21Л177П.
322. *W. S. Neff*. Пат. США 3679532 (1969); С. А., 77, 105112 (1972).
323. *B. P. Gortsema*. Пат. ФРГ 2007210 (1969); С. А., 73, 99919 (1970).
324. *A. J. Noreika, M. H. Francome*. J. Vac. Sci. Technol., 6, 722 (1969).
325. *H. Feuninger*. Ver. Deut. Ing., 113, N 1, 17 (1971).
326. *S. Murasato*. Seramikkusu, 7, 243 (1972); С. А., 77, 65643 (1972).
327. *W. H. Pfeiker, W. J. Wielson, N. M. Griesenauer, M. F. Browning, J. M. Blocher*. Chem. Vapor. Deposition, Int. Conf., 2nd 1970, 463; С. А., 74, 144119 (1971).
328. *M. Sasai, T. Капо*. Японский пат. 7004864 (1965); С. А., 73, 28411 (1970).
329. *И. Л. Тукацинский*. Авт. свид. 273435 (1968); Бюлл. изобр., № 20, 93 (1970).
330. *A. R. Globus*. Iron Steel Eng., 47, N 8, 93 (1970).
331. *Н. Г. Манн*. Пат. США 3558488 (1967); С. А., 74, 67127 (1971).
332. *А. М. Златкис, Л. А. Кондратьев, В. П. Самсонов, Л. С. Самсонова, В. П. Юдин*. Авт. свид. 248639 (1967); Бюлл. изобр., № 3, 222 (1971).
333. *M. Torre*. Швейцарский пат. 503790 (1970); С. А., 75, 38559 (1971).

334. Р. М. Матвеевский, В. В. Поздняков, А. П. Семенов, И. И. Смыслов. Авт. свид. 272546 (1965); Бюлл. изобр., № 19, 87 (1970).
335. J. B. Christian. Пат. США 3525690 (1970); С. А., 73, 79214 (1970); пат. США 3658709 (1967); С. А., 77, 22562 (1972).
336. A. Werner. Пат. ФРГ 1914626 (1969); С. А., 74, 102335 (1971).¹
337. Е. Р. Садковский, И. Г. Кузнецова, Д. Н. Полубояринов, В. И. Кузин, Ю. Г. Дудеров. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, № 63, 83 (1969).
338. J. Economy, V. J. Matcovich. Пат. ФРГ 2054622 (1969); С. А., 75, 38550 (1971).
339. O. Immel, H. H. Schwarz. Пат. ФРГ 1802887 (1968); С. А., 73, 76741 (1970).
340. W. F. Arey, W. J. Mattox. Пат. ФРГ 2000774 (1969); С. А., 73, 70285 (1970).
341. L. Brinkmann, G. Freund. Пат. ФРГ 1915139 (1969); С. А., 73, 131735 (1970).
342. R. Uebe, H. Pfister. Пат. ФРГ 1950659 (1969); С. А., 75, 77745 (1971).
343. L. Brinkmann, G. Freund, W. Herwig. Пат. ФРГ 1950252 (1969); С. А., 75, 37374 (1971).
344. R. Kallenbach, B. Rodewald. Пат. ФРГ 1942030 (1969); С. А., 74, 127709 (1971).
345. M. Ishii. Seramikkusu, 5, 467 (1970); С. А., 73, 90724 (1970).
346. R. H. Wentorf. J. Chem. Phys., 26, 956 (1957).
347. R. H. Wentorf. J. Chem. Phys., 34, 809 (1961).
348. R. H. Wentorf. Пат. США 2947617 (1960); С. А., 54, 25675 (1960).
349. F. P. Bundy, R. H. Wentorf. J. Chem. Phys., 38, 1144 (1963).
350. H. Konno, K. Kudaka. Kogyu Kagaku Zasshi, 68, 1016 (1965); С. А., 63, 15841 (1965).
351. M. Ushio, H. Saito, S. Nagao. Kogyo Kagaku Zasshi, 74, 598 (1971); РЖХим, 1971, 20В6.
352. A. Fischer. Пат. ФРГ 1131645 (1957); С. А., 57, 8193 (1962); R. C. Devries, J. F. Fleischer. J. Cryst. Growth., 13, 88 (1972).
353. A. Heidemann. Urania, 21, 38 (1958).
354. Л. Ф. Верещагин и др. Пат. ФРГ 2110218 (1970); С. А., 76, 28713 (1972); Л. Ф. Верещагин, А. А. Семерчан и др. ДАН СССР, 145, 71 (1962).
355. R. C. Vickery. Nature, 184, 268 (1959).
356. H. Tanaka, M. Araki. Пат. ФРГ 2108452 (1970); С. А., 75, 142384 (1971); J. R. Ritter. J. Chem. Phys., 59, 1538 (1973).
357. D. John. Пат. ФРГ 2060683 (1970); С. А., 75, 111333 (1971).
358. Т. П. Никитина, Л. И. Фельдгун, С. И. Футергендлер. Кристаллография, 15, 592 (1970).
359. H. Adametzova, J. Matecha. Чехословацкий пат. 137621 (1968); С. А., 75, 119626 (1971).
360. Л. Ф. Верещагин, Е. Н. Яковлев, В. Н. Слесарев, Т. Д. Варфоломеева, И. С. Гладкая, Г. А. Дубицкий, Л. Е. Штернберг. ДАН СССР, 191, 345 (1970).
361. Б. Н. Гаптовольд, С. А. Кутюлин, Л. И. Шакарян, Л. Ф. Белова, Г. М. Комарова. Электронная техн., серия 12, № 4, 58 (1970).
362. S. Takasu. Nippon Kinzoku Gakkai Kaish, 10, 373 (1971); С. А., 75, 104564 (1971); M. Wakatsuki, K. Ychinose, T. Aoki. Mat. Res. Bull., 7, 999 (1972).
363. T. Asada. Nippon Kinzoku Gakkai Kaish, 10, 400 (1971); С. А., 75, 101368 (1971).
364. В. С. Нешпор, Г. В. Самсонов, Л. И. Фельдгун, М. Б. Хусидман. Неорганические материалы, 7, 173 (1971).
365. H. Judith Millege, E. Nave, F. H. Weller. Nature, 184, 715 (1959).
366. Е. Г. Гатилова, В. Г. Малоголовец, Г. А. Колесниченко, Е. М. Чистяков. Синтетические алмазы, 2, № 5, 15 (1970).
367. Н. Е. Филоненко, В. И. Иванов, Л. И. Фельдгун. ДАН СССР, 164, 1286 (1965).

368. Н. Е. Филоненко, Т. П. Никитина, Н. М. Каменцева. ДАН СССР, 187, 569 (1969).
369. Н. Е. Филоненко, Г. М. Зарецкая, Н. М. Каменцева, Л. И. Фельдгун. Минеральн. сб. (Львов), 23, № 3, 316 (1969).
370. Н. Е. Филоненко, Л. И. Мишина. ДАН СССР, 195, 1088 (1970).
371. Ю. А. Алексеев. Кристаллография, 16, 452 (1971).
372. L. Kleinman, J. C. Phillips. Phys. Rev., 117, 460 (1960); И. Н. Францевич, Е. А. Жураковский, А. В. Курдюмов, Н. Н. Василенко. ДАН СССР, 203, 87 (1972); Н. Н. Василенко, М. Д. Лютая, Е. А. Жураковский, И. Н. Францевич. Теорет. эксп. химия, 8, 347 (1972).
373. G. Gogget. Teoret. chim. Acta, 15, 344 (1969).
374. В. Г. Алешин, В. П. Смирнов. Физика тв. тела, 11, 1920, 2010 (1969)
375. М. Б. Хусидман, В. С. Неупор. Ж. структ. хим., 12, 1094 (1971).
376. R. Thompson. «Progress in Boron Chemistry», v. 2. Oxford Pergamon Press, 1970, p. 204.
377. J. G. Bower. Ibid., p. 252.
378. H. Rosenberger. Tec. Met. (Barselona), 26, N 182, 80 (1971).
379. В. Е. Шматов, Е. Н. Соловьев, А. И. Кузьмина. Синтетические алмазы, 2, № 5, 9 (1970); Е. С. Богородский, В. Н. Подураев, В. А. Шпиньков. Вестник машиностроения, 52, № 2, 67 (1972); И. П. Захаренко, И. М. Цахновский, Е. А. Белецкий, И. М. Семашко. Станки и инструм., № 6, 20 (1972).
380. В. И. Балашов. Вестник машиностроения, 50, № 1, 73 (1970).
381. В. И. Иванец, Н. Г. Шульга, Ю. И. Бабей, С. К. Яремкевич. Физико-химия и механика материалов, 6, № 5, 24 (1970); И. М. Белослудцев. Физика и химия обработки материалов, № 5, 147 (1972); В. С. Лысанов, Д. Ф. Шпотаковский. Станки и инструм., № 6, 5 (1972).
382. А. К. Байкалов, Е. И. Вал. Синтетические алмазы, 2, № 6, 24 (1970).
383. Е. М. Емельянов, А. А. Пащенко, А. Е. Шило, Е. К. Бондарев, Л. П. Примак. Авт. свид. 267422 (1968); Бюлл. изобр., № 12, 171 (1970).
384. Т. Я. Косолапова, Г. Н. Макаренко, Т. И. Серебрякова, Э. В. Прилуцкий, О. Т. Хорпьяков, О. И. Чернышева. Порошковая металлургия, № 1, 27 (1971).
385. Г. В. Самсонов, А. И. Ерошенко, В. И. Островерхов, В. А. Крат, Т. В. Дубовик. Порошковая металлургия, № 12, 46 (1972).
386. A. Stock, E. Pohland. Ber., 59B, 2215 (1926); A. Stock, R. Wierl. Z. anorg. allg. Chem., 203, 228 (1931).
387. H. I. Schlesinger, M. O. Walker. J. Am. Chem. Soc., 57, 621 (1935).
388. H. I. Schlesinger, L. Horwitz, A. B. Burg. J. Am. Chem. Soc., 58, 407, 409 (1936).
389. H. I. Schlesinger, A. B. Burg. Chem. Rev., 31, 1 (1942).
390. E. Wiberg, K. Hertwig. Z. anorg. allg. Chem., 255, 141 (1947).
391. E. Wiberg, K. Hertwig. Z. anorg. allg. Chem., 257, 138 (1948).
392. Я. М. Паушкин. Усп. химии, 22, 1114 (1953).
393. А. Ф. Жигач, Л. Н. Кочнева. Усп. химии, 25, 1267 (1956).
394. Б. М. Михайлов. Усп. химии, 29, 972 (1960).
395. J. C. Cheldon, B. C. Smith. Quart. Rev., 14, 200 (1960).
396. H. Steinberg, R. Brotherton. Organoboron Chemistry, v. 2. New York, London, Sydney, 1966, p. 174—434.
397. A. Meller, Fortschr. Chem. Forsch., 15, 146 (1970); K. Niedenzu, J. Organometal. Chem., 41, 79 (1972); O. T. Beachley. J. Am. Chem. Soc., 94, 4223 (1972).
398. В. И. Михеева, В. Ю. Маркина. Ж. неорг. химии, 1, 2700 (1956).
399. А. Ф. Жигач, Е. Б. Казакова, Е. С. Кронгауз. ДАН СССР, 111, 1029 (1956).
400. Б. М. Михайлов, П. М. Аронович. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1123.
401. Б. М. Михайлов, Т. В. Кострома. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1125.
402. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская. ДАН СССР, 121, 656 (1958).
403. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, Н. С. Федотов, В. А. Дорохов. ДАН СССР, 127, 1023 (1959).

404. Б. М. Михайлов, А. Н. Блохина, Т. В. Кострома. ЖОХ, 29, 1483 (1959).
405. Б. М. Михайлов, Т. В. Кострома. ЖОХ, 29, 1477 (1959).
406. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева. ДАН СССР, 131, 843 (1960).
407. Б. М. Михайлов, Т. Р. Ковминская. Изв. АН СССР, ОХН 1960, 2247.
408. Б. М. Михайлов, А. Ф. Галкин. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 371.
409. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1346; 1962, 623.
410. Б. М. Михайлов, А. Ф. Галкин. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 619.
411. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов. ЖОХ, 32, 1969, (1962).
412. Е. М. Феднева, И. В. Крюкова, В. Н. Алпатова. Ж. неорг. химии, 11, 2058 (1966); Е. М. Феднева, И. В. Крюкова. ДАН СССР, 170, 861 (1966).
413. А. Ф. Жигач и др. Авт. свид. 318580 (1969); Бюлл. изобр., № 32, 59 (1971).
414. Викт. И. Спицын, И. Д. Колли, Т. Г. Севостьянова. Изв. АН СССР. Серия хим., 1973, 1203.
415. K. Niedenzu, J. Dawson. Boron-Nitrogen Compounds. Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1965, p. 88.
416. R. Hoffmann. J. Chem. Phys., 40, 2474 (1964).
417. H. Becher. Z. anorg. all. Chem., 270, 273 (1952).
418. V. M. Scherr, D. T. Haworth. Theoret. Chim. Acta, 21, 143 (1971).
419. K. Watanabe, K. Ito, M. Kubo. J. Am. Chem. Soc., 82, 3294 (1960).
420. R. Hoffmann. J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963).
421. A. Grace, P. Powell. J. Chem. Soc., 1966, 1468.
422. B. C. Smith, Lambodar Thakur. Nature, 208, N 5005, 74 (1965).
423. C. C. J. Roothaan, R. S. Mulliken. J. Chem. Phys., 16, 118 (1948).
424. V. M. Scherr, D. T. Haworth. J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 660 (1973).
425. Д. А. Бочвар, А. А. Багатурьянц. Изв. АН СССР. Серия хим., 1963, 785.
426. Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, А. Л. Чистяков. Ж. физ. химии, 39, 1365 (1965); Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 2252.
427. D. A. Brown, C. G. Mc Cormack. Theoret. Chim. Acta, 6, 350 (1966).
428. Л. Я. Рухтер, Л. М. Свердлов. Ж. физ. химии, 45, 2687 (1971). Ж. прикл. спектр., 17, 491 (1972); Изв. вузов. Физика, 15, 113 (1972).
429. D. R. Armstrong, D. T. Clark. Theoret. Chim. Acta, 24, 307 (1972).
430. J. Gayoso, B. Maouche, A. Boucekkine. Compt. rend. Acad. Sci. Paris, 276, C, 257 (1973).
431. G. M. Whitsides, S. L. Regen, J. B. Lisle, R. Mays. J. Phys. Chem., 76, 2871 (1972).
432. R. O. Schaeffer. J. Am. Chem. Soc., 76, 3303 (1954).
433. G. Mamantov, J. L. Margrave. J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 348 (1964).
434. A. W. Laubengayer, P. C. Moews, R. F. Porter. J. Am. Chem. Soc., 83, 1337 (1961).
435. M. A. Neiss, R. F. Porter. J. Am. Chem. Soc., 97, 1438 (1972).
436. H. C. Newsom, W. D. Englisch, A. L. Mc Closkey, W. G. Woods. J. Am. Chem. Soc., 83, 4134 (1961).
437. D. T. Haworth, L. F. Hohnstedt. J. Am. Chem. Soc., 82, 3860 (1960).
438. D. W. Davies. Trans. Faraday Soc., 56, 1713 (1960).
439. A. Meller. Monatsh. Chemie, 94, 183 (1963).
440. R. J. Brotherton, A. L. Mc Closkey. Adv. in Chem., Series 42, 131 (1964).
441. K. Niedenzu, J. W. Dowson. J. Am. Chem. Soc., 81, 3561 (1959).
442. A. G. Massey, A. J. Park. J. Organometal. Chem., 2, 461 (1964).
443. A. G. Massey, A. J. Park. J. Organometal. Chem., 5, 218 (1966).
444. A. Meller et al. Monatsh. Chemie, 96, 388 (1965).
445. A. Meller, M. Wechsberg, V. Gutmann. Monatsh. Chemie, 97, 1163 (1966).
446. O. Glemser, G. Elter. Z. Naturforsch., B21, 1132 (1966).
447. J. J. Harris. J. Org. Chem., 26, 2155 (1961).
448. J. L. Boone, G. W. Willcockson. Inorg. Chem., 5, 311 (1966).
449. J. Boone. Пат. США 3317596 (1962); С. А., 67, 64514 (1967).
450. A. Meller, R. Schlegel. Monatsh. Chemie, 96, 1209 (1965).
451. A. Meller, H. Egger. Monatsh. Chemie, 97, 790 (1966).

451. V. Gutmann, A. Meller, R. Schlegel. Monatsh. Chem., 95, 314 (1964).
452. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова. Изв. АН СССР. Серия хим., 1964, 2223.
453. R. I. Wagner, I. L. Bradford. Inorg. Chem., 1, 93, 99 (1962).
454. R. I. Wagner. Пат. США 3255244 (1961); С. А., 65, 7216 (1966).
455. R. I. Wagner. Пат. США 3288726 (1961); С. А., 66, 38349 (1967).
456. W. Gerrard, H. Hudson, E. Mooney. J. Chem. Soc., 1962, 113, 331.
457. W. Gerrard, E. F. Mooney. Англ. пат. 1018031 (1961); С. А., 64, 14367 (1966).
458. Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, Л. Г. Комарова. Высокомол. соед., Б10, 101 (1968).
459. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Ю. Г. Чикишев, В. А. Замятина, Б. Л. Петлин, С. Р. Рафигов. Высокомол. соед., 5, 1447 (1963).
460. C. J. Wolf, R. H. Toeniskoetter. J. Phys. Chem., 66, 1526 (1962).
461. Викт. И. Спицын, И. Д. Колли, Р. А. Родионов, Т. Г. Севастьянова. ДАН СССР, 160, 1101 (1965).
462. Викт. И. Спицын, И. Д. Колли, Р. А. Родионов, Ю. Д. Ивакин. Изв. АН СССР. Серия хим., 1967, 487.
463. Викт. И. Спицын, И. Д. Колли, Р. А. Родионов, А. И. Григорьев, Т. Г. Севастьянова. Вестник МГУ. Химия, № 4, 46 (1966).
464. Викт. И. Спицын, И. Д. Колли, Р. А. Родионов, А. И. Григорьев, Т. Г. Севастьянова, В. М. Перфильев. Ж. неорг. химии, 12, 1158 (1967).
465. В. И. Спицын, И. Д. Колли, Р. А. Родионов. Авт. свид. 180799 (1965); Бюлл. изобр., № 8, 79 (1966).
466. E. Wiberg, G. Horeld. Z. Naturforsch., 6b, 338 (1951).
467. S. Sufishi, S. Witz. J. Am. Chem. Soc., 79, 2447 (1957).
468. A. W. Laubengayer, K. Watterson, D. R. Bidinosti, R. F. Porter. Inorg. Chem., 2, 519 (1963).
469. J. J. Harris, B. Rudner. Inorg. Chem., 8, 1258 (1969).
470. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева. ДАН СССР, 132, 360 (1960).
471. Т. А. Шеголева, Е. М. Шапкова, Б. М. Михайлов. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 918.
472. D. Seyferth, W. R. Freyer, M. Takamizawa. Inorg. Chem., 1, 710 (1962).
473. D. Seyferth, H. P. Kogler, W. R. Freyer, M. Takamizawa, H. Yamazaki, Y. Sato. Advances in Chemistry, Series 42, 259 (1964).
474. J. P. Faust, A. J. Klanica. Пат. США 3375274 (1964); С. А., 68, 105677 (1968).
475. В. А. Замятина, В. В. Коршак, Р. М. Оганесян. Изв. АН СССР. Серия хим., 1971, 1816.
476. В. А. Замятина. Докторская диссертация. Москва, ИНЭОС АН СССР, 1970, стр. 71.
477. В. А. Замятина, В. В. Коршак, Р. М. Оганесян. Высокомол. соед., Б15, 848 (1973).
478. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Р. М. Оганесян. Авт. свид. 309937 (1969); Бюлл. изобр., № 23, 75 (1971).
479. В. А. Замятина. Докторская диссертация. Москва, ИНЭОС АН СССР, 1970, стр. 78.
480. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. Гнутова. Высокомол. соед., Б15, 846 (1973).
481. D. Seyferth, M. Takamisawa. Inorg. Chem., 2, 731 (1963).
482. I. B. Atkinson. Chem. Ind. (London), 1969, 398.
483. В. А. Замятина, В. В. Коршак, К. П. Гриневич. Высокомол. соед., Б14, 410 (1972).
484. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова. Высокомол. соед., 8, 1383 (1966).
485. Англ. пат. 877324 (1961); Chem. Zbl., 135, 276 (1964); С. А., 56, 4954 (1962).
486. Пат. США 3052641 (1962); РЖХим, 1964, 7С183П.
487. A. L. McCloskey, W. English, H. Goldsmith. Пат. ФРГ 1136492 (1959); С. А., 58, 3520 (1963).
488. W. Gerrard, E. F. Mooney, D. E. Pratt. J. Appl. Chem., 13, 127 (1963).
489. W. Gerrard, M. Goldstein, C. H. Marsh, E. F. Mooney. J. Appl. Chem., 13, 239 (1963).

490. *J. Pellon, W. G. Deichert, W. M. Thomas.* J. Pol. Sci., 55, 153 (1961).
491. *J. Pellon.* Пат. США 2954366 (1960); РЖХим, 1962, 17П-134.
492. *S. J. Groszos, S. F. Stafiej.* Пат. США 2954361 (1960); РЖХим, 1963, 7Т41П.
493. *W. L. Ruigh.* Congr. intern. Chim. pure et appl. 16^e, 1957, Met. Sect. Chim. minerale, p. 545; C. A., 54, 10914 (1960).
494. *W. L. Ruigh et al.* Advances in Chemistry, Series 32, 241 (1961).
495. *V. Gutmann, A. Meller, E. Schaschel.* J. Organometal. Chem., 2, 287 (1964).
496. *Y. Proux, R. Clement.* Bull. Soc. Chim. France, 1970, 528.
497. *D. W. Aubrey, M. F. Lappert.* J. Chem. Soc., 1959, 2927.
498. *M. F. Lappert.* Proc. Chem. Soc., 1959, 59.
499. *M. F. Lappert, M. Majumdar.* Proc. Chem. Soc., 1961, 425.
500. *W. Gerrard.* Thermal Degradation of Polymers. Soc. Chem. Ind., Monograph 13, 1961, p. 328.
501. *R. H. Toeniskoetter, F. R. Hall.* Inorg. Chem., 2, 29 (1963).
502. *B. L. Therrell, E. K. Mellor.* Inorg. Chem., 11, 1137 (1972).
503. *V. Gutmann, A. Meller.* Oesterr. Chemiker Ztg., 66, 324 (1965).
504. *V. Gutmann, A. Meller, R. Schlegel.* Monatsh. Chem., 94, 1071 (1963).
505. *C. A. Pearce, P. G. Chantrell.* Англ. пат. 975451 (1960); J. Appl. Chem. 16, N 4, i-374 (1966).
506. *R. Clement, Y. Proux.* Bull. Soc. Chim. France, 1969, 558.
507. *K. Niedenzu, I. W. Dawson.* Angew. Chem., 73, 433 (1961).
508. *Б. М. Михайлов, А. Ф. Галкин.* Изв. АН СССР. Серия хим., 1963, 641
509. *H. S. Turner.* J. Chem. Soc., 4A, 1966, 401.
510. *H. S. Turner.* J. Chem. Soc., 4A, 1966, 410.
511. *H. S. Turner.* J. Chem. Soc., 4A, 1966, 415.
512. *A. Meller, M. Wechsberg, V. Gutmann.* Monatsh. Chem., 97, 619 (1966).
513. *В. В. Коршак, Р. М. Оганесян, В. А. Замятина.* Изв. АН СССР. Серия хим., 1964, 363.
514. *Б. А. Акимов, Н. И. Бекасова, А. Ф. Жигач, В. А. Замятина, В. В. Коршак, И. Г. Саришвили, М. В. Соболевский.* Пласт. массы, № 11, 22 (1966).
515. *K. Niedenzu, D. H. Harrelson, S. W. Dawson.* Chem. Ber., 94, 671 (1961).
516. *V. Gutmann, A. Meller, R. Schlegel.* Monatsh. Chem., 94, 733 (1963).
517. *В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Ма Жуй-жань.* Высокомол. соед., 2, 1287 (1960).
518. *В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Ма Жуй-жань.* Высокомол. соед., 3, 525 (1961).
519. *H. Beyer, J. W. Dawson, J. Jenne, K. Niedenzu.* J. Chem. Soc., 1964, 2115.
520. *R. H. Cragg, M. F. Lappert.* Advances in Chemistry, Series 42, 220 (1964).
521. *R. H. Cragg, M. F. Lappert, B. P. Tilley.* J. Chem. Soc., 1964, 2108.
522. *В. А. Замятина.* Докторская диссертация. Москва, 1970, стр. 50.
523. *Н. И. Бекасова, В. А. Замятина, В. В. Коршак.* Изв. АН СССР. Серия хим., 1964, 172.
524. *Y. Proux, R. Clement.* Compt. rend. Acad. Sci. Paris, 264, 2123 (1967).
525. *В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова.* Изв. АН СССР. Серия хим., 1965, 1462.
526. *В. В. Коршак, В. А. Замятина, Р. М. Оганесян.* Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1669; Высокомол. соед., 4, 615 (1962).
527. *M. F. Lappert, H. Pyszora.* J. Chem. Soc., 1963, 1744.
528. *A. Meller, M. Wechsberg.* Monatsh. Chem., 98, 513 (1967).
529. *J. L. Bradford, R. I. Wagner.* Пат. США 3341474 (1964); C. A., 67, 109171 (1967).
530. *B. E. Larcombe, H. S. Turner.* Chem. Ind., 1963, 410.
531. *H. S. Turner, B. E. Larcombe.* Англ. пат. 973000 (1962); РЖХим, 1966, 4С262П.
532. *R. K. Bartlett, H. S. Turner, R. J. Warne, M. A. Young.* Chem. Ind., 1964, 1026.
533. *K. H. Toeniskoetter, K. A. Killip.* J. Am. Chem. Soc., 86, 690 (1964).

534. *I. B. Atkinson*. Chem. Ind. (London), 1969, 398.
535. *R. K. Bartlett, H. S. Turner, R. J. Warne, M. A. Young, I. J. Lawrenson*. J. Chem. Soc., 1966, 479.
536. *К. Н. Тоенiskoetter, Didchenko*. Пат. США 3236819 (1961); С. А., 64, 14313 (1966).
537. *В. В. Коршак, В. А. Замятина, Л. М. Чурсина, Н. И. Бекасова*. Высокомол. соед., 5, 1127 (1963).
538. *Н. А. Василенко, А. Ф. Галкин, Л. В. Симонова, Б. М. Михайлов, А. Н. Праведников*. Изв. АН СССР. Серия хим., 1968, 2737.
539. *W. Gerrard, E. F. Mooney, R. A. Rothenburg*. J. Appl. Chem., 12, 373, (1962).
540. *W. Gerrard, E. F. Mooney*. Англ. пат. 1015782 (1961); С. А., 64, 9595 (1966).
541. *G. Chainani, W. Gerrard, I. K. Patel, R. Twaits*. J. Appl. Chem., 13, 365 (1963).
542. *G. C. Brown, B. E. Deuters, W. Gerrard*. J. Appl. Chem., 15, 372 (1965).
543. *В. В. Коршак, В. А. Замятина, Р. М. Оганесян*. Высокомол. соед., 4, 615 (1962).
544. *В. В. Коршак, В. А. Замятина, Р. М. Оганесян*. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1850.
545. *В. В. Коршак, В. А. Замятина, Р. М. Оганесян*. Авт. свид. 184444 (1961); Бюлл. изобр., № 15, 88 (1966).
546. *Б. А. Акимов, Н. И. Бекасова, А. Ф. Жигач, В. А. Замятина, В. В. Коршак, И. Г. Сарисвили, М. В. Соболевский*. Пласт. массы, № 11, 16 (1965).
547. *В. А. Замятина*. Докторская диссертация. Москва, 1970, стр. 120.
548. *M. A. Molinari, G. J. Videla*. Acta Cient., 1, N3, 13 (1968).
549. *F. R. Beed, R. W. Lovejoy*. Spectrochim. Acta, A, 26, 1087 (1970).
550. *K. Hensen, P. Messer, P. Pickel*. Chem. Ber., 103, 2091 (1970).
551. *R. J. Brotherton, L. L. Petterson, A. L. McCloskey*. Пат. США 3200147 (1962); С. А., 63, 11815 (1965).
552. *F. C. Gunderloy*. Пат. США 3159451 (1960); С. А., 62, 4948 (1965).
553. Англ. пат. 977658 (1962); С. А., 62, 7890 (1965).
554. *В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова*. Высокомол. соед., B10, 95 (1968).
555. *H. S. Turner, K. G. Warne*. Proc. Chem. Soc., 1962, 69.
556. *H. S. Turner, K. G. Warne*. J. Chem. Soc., 1965, 6421.
557. *K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson*. Inorg. Chem., 1, 738 (1962).
558. *H. Noth, W. Regnet*. Z. Naturforsch., B18, 1138 (1963).
559. *J. J. Miller*. J. Organometal. Chem., 24, 595 (1970).
560. *J. J. Miller, F. A. Johnson*. J. Am. Chem. Soc., 90, 218 (1968).
561. *H. Nöth, W. Regnet*. Chem. Ber., 102, 2241 (1969).
562. *J. J. Miller, F. A. Johnson*. Inorg. Chem., 9, 69 (1970).
563. *В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, М. П. Пригожина*. Высокомол. соед., 9, 903 (1967).
564. *C. Ungurenasu, St. Cinodaru, I. Popescu*. Tetrahedron Letters, 1969, 1435.
565. *S. Trofimenko*. J. Am. Chem. Soc., 89, 3165, 3170 (1967); 92, 5118 (1970).
566. Англ. пат. 1061120 (1965); С. А., 67, 3332 (1967).
567. *W. R. Bamford, S. Fordham*. Thermal Degradation of Polymers. Soc. Chem. Ind. (London), Monograph. N 13, 1961, p. 320.
568. *J. E. Mulvaney, J. J. Blumfield, C. S. Marvel*. J. Pol. Sci., 62, 59 (1962).
569. *В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изынцев, В. В. Курашев*. Высокомол. соед., 7, 285 (1965).
570. *Н. А. Адросова, Л. К. Прохорова, М. М. Котон*. ДАН СССР, 158, 130 (1964).
571. *R. M. Washburn, R. A. Baldwin, F. A. Billig*. Пат. США 3213136 (1961); С. А., 64, 3595 (1966).
572. *C. S. Marvel, J. E. Mulvaney*. Пат. США 3232890 (1961); С. А., 64, 17747 (1966).
573. Англ. пат. 966823 (1961); С. А., 61, 14804 (1964).
574. *S. Cinodaru, C. Ungurenasu*. Tetrahedron Letters, 1968, 3361.
575. *J. B. Atkinson, B. R. Currell*. Inorg. Macromol. Rev., 1, 203 (1971).

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ БОР-КИСЛОРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Полимерные соединения на основе борной кислоты типа полиангидридов и полиэфиров известны и находят практическое применение в технике сравнительно давно. Еще в прошлом столетии полиэфиры борной кислоты, известные под названием акварезин, использовались в качестве клеящих веществ [1]. В 1921 г. Димрот и Фауст [2] описали полимер, полученный реакцией борной кислоты с 1,4-диоксиантрахиномом. Синтез полимера из борной кислоты и диэтаноламина описан в патенте [3], опубликованном в 1933 г. В 1932 г. было высказано предположение о полимерном строении ангидрида борной кислоты [4]. За последние два десятилетия, характеризующиеся бурным развитием борорганической химии, получены многие полимерные соединения со связями В—О в звене молекулы типа полиангидридов или полиэфиров. В данном обзоре приводятся сведения о синтезе, свойствах и применении ангидрида борной кислоты, органических полиборангидридов и органических полиэфиров борной и замещенной борной кислот. Борсиликаты и стекла как специфические чисто неорганические соединения, хотя и имеющие полимерную природу, нами не рассматриваются, тем более что бор зачастую содержится в них в малых количествах. Полиборсилоксаны также рассмотрены лишь кратко, поскольку исчерпывающее описание их следует искать в обзорах по химии полисилоксанов.

БОРНЫЙ АНГИДРИД

Синтез, физико-химические и химические свойства борного ангидрида по литературным данным, охватывающим 40-е годы текущего столетия, описаны Марковским и сотр. [5]. Здесь приводятся более поздние сообщения, включая 1972 год.

Методы получения. Наиболее распространенным способом получения борного ангидрида является дегидратация борной кислоты.

Исследование превращений ортоборной кислоты при нагревании методом дифракции рентгеновских лучей показало, что при температуре выше 100° С образуется метаборная кислота, а при

145° С после 15 час. нагревания появляются линии, характерные для стеклообразного B_2O_3 [6]. Практически процесс завершается только при 500° С при атмосферном давлении [7] и при 250° С — в вакууме [8]. Некоторые патенты рекомендуют кратковременное нагревание в платиновом тигле до 1000° С [9, 10]. Было показано, что при дегидратации борной кислоты в струе воздуха можно ограничиться нагреванием до 225° С [11].

Для получения борного ангидрида высокой чистоты борную кислоту предварительно этерифицируют этиловым спиртом в триэтилборат, который ректифицируют, гидролизуют и дегидратируют в вакууме [12]. В патенте рекомендуется непрерывный электрохимический способ получения B_2O_3 [13].

Обычно при дегидратации борной кислоты получается стеклообразный борный ангидрид. Гранулированный порошкообразный или кристаллический продукт образуется при специальной обработке. Например, гранулированный борный ангидрид с насыпным весом $d = 0,45 \text{ г/см}^3$, содержащий 98% B_2O_3 и 2% H_2O , может быть получен при дополнительном нагревании при 245° С продукта дегидратации борной кислоты сухим воздухом [14]. Для получения порошкообразного борного ангидрида применяется аппарат с тремя зонами реакции, при этом в последней стадии борный ангидрид находится в расплавленном состоянии [15].

Кристаллический борный ангидрид получают путем плавления борной кислоты и выдержки расплава до тех пор, пока не испарится большая часть воды и начнется кристаллизация. На этой стадии температуру поддерживают ниже той, при которой может произойти растворение кристаллов B_2O_3 в жидкой фазе. Полученный продукт имеет т. пл. 460—470° С и плотность $\sim 2,42$ [16, 17].

При длительной выдержке борной кислоты при температуре до 220° С был получен кристаллический борный ангидрид с т. пл. $480 \pm 2^\circ \text{С}$ и содержанием воды около 3%. Размеры кристаллов не превышали 10 мм. Отмечено, что при полном отсутствии воды кристаллизация идет с большим трудом [18]. Для повышения эффективности процесса нагревают смесь 8—10% борной кислоты с 90—92% кристаллического борного ангидрида, полученного ранее. Зернистая основа способствует более быстрому удалению воды и может быть использована многократно [19].

При нагревании выше 300° С под давлением кристаллизация стеклообразного борного ангидрида идет быстро. При этом в случае, если давление не превышает 20 000 атм, образуются единичные кристаллы $\alpha\text{-B}_2\text{O}_3$ (гексагональные) и при более высоком давлении — кристаллы $\beta\text{-B}_2\text{O}_3$ (моноклинные). Плотность их составляет соответственно 2,46 и 2,95 г/см³, размеры 0,2 мм. Кристаллы более плотной формы в пределах до 500° С не изменяются и плавятся выше 510° С [20, 21].

Для получения борного ангидрида могут быть использованы соли борной кислоты, например, тетраборат натрия. Действием

на него эквивалентным количеством серной кислоты и последующим нагреванием до 1000°C получают расплав, верхний слой которого является борным ангидридом [22—25]. Для получения более чистого продукта в расплавленный и дополнительно нагретый до 950°C B_2O_3 пропускают соединения серы. Получают продукт, содержащий 98,3% B_2O_3 , 1,6% Na_2O и 0,1% SO_3 [26]. Серная кислота может быть заменена кислым сернокислым натрием [27] или хлористым водородом, в последнем случае борный ангидрид будет находиться в нижнем слое расплава [28].

Сообщается [29] о возможности получения борного ангидрида термическим разложением пентабората аммония $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, который получают нагреванием буры с хлористым аммонием в водном растворе аммиака. После упаривания раствор пентабората аммония кристаллизуется.

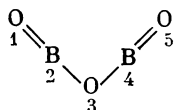
Надлер и Портер [30] изучили взаимодействие газообразного бороксина ($\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3$) и бортригалоидов и установили, что в результате реакции образуются дигалоидборан и борный ангидрид, при этом скорость реакции возрастает в ряду $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$. Спектроскопическими исследованиями показано, что атомы бора бороксина переходят в NBX_2 , а атомы бора BX_3 переходят в твердый B_2O_3 .

Развитие плазменной техники позволило разработать новые методы синтеза борного ангидрида исходя из газообразных, например галоидных, соединений бора. При этом получается тонкозернистый, удобный для применения в технике продукт. Первое патентное сообщение [31] о таком методе, опубликованное в 1954 г., описывает взаимодействие потока паров галоидного соединения бора с кольцеобразной оболочкой пламени горячей газообразной смеси углеводорода и кислорода. Размеры частиц борного ангидрида достигают 100 мкм [32]. Температура в плазме поддерживается около $10\,000^{\circ}\text{C}$ [33]. В качестве горючего применяется также CS_2 , при этом подаваемый материал должен быть разбавлен азотом [34]. Применяя низкотемпературную кислородную плазму, можно осуществить некристаллическое пленочное покрытие борным ангидридом различных поверхностей [35]. В плазматроне для получения борного ангидрида используется также порошок элементного бора [36]. Можно предполагать, что плазменная техника найдет широкое применение в синтезе борного ангидрида.

Ст р у к т у р а. В паровой фазе борный ангидрид находится в мономерном состоянии. Спектрометрическим анализом установлено наличие в парах мономерных молекул B_2O_3 с небольшой примесью продуктов диссоциации $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BO} + \text{BO}_2$. В ИК-спектре была обнаружена только одна полоса 2000 см^{-1} , которая обусловлена колебаниями двойной связи $\text{B}=\text{O}$ [37, 38].

Электроннографические исследования молекулярной структуры B_2O_3 в газовой фазе наиболее полно согласуются с плоской угловой моделью молекулы формы V с линейным расположением связей $\text{O}-\text{B}-\text{O}$. Этой модели соответствуют следующие

параметры [39]:



$$\begin{aligned} r(\text{B}-\text{O}) &= 1,36 \text{ \AA} \\ r(\text{B}=\text{O}) &= 1,20 \text{ \AA} \\ \angle \text{BOB} &= 95^\circ \end{aligned}$$

Аналогичные результаты получены другими исследователями [40—42].

Уточнение геометрической конфигурации молекулы B_2O_3 осуществили Ежов, Толмачев и Рамбиди [43]. Они предложили следующие параметры: $r(\text{B}_2-\text{O}_1) = 1,26 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_1, \dots \text{O}_3) = 2,53 \text{ \AA}$, $r(\text{B}_2 \dots \text{O}_5) = 3,52 \text{ \AA}$, $r(\text{B}_2 \dots \text{B}_4) = 2,33 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_1 \dots \text{O}_5) = 4,66 \text{ \AA}$.

Новые исследования ИК-спектров борного ангидрида при $1350-1600^\circ \text{C}$ в сухом аргоне, проведенные Никитиным и Мальцевым [44], показали, что B_2O_3 принадлежат полосы поглощения 2035 , 1320 и 760 см^{-1} и его молекула имеет конфигурацию V-формы с C_{2v} -симметрией.

Теоретические расчеты показывают, что структура V-формы молекулы B_2O_3 обладает геометрически минимальной энергией [45]. Углу BOB более точно должна быть приписана величина 102° [46].

В твердом состоянии и в расплаве борный ангидрид имеет полимерную структуру. Согласно Захариазену [4], атомы бора и кислорода как в кристаллическом, так и в стеклообразном борном ангидриде образуют трехмерную сетку, которая сохраняет свою структуру в широком температурном интервале. Принципиальное различие между кристаллической сеткой и сеткой стекла заключается в том, что в первой имеется периодичность и симметрия, а во второй они отсутствуют. При высоких температурах скелетная часть молекулы расчленяется, но связи между атомами бора и кислорода сохраняются. Степень полимеризации является функцией температуры. В расплаве имеются высокоассоциированные группы, если вязкость расплава высокая. Образование кристаллов или стекла зависит от условий охлаждения расплава. Мильберг [47] приписывает стекловидному борному ангидриду слоистую структуру. Согласно Тарасову [48], борный ангидрид является разветвленным линейным полимером. Исходя из данных времени релаксации и ориентации двойного лучепреломления Калс и Брюкнер [49] высказывают предположение, что жидкий борный ангидрид представляет собой соединение пространственных конгломератов с длиной грани $20-40 \text{ \AA}$, которые сравнительно легко разделимы. Бартенев и др. [50, 51], исследуя реологические свойства борного ангидрида, установили, что он имеет сравнительно низкий предел текучести и узкий температурный интервал высокой эластичности. Энергия активации вязкого течения оказалась аномально низкой (40 ккал/моль), хотя прочность связи $\text{B}-\text{O}$ большая (110 ккал). Исходя из этих данных они характеризуют стекловидный борный ангидрид как типичный неорганический линейный полимер с т. стекл. 230°C . Низкая энергия активации вязкого тече-

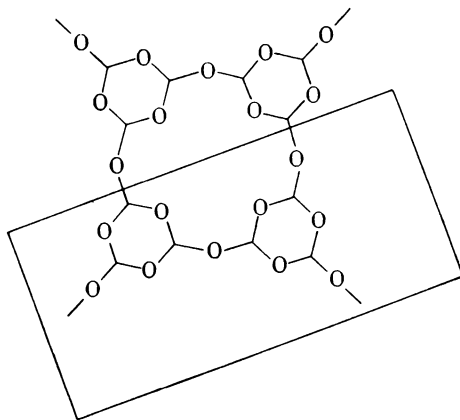
ния указывает на отсутствие поперечного взаимодействия между линейными молекулами.

Борный ангидрид кристаллизуется в пространственные группы P_{31} с размерами ячейки $a = 4,336$, $c = 8,340$ Å, $Z = 3$. Основная структурная единица — плоская цепь или лента равнобедренных треугольников BO_3 -групп. Эти ленты соединены между собой так, что каждый атом кислорода имеет четырех соседей — кислородные атомы на расстоянии 2,30—2,43 Å. Атом бора находится в центре треугольника, он связан с тремя атомами кислорода. Связь B—O равна 1,36—1,40 Å. Каждый атом кислорода связан с двумя атомами бора [52—56].

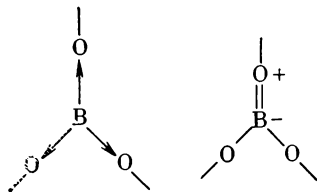
Дополнительные исследования ^{11}B ЯМР поликристаллического борного ангидрида при частотах 16, 10 и 6 Мгц показали, что в среднем константа квадрупольного сопряжения e^2qQ/h равна 2,69 Мгц, параметр асимметрии $\eta = 0,06$ и ширина дипольной линии $2\sigma = 5,20$ Кгц, что подтверждает наличие плоских единичных BO_3 -групп [57].

Молекула стеклообразного борного ангидрида, так же как и кристаллического, построена из плоских треугольных BO_3 -групп, однако большинство исследователей склонно предполагать наличие не одной, а двух возможных структур BO_3 -групп. Одной из причин разногласий в результатах исследований может явиться неидентичность образцов, связанная с различными способами приготовления. Возможна и ошибочная интерпретация результатов, обусловленная большой трудностью удаления OH -групп из борного ангидрида.

Тарасов [58] рассматривает стеклообразный борный ангидрид как продукт конденсации линейных молекул метаборной кислоты в цепную-слоистую конфигурацию путем отщепления одной молекулы воды от каждых двух $\text{BO}(\text{OH})$ -групп. Эта конденсация сопровождается перестройкой состояния атомов бора из 4-координационного в 3-координационное. Образующаяся структура является повторением трех B_2O_3 -групп без деформации этих единиц.



В соответствии с исследованиями ЯМР, Тарасов [58] высказывает предположение о наличии трехвалентного кислорода и четырехвалентного бора, существующих приблизительно в количестве 50% вещества, согласно структуре



Диамagnetную анизотропию, присущую стеклообразному B_2O_3 , можно объяснить циркуляцией π -электронов в двойных связях циклов.

Брэдхед и Ньюман [59] обнаружили только одну резонансную линию ^{11}B в спектре как стеклообразного, так и кристаллического борного ангидрида. Это показывает, что имеется только один тип связи атомов бора в том и другом материале и величина константы квадрупольного взаимодействия соответствует 3-координационному бору или, возможно, BO_3O -группам. Последние группы состоят из BO_3 -треугольных групп с атомом бора несколько выше плоскости треугольника. Четвертый атом кислорода находится на сравнительно большом расстоянии выше плоскости [59].

ИК-спектры, полученные этими же авторами [60], также подтверждают, что молекула стеклообразного борного ангидрида состоит из беспорядочно ориентированных плоских $(BO_3)^{-3}$ -треугольников. Недостаточно строгий порядок приводит к искаженным звеньям, в которых атомы бора выходят из плоскости звена.

Многочисленные исследования других авторов подтверждают изложенные выше представления о молекулярной структуре стеклообразного борного ангидрида. Это относится к работам по исследованию ^{11}B ЯМР [61, 62], рентгеноструктурному анализу Фурье [63—66], спектрам комбинационного рассеяния [67—69] и ИК-спектроскопии [70—75]. В последних из перечисленных работ также делается заключение о наличии в стеклообразном борном ангидриде структуры B_4O_6 и T_d -симметрии. Приведены силовые константы для обогащенных образцов (71% B^{10} , 29% B^{11}): $f=5,852 \cdot 10^5$ дин/см, $d=0,644 \cdot 10^5$ дин/см, $g=0,590 \cdot 10^5$ дин/см [72].

Бартнев и др. [78], исследуя влияние тепловой обработки на электронную структуру стеклообразного борного ангидрида, наблюдали изменение природы химической связи, а именно: возрастание в высокотемпературных структурах ковалентной доли в ионно-ковалентных связях.

О молекулярной структуре жидкого борного ангидрида сведения очень немногочисленны. По данным исследований ЯМР, основная структурная единица молекулы (BO_3) остается неизменной [79]. Исследования методом дифракции рентгеновских лучей

[80] и ИК-спектроскопии [81] также не обнаруживают значительных отклонений. Что касается физических параметров жидкого борного ангидрида, таких, как вязкость, коэффициент расширения и плотность, то характер изменения их с температурой указывает на разрыхление структур О—В—О при 1600° С и выше [82].

Свойства борного ангидрида. Основные физико-химические свойства кристаллического борного ангидрида представлены в табл. 1, стеклообразного, твердого и жидкого — в табл. 2.

Таблица 1

Физико-химические свойства кристаллического борного ангидрида

Свойство	Литературные данные	Литература
Плотность, г/см ³	2,17 2,44 2,46 (22° С)	[84] [120] [85]
Температура плавления, °С	450±0,5	[86]
Теплота образования, ккал/моль	—303,6 —304,6 —305,5 —305,6 —304,48	[96] [87] [88] [86] [89]
Энергия сгорания во фторе, ккал/моль	—239,12	[89]
Теплота плавления, ккал/моль	5,87	[86]
Молекулярная теплоемкость, кал/моль·град		
—255° С	0,080	[83]
—173	4,987	[83]
— 73	10,499	[83]
25	15,050	[83]
27	15,137	[83]
25° С	14,95	[86]
Энтропия, кал/моль·град (25° С)	12,87	[83]

Ряд работ посвящен подробному описанию реологических свойств борного ангидрида [104—109], исследованиям кинетики испарения в вакууме и атмосфере гелия [110], поверхностного натяжения [111] и диэлектрических свойств [112, 113]. Описан новый метод анализа изотопного состава борного ангидрида [114].

Борный ангидрид — химически активное вещество. Он легко вступает в реакцию с водой, образуя борную кислоту. Теплота растворения кристаллического борного ангидрида в воде $\Delta H_{25^\circ \text{C}} = 3,54$ ккал/моль и аморфного 7,98 ккал/моль [89] (см. также [96, 115]). Исследована кинетика абсорбции воды сухой поверхностью стеклообразного борного ангидрида. Показано, что при комнатной температуре поглощение влаги ограничива-

Таблица 2

Физико-химические свойства стеклообразного борного ангидрида

Свойство	Литературные данные	Литература
Плотность, g/cm^3		
в твердом состоянии		
$15^\circ C$	1,820	[90]
24,6	1,818	[90]
—	1,834	[91]
22	1,833	[85]
в жидком состоянии		
327—727° C	(1,3388+228) $1/T$	[92]
727	(1,3947+157,9) $1/T$	
750	1,570	[93]
848	1,545	[90]
1000	1,530	[93]
1300	1,489	[101]
1930	1,475	[90]
Удельный объем, cm^3/g		
$28^\circ C$	0,5548	[102]
232	0,5598	[102]
400	0,5887	[102]
600	0,6215	[102]
800	0,6414	[102]
1000	0,6544	[102]
1200	0,6627	[102]
1400	0,6676	[102]
Упругость пара, $атм$		
$1673^\circ C$	$1,48 \cdot 10^{-2}$	[103]
1795	$4,58 \cdot 10^{-2}$	[103]
1881	$7,08 \cdot 10^{-2}$	[103]
1903	$1,66 \cdot 10^{-1}$	[103]
2000	$2,46 \cdot 10^{-1}$	[103]
2108	$5,79 \cdot 10^{-1}$	[103]
2146	$7,97 \cdot 10^{-1}$	[103]
	$\log P (атм) = 7,124 -$ $-17630/T$	[103]
Теплота испарения, $ккал/моль$		
$1300^\circ C$	$93,6 \pm 1$	[94]
Теплота образования, $ккал/моль$		
	$-300,04$	[89]
	$-298,7 \pm 1,8$	[95]
	$-301,8 \pm 1,4$	[95]
	$-299,30 \pm 0,43$	[96]
	$-301,1 \pm 0,8$	[97]

Таблица 2 (окончание)

Свойство	Литературные данные	Литература
Теплоемкость, <i>кал/моль·град</i>		
25° С	14,950	[86]
492,4	16,033	[98]
507,1	16,143	[98]
512	16,416	[98]
720	20,976	[98]
1113	35,298	[98]
1242	38,397	[98]
1514	46,504	[98]
1703	52,937	[98]
1793	56,534	[98]
1938	59,586	[98]
727	30,54	[99]
Коэффициент объемного расширения, <i>10⁴/град</i>		
411° С	3,35	[100]
1400° С	0,334	[100]
Вязкость, <i>па</i>		
318° С	10 ¹⁰	[100]
800	363	[101]
900	182	[101]
1000	103	[101]
1100	66,4	[101]
1200	46,2	[101]
1300	35,1	[101]
1400	20	[100]
Поверхностное натяжение, <i>дин/см</i>		
300° С	57,0	[76]
400	62,1	[76]
500	66,9	[76]
Удельное электросопротивление, <i>ом·см</i>		
300° С	2·10 ¹³	[77]
Удельная электропроводность, <i>ом⁻¹·см⁻¹·10⁶</i>		
850° С	0,19	[101]
900	0,35	[101]
1000	0,80	[101]
1100	1,70	[101]
1200	3,16	[101]
1300	5,38	[101]
1350	7,05	[101]
Диэлектрическая постоянная 20° С, 50 <i>гц</i>	3,2	[77]

ется поверхностью, с которой она может быть удалена в вакууме [116]. Удаление следов влаги из расплавленного борного ангидрида представляет значительные трудности. Отмечено, что пропускание через расплав азота более эффективно, нежели вакуумирование [116]. Применяются также так называемые геттеры, например алюминий или сплавы галлия с алюминием. При 900—1100° С они способны полностью поглотить влагу [117].

Исследована кинетика растворения борного ангидрида в соляной кислоте [118]. Борный ангидрид способен также растворяться в насыщенных водных растворах электролитов, таких, как хлориды и сульфаты калия, натрия, магния и кальция. Вычислены и сопоставлены с экспериментальными данными коэффициенты скорости растворения [119].

Известна модификация кристаллического борного ангидрида B_2O_3 II, отличающаяся малой чувствительностью к действию горячей воды и горячей концентрированной соляной кислоты. B_2O_3 II был получен при температуре 1100—1200° С и давлении $65 \cdot 10^3$ атм и имел плотность $3,11$ г/см³ [120].

Инертные газы (гелий, неон, аргон) способны растворяться в стеклообразном борном ангидриде. Растворимость их является функцией распределения величины пустот (щелей). Диффузия гелия в интервале 80—207° С равна $6,6 \cdot 10^{-3}$ см²/сек, неона $5,9 \cdot 10^{-4}$ см²/сек в интервале 53—134° С и аргона $0,32 \cdot 10^{-4}$ см²/сек в интервале 230—272° С для образцов с площадью поверхности $0,26$ — $0,28$ м²/г и общим объемом пор $0,001$ см³/г [91, 121].

Способность борного ангидрида к восстановлению алюминием при нагревании используется в технике для получения некоторых сплавов бора, например с церием и молибденом [122, 123].

О физиологическом действии и токсичности борного ангидрида сведений не имеется, но поскольку его активное действие связано с наличием влаги и, следовательно, превращением в борную кислоту, уместно привести данные, касающиеся последней. Смертельная доза для крыс 3,5—4,0 г на 1 кг веса животного. Собаки при одновременном приеме борной кислоты в количестве до 3,98 г на килограмм веса страдают рвотой в первый же час после приема. Смертельных случаев в течение последующих 14 дней не наблюдалось. При систематическом отравлении небольшими дозами борной кислоты возникает подавленное состояние, ухудшение усвоения пищи, шелушение кожи и стерилизация [124]. Наблюдения над людьми, длительно проживающими в районах с высоким содержанием бора в питьевой воде ($\sim 4,6$ мг/л), выявили неблагоприятные изменения функциональной деятельности желудочно-кишечного тракта [124a].

П р и м е н е н и е б о р н о г о а н г и д р и д а . Благодаря недостаточной механической прочности и значительной химической активности и гигроскопичности борный ангидрид, будучи полимерным веществом, в качестве конструкционного материала в чистом виде не применяется. Как составная часть он входит

во многие конструкционные материалы, такие, как стекла, керамика, абразивы и др.

Не ставя своей целью описание свойств содержащих бор стекла, отметим лишь специфичность их, связанную с наличием бора. Введение борного ангидрида в состав стекла способствует снижению температуры и вязкости расплава и повышению эластичности [125]. Оптические стекла, содержащие 22—47% по весу борного ангидрида, имеют высокий показатель преломления, порядка 1,67—1,83, низкую дисперсию и хорошо проницаемы для УФ-лучей [126—128]. При введении в состав стекла 12,5% борного ангидрида было получено низкоплавкое кристаллическое стекло, имеющее коэффициент термического расширения $130,1 \cdot 10^{-7}$ и текучесть при 370°C [129].

В керамических композициях борный ангидрид способствует сильному снижению температуры плавления, например введение 20% B_2O_3 в форстерит снижает температуру плавления его с 1910 до 1210°C [130]. Отмечено также снижение вязкости расплава [131], повышение прочности на изгиб и уничтожение пористости поверхности (в высоковольтном фарфоре), что сводит к нулю абсорбцию влаги [132]. Последнее качество является следствием способности борного ангидрида играть роль флюса, т. е. вызывать сплавление компонентов огнеупора [133]. Борный ангидрид входит в состав высокотемпературоустойчивых материалов, используемых в радиоэлектронных устройствах [134], электротехнике [135] и для изготовления литьевых форм [136].

Введение борного ангидрида в абразивные материалы в составе склеивающих композиций придает им большую термостойкость и механическую прочность, снижая износ [137—143].

Исследованиями установлено, что борный ангидрид уменьшает скорость окисления алмаза при нагревании до 900°C на воздухе и может быть рекомендован при производстве режущих инструментов как добавка к смеси металла и алмазной крошки [144].

Отмечается также уменьшение износа фрикционных элементов на 30—40% при добавке в фенол-формальдегидное связующее борного ангидрида в количестве до 20% [145].

Борный ангидрид в расплавленном состоянии служит защитным слоем при выращивании из расплава полупроводниковых монокристаллов, таких, как фосфид галлия и арсениды галлия и индия [146]. В смеси с окислами железа и свинца он может играть роль растворителя, от состава которого зависят размеры кристалла [147, 148]. Подобные смеси применяются также для предохранения поверхности металла во время плавления [149]. Борный ангидрид входит в состав термоизоляционных покрытий, работающих при температуре 1000°C и выше, улучшая их адгезионные свойства и устойчивость к окислению [150—153]. В отдельных случаях борный ангидрид вступает в химическое взаимодействие с поверхностью субстрата, увеличивая его устойчивость к износу и электроизоляционные свойства [154—156].

Антисептические свойства борного ангидрида также находят применение в технике, например, он входит в состав противоракушечных покрытий для судов [157], добавляется к смазочным маслам для предотвращения выделения шлама [158].

Известно применение бора для защиты от медленных нейтронов. Борный ангидрид в смеси с другими соединениями бора, такими, как борная кислота и борат лития, после прессования под давлением 7 т/см^2 также используется в детекторных устройствах [159]. Известны и другие составы спинциляционного слоя с участием борного ангидрида [160—164].

Обширное и все возрастающее применение находит борный ангидрид в органической химии как реагент и как катализатор. Особенностью его химического поведения является избирательность и обратимость реакций. Борный ангидрид — наиболее распространенный катализатор окисления углеводородов воздухом с целью получения спиртов, альдегидов и кислот. Специфичность действия его обусловлена электронной дефицитностью центрального атома бора [165].

Исследованием кинетики и механизма реакции жидкофазного окисления было установлено, что борный ангидрид не изменяет автокаталитическую природу окисления и не влияет на цепной механизм реакции. В первой фазе окисления борный ангидрид образует комплексы с алкилгидроперекисями, которые трансформируются в эфиры борной кислоты, гидролизующиеся до спирта. Тем самым создаются препятствия для дальнейшего окисления и ингибируется образование радикалов. При окислении нормальных парафинов выход и селективность зависят от количества прибавленного борного ангидрида [166—171]. Непосредственное использование борного ангидрида при окислении нефтяных фракций оказалось малопродуктивно, вследствие того что твердые частицы его обволакиваются смолой и дезактивируются [172].

Во многих случаях борный ангидрид является лишь незначительной по количеству составной частью катализатора, однако существенно влияющей на его структуру и активность. Так, добавка 3% борного ангидрида к алюминиевому катализатору изменяет фазовое соотношение в пользу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, угнетая образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом катализатор имеет большую площадь поверхности и больший адсорбционный объем, а именно 135 и 0,31, в то время как без добавки B_2O_3 — 60 $\text{м}^2/\text{г}$ и 0,15 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно [173].

Окисление нормальных парафинов в присутствии борного ангидрида с целью получения спиртов хорошо разработано и практикуется сравнительно давно [174—181]. Окисление циклогексана проходит с выходом 82% циклогексанола и 3% циклогексанона [182]. Жидкофазное окисление пропилциклопентана в присутствии борного ангидрида дает смесь спиртов, в которой преобладает 1-пропил-3-циклопентанол (47,2%) [183]. Соответственно из метилциклогексана получен метилциклогексанол [184].

Окисление метана при 450—500° С с целью получения формальдегида проводят в сосуде, внутренняя поверхность которого покрыта борным ангидридом [185]. При окислении ненасыщенных углеводородов могут быть получены вицинальные диолы, например из пропена — пропиленгликоль [186], или ненасыщенные алифатические альдегиды [187]. При более глубоком окислении из ненасыщенных соединений получают кислоты, например из C_4 -алкенов — уксусная кислота [188], из пропилена или акролеина — акриловая кислота [189]. Ароматические углеводороды могут быть окислены до фенолов и кислот [190]. Обширный обзор исследований реакции окисления органического сырья в присутствии соединений бора опубликовали Вуд и Брозертон [191].

Борный ангидрид катализирует дегидратацию спиртов. Первоначально в реакции образуется ортоэфир борной кислоты $B(OCH_2CH_2R)_3$, который превращается в олефин $RCH=CH_2$ и свободную борную кислоту [192]. При дегидратации этанола получен этилен, а диметилдиоксана — изопрен [193]. Подобным образом могут быть получены α , β -ненасыщенные кетоны [194] и ангидриды кислот, например малеиновый ангидрид — дегидратацией малеиновой кислоты [195].

Дегидрирование углеводородов с целью получения олефинов [196] или ароматических соединений, например толуола из метилциклогексана, также осуществляется на катализаторах, в состав которых входит борный ангидрид [197]. В присутствии 10% борного ангидрида было проведено дегидрирование лауриновой и миристиновой кислот. Были получены соответствующие ненасыщенные продукты. Образование кетонов и γ -пирронов не наблюдалось [198].

В присутствии катализаторов, содержащих в своем составе борный ангидрид, осуществляются реакции алкилирования [199], дезалкилирования [200], изомеризации [201] и диспропорционирования ароматических соединений [202].

Борный ангидрид применяется как активатор в синтезе акрилонитрила из пропилена, аммиака, воздуха и воды [203], метакрилонитрила соответственно из изобутена [204] и динитрилов ароматических кислот [205]. Осуществляется также синтез пиридина и метилпиридина из акролеина и аммиака [206] и адипонитрила из адипиновой кислоты [207].

Описано дезаминирование полифункциональных аминов в паровой фазе при 340—480° С на поверхности Al_2O_3 — B_2O_3 -катализатора [208].

Бекмановская перегруппировка, имеющая большое практическое значение, в частности в синтезе лактамов изомеризацией циклических кетоксимов, осуществляется при каталитическом действии борного ангидрида. Этот процесс может проводиться в водной среде при 300—350° С [209] или в паровой фазе [210]. Катализатор готовят нанесением борного ангидрида на окись алюминия или прокаливанием смеси их при 800° С. Конверсия осуществляется на 100%, и чистота продукта достигает 97,0%

[241]. Несущей частью катализатора могут быть окислы других металлов, например титана [240, 242].

Борный ангидрид находит большое применение в качестве катализатора полимеризации и поликонденсации. В присутствии катализатора, содержащего 10% B_2O_3 и 90% Al_2O_3 , осуществляется димеризация пропилена [243] и жидкофазная полимеризация олефинов с целью получения три-, тетра- и гексамеров [244]. Над катализатором, содержащим борный ангидрид, полимеризуются этилен [245], изобутилен [246], простые циклические эфиры [247], виниловые эфиры [248] и левоглюкозан [249].

Высокомолекулярный полиэтилентерефталат с прочностью волокна 65—70 разрывных километров получают при использовании борного ангидрида в качестве катализатора поликонденсации *бис*-(2-оксизтил)терефталата [220]. Смесь окислов бора и германия способствует уменьшению времени этой реакции и окраски полимера [221]. Полиэфиры, содержащие карбазольные циклы в основной цепи, получают конденсацией карбазолдикарбоновых кислот с этиленгликолем в присутствии катализаторов, в состав которых входит борный ангидрид [222]. Образование простых эфирных связей также катализируется борным ангидридом, например при получении полиэфира конденсацией 1,2-*бис*-(*n*-карбоксифеноксид)этана с этиленгликолем. Без B_2O_3 полимер не образуется [223]. Борный ангидрид катализирует также конденсацию карбонильных соединений; так, кипячением смеси ацетофенона с *m*-ксилолом получают *транс*-1-бензоил-2-фенилпропен с выходом 100% при конверсии 18% [224].

Крекинг углеводородов нефти с целью получения низших фракций или смазочных масел осуществляется при каталитическом действии борного ангидрида, нанесенного на окись алюминия [225]. Была исследована сравнительная активность катализаторов крекинга нефти [226] и возможности регенерации катализатора с учетом чувствительности борного ангидрида к действию паров воды [227]. Исследованием кислотности и каталитической активности P_2O_5 — B_2O_3 -катализатора установлено, что каталитическая активность для дегидратации зависит от кислотности, в то время как крекинг катализируется В-компонентом [228].

Известно стабилизирующее действие борного ангидрида. Так, он считается лучшим стабилизатором, предотвращающим полимеризацию SO_3 [229]. Добавка борного ангидрида в количестве до 10% к полимерному акрилонитрилу предохраняет его от окисления [230].

Борный ангидрид входит в состав многих полимерных материалов. Участвуя в химических процессах, например в отверждении термореактивных смол, он придает готовому продукту новые полезные свойства. Так, эпоксидные смолы отверждаются борным ангидридом с умеренной скоростью при сравнительно низких температурах (100—200° C) и приобретают повышенную устойчивость к нагреванию и хорошие электрические свойства.

При 5%-ном содержании борного ангидрида смола становится огнеупорной и при 20%-ном самозатухающей [231].

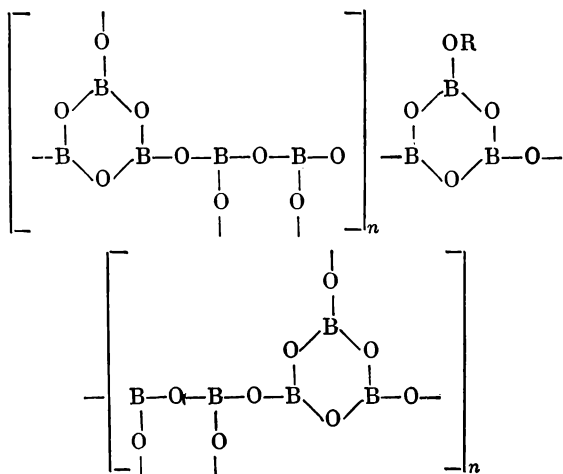
Механизм отверждения новолачных смол в присутствии окислов, в том числе борного ангидрида, был изучен Тростянской и Бабаевским [232] на примере поликонденсации диметил-*o*-крезола с *o*-крезолом. Показано, что окислы с водой или OH-группами образуют ионы, которые взаимодействуют с метилольными группами. Прибавление значительных количеств борного ангидрида (порядка 15%) к новолачной смоле замедляет отверждение, но повышает термостойкость [233]. Борный ангидрид совместно со щавелевой кислотой и силиконами применяется для отверждения фенол-формальдегидных резолов с целью получения огнестойких пенопластов [234]. Введение борного ангидрида в количестве до 10% в каучуковые композиции, применяемые в производстве армированных кардом шин, увеличивает адгезию каучука к корду и устойчивость к износу. Потери прочности таких шин после нагревания при 160° С в течение 6 час. составили всего 2%, против 22,4% без борного ангидрида [235].

Борный ангидрид может применяться для обезвоживания органических веществ. Так, например, при нагревании 85% муравьиной кислоты с борным ангидридом при 100° С была получена 100%-ная муравьиная кислота с выходом 95% [236].

Описано акваметрическое микроопределение спиртов при помощи борного ангидрида [237].

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИАНГИДРИДЫ БОРНОЙ КИСЛОТЫ И ЗАМЕЩЕННЫХ БОРНЫХ КИСЛОТ

Органические полиангидриды борной кислоты и замещенных борных кислот содержат в основной цепи связи B—O—B. Первыми представителями таких полимеров являются полибораты структуры

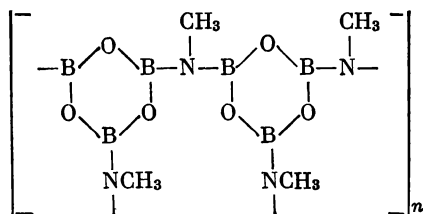


Их можно рассматривать как алкоксилированные в той или иной степени борный ангидрид. Они могут быть получены взаимодействием борного ангидрида со спиртами или триалкилборатом. В зависимости от соотношения вступивших в реакцию компонентов возможно большое разнообразие полимеров с растущим содержанием бора [238, 239].

Полибораты растворимы в эфире, ацетоне, бензоле, толуоле, мало растворимы в петролейном эфире. В водном диоксиде полибораты быстро гидролизуются, выделяя борную кислоту и соответствующий спирт. При нагревании на воздухе полибораты более устойчивы, чем соответствующие метабораты, например метилполиборат начинает диспропорционировать при 165° С, что на 35° С выше температуры деградации триметоксиборксина.

Термостойкость полиборатов, естественно, возрастает с увеличением содержания борангидридных звеньев [238, 239].

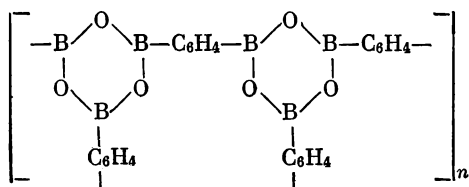
Известны полиангидриды замещенных борных кислот и алкил- и аридилборных кислот. Так, поликонденсацией В-три(метиламино)борксина был получен полибороксин, в котором отдельные циклы связаны имидной группой



Полимер устойчив к нагреванию, но легко гидролизуется [240].

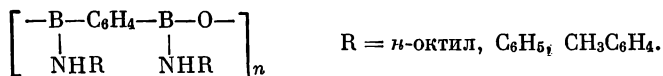
Получены полиангидриды полиметилендиборных кислот $(\text{HO})_2\text{B}(\text{CH}_2)_n\text{B}(\text{OH})_2$, где $n = 4, 5, 6$ и 10. Нагреванием тетраметилендиборной кислоты в вакууме при 130° С или кипячением в толуоле получен полиангидрид. Это нелетучее стеклообразное вещество при нагревании в вакууме до 250° С не изменяется, на воздухе медленно разлагается, водой гидролизуется до исходной диборной кислоты [241].

При нагревании фенилен-1,4-диборной кислоты образуется полиангидрид

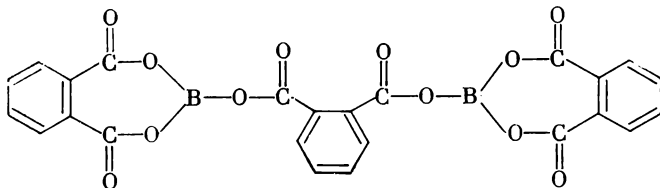


Он не плавится и выдерживает нагревание на воздухе до 350° С и в вакууме до 450° С [242]. Ангидризация 4,4'-окси-бис-фенилборной кислоты $(\text{HO})_2\text{B}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}(\text{OH})_2$ осуществляется с трудом при длительном нагревании в вакууме при 335° С. 4,4'-Дибензилилендиборная кислота при нагревании в вакууме до 240° С превращается в полимерный 4,4'-дибензилилендиборный диангидрид, который не плавится до 400° С [241].

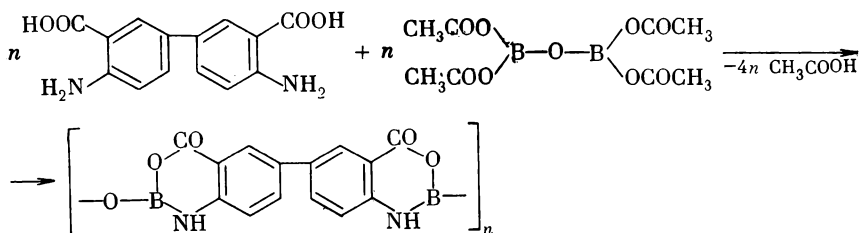
Конденсацией тетрабутилового эфира фенилен-1,4-диборной кислоты с аминами и диаминами получают высокоплавкие, устойчивые на воздухе полиаминополиангидриды [243]



Из числа возможных смешанных полиангидридов борной кислоты известны лишь полимеры со связями $\text{B}-\text{O}-\text{P}$ и $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$. Сведения о полиацилборатах почти отсутствуют. Исследования реакции борной кислоты с дикарбоновыми кислотами показали, что образуется лишь диборат, например при сплавлении фталевого ангидрида с борной кислотой был получен ангидрид, представляющий кристаллическое вещество с т. пл. 165° С [244].

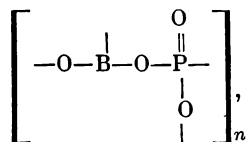


Реакцией пиробортetraацетата с 3,3'-дикарбоксибензидином был получен полимер, содержащий также связи $\text{B}-\text{N}$



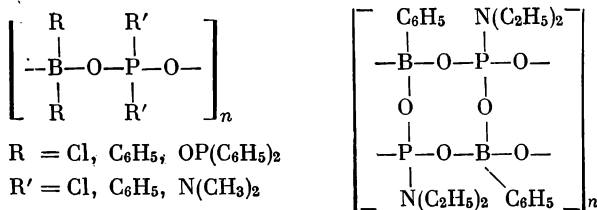
Он начинает разлагаться при 429° С и мало устойчив к гидролизу [245].

Реакцией триацетата бора с триэтилфосфатом получен неплавкий и очень гигроскопичный смешанный полиангидрид [246]



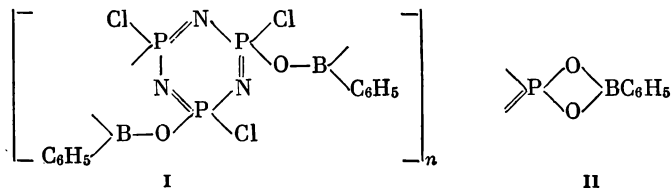
имеющий сетчатую структуру и выдерживающий нагревание до 1000° С. В качестве исходного может быть использован комплекс $(\text{RO})_3\text{PO} \cdot \text{BCl}_3$ [247]. Аналогично получают полиангидриды борной кислоты и фосфиновых кислот; они высокоплавки, но гидролизуются водной щелочью [248]. Смолоподобные продукты образуются при конденсации дифункциональных кислот фосфора с бутанборной кислотой [249].

Были получены гидролитически устойчивые полиангидриды реакцией BCl_3 или $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ с органофосфорными кислотами и диэтил-N-диэтилфосфорамидом



Полимеры могут быть использованы как пластики, армированные волокном [250].

Борсодержащий фосфазеновый полимер образовался при совместном нагревании гексахлороциклофосфазатриена с бутиловым эфиром фенилборной кислоты в нитробензоле при 198° С. Это твердая коричневая масса, нерастворимая в воде и органических растворителях, содержащая в соответствии с ИК-спектром $\text{P}-\text{Cl}$, $\text{P}=\text{N}$ - и $\text{B}-\text{O}$ -связи. Авторы придают полимеру строение I и допускают наличие групп, имеющих структуру II [251].



Получены модифицированные бором фосфинированные металлоксанные полимеры, имеющие следующую общую формулу: $[-\text{R}'\text{R}''(\text{O})\text{POMOBVR}'''\text{O}-]_n$.

Так, например, при кипячении тетрабутоксититана и дифенилфосфиновой кислоты в толуоле в течение 5 час. и нагре-

вании реакционной смеси после удаления бутанола с фенилборным ангидридом получен нерастворимый полимерный материал, теряющий в весе 10% при 440° С [252].

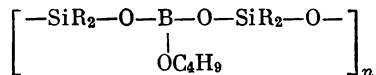
Аналогичные полимеры были получены при нагревании смеси $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и H_3BO_3 , взятых в различных молярных соотношениях. При температуре 400—750° С и соотношении компонентов 3 : 2 образуется продукт с т. пл. $\sim 700^\circ \text{C}$ [253].

Большой интерес вызывают полимеры со связями B—O—Si , так называемые полиборсилоксаны. Исследования в области их синтеза, изучения свойств и применения получили очень широкое развитие. Поскольку эти соединения относятся к классу полисилоксанов, здесь рассматриваются только немногие принципиальные работы, в которых показано влияние больших или малых добавок кислородных соединений бора на свойства полимеров.

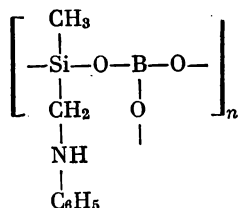
Уместно упомянуть, что введение небольших количеств бора в стекла и керамику существенно улучшает их свойства. Так, пленки из боросиликатного стекла, получаемые совместным нагреванием $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$, обладают прекрасными электроизоляционными свойствами, намного лучшими, чем пленки из чистого SiO_2 . Установлено, что неспаренные электроны связей Si—O частично насыщаются при прибавлении B_2O_3 [254]. Силикагель не изменяет своей текстуры после пропитки борной кислотой и последующего высушивания при 300—600° С [255].

Исследование прочности керамических изделий, модифицированных борной кислотой, показало, что добавка 5% H_3BO_3 повышает прочность после нагревания при 1200° С почти в три раза. Это объясняется тем, что в B_2O_3 растворяется 25% SiO_2 с образованием боросиликата цементирующего индивидуальные кварцевые зерна [256].

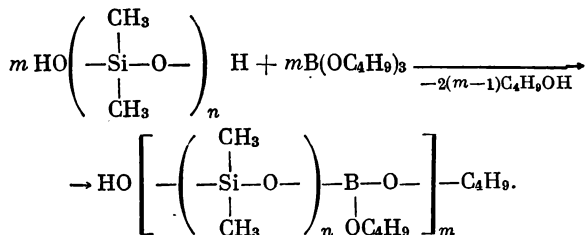
Исторический обзор методов синтеза борсилоксанов и исследования их свойств опубликован Андриановым [257]. В Советском Союзе полиборсилоксаны впервые были получены Андриановым и Волковой [258] конденсацией алкил- и арилдиалкоксисиланов с триацетоксисбором и алкил- и арилдиацетоксисиланов с бутилборатом. Они содержали бор и кремний в отношении 1 : 1 и отличались легкой гидролизуемостью.



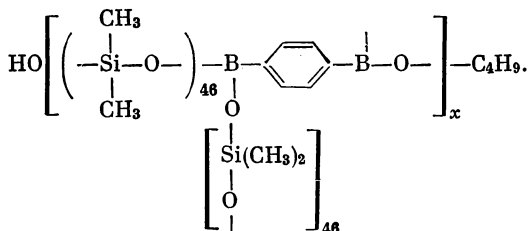
Для предотвращения гидролизуемости полимеры подвергали ионизирующему облучению [259] или вводили в боковые цепи полярные группы, например, фениламинометильные, блокирующие атом бора [260].



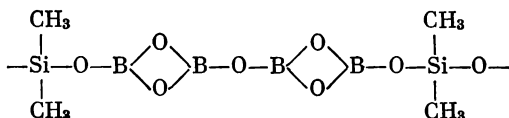
В дальнейшем синтезы были направлены на получение полимеров с меньшим содержанием бора; с этой целью в реакцию вводились олигомерные α , ω -диоксиполидиметилсилоксаны [261]:



В качестве борсодержащих компонентов в реакции использованы эфиры полиметилендиборной кислоты [262] и фенилен-1,4-диборной кислоты; при этом получены шитые структуры [263]:



Описаны новые методы синтеза полиборсилоксанов с высоким содержанием бора, соответствующим отношению $\text{B} : \text{Si} = 1 : 5 - 1 : 11$, а именно, гидролиз диметилдихлорсилана в водном растворе пироборнокислого натрия [264] или в солянокислом растворе ортоборной кислоты [265]. Аналогичные полимеры были получены также конденсацией α , ω -дихлорполидиметилсилоксана с α , ω -диоксиполидиметилсилоксаном в присутствии борной кислоты при температуре $160-200^\circ \text{C}$, т. е. в условиях дегидратации борной кислоты [266]. Такие полимеры содержат в основной цепи фрагменты метаборной и пироборной кислот



ИК- и ЯМР-спектроскопическими исследованиями установлено наличие в полиборсилосанах связей $B-O-B$, $B-O-Si$ и координационных} связей >B:O< между полимерными цепями [267, 268]. Связи $B-O-B$ гидролизуются сравнительно легко, связи $B-O-Si$ более устойчивы и при малом содержании бора ($B:Si = 1:200$) полностью экранируются большими отрезками спиралевидной гидрофобной силосановой цепи [269]. Межмолекулярные координационные $B-O$ -связи ответственны за высокоэластическое каучукоподобное состояние полиборсилосанов [270]. Однако в растворах эти связи претерпевают обратимый процесс ассоциация — диссоциация [271], и поэтому полиборсилосаны по своим реологическим свойствам резко отличаются от полисилосанов. В частности, удельная вязкость их растворов очень небольшая, что указывает на сравнительно низкий молекулярный вес ковалентно связанных цепей [272]. Температура перехода полиборсилосанов в стеклообразное состояние возрастает с увеличением содержания бора [271]. Координационные связи между полимерными цепями затрудняют образование циклосилосанов при термической деструкции борсилосанов, что способствует повышению их термостойкости [265].

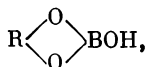
Наличие даже небольших количеств бора в полисилосанах существенно изменяет их свойства. При некотором снижении механических свойств намного повышается их термостойкость, адгезия к металлам и аутогезия [273]. Все это является предпосылкой к широкому использованию полиборсилосанов в различных областях техники. В большом количестве применяются полиборсилосаны для модификации силосановых каучуков и их вулканизаторов. Они способствуют повышению термостойкости, адгезии, аутогезии и прочности на сдвиг при сохранении высоких диэлектрических показателей [265, 266, 274, 275]. Получены электроизоляционные материалы, выдерживающие нагревание на воздухе до $400^\circ C$, механически прочные и устойчивые к холоду и воде [276].

Полиборсилосаны входят в состав теплостойких клеев [277], в композиции, применяемые для предотвращения вспенивания [278], используются в качестве связующего для синтетических смол [279] или отверждающего реагента для эпоксидных смол [280], как шпаклевка для работы в вакууме при высокой температуре [281] и как гидравлическая жидкость с высокой температурой кипения и низкой температурой замерзания [282].

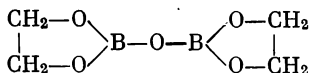
Разработан метод одновременного определения кремния и малых количеств бора в кремнийборорганических соединениях [283].

ПОЛИЭФИРЫ БОРНОЙ КИСЛОТЫ И ЗАМЕЩЕННЫХ БОРНЫХ КИСЛОТ

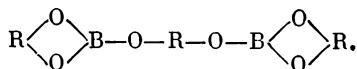
Многочисленными исследованиями установлено, что первоначальным продуктом реакции 1,2- и 1,3-диолов и ароматических ортодиолов с борной кислотой является кислый эфир [284, 285]



пиролиз которого завершается ангидризацией. Так, например, этиленгликольборат при нагревании выше точки плавления (114—118° С) конденсируется в димер [286]

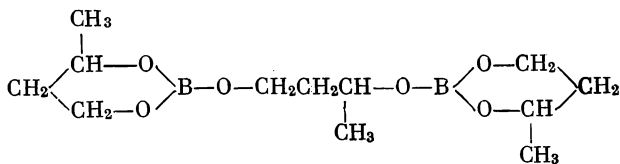


При наличии избытка диола образуются дибораты структуры



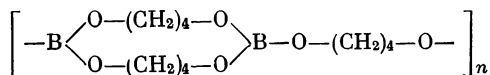
Этиленгликольдиборат — твердое вещество с т. пл. 160—164° С, был получен также реакцией этиленгликоля с хлористым бором [287] и с дибораном в растворе диэтилового эфира [288]. Известны дибораты алкилзамещенных этиленгликоля, например пинаколдиборат с т. пл. 193—196° С [289], а также ароматический пирокатехолдиборат, перегоняющийся в вакууме при 214—216° С/4 мм [290].

1,3-Диолы в реакции с борной кислотой образуют наиболее устойчивые, свободные от напряжения, шестичленные циклы, их дибораты в большинстве случаев высококипящие жидкости, например, три-(1,3-бутандиол)диборат



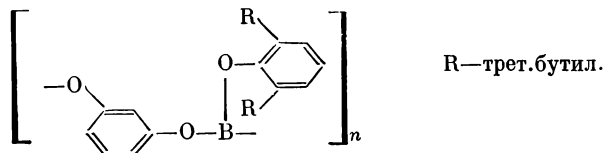
кипит при 209° С/30 мм [291], а три-(3-метил-1,3-бутандиол)диборат в азеотропной смеси с одной молекулой воды имеет т. кип. 183—187° С/1 мм [292].

Этерификация борной кислоты 1,4-бутандиолом приводит только к полимерному продукту [293], которому приписывают следующее строение:



Диэтаноламин и диизопропаноламин также образуют полимерные продукты при этерификации борной кислотой, отличительной чертой которых является устойчивость к гидролитическому действию воды, обусловленная донорно-акцепторной связью $N \rightarrow B$ [294, 295].

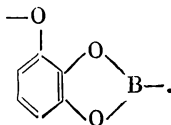
Устойчивые к нагреванию полибораты были получены реакцией борной кислоты с ароматическими диолами — резорцином и гидрохиноном [296, 297]. При введении в эту реакцию 2,6-дизамещенных фенолов были получены высокоплавкие устойчивые гидролитически полимеры линейной структуры [298]



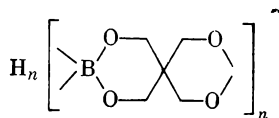
Известны полимерные бораты триолов. Стеклообразный легкогидролизующийся полимер получен при нагревании триацетата бора с глицерином в вакууме [299, 300]. Полимерный триметилпропанборат — белое твердое вещество, с т. пл. $202\text{—}207^\circ \text{C}$ и мол. весом 629 [301].

Триэтаноламинборат, три-*n*- и триизопропаноламинборат существуют только в мономерной форме. Молекула их имеет мало-напряженную тетраэдрическую структуру с донорно-акцепторной связью $N \rightarrow B$, величина которой мало отличается от нормальной ковалентной связи $B-N$ [302—305].

Ароматические полиолы, такие, как пирогаллол и флороглюцин, образуют полимерные бораты. Пирогаллолборат не плавится при нагревании до 300°C , но легко гидролизуетс. В молекулу его возможно включены *o*-фениленовые циклы [266, 297]

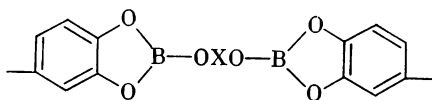


Тетраолы этерифицируются борной кислотой, превращаясь в полиэферы или полиборные кислоты. Так, при нагревании эквивалентных количеств пентаэритрита и борной кислоты при $159\text{—}170^\circ \text{C}$ была получена стеклообразная полимерная пентаэритрит-борная кислота

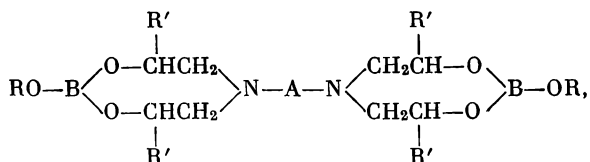


Она плавится при $285\text{—}290^\circ \text{C}$ и содержит тетракоординированный бор. Водный раствор полимера проводит электричество [308].

Смешанные полиэфиры борной кислоты с пентаэритритом и 1,2,4- и 1,2,6-гексантидиолами оказались невысокоплавкими стеклообразными веществами, чувствительными к действию воды [295]. Исходными для синтеза подобных смешанных полиэфиров могут быть бициклические диоксaborоланы. Например 5,5'-бис-(2-окси-1,3,2-бензодиоксaborолан) при конденсации с диолами дает устойчивые до 500° С полимеры, имеющие звенья



В зависимости от природы алкиленового или циклоалкиленового радикала X полимеры плавятся в пределах 360—490° С и могут быть переработаны известными методами [310]. Полимеры могут содержать также гетероатомы. Если взять в качестве исходных алкилен-азабордиоксициклооктаны строения



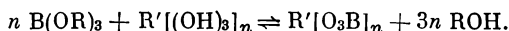
то при конденсации их с полиатомными спиртами получают высокомолекулярные устойчивые к пламени полимеры [311].

К многоатомным спиртам с подходящим для борэтерификации пространственным расположением OH-групп относятся сахара и целлюлоза. Получены олигомерные полиборные эфиры альдоз, кетоз и пентоз с содержанием бора 8—10%, устойчивые к нагреванию до 200—230° С [312]. В целлюлозе при обработке ее расплавом борной кислоты в мочеvine этерифицируются три OH-группы звена, при этом сохраняются фибриллярная структура и физико-механические свойства. Модифицированный продукт содержит до 7% бора и отличается высокой стабильностью к действию 5*N* растворов серной и соляной кислот [313]. Отмечено, что с ростом молекулярного веса углеводов реакция их с алкилборатами сильно замедляется. Использование в качестве реакционной среды пиридина или этилендиамина способствует успешной переэтерификации [314]. Исследовано взаимодействие ацетилцеллюлозы с борной кислотой. Установлено, что при 260° С борная кислота дегидратируется и образующиеся полиборные кислоты борируют ацетилцеллюлозу. Максимальное содержание бора в модифицированном продукте достигало 13% [315].

Исследована термическая деструкция боратов углеводов, в том числе целлюлозы. Установлено, что в присутствии бора наблюдаются интенсивные химические процессы в зоне эндотермиче-

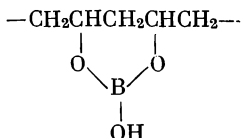
ских реакций термоллиза. При нагревании веществ до 900° С твердый остаток составляет 30—35% в отличие от неборилированных углеводов, которые сгорают без остатка уже при 500° С [316].

Разработан метод количественного определения гидроксильных групп в природных соединениях, в частности в гидролизном лигнине путем перэтерификации алкилборатов:



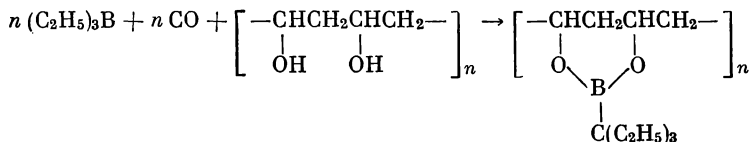
Эта реакция осуществляется при избытке алкилбората. Последний отгоняется совместно с выделяющимся спиртом и разлагается до борной кислоты, количество которой определяется титрованием [317].

Поливиниловый спирт в водных растворах этерифицируется борной кислотой, образуя шестичленные гетероциклы монодиольной структуры



В концентрированных растворах наблюдается коагуляция, что связано с возникновением поперечных сшивок типа дидиольной спироструктуры [318]. Однако более поздними исследованиями установлено, что в водном растворе между поливиниловым спиртом и борной кислотой существуют лишь комплексные связи [306, 319]. Исследованы реологические свойства поливинилборатных гелей. Показано, что лабильные поперечные связи легко разрываются с повышением температуры [307, 320, 321]. Формованием и обезвоживанием растворов получают поливинилборатные волокна и пленки, отличающиеся повышенной термостойкостью. Осуществлена также сорбция бора готовыми волокнами на основе поливинилалкоголя [322].

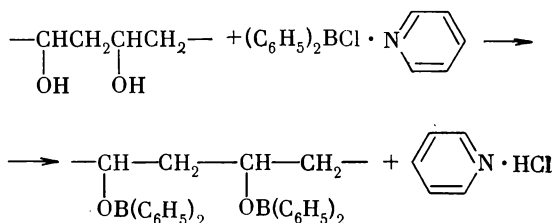
Карбонилированием триэтилбора в присутствии поливинилового спирта был получен нерастворимый в воде, гидролитически устойчивый полимер, растворяющийся в обычных органических растворителях.



Из него могут быть получены пленки и нити [323]. Изучен механизм карбонилирования органоборанов [324].

Получены эфиры поливинилового спирта и дизамещенной бор-

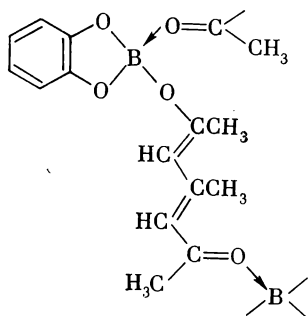
ной кислоты. В реакции используются комплексы дифенилбор-хлорида



Вязкость полиэфира остается той же, что и поливинилового спирта. Температура стеклования повышается с 80 до 136° С. Диэлектрические свойства улучшаются. Полимер не гидролизует даже в кипящей воде, так как В—О-связь экранирована двумя фенильными группами и поливиниловой цепью [325].

Рекомендуется устойчивый к пламени с хорошими адгезионными показателями смешанный полиэфир борной кислоты с поливиниловым спиртом и пентаэритритом. При эквимольном отношении исходных веществ получается моноэтерифицированный сополимер [326].

Полимерный спироборат был получен из 2-н-бутоксид-1,3,2-бензодиоксиборол и ненасыщенного diketона 1,3,5-триметил-2-пентен-1,5-диона. Первоначально образующиеся однокелатные мономерные молекулы спиробората соединяются в длинную цепь путем межмолекулярной координации



Светлый зелено-коричневый полимер плавится при 120° С [327].

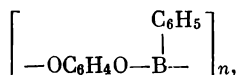
Полимерный продукт взаимодействия фурфурола с боратом диацетонового спирта также содержит координационные связи, которые обуславливают его устойчивость к действию воды. Этот полимер хорошо совмещается с эпоксидными и фенол-формальдегидными смолами, повышая их термостойкость [328].

Борированные термореактивные фенол-формальдегидные смолы с повышенными свойствами могут быть получены при непосредственном введении борной кислоты или ее ароматических эфиров в реакцию формальдегида с фенолами [309, 329, 330].

Замещенные борные кислоты в реакции с 1,2- и 1,3-диолами, как правило, образуют лишь гетероциклы, например фенилборная кислота дает 2-фенил-1,3,2-диоксаборолан (I) и 2-фенил-1,3,2-диоксаборинан (II) [331]:



В случае, когда циклизация невозможна из-за пространственных затруднений, могут быть получены полимеры. Это относится к таким фенолам, как резорцин, гидрохинон, 4,4'-диоксибифенилен и дифенилолпропан. С алкил- и фенилборными кислотами они дают полиэфиры, в большинстве довольно легко гидролизующиеся водой. Многие из них высокоплавки и термостойки, например при кипячении *бис*-(диметиламино)фенилбора с гидрохиноном в хлорбензоле, после удаления диметиламина, был получен белый твердый продукт. После дополнительного нагревания при 320—340° С он превратился в стеклообразный полимер

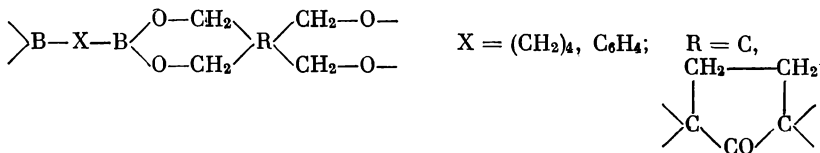


содержащий 5,52% бора и устойчивый до 490° С [332, 333].

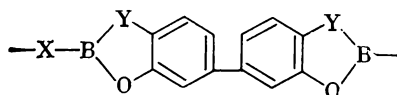
транс-Циклоалкандиолы, например *транс*-1,3- и 1,4-циклогександиолы, дают полимерные нелетучие эфиры с бутилборной кислотой. Это дает возможность отделить их от летучих циклических эфиров, образующихся из *цис*-диолов и бутилборной кислоты [334].

Опубликован обзор методов синтеза, свойств и химических превращений замещенных борных кислот [335].

Несомненный интерес представляют полиэфиры алифатических и ароматических диборных кислот. Тетраметилендиборная кислота, конденсируясь с пентаэритритом, превращается в полиэфир линейной структуры, размягчающийся при 65° С. С тетраметилполциклопентаном был получен полиэфир с т. размягч. 210—230° С, малоустойчивый к гидролизу. Оба полиэфира могут образовывать пленки и волокна [336]. Фенилен-1,4-диборная кислота с указанными выше тетраолами дает высокоплавкие нерастворимые полиэфиры, способные выдерживать нагревание до 400° С. Полиэфир пентаэритрита холодной водой не гидролизует. Звено полимера имеет следующее строение [241, 337—339]:

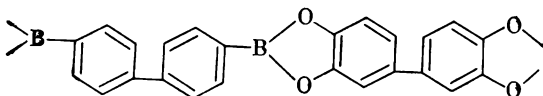


Получены полиэфиры с повторяющейся структурной единицей

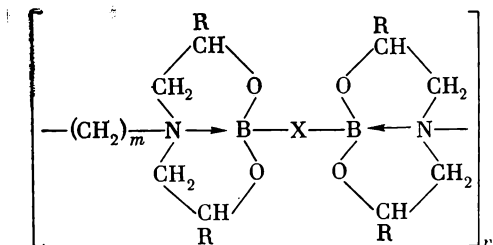


где X — *m*- или *p*-фенилен; Y — кислород или аминогруппа. Они получают при нагревании эквимольных количеств оксисоединений и тетраалкиловых эфиров диборных кислот в хлорбензоле. Нерастворимый продукт после высушивания в вакууме устойчив до 510° С [340].

Дифенилен-4,4'-диборная кислота с ароматическими тетраоксисоединениями также дает устойчивые до 500° С полиэфиры, звено которых имеет строение [341]

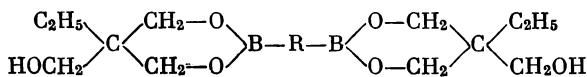


Применяя в качестве полиолов *тетра*кис-оксиэтилированные полиметилендиамины, можно получить полиэфиры структуры



Полиэфир тетраметилендиборной кислоты при $m = 6$ и $R = H$ плавится при 230—250° С, а при $m = 2$ и $R = CH_3$ имеет т. пл. при 300—320° С. Оба полиэфира растворимы в воде. Полиэфиры фенилен-1,4-диборной кислоты нерастворимы в воде и выдерживают нагревание до 320—380° С [338, 342].

Реакцией фенилен- или полиметилендиборных кислот с триоксисоединениями, например с триметилпропаном, получены борсодержащие диолы



При сополимеризации этих диолов с диизоцианатами образуются не чувствительные к влаге полимеры с хорошими адгезионными свойствами. Однако по устойчивости к нагреванию они не превосходят аналогичные полимеры (но не содержащие бора), возможно из-за незначительного процентного содержания бора [343].

Синтезы и свойства диборных кислот приведены в работах [241, 344].

Полиэфиры борной и замещенных борных кислот весьма разнообразны по своим свойствам, но всех их отличает значительно более высокая тепло- и термостойкость по сравнению с аналогичными соединениями, не содержащими бора. В большинстве они устойчивы к окислению, обладают хорошей адгезией к стеклу, металлам и дереву. Синтетически это наиболее доступный и дешевый класс борорганических полимеров. Недостатком борсодержащих полиэфиров является их легкая гидролизуемость. Однако отдельные представители их устойчивы даже в кипящей воде. Установлено, что ослаблению или полному исключению гидролизуемости способствует создание стерической защиты при помощи подходящих заместителей у бора или соседних атомов, координационное насыщение свободной P_z -орбитали атома бора, поперечные шивки, циклизация и, наконец, ароматизация связи В—О путем включения ее в ароматический углеводородный цикл [327, 332, 338, 345].

Механические свойства многих полиэфиров мало удовлетворительны, в основном из-за недостаточного молекулярного веса. Полимеры — твердые, хрупкие или воскообразные. Высокие температуры плавления и малая растворимость затрудняют их переработку. Недостаточная механическая прочность сильно ограничивает их практическое применение как самостоятельных материалов, но они широко используются как существенная составная часть многих композиций. Отдельные представители, например полиэфиры диборных кислот, удовлетворяют основным требованиям техники и могут быть использованы для получения пленок и волокон [336, 342]. Устойчивые до 500° С полиэфиры диборных кислот, в молекулу которых входят ароматические звенья, рекомендуются для защитного покрытия.

Полиэфиры борной и замещенных борных кислот применяются также как термостойкое связующее [329, 346], смазочные материалы [347], клеевые композиции [277], пластификаторы [348], эмульгаторы [349], пропиточные материалы [350] и ингибиторы полимеризации диеновых углеводородов [351].

Полиэпоксидные смолы, совмещенные с борсодержащими полиэфирами, имеют хорошие электрические характеристики и могут применяться как лаки или адгезивы [352].

Полипиразолилбораты рассматриваются как новый класс лигандов [353].

Поливинилборат используется во многих областях техники. Волокна, получаемые прядением из водного раствора поливинилалкоголя, содержащего борную кислоту, после вытяжки при 236° С имеют повышенную прочность (12,5 г/денье) и модуль Юнга 2650 кГ/мм² [354]. Волокна хорошо совмещаются с термоактивными ненасыщенными полиэфирами и после отверждения превращаются в армированные пластики, устойчивые к свету и

Таблица 3

Полиангидриды и полиэфиры борной и замещенных борных кислот

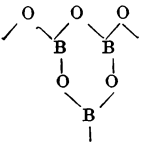
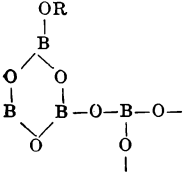
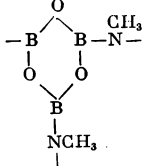
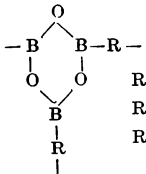
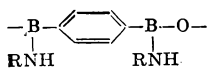
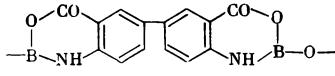
Звено полимера	Т. раз- мягч., °C	Т. пл., °C	Предел термиче- ской ус- тойчиво- сти, °C	Гидроли- зуемость	Литерату- ра
	—	450	1860 (т. кип.)	Гидро- лизуется	[86]
 <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> $R = \text{CH}_3$ $R = i\text{-C}_3\text{H}_7$ </div>	Вязкая жидкость —	49—135	165 170	То же »	[238, 239]
	—	Не пла- вится	—	»	[240]
 <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> $R = (\text{CH}_2)_4$ $R = \text{C}_6\text{H}_4$ $R = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ </div>	— — —	— — >400	250 450 —	» » —	[241] [242] [241]
 <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> $R = (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ $R = \text{C}_6\text{H}_5$ $R = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ </div>	100 140 —	210 300 300	— — —	Гидро- лизуется медленно То же »	[243] [243] [243]
	—	—	429	Гидро- лизуется	[245]

Таблица 3 (продолжение)

Звено полимера	Т. раз- мягч., °C	Т. пл., °C	Предел термиче- ской ус- тойчиво- сти, °C	Гидроли- зуемость	Литера- тура
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{P}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	—	—	1000	Гидро- лизуется	[247]
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{P}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	—	300	—	То же	[300]
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \\ \quad \\ -\text{B}-\text{O}-\text{P}-\text{O}- \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R}' \end{array} \quad \text{R} = \text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$	—	—	—	Не гидро- лизуется	[250]
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{B}-\text{O}- \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	Вязкая жид- кость		—	Гидро- лизуется	[258]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{B}-\text{O}- \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Пластичный полимер		—	Не гидро- лизуется	[260]
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n - \text{B}-\text{O}-\text{OC}_4\text{H}_9$	—125	—50	—	То же	[261]
$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n - \text{B}-\text{R}'-\text{B}-\text{O}-$ $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \end{array}$	Вязкое масло		—	—	[262]
R = CH ₃ , R' = (CH ₂) ₄	Эластичный полимер		—	—	[262]
R = CH ₃ , R' = p-C ₆ H ₄	Твердый полимер		—	—	[262]
R = C ₆ H ₅ , R' = (CH ₂) ₄	Хрупкий полимер		—	—	[262]
R = C ₆ H ₅ , R' = p-C ₆ H ₄			—	—	[262]
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n - \text{O}-\text{B}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}-\text{O}-$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	—		375	Гидро- лизуется	[263]

Таблица 3 (продолжение)

Звено полимера	Т. раз- мягч., °C	Т. пл., °C	Предел термиче- ской ус- тойчиво- сти, °C	Гидроли- зуемость	Литера- тура
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{B}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	—	—	400	Не гидро- лизуется	[263]
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(-\text{Si}-\text{O}- \right)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} -\text{B} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{B}-\text{O}- $	Воскообразный полимер	—	—	То же	[264— 266]
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(-\text{Si}-\text{O}- \right)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} -\text{B} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{B}-\text{O}-\text{B} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{B}-\text{O}- $	То же	—	—	»	[264— 266]
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(-\text{O}-\text{Si}- \right)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} -\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{B}-\text{O}- \end{array} $	»	—	—	»	[264— 266]
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(-\text{O}-\text{Si}- \right)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} -\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{B}-\text{O}- \end{array} $					
$ -\text{B} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{B} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{B}-\text{O}-\text{B} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} $					
$ -\text{B} \begin{array}{c} \text{O}-\text{R}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{R}-\text{O} \end{array} \text{B}-\text{O}-\text{R}-\text{O}- $ $\text{R} = (\text{CH}_2)_4$	Вязкая жидкость	—	—	Гидроли- зуется	[293]
$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{B}-\text{R} \end{array} $ $\text{R} - \text{трет. бутил}$	—	—	300	Не гидро- лизуется	[298]

Таблица 3 (продолжение)

Звено полимера	Т. раз- мягч., °C	Т. пл., °C	Предел термиче- ской ус- тойчиво- сти, °C	Гидро- лизует- ся	Литера- тура
		Вязкая жидкость	—	Гидро- лизуется	[299]
	—	202—207	—	То же	[301]
	—	—	300	»	[296, 297]
	—	—	300	Гидро- лизуется	[297]
	—	285—290	—	—	[308]
	—	360—70	500	—	[310]
X = C ₄ ÷20 X = C ₆ H ₅	—	489—98	500	—	[310]
	A = R = CH ₂ CH ₂ ; R' = CH ₃	Не плавится	—	Не гидро- лизуется	[311]
		Резиноподобный полимер	—	Гидро- лизуется	[318]

Таблица 3 (продолжение)

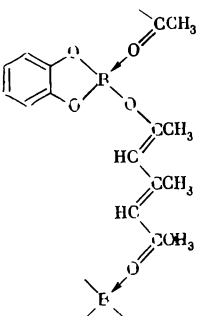
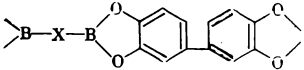

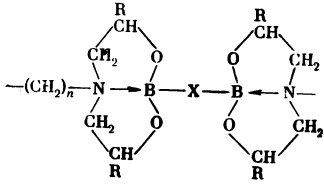
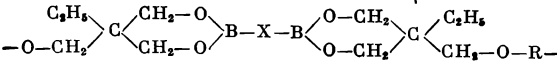
Звено полимера	Т. раз- мьгч., °C	Т. пл., °C	Предел термиче- ской ус- тойчиво- сти, °C	Гидроли- зуемость	Литера- тура
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \\ \text{O} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$			—	Гидроли- зуется	[319]
$\begin{array}{c} -\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{B} \\ \quad \\ \text{C} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array} \quad \text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$		То же	—	Не гидро- лизуется	[323]
$\begin{array}{c} -\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{B} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	136	—	—	То же	[325]
	—	120	—	»	[327]
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5$	—	—	490	Гидро- лизуется	[333]
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5$	—	—	—	То же	[333]
$\begin{array}{c} \text{B}-\text{X}-\text{B} \\ \quad \\ \text{O}-\text{CH}_2 \quad \text{O}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{O} \quad \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \text{R}$	65	—	—	»	[336]
$\text{X} = (\text{CH}_2)_4, \quad \text{R} = \text{C}$	—	Не пла- вится	—	Не гидро- лизуется	[339]
$\text{X} = p\text{-C}_6\text{H}_4, \quad \text{R} = \text{C}$					

Таблица 3 (окончание)

Звено полимера	Т. раз- мягч., °C	Т. пл., °C	Предел термиче- ской ус- тойчиво- сти, °C	Гидроли- зуемость	Литера- тура
$\left. \begin{array}{l} X = (CH_2)_4 \\ X = p-C_6H_4 \end{array} \right\} R = \begin{array}{c} CH_2-CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{array}$	—	210—230	—	Гидро- лизуется	[337, 338]
	—	Не пла- вится	400	Не гидро- лизуется	[337, 338]
	—	—	510	То же	[340]
X = <i>m</i> -C ₆ H ₄	—	—	510	»	[340]
X = <i>p</i> -C ₆ H ₄	—	—	500	»	[341]
	—	—	500	»	[341]
	—	230—250	—	»	[338, 342]
<i>n</i> = 6, R = H, X = (CH ₂) ₄	—	—	380	»	
<i>n</i> = 6, R = H, X = <i>p</i> -C ₆ H ₄	—	300—320	—	»	
<i>n</i> = 2, R = CH ₃ , X = (CH ₂) ₄	—	—	380	»	
<i>n</i> = 2, R = CH ₃ , X = <i>p</i> -C ₆ H ₄	—	—	—	»	
		240	—	»	[343]
$R = -C(=O)-NH-\text{C}_6H_4-\text{C}(H)-\text{C}_6H_4-NH-C(=O)-$					

удару [355]. Поливинилбораты пригодны для получения стабильных к нагреванию пленок [356], могут применяться как адгезивы [326, 357] и как средство для предотвращения отпотевания стекол [358]. Полипирокатехинборат ингибирует термический распад полиэтилена и полиэтилентерефталата [359].

Свойства некоторых полиангидридов и полиэфиров борной и замещенных борных кислот приведены в табл. 3.

Полиангидриды и полиэфиры борной и замещенных борных кислот являются сравнительно хорошо изученным и практически наиболее доступным классом гетероцепных полимерных соединений бора. Борный ангидрид, почти не применяемый в чистом виде, входит в состав многих конструкционных материалов, улучшая их полезные свойства, такие, как термостойкость, устойчивость к окислению, механическую прочность. Широко применяется борный ангидрид в органическом синтезе как реагент и катализатор.

Общими свойствами полиэфиров борной и замещенных борных кислот являются их повышенная термостойкость, по сравнению с чисто органическими полиэфирами, и хорошая адгезия, но легкая гидролизуемость сильно снижает возможности их практического применения. Менее подвержены гидролизу полиэфиры диборных кислот, и в случае введения в их состав координационно насыщающих атом бора групп, например аминогрупп, могут быть использованы для получения пленок волокон и клеящих материалов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Bassett. Ann. Chem. Pharm., 132, 54 (1864).
2. O. Dimroth, B. T. Faust. Ber., 54, 3020 (1921).
3. C. A. Rojahn. Герм. пат. 582149 (1933).
4. W. H. Sachariassen. J. Am. Chem. Soc., 54, 3841 (1932).
5. Г. В. Самсонов, А. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко. Бор его соединения и сплавы. Киев, Изд-во УССР, 1960, стр. 132.
6. D. R. Dasgupta, B. K. Banerjee. J. Chem. Phys., 23, 2190 (1955).
7. М. С. Максименко, В. Н. Крылов, М. А. Липинский. Ж. прикл. химии, 19, 154 (1946).
8. Итальянский пат. 467440 (1951); С. А., 47, 4563 (1953).
9. Th. M. Cromwell, R. W. Sprauge. Пат. ФРГ 1803912 (1967); С. А., 71 51744 (1969).
10. G. W. Campbell, N. C. Nies, J. C. Atteberry, L. L. Fusby. Франц. пат. 1493795 (1966); С. А., 69, 12635 (1968).
11. Л. Е. Берлин, Б. Ф. Федюшкин, М. В. Лыков, А. К. Коптевская. Авт. свид. 199120 (1965); Бюлл. изобр., № 15, 24 (1967).
12. B. Laborski. Elektronika, 11, № 2, 89 (1970); С. А., 73, 89623 (1970).
13. D. R. Stern, A. A. Uchiyama. Пат. США 2893838 (1959); С. А., 53, 16770 (1959).
14. P. Mollard. Пат. ФРГ 1951830 (1968); С. А., 73, 5560 (1970).
15. Л. Е. Берлин, М. В. Лыков, Б. Ф. Федюшкин, З. А. Козлова, А. С. Одерберг. Всесоюзное научно-техническое совещание по новой технике и прогрессивной технологии в процессах сушки, вып. 2. М., 1969, стр. 59; РЖХим, 1970, 14Л119.

16. *L. McCulloch*. Пат. США 2137058 (1938); *C. A.*, **33**, 1454 (1939).
17. *L. McCulloch*. Пат. США 2186257 (1939); *C. A.*, **34**, 3031 (1940).
18. *C. Reynaud*. Comt. rend. Acad. Sci., Paris, Ser. C264, 1115 (1967).
19. *L. S. Stanton*. Пат. США 3582272 (1966); *C. A.*, **75**, 54900 (1971).
20. *W. F. Claussen, J. D. Mackenzie*. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1007 (1959).
21. *J. D. Mackenzie, W. F. Claussen*. *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 79 (1961).
22. *R. V. Saint-Louis, J. C. Whiten, N. T. Sprouse*. Франц. пат. 1490009 (1966); *C. A.*, **68**, 80065 (1968).
23. *L. L. Fusby*. Франц. пат. (доп.) 90690 (1966); *C. A.*, **70**, 79611 (1969).
24. *R. W. Sprage*. Франц. пат. (доп.) 92644 (1966); *C. A.*, **71**, 62667 (1969).
25. Англ. пат. 1157679 (1966); *C. A.*, **71**, 83099 (1969).
26. *J. C. Schumacher, Th. A. Rado, J. L. Fairchild*. Пат. США 3450497 (1966); *C. A.*, **71**, 31904 (1969).
27. *R. W. Sprague*. Пат. США 3471255 (1967); *C. A.*, **71**, 114785 (1969).
28. *N. P. Nies, R. W. Sprague*. Франц. пат. (доп.) 92645 (1966); *C. A.*, **71**, 83098 (1969).
29. *H. Stange, Sh. L. Clark*. Пат. США 2867502 (1959); *C. A.*, **53**, 7526 (1959).
30. *M. Nadler, R. F. Porter*. *Inorg. Chem.*, **6**, 1192 (1967).
31. *G. L. Cabot*. Англ. пат. 707389 (1954); *C. A.*, **48**, 11682 (1954).
32. *G. L. Cabot*. Англ. пат. 778705 (1957); *C. A.*, **51**, 17121 (1957).
33. *M. Phillips*. Пат. США 3449072 (1963); *C. A.*, **71**, 31885 (1969).
34. *W. V. Best, R. L. Hughes*. Англ. пат. 1121229 (1965); *C. A.*, **69**, 68645 (1968).
35. *D. R. Secrist, J. D. Mackenzie*. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **45**, 784 (1966).
36. *И. И. Девяткин, А. И. Силина, Н. И. Семко*. Применение плазмотронной спектроскопии. Материалы Всесоюзного симпозиума, 1968 г. Фрунзе, «Илим», 1970, стр. 141.
37. *Г. А. Семенов, Ю. А. Зонов*. Ж. анал. химии, **14**, 137 (1959).
38. *А. А. Мальцев, В. К. Матвеев, В. М. Татевский*. ДАН СССР, **137**, 123 (1961).
39. *П. А. Акишин, В. П. Спиридонов*. ДАН СССР, **131**, 557 (1960).
40. *P. A. Akishin, L. V. Vilkov, E. L. Zasorin, N. G. Rambidi, V. P. Spiridonov*. *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, Suppl. B-11, 18 (1962).
41. *Ю. С. Ежов, С. М. Толмачев, В. П. Спиридонов, Н. Г. Рамбиди*. Теплофизика высоких температур, **6**, 68 (1968).
42. *E. W. Kaiser, J. C. Muentner, W. Klemperer*. *J. Chem. Phys.*, **48**, 3339 (1968).
43. *Ю. С. Ежов, С. М. Толмачев, Н. Г. Рамбиди*. Ж. структ. химии, **11**, 527 (1970).
44. *В. С. Никитин, А. А. Мальцев*. Вестник МГУ, **11**, 29 (1970).
45. *J. F. Chiang, D. R. Whitman*. *Theor. Chim. Acta*, **17**, 155 (1970).
46. *M. A. Ali, A. Shaikh*. *J. Mol. Struct.*, **13**, 179 (1972).
47. *M. E. Milberg*. *Phys. chem. Glasses*, **5**, N2, 60 (1964).
48. *В. В. Тарасов*. Новые вопросы физики стекла. Госстройиздат, 1959.
49. *Н. H. Kals, R. Brueckner*. *Reol. Acta*, **5**, 6 (1966).
50. *Г. М. Бартенева, А. С. Еремеева*. Высокомол. соед., **2**, 508, 1845 (1960).
51. *Г. М. Бартенева, Г. Д. Абросимова*. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, **7**, 1013 (1971).
52. *G. E. Curr, P. W. Montgomery, C. D. Knutson, B. T. Gorres*. *Acta Crystallogr.*, Sec. B, **26**, 906 (1970).
53. *D. Kline, P. J. Bray, H. M. Kriz*. *J. Chem. Phys.*, **48**, 5277 (1968).
54. *H. M. Kriz, S. G. Bishop, P. J. Bray*. *J. Chem. Phys.*, **49**, 557 (1968); *G. Rhee, P. J. Bray*. *J. Chem. Phys.*, **56**, 2476 (1972).
55. *S. L. Strong, A. F. Wells, R. Kaplow*. *Acta Crystallogr.*, Sec. B, **27**, 1662 (1971).
56. *S. E. Svanson, R. Johansson*. *Acta Chem. Scand.*, **29**, 628, 635 (1969).
57. *C. Rhee, P. J. Bray*. *J. Chem. Phys.*, **56**, 2476 (1972).
58. *В. В. Тарасов*. Стеклообразное состояние. Труды IV Всесоюзного совещания, 1964 г., М., «Наука», 1965, стр. 23.

59. P. Broadhead, G. A. Newman. Inorg. Macromol. Rev., **1**, 191 (1971).
60. P. Broadhead, G. A. Newman. J. Mol. Structure, **10**, 157 (1971).
61. R. L. Mozzi, B. E. Warren. J. Appl. Crystallogr., **3**, 251 (1970).
62. H. M. Kriz, Ph. J. Bray. J. Non-Cryst. Solids, **6**, 27 (1971).
63. M. E. Milberg, F. Meller. J. Chem. Phys., **31**, 126 (1959).
64. G. Herms, W. Goecke. Wiss. Z. Univ. Rostock., Math. Naturwiss. Reihe, **14**, 375 (1965).
65. Y. Waseda, M. Ohtani. Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho, **27**, 127 (1971); C. A., **77**, 94080 (1972).
66. Y. Waseda, M. Ohtani. Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., Ser. A. **23**, N 5-6, 201 (1972).
67. J. Goubeau, H. Keller. Z. anorg. allgem. Chem., **272**, 303 (1953).
68. Э. Н. Люткова, В. В. Обухов-Денисов, Н. Н. Соболев, В. П. Черемисинов. Оптика и спектроскопия, **1**, 772 (1956).
69. M. C. Tobin, T. Baak. J. Opt. Soc. Amer., **60**, 363 (1970).
70. Т. А. Сидоров, Н. Н. Соболев. Оптика и спектроскопия **3**, 560 (1957); Физический сборник Львовского ун-та, № 3, 148, 1957; Т. А. Сидоров. Труды Физич. ин-та им. П. Н. Лебедева АН СССР, **12**, 225 (1960).
71. А. А. Мальцев, В. М. Татевский. Оптика и спектроскопия, **10**, 564 (1961).
72. В. М. Татевский, Г. С. Контев, А. А. Мальцев. Оптика и спектроскопия, **11**, 724 (1961).
73. N. F. Borrelli, B. D. McSwain, Gouq-Jen Su. Phys. Chem. Glasses, **4**, 11 (1963).
74. И. И. Плюснина, Ю. А. Харитонов. Ж. структ. химии, **4**, 555 (1963).
75. P. Broadhead, G. A. Newman. Spectrochim. Acta, A, **28**, 1915 (1972).
76. C. Bradley. J. Am. Ceram. Soc., **21**, 339 (1938).
77. Н. Богородицкий, В. Мальшев. ЖТФ, **5**, 612 (1935).
78. Г. М. Бартенева, А. Д. Цыганков, Г. Д. Абросимова. ДАН СССР, **205**, 375 (1972).
79. J. C. McDade. Govt. Res. Develop. Rept., **40**, N8, 149 (1965); C. A., **63**, 7794 (1965).
80. S. Miyagawa, S. Hirano, S. Somia. Bull. Tokyo Inst. Technol. N 108, **33** (1972); C. A., **78**, 8423 (1973).
81. J. D. Mackenzie, R. S. McDonald, W. K. Murphy. Rev. Sci. Instr. **32**, 118 (1961).
82. E. F. Riebling. J. Am. Ceram. Soc., **49**, 19 (1966).
83. E. C. Kerr, H. N. Hersh, H. L. Johnston. J. Am. Chem. Soc., **72**, 4738 (1950).
84. D. R. Uhlmann, J. F. Hays, D. Turnbull. Phys. chem. Glasses, **8**, 1 (1967).
85. K. Wedam, W. C. Schneider. J. Appl. Phys., **43**, 3623 (1972).
86. Н. Е. Шмидт. Ж. неорг. химии, **11**, 441 (1966).
87. B. H. Eckstein, E. R. Van Artsdalen. J. Am. Chem. Soc., **80**, 1352 (1958).
88. S. R. Gunn, LeRoy G. Green. J. Phys. Chem., **64**, 61 (1960).
89. G. K. Johnson, W. N. Hubbard. J. Chem. Thermodyn., **1**, 459 (1969).
90. Э. Э. Шпильрайн, К. А. Якимович, А. Ф. Цицаркин. Теплофизика высоких температур, **9**, 67 (1971).
91. W. W. Brandt, T. Ikeda, L. A. Schelly. Phys. chem. Glasses, **12**, N5, 139 (1971).
92. Pei-Ching Li, A. C. Ghose, Ku-Jen Su. J. Am. Ceram. Soc., **45**, 89 (1962).
93. К. А. Костанян, Е. К. Карапетян. Арм. хим. ж., **20**, 253 (1967).
94. A. Vuchler, J. B. Berkowitz-Mattuck. J. Chem. Phys., **39**, 286 (1963).
95. Г. Л. Гальченко, А. Н. Корнилов, С. М. Скуратов. Ж. неорг. химии, **5**, 2141, 2651 (1960).
96. L. G. Fasolino. J. Chem. Eng. Data, **10**, 373 (1965).
97. Г. Л. Гальченко, А. Н. Корнилов, Б. И. Тимофеев, С. М. Скуратов. ДАН СССР, **127**, 1016 (1959).
98. Э. Э. Шпильрайн, Д. Н. Казан, Л. С. Бархатов. Теплофизика высоких температур, **10**, 193 (1972).

99. М. Красовицкая, П. Б. Кантор, Л. С. Кан, В. В. Кандыба, Л. М. Куцына, Е. Н. Фомицев. *Ж. физ. химии*, **35**, 1499 (1961).
100. A. Napolitano, P. B. Macedo, E. G. Hawkins. *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 613 (1965).
101. J. D. Machenzie. *J. Phys. Chem.* **63**, 1875 (1959).
102. P. B. Macedo, W. Carpps. *J. Chem. Phys.*, **44**, 3357 (1966).
103. F. T. Greene, J. L. Margrave. *J. Phys. Chem.*, **70**, 2112 (1966).
104. H. W. Leidecker, J. H. Simmons, T. A. Litovitz, P. B. Macedo. *J. Chem. Phys.*, **55**, 2028 (1971).
105. K. Kadota, Sh. Saito, T. Sakaino. *Yogyo Kyokai Shi*, **79**, N 913, 346 (1971); *C. A.* **75**, 143513 (1971).
106. N. Mizouchi, A. R. Cooper. *Mater. Sci. Res.*, **5**, 461 (1971).
107. T. J. M. Visser, J. M. Stevels. *J. Non-Cryst. Solids*, **7**, 376 (1972).
108. E. E. Shpil'rain, K. A. Yakimovich, A. F. Tsitsarkin, D. N. Kagan, L. S. Barkhatov, V. A. Fomin, U. Tagenkhagen. *Proc. Symposium Thermophysical Properties*, 5th. New York, 1970, p. 96—101.
109. С. В. Немолов. *Ж. физ. хим.*, **42**, 1391 (1968); P. B. Macedo, A. Napolitano. *J. Chem. Phys.*, **49**, 1887 (1968).
110. П. С. Мамукин, Т. А. Дроздова. *Ж. прикл. химии*, **42**, 2829 (1969).
111. E. E. Shpilrain, K. A. Yakimovich, A. E. Tsitsarkin. *High Temp.—High Pressures*, **4**, 67 (1972).
112. K. H. Stern. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **69A**, 281 (1965).
113. T. Miyamoto, K. Shibayama. *Kobunshi Kagaku*, **28**, 797 (1971); *C. A.*, **76**, 113718 (1972).
114. Ю. А. Джемарджян, Г. И. Михайлов, Л. П. Старчик. *Радиохимия*, **12**, 787 (1970).
115. E. R. Van Artsdalen, K. P. Anderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 579 (1951).
116. Ch. E. Chang, W. R. Wilcox. *Mater. Res. Bull.*, **6**, 1297 (1971).
117. M. E. Weiner. *ПРГ 2122192* (1970); *C. A.*, **76**, 39094 (1972).
118. А. Б. Ждановский, В. М. Имамутдинова. *Ж. прикл. химии*, **36**, 1675 (1963).
119. А. Б. Ждановский, В. В. Сердюк. *Ж. физ. химии*, **46**, 2388 (1972).
120. C. T. Prewitt, R. D. Shannon. *Acta Crystallog.*, **B24**, 869 (1968).
121. J. E. Shelby. *J. Appl. Phys.*, **43**, 3068 (1972).
122. В. Н. Решкин, В. А. Неронов, В. А. Подергин, А. Д. Юмашев, Е. И. Александрова. *Металлотермические процессы химии материалов*, **1971**, 285.
123. В. А. Неронов, В. А. Подергин, В. А. Александрова, В. Н. Решкин. Там же, стр. 282.
124. R. J. Weir, R. S. Fisher. *Toxicology and applied Farmacology*, **23**, 351 (1972).
- 124а. А. И. Бокина, Т. А. Николаева, Т. С. Хачатрян. *Гигиена и санитария*, № 7, 19 (1972).
125. Е. Е. Маго, Г. Д. Котельникова. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **7**, 1030 (1971).
126. T. Nafima, Ja. Moriya, A. Shimaumi. *Японский пат.* 7028906 (1967); *C. A.*, **74**, 115384 (1971).
127. T. Yamashita. *Японский пат.* 7103464 (1967); *C. A.*, **75**, 112461 (1971).
128. T. Izumitani, H. Ishikuri. *Японский пат.* 7103463 (1967); *C. A.*, **75**, 112462 (1971).
129. K. Minakawa. *Японский пат.* 7103473 (1965); *C. A.*, **75**, 112451 (1971).
130. D. S. Buist. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **69**, 15 (1970).
131. А. М. Муратов. *Изв. АН СССР. Металлы*, **1972**, 63.
132. Ju. I. Shapovalov, G. N. Maslennikova. *Sklar. Keram.*, **26**, N 2, 29 (1971).
133. M. Taylor, W. F. Ford, J. White. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **70**, N 2, 51 (1971).
134. В. Г. Аветиков, Г. В. Болдырева, А. А. Звягильский, Е. Е. Неделько. *Авт. свид.* 184303 (1965); *Бюлл. изобр.*, № 15, 44 (1966).

135. J. A. Earl. Пат. США 3279932 (1962); С. А., 66, 5502 (1967).
136. A. M. Alper, R. N. McNally. Пат. США 3337353 (1966); С. А., 67, 93677 (1967).
137. K. Popov, B. Lefterova, V. Vadzhiiski, Kh. Berlnov. Mashinostr. (Sofia), 15, 496 (1966).
138. V. Nagy, A. Serdean, A. Culcsar. Ind. Usoara, 17, 572 (1970).
139. В. Н. Галицкий, В. А. Муровский. Авт. свид. 303171 (1968); Бюлл. изобр., № 16, 50 (1971).
140. Б. М. Емельянов, А. Е. Шило, А. С. Смоляр. Авт. свид. 266641 (1968); Бюлл. изобр., № 11, 205 (1970); А. Е. Шило, Б. М. Емельянов, Л. Л. Михкаевский, В. Н. Галицкий, А. А. Сахарда, В. Т. Тищенко. В. Т. Чалый. Авт. свид. 330121 (1970); Бюлл. изобр., № 8, 71 (1972).
141. В. Н. Ткачев, А. В. Ваган. Авт. свид. 323231 (1970); Бюлл. изобр., № 1, 44 (1972).
142. Л. Судакас, Л. М. Синичкина. Авт. свид. 353919 (1970); Бюлл. изобр., № 30, 51 (1972).
143. П. В. Перверзев, В. А. Барановский, А. Ф. Анисимова, А. Д. Глушкова, А. Н. Овечкина. Авт. свид. 312752 (1970); Бюлл. изобр., № 26, 53 (1971).
144. В. А. Муровский, А. М. Кузовская, Е. М. Чистяков. Синтетические алмазы, 3, № 5, 31 (1971).
145. K. D. Jeffreys. Англ. пат. 1272566 (1968); С. А., 77, 49494 (1972).
146. A. Hruban. Biul. Wajskowej Akad. Tech., 15, N 165, 89 (1966); J. Grabaier. Пат. ФРГ 1954957 (1969); С. А., 75, 26560 (1971).
147. H. Makrat, L. Touron, J. Lortiers. J. Crys. Growth, 13/14, 585 (1972).
148. Ю. Л. Сапожников, А. Г. Тимова. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 8, 137 (1972).
149. Д. П. Естеев, В. С. Румес, В. К. Петров и др. Авт. свид. 279904 (1968); Бюлл. изобр., № 26, 177 (1972).
150. E. B. Schneider. Пат. США 3178322 (1959); С. А., 62, 15835 (1965).
151. W. Klossika. Пат. США 3296503 (1962); С. А., 66, 70135 (1967).
152. W. L. Clow. Lubric. Eng. 27, 20 (1971).
153. R. M. Dell, A. J. Walters. Пат. ФРГ 2041587 (1971); С. А., 74, 102617 (1971).
154. В. Н. Бакул, В. П. Артюхов, П. И. Кравчук. Авт. свид. 272764 (1968); Бюлл. изобр., № 19, 142 (1970).
155. F. A. Marion, H. J. McSpadden. Пат. США 1957754 (1968), С. А., 73 110621 (1970).
156. Ch. S. Lynch. Пат. США 3653862 (1966); С. А., 77, 24142 (1972).
157. W. R. Davie. Франц. пат. 1565618 (1967); С. А., 72, 54081 (1970).
158. T. W. Mastin. Франц. пат. 1419683 (1963); С. А., 65, 8643 (1966).
159. J. L. Verhaeghe, G. Tielens, W. L. Creten. Appl. Sci. Res., B10, 247 (1963).
160. З. Я. Соколова, В. Б. Черняев. Атомная энергия, 25, 238 (1968).
161. А. Ф. Ведехин, Е. Т. Голотков, В. М. Грибанова, Ю. П. Павлов. Приборы и техника эксперимента, 12, № 1, 75 (1967).
162. L. Lecrivain, P. Mauny, J. Vilnat. Франц. пат. 1524110 (1967); С. А., 71, 44905 (1969).
163. Т. В. Тимофеева, С. П. Кормушков. Изв. АН СССР. Серия физич., 23, 1283 (1959).
164. P. Džbrak. Jaderna energie, 7, 130 (1961).
165. F. Broich, H. Grasemann. Erdoel Kohle, 18, 360 (1965).
166. М. А. Дроздова, А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин. ДАН СССР, 169, 1091 (1966).
167. Ф. И. Новак, В. В. Камзолкин, Ю. А. Талызенков, А. Н. Башкиров. Нефтехимия, 7, 248 (1967); 11, 888 (1971).
168. Ф. И. Новак, А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, Ю. А. Талызенков. ДАН СССР, 196, 149 (1971); 207, 874 (1972).
169. Ф. И. Новак, В. В. Камзолкин, А. Н. Башкиров, Ю. А. Талызенков. Нефтехимия, 11, 888 (1971).

170. *G. E. Illingworth, G. W. Lester.* Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints, 12, N 3, 161 (1967).
171. *G. E. Illingworth.* Пат. США 3384672 (1965); С. А., 69, 51572 (1968).
172. *D. Dimitrov, A. Stefanova, V. Angelov.* God. Vissh. Khimicotechnol. Inst. (Sofia), 15, 95 (1971).
173. *М. Д. Эфрос, Л. В. Табулина, Н. Ф. Ермоленко.* Изв. АН Белорусской ССР. Серия хим., 1971, 9. *S. Sivasanker, L. M. Yeddanapalli.* Curr. Sci., 41, 874 (1972).
174. *А. Н. Башкиров.* Хим. наука и пром., 1, 273 (1956).
175. *В. В. Веселов, В. М. Педаяс.* Труды Научно-исслед. ин-та синтетич. жирозаменителей и моющих средств, № 2, 25 (1961).
176. *J. L. Callahan, J. J. Szabo, B. Gertisser.* Бельг. пат. 631437 (1962); С. А., 62, 453 (1965).
177. *M. Martin, R. Champ.* Франц. пат. 1379747 (1963); С. А., 62, 9034 (1965); франц. пат. 1379783 (1963); С. А., 62, 9013 (1965).
178. *N. Kurata, K. Koshida, M. Tsuchiya, Yu. Okuda, K. Oda.* Японский пат. 9626281 (1965); С. А., 72, 42761 (1970).
179. *В. В. Несмелов, Р. Г. Данюшевская, З. Н. Гречухина.* Авт. свид. 193476 (1965); Бюлл. изобр., № 7, 30 (1967).
180. *Y. Kamitani, H. Akabayashi, T. Kobayahsi, T. Ozawa.* Японский пат. 7002724 (1967); С. А., 72, 110771 (1970).
181. Франц. пат. 1486391 (1965); С. А., 68, 86890 (1968); франц. пат. 1501429 (1965); С. А., 70, 19569 (1969).
182. *L. L. Russell, H. Olenberg.* Франц. пат. 1359084 (1961); С. А., 62, 2721 (1965); франц. пат. 1351666 (1962); С. А., 61, 8195 (1964). *Ch. N. Winnick.* Франц. пат. 1356222 (1961); С. А., 61, 1798 (1964).
183. *А. Н. Башкиров, Е. А. Самойленко, М. М. Грожан, Л. А. Паренаго.* ДАН СССР, 186, 325 (1969).
184. *В. В. Камзолкин, А. Н. Башкиров, М. И. Хотимская, М. М. Грожан, Г. М. Еженкина.* Нефтехимия, 8, 718 (1968).
185. *A. C. Egerton, G. J. Minkoff, K. C. Salooja.* Combustion and Flame, 1, 25 (1957).
186. Голландский пат. 6601998 (1965); С. А., 66, 10656 (1967). *C. Falize, G. Gobron.* Франц. пат. (доп.) 93232 (1967); С. А., 72, 12046 (1970).
187. *R. W. Etherington.* Пат. США 3254035 (1961); С. А., 65, 8764 (1966).
188. *T. Yamashita, Yu. Chida, S. Ninagawa, T. Kito.* Пат. ФРГ 1921503 (1969); С. А., 72, 42815 (1970).
189. *I. Kotura, T. Koshigawa.* Японский пат. 7213495 (1968); С. А., 77, 19201 (1972).
190. *F. C. Mawer, Th. K. Wright.* Англ. пат. 1129475 (1964); С. А., 70, 23421 (1969); *R. Achard, N. Grenne.* Франц. пат. 1453335 (1965); С. А., 67, 21637 (1967).
191. *W. G. Wood, R. J. Brotherton.* Progress in Boron Chemistry, v. 3. London, New York, Paris, Pergamon Press. 1970, p. 1—115.
192. *W. Bronderberg, A. -Galat.* J. Am. Chem. Soc., 72, 3275 (1950).
193. Франц. пат. 1299123 (1961); С. А., 58, 3316 (1963).
194. *S. Minori, S. Kunio.* Chem. Pharm. Bull., 18, 1530 (1970).
195. *W. Schliesser.* Пат. ФРГ 1176126 (1961); С. А., 61, 13201 (1964).
196. *Т. Г. Алазов, М. С. Бельный, Р. И. Алексеева.* Основы предвидения каталитического действия, т. 1. Труды IV Международного конгресса по катализу. М., «Наука», 1970, стр. 212. Англ. пат. 827361 (1960); С. А., 55, 14937 (1961); японский пат. 7134412 (1967); С. А., 75, 151498 (1971); *B. F. Mulasky.* Пат. США 3267043 (1963); С. А., 65, 14494 (1966).
197. *A. H. Keough.* Пат. США 3202724 (1961); С. А., 64, 1878 (1966).
198. *S. N. Behera.* Indian Oil Soap. J. 32, N 1, 3; N 8, 229 (1967).
199. *S. Enomoto, M. Inoue.* Японский пат. 6800053 (1967); С. А., 70, 77575 (1969); *S. M. Kovach, G. O. Michaels.* Пат. США 3230270 (1960); С. А., 64, 9632 (1966).
200. *J. Mochida, Yu. Yoneda.* J. Catal., 7, 393 (1967).
201. *Yu. Izumi, T. Shiba.* Kōgyō Kagaku Zasshi, 67, 559 (1964); С. А., 61,

- 6889 (1964); голланд. пат. 300031 (1963); С. А., 64, 6555 (1966): *J. Burgin*. Пат. США 2422884 (1947); С. А., 41, 6271 (1947).
202. *S. M. Kovach, G. O. Michaels*. Пат. США 3232881 (1962); С. А., 65, 12363 (1966). *S. M. Kovach, R. A. Kmesak*. Пат. США 3607961 (1968); С. А., 75, 129508 (1971).
203. *М. А. Далин, Б. Р. Серебряков и др.* Бельг. пат. 705834 (1967); С. А., 70, 37243 (1969). *К. М. Taylor*. Пат. ФРГ 1964786 (1969); С. А., 73, 66072 (1970).
204. *Sh. Saito, Jun Ishikura, Yu. Sasaki, K. Moriya, T. Imada*. Пат. ФРГ 2241194 (1971); С. А., 78, 16728 (1973).
205. *М. Saito, T. Okawa*. Пат. ФРГ 2123836 (1970); С. А., 76, 59260 (1972); пат. ФРГ 2164401 (1970); С. А., 77, 93402 (1972). *Н. Hasui, T. Nakano*. Японский пат. 6904092 (1966); С. А., 71, 49338 (1969).
206. *К. Н. Benson, P. A. E. Whincup*. Англ. пат. 1208291 (1967); С. А., 74, 53550 (1971).
207. *В. М. Зороастрова, С. Р. Рафигов, Б. А. Арбузов*. Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 120.
208. *А. Андерсон, С. Юрелс, М. В. Шиманская, С. Гилерс*. ДАН СССР, 169, 1332 (1966); *А. Андерсон, С. Юрелс, М. В. Шиманская*. Изв. АН Латв.ССР. Серия хим., 1971, 47.
209. *S. Schreiner, K. Wintersberger*. Пат. ФРГ 1185612 (1961); С. А., 62, 9021 (1965); франц. пат. 1547240 (1966); С. А., 71, 49331 (1969).
210. *O. Immel, H. Schnell, H. H. Schwarz*. Англ. пат. 1160847 (1967); С. А., 71, 80737 (1969); франц. пат. 1576903 (1967); С. А., 72, 32095 (1970). *М. Mansmann, O. Immel, H. Zirngibl*. Пат. ФРГ 1814489 (1968); С. А., 73, 56600 (1970). *W. F. Yates, R. O. Downs, J. C. Burselon*. Пат. США 3639391 (1969); С. А., 76, 14491 (1972). *К. Wakabayashi, M. Ito*. Японский пат. 7112125 (1966); С. А., 75, 35172 (1971).
211. *N. Petri, H. Bipp, K. Wintersberger, G. Wunsch, H. Fuchs*. Пат. ФРГ 1951158 (1969); С. А., 75, 5296 (1971). *H. Fuchs, D. Werner, K. Wintersberger, P. Haug, G. Wunsch*. Пат. ФРГ 2003460 (1970); С. А., 75, 141350 (1971). *N. Petri, H. Fuchs, G. Wunsch, D. Lautenbach*. Пат. ФРГ 2053065 (1970); С. А., 77, 62485 (1972). *H. Fuchs, K. Kahr, D. Lautenbach, G. Wunsch*. Пат. ФРГ 2056344 (1970); С. А., 77, 89066 (1972); пат. ФРГ 2120205 (1971); С. А., 78, 30467 (1973).
212. Франц. пат. 2026130 (1968); С. А., 75, 35179 (1971).
213. *М. С. Борисова, В. А. Дзиско, Е. М. Чередник*. Кинетика и катализ, 3, 734 (1962).
214. *S. M. Kovach*. Пат. США 3311672 (1962); С. А., 67, 3320 (1967); пат. США 3364279 (1966); С. А., 68, 49013 (1968).
215. Пат. ФРГ 2137872 (1970); С. А., 76, 141538 (1972). *Th. J. Pullukat, M. Shida*. Пат. ФРГ 2210956 (1971); С. А., 78, 30533 (1973).
216. *Е. В. Кристальный, С. С. Медведев*. Высокомол. соед., 7, 1377 (1965).
217. *I. Yamashita*. Shokubai, 10, N 3, 163 (1968); С. А., 70, 47917 (1969).
218. *N. Yamada, K. Shimada, T. Taketura, Ch. Tsutada*. Японский пат. 18337 (1964); С. А., 68, 22346 (1968); японский пат. 18339 (1964); С. А., 68, 22348 (1968).
219. *У. Сирна, Р. Перникис, В. Ансит, И. Сурна*. Изв. АН ЛатвССР. Серия хим., 1966, 491.
220. Англ. пат. 727729 (1955); С. А., 49, 12850 (1955). *W. Berkoben, W. Griesbach, J. Heinze, H. Ramm, H. Richardt*. Пат. ГДР 43616 (1963); С. А., 64, 19830 (1966).
221. *Ch. Nakayama, T. Kaku, S. Mori, Ya. Kanai*. Японский пат. 6907358 (1965); С. А., 71, 13499 (1969); франц. пат. 1568479 (1967); С. А., 72, 13196 (1970). *Н. Kobayashi, K. Sasahara, H. Kawashima, N. Kawamoto*. Японский пат. 7041400 (1967); С. А., 74, 126472 (1971).
222. *Y. Nagai, Chin Chuap Huang*. Bull. Chem. Soc. Japan 39, 650 (1966).
223. *Н. Kobayashi, H. Kawamoto*. Японский пат. 7030357 (1966); С. А., 74, 54357 (1971).
224. Англ. пат. 1442446 (1966); С. А., 70, 106206 (1969).

225. *Wm. A. Bailey, J. Burgin.* Пат. США 2407914 (1946); *C. A.*, 40, 7598 (1946). *J. Burgin.* Пат. США 2407918 (1946); *C. A.*, 40, 7597 (1946). *B. H. Gummins, W. B. Ashton, J. A. Brasher, J. D. Askew.* Пат. ФРГ 2024649 (1969); *C. A.*, 74, 24090 (1971).
226. *K. Ikebe, N. Hara, K. Mita.* Кōгyū Kagaku Zasshi, 61, 1173 (1958); *C. A.*, 55, 22790 (1961).
227. *Л. И. Пигузова.* Проблемы кинетики и катализа № 10, 303 (1960).
228. *A. Tada, K. Mizushima.* Nippon Kagaku Kaishi, 1972, 278; *C. A.*, 76, 104262 (1972).
229. *Yaroslav Váňa.* Chem. Průmysl., 5, 323 (1955).
230. *R. J. Slocombe, G. L. Wesp.* Пат. США 2617783 (1952); *C. A.*, 47, 2541 (1953).
231. Пат. ФРГ 1089167 (1960); *C. A.*, 55, 25364 (1961). *J. E. S. Whitney, E. L. Holmes, C. J. S. Standen.* Англ. пат. 824251 (1959); *C. A.*, 54, 11580 (1960). *R. A. Skiff.* Пат. США 3073799 (1958); *C. A.*, 59, 10307 (1963); англ. пат. 912115 (1958); *C. A.*, 58, 5841 (1963); англ. пат. 931000 (1958); *C. A.*, 59, 11729 (1963); *E. J. Kapalko, J. B. Lear.* Пат. США 3232881 (1962); *C. A.*, 65, 12363 (1966).
232. *Е. Б. Тростянская, П. Г. Бабаевский.* Высокомол. соед., А9, 1058 (1967).
233. *K. Schnoll, G. Klein.* Пат. ФРГ 2064268 (1970); *C. A.*, 77, 127484 (1972).
234. *R. W. Quarles, J. A. Baumann.* Пат. США 3298973 (1963); *C. A.*, 66, 66201 (1967); англ. пат. 1142287 (1969); *C. A.*, 70, 78731 (1969); *F. Weissenfels, H. Junger.* Франц. пат. 2016760 (1968); *C. A.*, 75, 6878 (1971).
235. *G. M. Doyle, R. E. Humphreys, P. L. Moring.* Южно-африк. пат. 6906552 (1970); *C. A.*, 73, 8885 (1970); пат. ФРГ 2056918 (1971); *C. A.*, 75, 50252 (1971). *J. A. Beckmann, J. D. Hunt, E. L. Kay.* Пат. США 3649587 (1969); *C. A.*, 77, 6970 (1972). *P. L. Moring, G. M. Doyle, R. E. Humphreys.* Англ. пат. 1278940 (1968); *C. A.*, 77, 89815 (1972).
236. *Я. Я. Макаров-Землянский, Б. Я. Макаров-Землянский.* Научные труды Московского технологич. ин-та легкой промышл. № 36, 97 (1970).
237. *В. А. Климова, Чан Мань Бинь, Ф. Б. Шерман.* Изв. АН СССР. Серия хим., 1971, 2298.
238. *H. Steinberg.* Organoboron chemistry, v. 1. New York—London, 1963, p. 462.
239. *F. Smal, A. Salvemini.* Chim. e ind. (Ital), 48, N 2, 114 (1966); *F. H. May.* Пат. США 2839565 (1958); *C. A.*, 52, 19044 (1958); пат. США 3083225 (1959); *C. A.*, 59, 9891 (1963).
240. *D. Aubrey, M. F. Lappert.* Proc. Chem. Soc., 1960, 148.
241. *I. G. C. Coutts, H. R. Goldschmid, O. C. Musgrave.* J. Chem. Soc., C1970, 488.
242. *O. C. Musgrave.* Chem. and Ind., 1957, 1152.
243. *В. В. Коршак, Ма Жуй-жань, В. А. Замятина.* Высокомол. соед., 4, 192 (1962).
244. *A. Pietet, A. Geleznoff.* Ber., 36, 2219 (1903).
245. *F. Beran, V. Prey, H. Böhm.* Mitt. Chem. Forschungsinst, Wirtsch. Oesterr., 6, 54 (1952). *S. Chinodaru, C. Ungureanu.* Tetrahedron Letters, N[30, 3361 (1968).
246. *A. Burg, R. Wagner.* J. Am. Chem. Soc., 76, 3307 (1954); *F. A. Henglein, R. Lang, L. Schmack.* Macromol. Chem., 22, 103 (1957).
247. *W. Gerrard, P. F. Griffey.* Chem. Ind., 1959, 55; J. Chem. Soc., 1960, 3170.
248. *W. Gerrard, E. F. Mooney, R. A. Rothenburg.* J. Appl. Chem., 12, 373 (1962).
249. *B. Bloch.* Rech. Aerospatiale, N 98, 37 (1964).
250. *N. Carter, C. J. Lewis, N. H. Ray.* Англ. пат. 1255405 (1969); *C. A.*, 76, 86406 (1972).
251. *А. В. Дерябин, С. М. Живухин, В. В. Киреев, Г. С. Колесников.* Труды Московского химико-технологич. ин-та, № 61, 206 (1969); авт. свид. 242391 (1968); Бюлл. изобр., № 15, 73 (1969).
252. *R. A. Sutton, J. Wood.* Англ. пат. 1043679 (1964); *C. A.*, 65, 18724 (1966).

253. *Koui Нопта, Kouji Нопта*. Nippon Kagaku Kaishi, 1972, 856. С. А., 77, 42525 (1972).
254. *P. A. Timson, C. A. Hogarth*. Thin Solid Films, 10, 321 (1972); Англ. пат. 1283769 (1968); С. А., 77, 94621 (1972).
255. *W. Heyer, E. Wolf*. Z. anorg. allgem. Chem., 393, 50 (1972).
256. *В. П. Сабуров, В. В. Аппелинский, В. Ф. Ощепков*. Методы повышения качества и надежности литых заготовок. Омск, 1968, стр. 131 и 138.
257. *К. А. Андрианов*. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 264.
258. *К. А. Андрианов, Л. М. Волкова*. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 303.
259. *R. L. Vale*. J. Chem. Soc., 1960, 2252.
260. *К. А. Андрианов, В. С. Тихонов, Л. М. Хананашвили, Хань Энъ-цзе, Чань Шу-юй*. Пласт. массы, № 12, 25, 1962, *К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. С. Тихонов*. Пласт. массы, № 1, 21 (1963).
261. *К. А. Андрианов, А. А. Жданов*. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 615.
262. *H. R. Goldschmid*. Англ. пат. 870646 (1961); С. А., 55, 27967 (1961).
263. *К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, Т. Секей, Г. Гарзо*. Высокомол. соед., А11, 164 (1969).
264. *В. Н. Грубер, Б. И. Панченко*. Кремнийорганические соединения. Труды совещания, 1966 г., вып. 3. НИИТХЭим., М., 1967; *В. Н. Грубер, Г. А. Круглова, Б. И. Панченко, А. Л. Клебанский и др.* Авт. свид. 193717 (1965); Бюлл. изобр., № 7, 96 (1967).
265. *В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский, Н. В. Козлова, Е. В. Кузьмина, Г. А. Круглова*. Высокомол. соед., А14, 1638 (1972).
266. *В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский, Г. А. Круглова, Е. В. Кузьмина, Е. А. Сидорович, Л. Я. Мокроусова, Г. Н. Палов, А. И. Марей*. Высокомол. соед., А14, 1476 (1972).
267. *Л. А. Митрофанов, А. В. Карлин*. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Труды совещания. Л., Химия», 1968, стр. 146.
268. *Л. А. Митрофанов, А. В. Карлин, К. Д. Суглобова, Л. Я. Руженцева, К. Б. Пиотровский*. Ж. прикл. химии, 42, 1175 (1969).
269. *В. Ф. Гридина, А. Л. Клебанский, Л. П. Дорофеев, Л. Е. Крупнова*. Высокомол. соед., А9, 1946 (1967).
270. *В. О. Рейсфельд, Д. А. Ханходжаева*. ЖОХ, 37, 915 (1967).
271. *Л. А. Митрофанов, Е. А. Сидорович, А. В. Карлин, А. И. Марей*. Высокомол. соед., А11, 782 (1969).
272. *Т. И. Зацепина, М. Л. Бродский, Е. А. Фролова, А. А. Трапезников, В. Н. Грубер, Г. А. Круглова*. Высокомол. соед., А12, 2559 (170).
273. *А. В. Карлин, Л. А. Митрофанов*. Авт. свид. 257742 (1962) Бюлл. изобр., № 36, 87 (1969).
274. *В. А. Кудишина*. Вестник машиностроения, 48, № 7, 44 (1968).
275. *З. Н. Кудельман, Н. Д. Бутягина, А. С. Шапатын, Ф. А. Галил-Оглы*. Каучук и резина, 29, 4 (1970).
276. *С. В. Аверьянов, И. Я. Поддубный, В. Н. Грубер, Л. А. Аверьянова, Ю. В. Тренке, Э. В. Коган, В. Н. Королев, Е. П. Богданова, Ф. А. Коленко, А. Х. Брегер, В. А. Гольдин*. Авт. свид. 227429 (1962); Бюлл. изобр., № 25, 229 (1970); пат. ФРГ 1935963 (1969); С. А., 74, 77258 (1971); франц. пат. 2029871 (1969); С. А., 75, 37628 (1971).
277. *В. Д. Солодовников, А. Б. Давыдов, З. Г. Иванова, Я. И. Миндлин, Н. С. Лезнов*. Пласт. массы, № 3, 39 (1963).
278. *E. Domba*. Пат. США 3422027 (1967); С. А., 70, 58453 (1969).
279. *H. Jedlika*. Пат. ФРГ 1234899 (1961); С. А., 66, 95899 (1967).
280. *M. Markovitz*. Am. Chem. Soc., Div. Org. Coatings Plast. Chem. Pap., 30, 254 (1970); С. А., 77, 6326 (1972).
281. *R. J. Voort, G. P. DeZuba*. Пат. США 3177176 (1961); С. А., 62, 16470 (1965).
282. *R. R. McGregor, E. E. Warrick*. Пат. США 2431878 (1947); С. А., 42, 1761 (1948).
283. *А. П. Терентьев, Е. А. Бондаревская, Н. А. Градскова*. Ж. аналит. химии, 26, 1838 (1971).

284. J. Böseken, J. Meulenhoff. J. Proc. Acad. Sci., Amsterdam, **27**, 174 (1942).
285. В. Г. Калачева, В. Г. Беньковский, Е. М. Шварц. Изв. АН ЛатвССР. Серия хим., **1969**, 149, 152.
286. В. Г. Калачева, Е. М. Шварц, В. Г. Беньковский, И. Д. Леонов. Изв. АН ЛатвССР. Серия хим., **1970**, 679.
287. J. A. Blau, W. Gerrard, M. F. Lappert. J. Chem. Soc., **1957**, 4116; **1960**, 667.
288. S. H. Rose, S. G. Shore. Inorg. Chem., **1**, 744 (1962).
289. В. Г. Калачева, Е. М. Шварц, В. Г. Беньковский, И. Д. Леонов. Труды Ин-та химии нефти и природных солей АН КазахССР **1971**, 270.
290. R. C. Mehrotra, G. Srivastava. J. Chem. Soc., **1961**, 4045.
291. Р. Т. Игнаш, Е. М. Шварц, В. И. Абеле, А. Ф. Иевиньш. Изв. АН ЛатвССР. Серия хим., **1971**, 235.
292. Е. М. Шварц, Р. Т. Игнаш, А. Ф. Иевиньш, В. И. Абеле. Изв. АН ЛатвССР. Серия хим., **1972**, 141.
293. A. J. Hubert, B. Hargitay, J. Dale. J. Chem. Soc., **1961**, 931.
294. H. Steinberg, D. L. Hunter. J. Am. Chem. Soc., **82**, 853 (1960).
295. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Р. М. Оганесян, А. И. Соломатина. Изв. АН СССР. Серия хим., **1963**, 1496.
296. W. Gerrard, M. F. Lappert. Chem. Rev., **58**, 1081 (1958).
297. W. Gerrard, M. F. Lappert, B. A. Mountfield. J. Chem. Soc., **1959**, 1529.
298. J. G. Bower. Пат. США 3275600 (1962); С. А., **65**, 18724 (1966).
299. W. Gerrard, E. F. Mooney. Chem. a. Ind., **1958**, 227.
300. R. Bedell, M. J. Frazer, W. Gerrard. J. Chem. Soc., **1960**, 4037.
301. H. C. Brown, E. A. Fletcher. J. Am. Chem. Soc., **73**, 2808 (1951).
302. L. Taira, K. Osaki. Inorg. Nucl. Chem. Letters, **7**, 509 (1971); **9**, 207 (1973).
303. А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис. Изв. АН ЛатвССР. Серия хим., **1971**, 621.
304. H. Follner. Monatsh. Chem., **104**, 477 (1973).
305. S. J. Groszos, N. E. Day. Пат. США 2942021 (1960); С. А., **54**, 24396 (1960).
306. K. Bolevski, B. Rychly. Kolloid.-Z. und Z. für Polymer, **228**, 48 (1968).
307. R. F. Nickerson. J. Appl. polymer Sci., **15**, 111 (1971).
308. Е. Шварц, В. Грудштейнис, А. Иевиньш. Изв. АН ЛатвССР. Серия хим., **1970**, 240; **1971**, 110; Ж. неорг. химии, **16**, 351 (1971).
309. Голланд. пат. 6513376 (1964); С. А., **65**, 10806 (1966). Вада Мориё, Огава Ясуо, Хасагава Сатоси. Японский пат. 26Д22674 (1967); РЖхим, **1968**, 12С232П.
310. Kiyoshi Kitasaki, G. W. Willcockson. Пат. США 3166522 (1962); С. А., **62**, 10543 (1965).
311. B. Rudner, M. S. Moores. Пат. США 3030405 (1962); РЖХим, **1963**, 20Н43; пат. США 3042636 (1962); РЖХим, **1964**, 1С196П.
312. В. В. Герцев, Я. Я. Макаров-Землянский. Высокомогл. соед., **6**, 1458 (1964).
313. И. Н. Ермоленко, Н. К. Воробьева. Высокомогл. соед., **Б11**, 879 (1969).
314. M. S. Bains, A. C. Arthur. Carbohydr. Res., **19**, 365 (1971).
315. И. Н. Ермоленко, Н. К. Воробьева, А. Е. Кофман, Ю. Г. Зонов. Изв. АН Белорусской ССР. Серия хим., **1971**, 59.
316. В. В. Герцев, С. А. Комиссаров. Высокомогл. соед., **А14**, 454 (1972).
317. Я. Я. Макаров-Землянский, В. В. Герцев, Б. А. Романов. Гидролизная и лесохим. пром., **22**, 17 (1969).
318. S. Saito, H. Okuyama, H. Kishimoto, Y. Fujiyama. Koll. Z., **144**, 41 (1955); H. Thiele, H. Lamp. Koll. Z., **173**, 63 (1960).
319. W. Sopiela, J. Cypryk, E. Maslowski. Polimery, **10**, 242 (1965).
320. R. K. Schaltz, R. R. Myers. Macromolecules., **2**, 281 (1969).
321. Н. В. Власюк, В. А. Атамась. Зав. лаб., **1972**, 641; R. Huettenrauch, M. Barth. Pharmazie, **27**, 466 (1972).
322. А. И. Лазарева, М. П. Потифорова, Ю. К. Кириленко, А. И. Меос, А. Л. Вольф, И. Н. Лепешков, Е. Р. Данилова. Ж. прикл. химии, **41**, 2580 (1968).
323. M. E. D. Hillman. J. Am. Chem. Soc., **85**, 983 (1963).
324. H. Brown. Accounts Chem. Res., **2**, № 3, 65 (1969); К. В. Пузыцкий,

- С. Д. Пирожков, К. Г. Рябова, И. В. Пастухова, Я. Т. Эйбус. Изв. АН СССР. Серия хим., 1973, 464.
325. С. Н. Ушаков. П. Тудориу. ДАН СССР, 153, 366 (1963).
 326. J. M. Jones. Пат. США 3488337 (1967); С. А., 72, 56405 (1970).
 327. A. T. Balaban, C. N. Rentea, Maria Băcescu-Roman. Revue Roumaine de Chimie, 10, 865 (1965).
 328. И. В. Каменский, И. К. Санин, В. И. Итинский, Г. Д. Крылова, Пласт. массы, № 5, 15 (1960); И. В. Каменский, В. И. Итинский, Г. Д. Крылова. Авт. свид. 119340 (1958); Бюлл. изобр., № 8, 38 (1959).
 329. J. S. Mitchell. Пат. США 2855382 (1958); С. А., 53, 1855 (1959).
 330. Англ. пат. 956260 (1964); С. А., 61, 5863 (1964); англ. пат. 957611 (1964); С. А., 61, 8486 (1964). К. Petersen. Пат. США 3445430 (1966); С. А., 71, 22548 (1969).
 331. D. Barnes, W. G. Henderson, E. F. Mooney, P. C. Uden. J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2799 (1971).
 332. O. C. Musgrave, T. O. Park. Chem. Ind. (London), 1955, 1552.
 333. Англ. пат. 979258 (1965); С. А., 62, 11985 (1965).
 334. H. C. Brown, G. Zweifel. J. Org. Chem., 27, 4708 (1962).
 335. B. Serafinowa. Wiad. Chem., 22, 819 (1968).
 336. O. C. Musgrave, H. R. Goldschmid. Англ. пат. 895917 (1960); С. А., 57, 6136 (1962).
 337. W. R. Bamford, S. Fordham. High Temperature Resistance and thermal Degradation of Polymer. Symposium, Sept., London, 1960, p. 127.
 338. W. R. Bamford, S. Fordham. Soc. Chem. Ind. (London) Monograph., 13, 320 (1961).
 339. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Ма Жуй-жань, Р. М. Оганесян. Высокотемп. соед., 4, 188 (1962).
 340. Англ. пат. 966823 (1961); С. А., 61, 14804 (1964).
 341. K. K. Itasaki, G. W. Willcockson. Пат. США 3203908 (1961); С. А., 63, 18150 (1965).
 342. H. R. Goldschmid. Англ. пат. 866558 (1961); С. А., 55, 26524 (1961).
 343. W. R. Bamford. Англ. пат. 916063 (1960); С. А., 58, 8057 (1963).
 344. D. J. Pasto, J. Chow, S. K. Arora. Tetrahedron, 25, 1557 (1969).
 345. R. P. Rastogi, S. K. Baijal. Indian J. Chem., 7, 824 (1969).
 346. J. P. Stalego. Пат. США 2931738 (1960); С. А., 54, 13500 (1960); пат. США 2945128 (1960); С. А., 54, 22044 (1960). G. W. Willcockson. Пат. США 3184429 (1962); С. А., 63, 4483 (1965).
 347. Пат. США 2944054 (1960); С. А., 54, 21746 (1960).
 348. S. P. Potnis, A. G. Khanolkar. Pop. Plast., 14, № 12, 21 (1969).
 349. H. Hamanaka. Японский пат. 7131847 (1968); С. А., 76, 154696 (1972).
 350. H. E. Wixon, G. V. Scott. Пат. США 3639234 (1969); С. А., 76, 142344 (1972). H. K. Wren. Пат. США 3663463 (1970); С. А., 77, 49435 (1972).
 351. Я. М. Паушкин, А. Г. Лякумович, Ю. П. Лосев, А. П. Захарова, А. И. Борисов, В. Н. Максименко, Ф. Ф. Мачус. Авт. свид. 259371 (1968); Бюлл. изобр., № 2, 107 (1970).
 352. P. Nowak, E. F. Weber, W. Busch. Пат. ФРГ 1130167 (1960); С. А., 57, 6136 (1962), пат. ФРГ 1151933 (1960); С. А., 59, 10313 (1963). J. W. Shepherd. Пат. США 3259591 (1961); С. А., 65, 9131 (1966).
 353. S. Trofimenko. Accounts Chem. Res., 4, 17 (1971).
 354. H. Kawakami, H. Satoh, T. Hirose, Sh. Matsuda, S. Ohtsu, Sh. Tonokawa, H. Kawaguchi. Пат. ФРГ 2417118 (1968); С. А., 77, 115885 (1972). Y. Yoshioka, Sh. Kabayashi, A. Mizore. Пат. ФРГ 2158501 (1970); С. А., 77, 103165 (1972).
 355. S. Kotama, M. Sato. Японский пат. 7019384 (1965); С. А., 74, 4346 (1971).
 356. T. Yukisaka, T. Ashiri. Японский пат. 7117598 (1968); С. А., 76, 141838 (1972).
 357. Th. G. Kane, W. D. Robinson. Пат. США 3668166 (1970); С. А., 77, 76121 (1972).
 358. T. Ikeda, F. Otori. Японский пат. 7004866 (1965); С. А., 73, 26346 (1970).
 359. Е. И. Каракозова, Я. М. Паушкин, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколов. Изв. АН СССР. Серия хим., 1973, 325.

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ БОР-ФОСФОРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

К полимерным соединениям, содержащим связи В—Р, относятся фосфиды бора, а также линейные и циклоцепные полибор-фосфаны. В этих соединениях координационные числа обоих элементов равны четырем, это означает, что оба атома имеют октет электронов и для них характерна sp^3 -гибридизация. Большинство полимеров необыкновенно устойчивы к химическому и термическому воздействию, что является следствием очень высокой энергии В—Р-связи.

ФОСФИДЫ БОРА

Фосфид бора состава ВР был известен еще в конце прошлого столетия. Он был получен Бессоном [1, 2] и Муассоном [3] нагреванием до 300°C комплекса $\text{B}_2\text{V}\cdot\text{PH}_3$. Реакция сопровождается выделением бромистого водорода. В исследованиях последних лет было показано, что продуктом этой реакции являются вещества, имеющие состав в пределах $\text{ВР}—\text{B}_2\text{P}_3$. В то же время при пиролизе $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{PCl}_5$ при 300°C и последующем нагревании до 1000°C может быть получен чистый кубический ВР [4]. Вариантом этого метода является реакция BCl_3 с красным фосфором и водородом [5, 6]. Фосфид бора ВР может быть получен при непосредственном взаимодействии элементных бора и фосфора [7, 8]. Технически удобными являются также методы, основанные на реакции паров фосфора с раствором бора в никеле при 1400°C [9, 10] или циркуляции галогидных соединений бора над фосфидами алюминия, магния или цинка при 1000°C [11—14]. Имеются сообщения о получении кристаллов кубического фосфида бора из растворов в расплавленных фосфидах металлов [15—18]. Японские исследователи предложили оригинальный метод получения единичных кристаллов ВР. Предварительно был приготовлен 4%-ный по весу раствор бора в никеле нагреванием элементов в запаянной кварцевой ампуле при 1200°C в течение 3 час. Затем сплав и красный фосфор нагревались в вакуумированной кварцевой ампуле, расположенной горизонтально, при 1250°C . Противоположный конец ампулы выдерживался при температуре

430° С. Давление паров фосфора в ампуле поднималось до 1 атм. Таким путем были получены кристаллы размером $5 \times 3 \times 3$ мм³ [19].

Фосфид бора ВР имеет кубическую структуру типа цинковой обманки (цинкита) с параметром решетки 4,538 Å. Расстояние В—Р равно 1,964 Å [20, 21]. Кристаллы ВР красного или коричневого цвета. Наиболее мелкие из них обычно прозрачны. Форма кристаллов игольчатая или пластинчатая с тетрагональными или гексагональными поверхностями. Пластинчатые кристаллы имеют грани роста {111} или {110}. У игольчатых кристаллов ростовые грани имеют индекс {100} и {111} [19].

Пикнометрическая плотность ВР 2,97 г/см³, т. пл. $> 2000^\circ$ С [22]. По другим данным, плотность составляет 2,4 г/см³, т. пл. 1100° С и микротвердость 3500 кг/мм² [23].

Энергия диссоциации газообразного ВР $D_{298^\circ} = 82,9 \pm \pm 4$ ккал/моль и теплота образования $\Delta H_{298^\circ} = -129,7 \pm \pm 8$ ккал/моль [94]. Для кристаллического ВР $\Delta H_{298^\circ} = -114,11 \pm 0,65$ ккал/моль [95].

Измерены теплоемкости ВР в интервале от -213 до 57° С [69].

Поскольку атомы бора и фосфора имеют почти одинаковую электроотрицательность, фосфид бора не обладает значительной электропроводностью и является полупроводником [15, 24]. Его удельное сопротивление равно 6 ом·см и концентрация носителей тока $n \geq 2 \times 10^{16}$ см⁻³ [19].

Фосфид бора довольно устойчив к нагреванию, но при высокой температуре способен выделять фосфор и превращаться в низшие фосфиды. Так, при 1000° С в атмосфере водорода из ВР может быть получен В₅Р₃ [20]. При 1100° С в вакууме ВР превращается в В₁₂Р₂ [11, 25]. Последний способен еще терять фосфор с образованием фосфидов, в которых отношение В : Р больше 7 : 1 [26]. Низшие фосфиды бора, такие, как В₁₂Р₂, В₁₃Р₂ и В₇Р, расцениваются как индивидуальные соединения [27]. Они имеют структуру трехмерной сетки, подобную структуре карбида бора В₄С [28—30].

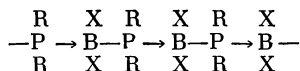
Фосфид бора ВР нерастворим во всех известных растворителях и отличается высокой химической устойчивостью. На него не действуют горячая вода и разбавленные кислоты. Окисляющие кислоты и сильные щелочи вызывают деструкцию. Пары воды при 400° С разлагают ВР до борной кислоты и фосфористого водорода [20]. Фосфид бора устойчив к окислению; на воздухе не горит даже при 1200° С [11]. Хлор при 500° С и давлении 7 атм расщепляет ВР с образованием Cl₃В·РCl₅ [31]. В ВJ₃ фосфид бора реагирует при 1100° С, при этом образуется равновесная смесь газов ВJ и Р₂ [32].

Фосфид бора В₅Р₃ еще более инертен химически, он не горит в атмосфере хлора ниже температуры красного каления и не разрушается азотной кислотой и царской водкой [20, 33].

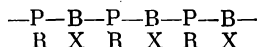
Фосфид бора BP может быть использован как термостойкий полупроводниковый материал, например, для датчиков полупроводниковых тетродов (спейсистеров), приемников ИК-излучения и рабочих тел квантовых генераторов [22]. В качестве выпрямителя он способен работать при 1000° С [109].

ПОЛИБОРФОСФАНЫ

Полимерные элементоорганические соединения со связями B—P могут быть тетраэдрическими координационными соединениями



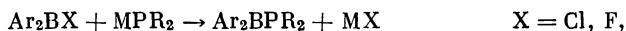
или триковалентными



Тетраэдрические замещенные борфосфаны могут существовать в мономерном состоянии, но более известны как димерные, тримерные и тетрамерные циклические соединения, а также полимерные, преимущественно линейного строения.

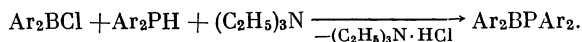
Впервые мономерный борфосфан $(\text{CH}_3)_2\text{PBNH}_2$ был получен Бергом и Вагнером [34] в 1953 г. и охарактеризован как чувствительный к действию нуклеофильных реагентов и способный самопроизвольно полимеризоваться.

Вообще атом, имеющий акцепторный характер, находясь в ковалентной связи с атомом, имеющим донорный характер, может достигнуть электронной насыщенности или путем образования дзвойной связи, или путем ассоциации. Так как л-донорный характер фосфора в данном случае довольно слабый из-за неблагоприятного соотношения между «размерами» 2p-орбиталей бора и 3p-орбиталей фосфора, борфосфанные соединения более склонны к ассоциации. Однако Котс и Ливингстон [35] синтезировали ряд достаточно устойчивых мономерных борфосфанов, поставив заместителями у бора ароматические группы и тем самым создав условия для электронной насыщенности атома бора. В этих соединениях, имеющих структуру Ar_2BPR_2 или Ar_2BPAr_2 , бор связан л-связью в большей мере не с фосфором, а с ароматическими заместителями. Стерические эффекты больших ароматических заместителей возможно также препятствуют образованию полимеров. Мономерные борфосфаны были получены или взаимодействием диарилгалоидборанов с натриевыми или литиевыми производными фосфинов [35]



или непосредственно из галоидборанов и вторичных фосфинов в присутствии третичных аминов, используемых в качестве

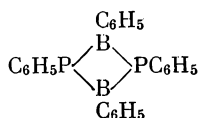
акцепторов галоидводорода [36]:



Мономерные диарилборфосфаны — твердые высокоплавкие вещества, устойчивые к гидролизу и окислению.

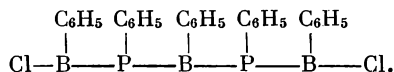
Синтезирован также мономерный борфосфан, содержащий в своем составе кремний [37]: $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{PBH}_2$.

Известны лишь немногие димерные борфосфаны как тригонального, так и тетраэдрического строения. Котс и Ливингстон [36] нагреванием в ксилоле фенилфосфин-фенилдихлорборанового аддукта получили соединение с трикоординационными атомами бора и фосфора. В соответствии с данными элементного анализа и молекулярного веса оно является димерным, и авторы приписывают ему циклическую структуру



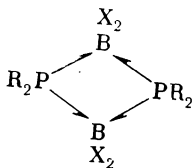
Вещество плавится при 89—91° С и легко окисляется в фенилфосфиновую и фенилборную кислоты.

О получении Р-фенил-В-фенилборфосфана линейного строения, близкого по молекулярному весу к димеру, сообщил Тевебаух [38],



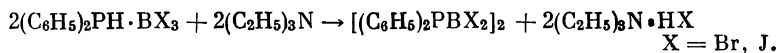
Это соединение образуется при нагревании фенилфосфина и фенилдихлорборана в кипящем бензольном растворе.

Тетраэдрические борфосфаны общей формулы $\text{R}_2\text{BPR}'_2$, где R — водород, алкил или галоид, а R' — алкил или арил, не имеющие предпосылок для внутримолекулярного насыщения валентностей, ассоциируются в димеры, тримеры, тетрамеры и полимеры, образуя σ -связи между атомами бора и фосфора соседних молекул. Димерные соединения, которым придается строение

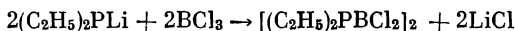


пока немногочисленны и недостаточно всесторонне изучены. Они образуются преимущественно боргалоидированными борфосфанами. Четырехчленная циклическая структура их обусловлена в основном стерическими факторами. Они могут быть получены

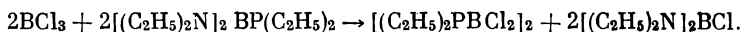
из аддуктов дифенилфосфина с тригалоидбораном обработкой их триэтиламиноом в бензоле [39]:



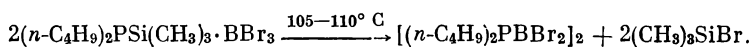
Нэз и Шрегль [40] синтезировали димерные борфосфаны реакцией хлористого бора с диэтилфосфидом лития:



или с В-бис-(диэтиламино)-Р-диэтилборфосфаном [41]:



Был предложен также метод синтеза, предусматривающий разрыв связи Р — Si и замену ее на энергетически более выгодную связь Р — В [37, 42]:

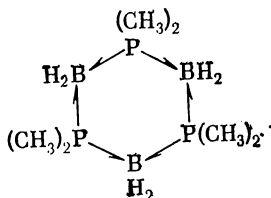


Согласно рентгеноструктурным исследованиям, тетраэдрические димерные борфосфаны являются кристаллическими веществами моноклинной структуры с четырьмя димерными звеньями в одной ячейке [39]. Циклическая молекула нейтральна. Исследования реакционной способности показали, что связь В—Hal недостаточно активна, особенно в случае иодида. $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{B}_2\text{J}_4$, устойчивый во влажном воздухе, при комнатной температуре и в этаноле, с $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ не реагирует. Бромид менее устойчив. Он разлагается во влажном воздухе и реагирует с диэтиламиноом в бензоле, образуя *трис*-диэтиламиноборан и дифенилфосфин [39].

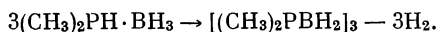
Циклическое строение приписывается димерным борфосфанам на основании данных элементного анализа и молекулярного веса.

Наиболее распространенной структурой борфосфанов являются тримерные циклы, что, по-видимому, связано с их стремлением образовать энергетически более выгодные структуры. Все известные до настоящего времени тримерные циклические борфосфаны содержат тетракоординатные атомы бора и фосфора. О тримерном цикле формулы $[\text{RPBX}]_3$ с тригональным бором и фосфором имеется упоминание лишь в патентах [43].

Простейший представитель этого класса соединений — циклотриборфосфан $(\text{H}_2\text{BPNH}_2)_3$ — не известен. При попытке получения его нагреванием фосфин-борана $\text{PH}_3\cdot\text{BH}_3$ было выделено твердое полимерное вещество состава $\text{PB}_{1,15}\text{N}_{3,91}$ [34]. Первый представитель его замещенных — Р-гексаметилциклотриборфосфан



был получен Бэргом и Вагнером в 1953 г. пиролизом диметилфосфин-боранового аддукта [34]:



Пиролиз моно- и диборанового аддукта тетраметилдифосфина также приводил к образованию смеси продуктов, среди которых основная часть представляла собой Р-гексаметилциклотриборфосфан [44–46]. Рентгеноструктурные исследования, проведенные Гамильтоном [47], и масс-спектрометрические данные [48] подтвердили циклическую структуру Р-гексаметилциклотриборфосфана. Было установлено, что молекула его неплоская и по конфигурации, аналогично циклогексану, имеет форму кресла. Межатомные расстояния равны: Р–В 1,935 Å, Р–С 1,837 Å, В–Н 1,20 Å и С–Н 0,87 Å. Углы между связями Р–В–Р 112°, В–Р–В 118°. Плоскость Н–В–Н перпендикулярна плоскости Р–В–Р, причем угол Н–В–Н равен 119°. Плоскость С–Р–С в свою очередь перпендикулярна плоскости В–Р–В, и угол С–Р–С равен 100°; угол В–Р–С равен 109° [47].

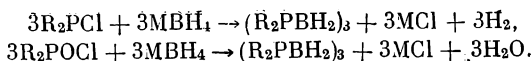
Берг [34, 49] считает, что причина такого значительного отклонения валентного угла Н–В–Н, близкого к 120°, от теоретического (109°) заключается в том, что фосфор в данном случае проявляет тенденцию к привлечению электронов связей В–Н на свои орбитали сверх октета. Так как плоскость Н–В–Н перпендикулярна плоскости Р–В–Р, то по отношению к каждому атому фосфора имеются четыре одинаково расположенных атома водорода. Таким образом, у каждого атома фосфора могут образоваться с привлечением электронов В–Н-связей четыре гибридные орбитали, включающие 3d и возможно 4s- и 4p-орбитали атома фосфора. В результате создаются слабые, но многократные л-связи Р–В, обеспечивающие высокую прочность цикла. Это использование электронов В–Н-связи может компенсировать поляризацию σ-связей, несущих формальный заряд $[(\text{CH}_3)_2\text{P}]^+ - \text{B}^-$, и тем самым способствовать еще большему упрочнению цикла. С другой стороны, вследствие указанного выше взаимодействия атома фосфора с электронами В–Н-связи, электронная плотность на атоме водорода снижается, и он становится менее гидридным, чем в других четвертичных соединениях бора. Такое распределение электронной плотности в молекуле Р-гексаметилциклотриборфосфана подтверждается спектрами поглощения [50] и измерением диполь-моментов [35, 51]. Очевидно, оно обеспечивает высокую стабильность его к нагреванию и химическому воздействию, в частности к действию протонных реагентов. Первые признаки деструкции, выражающиеся в отрыве атомов водорода от бора, проявляются при нагревании его в инертной атмосфере до 360° С. Само же борфосфановое кольцо в указанных условиях стабильно и деструктирует только при 510° С [48]. Р-Гексаметилциклотриборфосфан отличается высокой гидролитической устойчивостью, он не изменяется при действии кипящей воды, концен-

трированной щелочи и 4 *N* соляной кислоты и только при длительном нагревании под давлением с концентрированной соляной кислотой при 300° С разрушается [34].

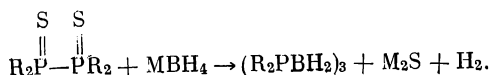
Для усиления обмена электронами со связями В — Н Берг и Брендель [52] заменили метильные группы у фосфора более электроотрицательными фторуглеродными группами. Но поскольку наличие CF₃-групп подавляет донорные свойства атома фосфора, общий итог был таков, что усилившийся индукционный эффект сопровождался, как и предвидели авторы, ослаблением обычной σ-связи между бором и фосфором, что привело к ослаблению прочности цикла. Полученный авторами тример (CF₃)₂PBH₂ был устойчив при нагревании только до 200° С; выше этой температуры наблюдался пиролиз с образованием BF₃, H₂ и твердых не содержащих бора веществ. В водной соляной кислоте при 150° С тримерный цикл медленно гидролизуетс.

В настоящее время имеется целый ряд сообщений, в основном в форме патентов, о синтезе циклотриборфосфанов с разнообразными алифатическими и ароматическими заместителями у атома фосфора и алифатическими и галоидными заместителями у атома бора [54—68].

Основным методом синтеза циклотриборфосфанов остается пиролиз борановых аддуктов вторичных фосфинов. Применяется также восстановление диалкилпроизводных фосфора, например R₂PCl и R₂POCl, боргидридами щелочных металлов по схеме [54, 56, 66]:



Тримерные циклические Р-гексаметил- и Р-гексаэтилборфосфаны были получены восстановительным десульфированием тетраалкилдифосфиндисульфидов борогидридами щелочных металлов [65, 67]:

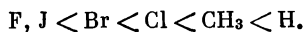


Полностью метилированный борфосфан [(CH₃)₂PB(CH₃)₂]₃ был получен с 30%-ным выходом реакцией диметилфосфина с диметилхлорбораном в присутствии триэтиламина. Авторы [34, 58, 59] считают, что первоначально образуется мономер, который медленно циклизуется в тример.

Тевебаух [38] сообщил о получении 1,3,5-трифенил-2,4,6-трифенил-2,4,6-трихлорциклотриборфосфана (C₆H₅HPBClC₆H₅)₃ кипячением в бензоле смеси фенилфосфина с избытком фенилди-хлорборана. Тример быстро гидролизуетс на воздухе.

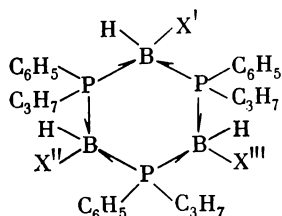
В-Галоидированные циклотриборфосфаны обычно получают галоидированием соответствующих циклотриборфосфанов, применяя в качестве галоидирующего реагента CCl₄ [70]. Эта реакция сильно ускоряется в присутствии предложенных Биддулфом и сотр.

[67] катализаторов, таких, как AlCl_3 , AlBr_3 и J_2 . С хорошим выходом были получены В-гексахлор- и В-гексабромциклотриборфосфаны при галогидировании N-галогидсукцинимидом [71]. В-фторированные циклотриборфосфаны были получены при использовании фтористого водорода [71]. Указанные выше авторы изучили сравнительное влияние заместителя у бора на химические свойства циклотриборфосфанов путем определения их окислительной и гидролитической стабильности и установили следующий порядок:



Известны несимметричные В-дихлор- и В-пентахлорпроизводные, которые были получены хлорированием Р-гексафенилциклотриборфосфана в CCl_4 двумя и пятью молями хлора [72].

Коршак и сотр. [73] реакцией *n*-пропилфенилфосфина с триэтиламин-бораном синтезировали 1,3,5-три-*n*-пропил-1,3,5-трифенилциклотриборфосфан и обработкой его метилхлорметиловым эфиром в присутствии хлористого цинка осуществили ступенчатое хлорметилирование. Были получены продукты, содержащие в качестве заместителей у атомов бора одну, две и три хлорметильные группы



X'	X''	X'''	Т. пл., °С
H	H	CH_2Cl	Вязкая жидкость
H	CH_2Cl	CH_2Cl	55—57
CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2Cl	64—68

Известны тетрамерные циклические борфосфаны. С небольшим выходом они обычно сопутствуют циклотриборфосфанам в процессе их синтеза [34, 44, 46, 53, 74].

Гольдштейн и Якобсон [75] исследовали дифракцию рентгеновских лучей тетрамерного Р-диметилзамещенного борфосфана и показали, что его молекула представляет собой восьмичленный цикл с чередующимися атомами бора и фосфора. Цикл имеет зигзагообразную форму и показывает D_2 -симметрию. Углы между связями В—Р—В $125 \pm 1^\circ$, Р—В—Р $104 \pm 2^\circ$, С—Р—С $103 \pm 2^\circ$. Расстояние между атомами Р—В 2,08 Å, Р—С 1,84 Å. Кристалл моноклинический с $Z = 4$; $a = 21,49$; $b = 6,04$, $c = 17,89$ Å и $\beta = 125^\circ 24'$. Положение водорода не определено.

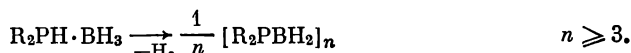
Тетрамерные циклические борфосфаны довольно устойчивы к термическому воздействию. Например, Р-октаметилциклотетраборфосфан не изменился после нагревания его при 255°C в течение двух недель. Однако при длительном нагревании при 350°C наблюдается деструкция и выделение водорода и метана. Часть вещества превращается в устойчивый в этих условиях тример [34].

Гидролитически тетрамерные циклы заметно менее устойчивы по сравнению с тримерными борфосфанами, например, Р-диметилзамещенный тетрамерный борфосфан гидролизует в концентрированной соляной кислоте [34], а тетрамер с трифторметильными группами у атома фосфора полностью разрушается при 93° С в метанольном растворе хлористого водорода [52].

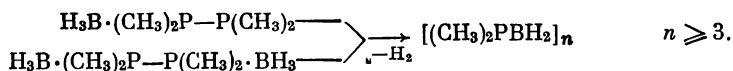
Исходя из равноценности всех В—Р-связей в циклических тримерных и тетрамерных Р-дизамещенных борфосфанах, Михайлов [76] назвал эти связи полукоординационными, тем самым отметив их отличие от обычно донорной связи. Полукоординационная связь прочнее координационной связи, что подтверждается тем, что тримеры и тетрамеры обладают более высокой термической и гидролитической устойчивостью, чем фосфинбораны.

Подводя итог опубликованных сведений о синтезе и исследовании мономерных и олигомерных циклических борфосфанов, можно выделить следующие разработанные методы синтеза их.

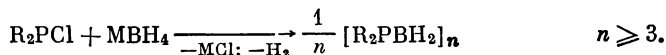
1. Пиролиз аддуктов замещенных фосфинов с бораном, протекающий с выделением водорода. Обязательным условием этого метода является наличие не менее одного атома водорода у фосфора и бора:



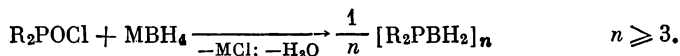
2. Реакция пиролитического разложения моноборанового и диборанового комплекса тетраметилдифосфина:



3. Восстановительное дегалогенирование вторичных и первичных галогидфосфинов R_2PX и RPX_2 с помощью борогидридов щелочных металлов:

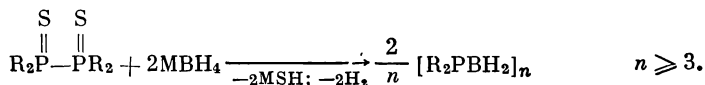


4. Реакция восстановления хлорангидридов дизамещенных кислот фосфора борогидридами металлов:



Реакция проводится в среде кипящего диметилового эфира диэтиленгликоля. Метод экспериментально более доступен по сравнению с предыдущими, но выход конечного продукта значительно меньше.

5. Восстановительное десульфирование тетраалкилдифосфиндисульфидов борогидридами щелочных металлов:



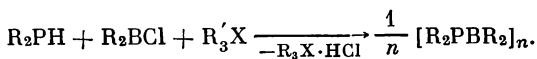
Реакция проходит в смеси тонкорастертых исходных реагентов. Наилучший результат дает применение борогидрида лития.

Общим для всех этих способов является образование промежуточных фосфин-борановых комплексов $R_2PH \cdot BH_3$, последующий пиролиз которых приводит к получению олигомерных борфосфанов. В основе способов получения борфосфанов, которые приводятся ниже, лежит реакция дегалогидирования.

6. Реакция металлоорганических производных диалкил- или диарилфосфинов с диалкил- или диарилгалоидборанами или полностью галогидрированным бораном. Эта реакция приводит к получению мономерных и димерных борфосфанов.



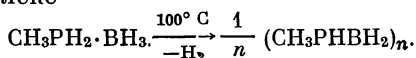
7. Реакция вторичных фосфинов с галоидборанами. Реакция осуществляется в присутствии акцепторов галоидводорода или простым нагреванием в растворе.



Линейные борфосфановые полимеры

Первые сообщения о линейных борфосфановых полимерах появились в 1940 г., когда Гэмбл и Гильмонт [77] при пиролизе фосфин-борана выделили полимерное вещество, строение которого полностью не было установлено. Подобные же результаты были получены и при нагревании дифосфин-диборана $R_2H_4 \cdot 2BH_3$ [78, 79].

Считая, что донорные свойства атома фосфора возрастут, если атом водорода у фосфора будет замещен на какой-либо радикал, Берг и Вагнер [34] подвергли нагреванию монометилфосфин-борановый комплекс

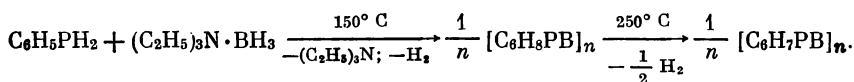


Полученный продукт пиролиза представлял собой вязкое масло. О его полимерном состоянии авторы судили по неспособности этого вещества перегоняться. При дальнейшем нагревании наблюдалось выделение еще одного моля водорода и образование устойчивого к действию 4 N раствора соляной кислоты твердого нелетучего вещества коричневого цвета.

По мнению Берга [34], склонность первичных фосфин-боранов к образованию линейных полимеров обусловлена наличием атома водорода у фосфора. Химически такие полимеры мало устойчивы из-за большой подвижности водорода, стоящего у фосфора. Термически они также не устойчивы, но пиролитическое разложение их протекает сложно и не приводит к превращению полимера в тримерные циклы. Первоначально при нагревании таких полиме-

ров выделяется водород и образуются сетчатые структуры [80]. В более жестких условиях пиролиза начинается отщепление первичного фосфина и твердый остаток обогащается бором [54].

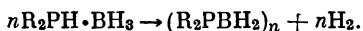
Пиролитические превращения фенилфосфин-борана изучали Коршак, Замятина и Соломатина [81]. При нагревании до 150° С комплекс выделяет один моль водорода и образует линейный полимер состава $[C_6H_5PBNH_2]_n$ с мол. весом 2150. При повышении температуры до 250° С наряду с выделением водорода происходит отщепление фенилфосфина и обогащение твердого остатка бором. Предполагая, что эта деструкция может быть вызвана следами минеральных примесей, оставшихся в комплексе при получении его реакцией фенилдихлорфосфина с борогидридом лития, авторы повторили исследование, исходя из фенилфосфина и триэтиламин-борана. В этом случае отщепление фенилфосфина не происходило и пиролиз осуществлялся по схеме



Полимер $(C_6H_8PB)_n$ имел т. пл. 260—270° С, растворялся в бензоле и имел мол. вес 1076 ($n = 9$). Полимер $(C_6H_7PB)_n$ не плавился, растворялся в диметилформамиде, имел мол. вес 7300 ($n = 60$) и при нагревании в инертном газе до 800° С терял в весе 18%. Полимер не чувствителен к действию кипящей воды [82, 83].

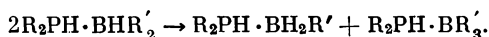
Пиролитические превращения Р-фенилполиборфосфанов изучал также Кузнецов [84, 85]. Реакцией дифенилхлорфосфина с борогидридом натрия им был получен полимер $[(C_6H_5)_2PBNH_2]_n$ с т. пл. 70° С и мол. весом 1000 предположительно линейного строения. В аналогичной реакции фенилдихлорфосфина образовался полимер состава $(C_6H_5PBNH)_n$, которому автор придает сетчатую структуру. Термогравиметрическим исследованием этих полимеров в инертной атмосфере и в воздухе было показано, что основным направлением деструкции является отщепление бензола и образование в конечном итоге фосфида бора PB .

Линейные полимеры строения $-R_2P-BR'_2-$ могут быть получены из вторичных фосфинов. Разработаны несколько методов синтеза таких полимеров. Наиболее общепринятым является пиролиз комплекса фосфин-борана [61, 62, 74, 108]:



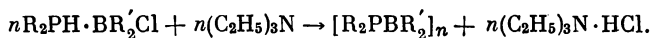
Так был получен линейный Р-бис-(трифторметил)борфосфан $[(CF_3)_2PBNH_2]_n$ [74].

В случае замещенных борана пиролиз мало пригоден для синтеза линейных полимеров, так как уже при умеренном нагревании возможно диспропорционирование, которое, например, для вторичного борана протекает по схеме

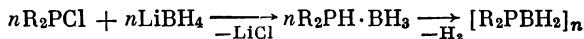


В результате образуется смесь неоднородных продуктов.

Дегалоидированием фосфин-галоидборанов в мягких условиях можно получить с высоким выходом линейные полимеры. В качестве дегалоидирующего агента чаще всего применяются третичные амины [60—62].

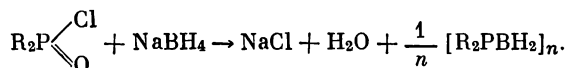


Реакцией галоидфосфинов R_2PCl или фосфонийгалогенидов R_2H_2PCl с борогидридами металлов



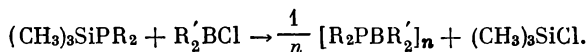
были получены многие фосфорзамещенные линейные полиборфосфаны [61, 62].

Борогидриды металлов способны также восстанавливать хлорангидриды дизамещенных фосфиновых кислот.



Реакция проводится в диметилевого эфире диэтиленгликоля [56]. Эти исходные вещества значительно более доступны и удобны в обращении по сравнению с фосфинами и дибораном. Опубликованы детальные исследования этой реакции [54, 56].

Разработан синтез линейных и циклических борфосфанов, исходя из триметилсилилфосфина и диборана или диалкилборгалогенидов:

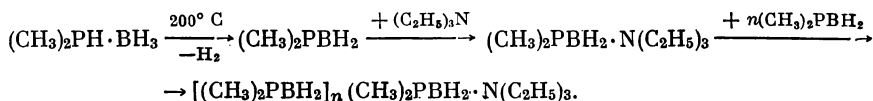


Связь Si—P легко разрывается, благодаря чему могут быть получены с хорошим выходом многие алкил- и арилборфосфаны [37]. Таким путем был получен линейный полимер $[(C_2H_5)_2PBF_2]_n$ [42].

Менее удачными оказались попытки синтеза борфосфанов взаимодействием диметиламинофосфинов $P[N(CH_3)_2]_3$, $CH_3P[N(CH_3)_2]_2$, $(CH_3)_2PN(CH_3)_2$ с BR_3 , BF_3 и BCl_3 . В большинстве случаев соответствующие комплексы не образуются, а происходят обменные реакции, в результате которых в случае, например, реакции с BCl_3 были выделены CH_3PCl_2 и $(CH_3)_2PCl$ [86].

Линейные борфосфаны термически не устойчивы и при нагревании выше $200^\circ C$ почти полностью деструктурируются, превращаясь в тримерные и тетрамерные циклы [45]. В этом смысле их можно расценивать как промежуточные продукты в синтезе циклических борфосфанов. Механизм деполимеризации, по мнению Берга [45], обусловлен наличием донорной связи $P \rightarrow B$ от звена к звену по всей длине открытой цепи молекулы, в результате чего на одном конце должна быть связь $R_2P \rightarrow B$, а на другом свободная пара электронов фосфора. При повышении температуры возможно смещение донорной связи на три единицы по длине цепи,

и концевая R_2P -группа сможет закрыть тримерный цикл. При таком механизме деполимеризации достаточно блокировать концевые группы третичными аминами или фосфинами для того, чтобы сделать линейный полимер устойчивым к нагреванию выше $250^\circ C$. Такие опыты осуществили Вагнер и Казерио [87], проведя пиролиз комплекса фосфин-борана в присутствии 10 мол. % (и более) триэтиламина. Ими предложена следующая схема реакций:



Полимер, полученный с выходом 49%, растворялся в горячем бензоле, плавился при температуре $170-172^\circ C$ и имел мол. вес 6000, $n = 80$. Полимер, образующийся при пиролизе метилэтилфосфин-ооранового аддукта, плавился при $118-126^\circ C$ и отличался меньшим молекулярным весом (1836), $n = 21$.

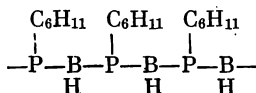
Аналогичный результат был получен и при использовании других оснований в качестве реагентов, блокирующих концевые группы полимеров, например, диметилфосфина, триметилфосфина, триметиламина и три-*n*-бутиламина. Этим методом синтезировано большое число линейных полиборфосфанов [88]. Обработкой таких полимеров соляной кислотой с целью частичного удаления основания, закрывающего концевые группы, можно достигнуть дальнейшего увеличения молекулярного веса, при этом механические свойства полимеров улучшаются [89].

Дюмонт и Рейнхардт [90] получили полиборфосфан восстановлением триметилфосфинтриметилборана $(CH_3)_3P \cdot B(CH_3)_3$ водородом при температуре $250^\circ C$ и давлении 170 атм. Полимер не растворялся в органических растворителях и был устойчив к нагреванию до $350^\circ C$.

В патенте [91] сообщается о возможности превращения Р-гексаметилциклотриборфосфана в полимер нагреванием его при $260-300^\circ C$.

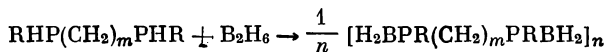
Коршак и сотр. [92], подвергнув ионизирующему облучению Р-гексаметилциклотриборфосфан, получили с выходом 27% растворимый в бензоле полимер состава $[(CH_3)_2PBNH_2]_n$ с мол. весом 4700 ($n = 63$). При длительном нагревании в вакууме при $350^\circ C$ полимер превратился в исходный циклотриборфосфан, который был выделен в виде сублимата с выходом 67%.

При облучении тримерного циклического Р-дициклогексилфосфиноборана наблюдалось отщепление циклогексана и образование легко окисляющегося на воздухе линейного полимера с трикоординационными атомами бора и фосфора [93]:

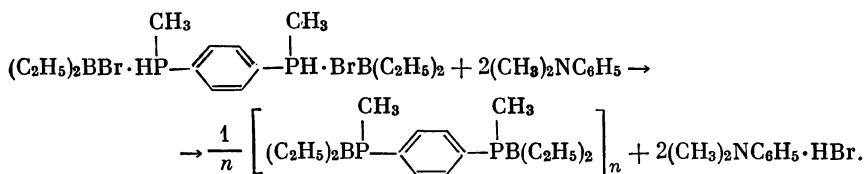


Линейные полиборфосфаны так же, как и циклические, способны галоидироваться. Например, при нагревании линейного $[(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2]_n$ с избытком хлористого метила в присутствии хлористого алюминия был получен высокоплавкий, термически и химически устойчивый полимер $[(\text{CH}_3)_2\text{PBCl}_2]_n$ [64, 70].

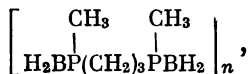
Опубликован ряд патентов [96—102], описывающих способ получения полиборфосфанов, содержащих в цепи молекулы углеводородные звенья. Они могут быть получены из вторичных дифосфинов и диборана по уравнению



или из комплексов вторичных дифосфинов с диалкилгалоидборанами реакцией их с третичными аминами, например,



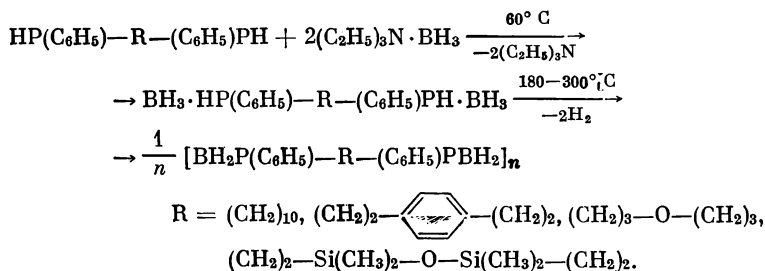
Полимер, содержащий триметиленовые связывающие звенья состава



был устойчив к нагреванию до 350°C . Полимер с ароматическими звеньями не растворялся и был эластичным.

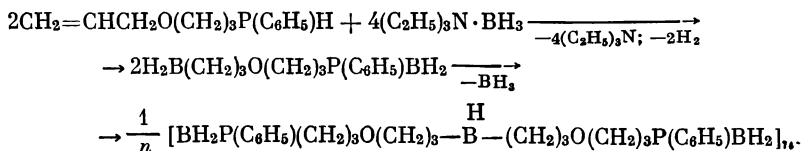
Аналогичные полимеры были получены из дифункциональных алкилендиборанов $\text{X}_2\text{B}(\text{CH}_2)_n\text{BX}_2$ и фосфинов R_3P . Никаких данных о структуре этих полимеров не приводится, однако высказывается предположение о их полициклическом строении [97—99].

Замятина, Коршак и Соломатина [103—106] осуществили реакцию ряда вторичных бисфосфинов с триэтиламин-бораном и изучили свойства полученных полимеров:

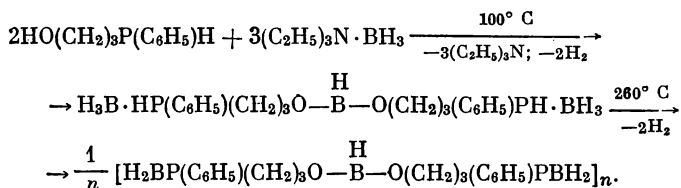


Все полимеры представляли собой твердые стеклообразные вещества, нерастворимые в органических растворителях, с высокими температурами размягчения, устойчивые к нагреванию. Полимер, полученный на основе 1,40-бис-(фенилфосфин)декана, устойчив при нагревании до 380—390° С как в инертном газе, так и на воздухе. Полимеры не изменяются при кипячении в воде и под действием 5 *N* раствора соляной кислоты и 5 *N* раствора щелочи. Исключение составляет полиборфосфан с силоксановыми связывающими звеньями, который медленно разрушается в кипящей водной щелочи. Деструкции в первую очередь подвергаются связи Si — O — Si.

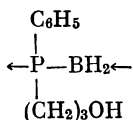
Был получен также нерастворимый, устойчивый во влажном воздухе полимер с т. пл. 110—113° С реакцией 3-аллилоксипропилфенилфосфина с избытком триэтиламинборана. При этом наблюдалось гидроборирование двойной связи и последующее диспропорционирование монозамещенного борана:



С целью раскрытия строения полиборфосфанов, получаемых на основе бисфосфинов, была осуществлена реакция 3-оксипропилфенилфосфина с триэтиламинбораном и получен полимер, содержащий связи B—O.

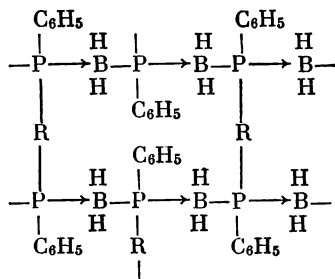


При гидролизе этого полимера был выделен полиборфосфан соответствующего элементного состава, легко растворимый в органических растворителях, с мол. весом 2700 ($n = 15$):



На основе этого исследования авторы делают заключение, что молекулы полимеров, полученных из бисфосфинов, построены из линейных цепей чередующихся атомов бора и фосфора, соеди-

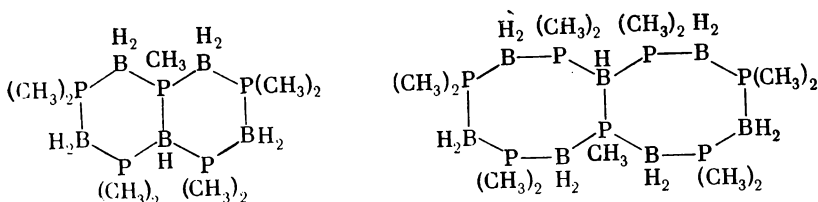
ненных между собой углеводородными или элементоорганическими звеньями:



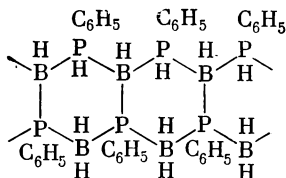
т. е. имеют сетчатую структуру.

Полициклические борфосфановые полимеры

Впервые полициклические олигомерные борфосфаны были получены Бергом и Вагнером [107] совместным пиролизом смеси борановых комплексов первичных и вторичных фосфинов. В соответствии с элементарным анализом и молекулярным весом состав полимеров выражается формулой $(\text{RR}'\text{PBH}_2)_n(\text{R}'''\text{PBH})_m$, где $n = 4, 5$ и $m = 1, 2$. При наличии у фосфора метильных групп эти соединения были устойчивы до 450°C . Авторы приписывают им полициклическое строение.



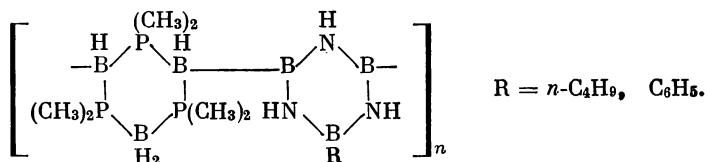
Не исключена возможность, что неплавкий, малорастворимый полимер с мол. весом 7300, полученный пиролизом боранового комплекса фенилфосфина [81—83], общей формулы $(\text{C}_6\text{H}_7\text{PB})_n$, имеет полициклическое строение



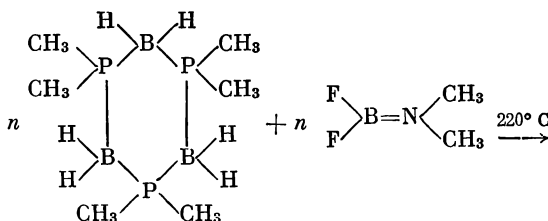
Полиборфосфан, молекулы которого построены из тримерных циклов, соединенных углеводородными звеньями, был получен с выходом 40% как нерастворимая в бензоле фракция при ионизирующем облучении Р-гексаметилциклотриборфосфана. Полимер

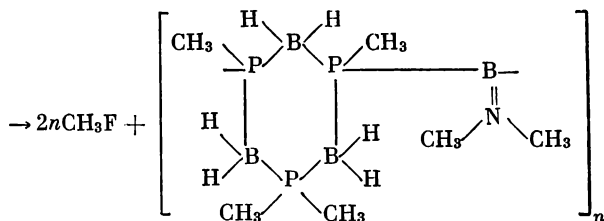
$$\{H_2BPCH_3[CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2]\}_3 \rightarrow [H_2BPCH_3(CH_2CH=CH_2)]_3.$$

Поликонденсацией Р-гексаметилциклотриборфосфана с В-трибутилборазолом и В-трифенилборазолом были получены [111] неплавкие, нерастворимые полимеры, которым авторы в соответствии с элементарным составом приписывают следующее строение



Опубликовано сообщение [112] о циклоэпном полиборфосфаре, полученном поликонденсацией Р-гексаметилциклотриборфосфана с N-диметил-В-дифторборазеном:

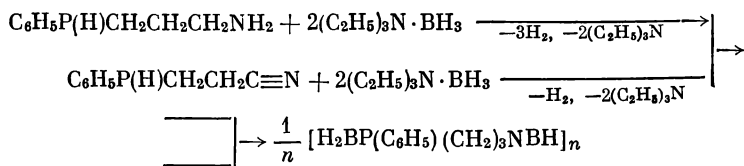




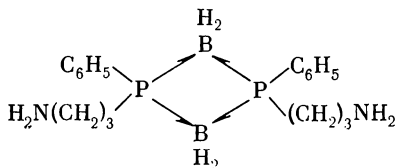
Полимер с мол. весом 5500 растворим в формамиде, диметилформамиде и *m*-крезоле. В инертной среде полимер не изменяется при нагревании до 320° С, а при 600° С потери веса не превышают 12—15%. При нагревании на воздухе полимер менее устойчив; уменьшение веса наблюдается при 280—300° С. При длительном нагревании на воздухе наблюдается увеличение веса полимер за счет присоединения кислорода.

Первоначальным этапом реакции, по мнению авторов [112], является образование комплексной связи между сильной акцепторной группировкой BF_2 и атомом фосфора, донорные свойства которого усиливаются метильными группами. Структура полимера подтверждается спектроскопическими рентгенографическими исследованиями.

Полимеры полициклической структуры были получены реакцией 3-аминопропилфенилфосфина и 2-цианэтилфенилфосфина с триэтиламинбораном по схеме



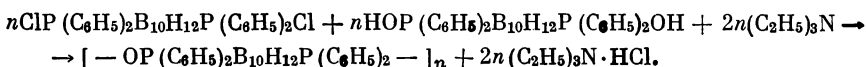
Оба полимера с т. размягч. около 200° С устойчивы к нагреванию в пределах 300—350° С. По элементному составу они идентичны. Для выяснения строения полимеров был осуществлен их гидролиз, при котором происходил разрыв только связи $\text{B}-\text{N}$. Основным продуктом гидролиза полимера, полученного из 3-аминопропилфенилфосфина, оказался диамин. В соответствии с элементным анализом и молекулярным весом, а также характеристиками его производных, полученных реакцией с бензоилхлоридом и фенилдиизоцианатом, полимер имеет следующее строение:



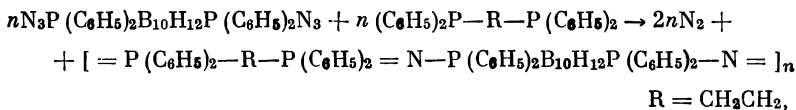
Предполагается наличие в полимере димерных борфосфановых циклов. Продукт гидролиза полимера, полученного из 2-цианэтилфенилфосфина, имел мол. вес 800, что соответствует четырем мономерным борфосфановым звеньям [113, 114].

Высшие борогидриды также могут быть использованы для синтеза полиборфосфанов. Электрононенасыщенная борогидридная сетка способна прочно удерживать электронодонорные фосфиновые звенья, сохраняя при этом прочные В—В-связи. Берг [49, 115] осуществил реакцию между пентабораном B_5H_9 и диметиламинодиметилфосфином $(CH_3)_2NP(CH_3)_2$ и получил очень устойчивый прозрачный стеклообразный полимер формулы $\{B_5H_9[(CH_3)_2P]_2(CH_3)_2N\}_n$. В этом соединении борфосфановые циклы связаны борогидридными агрегатами в линейные молекулы, поперечносшитые аминогруппами.

Были получены полиборфосфаны, содержащие в своем составе также декаборановые ядра, например, конденсацией *бис*-(хлордифенилфосфин)декаборана с *бис*-(оксидифенилфосфин)декабораном в присутствии третичного амина по схеме



и реакцией *бис*-(азидодифенилфосфин)декаборана с 1,2-*бис*-(дифенилфосфино)этаном и 1,2-*бис*-(дифенилфосфино)бензолом [116]:



Отличительным свойством полиборфосфанов является их высокая химическая и гидролитическая устойчивость. Она несколько понижена у линейных и борогалоидированных полимеров и практически вполне удовлетворительна у полимеров сетчатой и полициклической структуры. Последние в большинстве своем термостойки, они выдерживают длительное нагревание при 300—350° С, производные пентаборана устойчивы до 500° С [49, 115]. При нагревании полимеров на основе декаборана до 270° С наблюдается выделение водорода, возможно из декаборанового ядра, однако цепь полимера устойчива до 320° С [116].

Механические свойства полиборфосфанов не всегда удовлетворительны. Линейные полимеры пластичны, но малопрочны. Сетчатые и полициклические полимеры при комнатной температуре — стеклообразные вещества, при повышенной температуре некоторые из них становятся пластичными. Полиборфосфаны обладают хорошей адгезией к металлу и стеклу [89].

Тримерные циклические борфосфаны в ряде патентов рекомендуются для использования их в качестве термостойких диэлектриков или гидравлических жидкостей [61, 62, 64, 100, 107, 117].

Физические константы полиборфосфанов

Звено полимера или соединение	Мол. вес	Число звеньев	Т. пл., °C	Температура начала разложения, °C	Литература
-------------------------------	----------	---------------	------------	-----------------------------------	------------

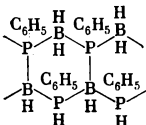
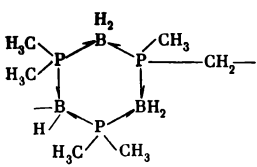
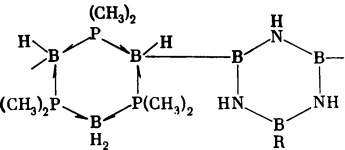
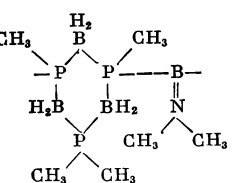
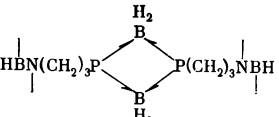
Полиборфосфаны линейные

$-\text{PR}_2 \rightarrow \text{BH}_2-$					
$\text{R} = \text{CH}_3$	—	—	Вязкое масло	—	[34]
$\text{R} = \text{CH}_3$	4700	63	—	350	[92]
$-\text{RR}'\text{P} \rightarrow \text{BH}_2$					
$\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{OH},$ $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5;$	2700	15	—	—	[106]
$\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH},$ $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5]$	—	3—4	—	—	[106]
$-\text{H}_2\text{P} \rightarrow \text{B}(\text{CH}_3)_2 - [(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2]_n \text{Y}$	2080	—	45—50	—	[34]
$\text{Y} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	—	80	170—172	—	[87, 88]
$\text{Y} = (n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$	—	—	164—168	—	[88]
$\text{Y} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	—	183	169—172	—	[88]
$\text{Y} = (\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	—	—	153—160	—	[88]
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PBH}_2]_n(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot$ $\cdot [\text{RR}'\text{PBH}_2]_n(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	—	—	263—267	—	[88]
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$	—	—	118—126	—	[88]
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	—	—	76—78	—	[88]
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = n\text{-C}_3\text{H}_7$	—	10	—	—	[88]
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$	—	—	122—125	—	[88]
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$	—	5,8	—	—	[88]
$[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{PBH}_2] \cdot$ $\cdot [\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{PBH}_2]$	—	—	77—85	—	[88]

Полиборфосфаны сетчатой структуры

$[\text{H}_2\text{BP}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PBH}_2]_n$	—	—	—	300	[97]
$-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{BH}_2 - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{BH}_2 -$					
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{BH}_2 - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{BH}_2 - \\ \\ \text{R} \end{array}$					
$\text{R} = (\text{CH}_2)_{10}$	—	—	220 *	390	[106]
$\text{R} = (\text{CH}_2)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_2$	—	—	180 *	180	[106]
$\text{R} = (\text{CH}_2)_3 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3$	—	—	180 *	250	[106]

Таблица (окончание)

Звено полимера или соединение	Мол. вес	Число звеньев	Т. пл., °С	Температура начала разложения, °С	Литература
$R = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ (\text{CH}_2)_2 \text{Si} - \text{O} - \text{Si} (\text{CH}_2)_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	—	—	160*	360	[106]
$R = (\text{CH}_2)_3 \text{O} (\text{CH}_2)_3 - \text{B} - (\text{CH}_2)_3 \text{O} (\text{CH}_2)_3$	—	—	100—113	—	[119]
<i>Полициклические полиборфосфаны конденсированные</i>					
	7300	60	до 400° не пла- вится	<400	[82, 83]
<i>Полициклические полиборфосфаны сшитые</i>					
	5200	—	20 *	250	[92]
	—	—	50 *	350	[111]
$R = \text{C}_6\text{H}_5$ $R = \text{C}_6\text{H}_5$	5000	—	Не пла- вится	450	[111]
	5500	—	То же	320	[112]
	—	—	200 *	350	[113, 114]

Примечание. Цифры со звездочкой — температуры размягчения.

Борфосфановые аддукты могут найти применение как стабилизаторы твердого топлива [43] и в качестве добавок к жидкому топливу [101, 107].

Полимерные борфосфаны могут быть использованы в качестве термостойких диэлектриков [115], эластомеров и клеев [118], защитных покрытий металлических поверхностей [72] и пластиков, упрочненных стеклянным волокном [50].

В таблице приведены физические константы некоторых полиборфосфанов.

Из числа известных фосфидов бора наиболее изучен монофосфид РВ — кристаллическое вещество, нерастворимое во всех известных растворителях и химически инертное. В технике фосфид бора находит применение как термостойкий полупроводниковый материал.

Органические полимеры, содержащие связи В—Р, так называемые полиборфосфаны, получены сравнительно недавно и еще мало изучены. Наличие координационно насыщенных атомов бора и фосфора обеспечивает им высокую устойчивость к химическому и термическому воздействию. При повышенной температуре они эластичны и обладают высокой адгезией к металлам и стеклу.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Besson. Compt. rend., **110**, 80, 516 (1890).
2. A. Besson. Compt. rend., **113**, 78 (1891).
3. H. Moisson. Compt. rend., **113**, 787 (1891).
4. R. C. Vickery. Nature, **184**, 268 (1959).
5. J. Cueilleron, F. Thevenot. Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 402.
6. F. Williams, R. A. Ruehrwein, T. Moeller. Пат. США 2974064 (1961); C. A., **55**, 14850 (1961).
7. P. Popper, T. A. Ingles. Nature, **179**, 1075 (1957).
8. F. V. Williams. Пат. США 3094387 (1957); C. A., **59**, 7179 (1963).
9. T. L. Chu, J. M. Jackson, R. K. Smeltzer. J. Electrochem. Soc., **120**, 802 (1973).
10. B. D. Stone. Пат. США 3009780 (1959); C. A., **56**, 4194 (1962).
11. F. V. Williams, R. A. Ruehrwein, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1330 (1960).
12. F. V. Williams. Пат. США 2984577 (1961); C. A., **55**, 20358 (1961).
13. J. Cueilleron, F. Thevenot. Bull. Soc. Chim. France, **1966**, 2763.
14. Франц. пат. 1458892 (1966); C. A., **67**, 4445 (1967).
15. B. Stone, D. Hill. Phys. Letters, **4**, 282 (1960).
16. R. J. Archer, R. Y. Koyama, E. I. Loebner, R. C. Lucas. Phys. Rev. Letters, **12**, 538 (1964).
17. Б. В. Баранов, Я. А. Оксман, В. Д. Прочухан, В. Н. Смирнов. Оптика и спектроскопия **19**, 987 (1965); Б. В. Баранов, В. Д. Прочухан, Н. А. Горюнова. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, **3**, 1691 (1967).
18. K. I. Stearns, P. E. Greene. J. Electrochem. Soc., **112**, 1239 (1965).
19. M. Iwani, N. Fujita, K. Kawabe, Japan. J. Appl. Phys., **10**, 1746 (1971). В. А. Фомичев. Физика твердого тела, **15**, 1286 (1973);
20. Ван Везер. Фосфор и его соединения, т. 1. М., ИЛ, 1962, стр. 118.
21. И. Ю. Андреева, Г. В. Ефремов. Вестник ЛГУ, № 10, вып. 2, **130**, (1964); J. A. Hemstreet, C. Y. Fong. Phys. Rev., **B6**, 1464 (1972).
22. Краткая химическая энциклопедия. М., 1967, т. 5, стр. 477.

23. *R. Thompson*. Progress in Boron Chemistry, v. 2. Pergamon Press. 1970, p. 204.
24. *P. Manca*. Physics Chem. Solids, **20**, 268 (1961).
25. *D. E. Hill*. Пат. США 3147413 (1960); *C. A.*, **62**, 1189 (1965).
26. *D. E. Hill, A. S. Epstein*. Пат. США 3077506 (1960); *C. A.*, **59**, 2275 (1963).
27. *J. Economy, V. I. Matkovich, R. F. Giese, Z. Krist.*, **B122**, 248 (1965); *F. V. Williams, R. A. Ruehrwein*. J. Am. Chem. Soc., **82**, 1330 (1960).
28. *H. C. Clark, J. L. Hoard*. J. Am. Chem. Soc., **65**, 2115 (1943).
29. *F. W. Glaser, D. Moskowitz, B. Post*. J. Appl. Phys., **24**, 731 (1953).
30. *V. I. Matkovich*. J. Am. Chem. Soc., **83**, 1804 (1961).
31. *Г. Л. Гальченко, Б. И. Тимофеев, Д. А. Гедакян, Я. Х. Гринберг, З. С. Медведева* Изв. АН СССР. Неорганические материалы, **2**, 1410 (1966).
32. *Я. Х. Гринберг, Н. Р. Суаная, З. С. Медведева*. Там же, стр. 2130.
33. *F. V. Williams, R. A. Ruehrwein*. Пат. США 2966426 (1960); *C. A.*, **55**, 8786 (1961).
34. *A. B. Burg, R. I. Wagner*. J. Am. Chem. Soc., **75**, 3872 (1953).
35. *G. E. Coates, J. G. Livingstone*. J. Chem. Soc., **1961**, 1000.
36. *G. E. Coates, J. G. Livingstone*. J. Chem. Soc., **1961**, 5053.
37. *H. Nöth, W. Schrägle*. Z. Naturforsch., **16b**, 473 (1961).
38. *A. D. Tevebaugh*. Inorg. Chem., **3**, 302 (1964).
39. *W. R. Gee, R. A. Chaw, B. C. Smith, G. J. Bullen*. Proc. Chem. Soc., **1961**, 432.
40. *H. Nöth, W. Schrägle*. Angew. Chem. Intern. Ed. Eng., **1**, 457 (1962).
41. *H. Nöth, W. Schrägle*. Chem. Ber., **97**, 2218 (1964).
42. *H. Nöth, W. Schrägle*. Chem. Ber., **98**, 352 (1965).
43. *W. D. English*. Пат. США 3035095 (1958); *C. A.*, **57**, 11239 (1962); *W. D. English, G. Grove*. Англ. пат. 848656 (1960); *C. A.*, **55**, 7906 (1961).
44. *A. B. Burg, J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 258 (1959).
45. *A. B. Burg*. J. Am. Chem. Soc., **83**, 2226 (1961).
46. *H. Nöth*. Z. Naturforsch., **15b**, 327 (1960).
47. *W. C. Hamilton*. Acta Cryst., **8**, 199 (1955).
48. *R. E. Florin, L. A. Wall, F. L. Mohler, E. Quinn*. J. Am. Chem. Soc., **76**, 3344 (1954).
49. *A. B. Burg*. Angew. Chem., **72**, 183 (1960).
50. *K. R. Eilar, R. I. Wagner*. Chem. Eng. News, **40**, 138 (1962).
51. *G. M. Phillips, J. S. Hunter, L. E. Sutton*. J. Chem. Soc., **1945**, 146.
52. *A. B. Burg, G. Brendel*. J. Am. Chem. Soc., **80**, 3198 (1958).
53. *R. J. Wagner, M. E. Goodrow*. Пат. США 3240815 (1962); *C. A.*, **64**, 14217 (1966).
54. *A. B. Burg, R. I. Slota*. J. Am. Chem. Soc., **82**, 2145 (1960).
55. *A. B. Burg, R. I. Slota*. J. Am. Chem. Soc., **82**, 2148 (1960).
56. *A. B. Burg, R. I. Slota*. Пат. США 2877272 (1959); *C. A.*, **53**, 16062 (1959).
57. *R. D. Steward, D. R. Stern*. Пат. США 2879301 (1959); РЖХим, **1961**, 5Л115.
58. *A. B. Burg, R. I. Wagner*. Пат. США 2920107 (1960); РЖХим, **1961**, 21Л82.
59. *A. B. Burg, R. I. Wagner*. Пат. США 2921095 (1960); РЖХим, **1962**, 7П192.
60. *A. B. Burg, R. I. Wagner*. Пат. США 2921096 (1960); РЖХим, **1962**, 7П200.
61. *A. B. Burg, R. I. Wagner*. Пат. США 2925440 (1960); *C. A.*, **54**, 15408 (1960).
62. *A. B. Burg, R. I. Wagner*. Пат. США 3012076 (1959); *C. A.*, **57**, 10039 (1962).
63. *A. B. Burg, R. I. Wagner*. Пат. США 2926194 (1960); *C. A.*, **54**, 15218 (1960).
64. *A. B. Burg*. Пат. США 2916518 (1959); *C. A.*, **54**, 5464 (1960).

65. *R. Ch. Cass, R. Long, M. P. Brown.* Англ. пат. 882532 (1961); С. А., 56, 12948 (1962).
66. *E. Hofmann.* Англ. пат. 908106 (1962); С. А., 58, 6862 (1963).
67. *R. H. Biddulph, M. P. Brown, R. C. Cass, R. Long, H. B. Silver.* J. Chem. Soc., 1961, 1822.
68. *E. Hofmann.* Англ. пат. 941558 (1961); С. А., 60, 4185 (1964).
69. *А. Ф. Демиденко, Я. Х. Гринберг, В. И. Коценко.* Ж. физ. химии, 47, 2155 (1973).
70. *A. B. Burg, R. I. Wagner.* Пат. США 3025326 (1959); С. А., 57, 8619 (1962).
71. *M. H. Goodrow, R. I. Wagner, R. D. Stewart.* Inorg. Chem., 3, 1212 (1964).
72. *E. Hofmann.* Англ. пат. 928350 (1960); С. А., 59, 12843 (1963).
73. *А. И. Соломатина.* Кандидатская диссертация. М., 1970, стр. 93.
74. *A. B. Burg, G. Brendel.* Пат. США 2959620 (1960); РЖХим, 1961, 23Л95.
75. *P. Goldstein, R. A. Jacobson.* J. Am. Chem. Soc., 84, 2457 (1962).
76. *Б. М. Мизайлов.* Химия бороводородов. М., «Наука», 1967, стр. 128.
77. *E. L. Gambl, P. Gilmont.* J. Am. Chem. Soc., 62, 717 (1940).
78. *G. J. Beicht, E. C. Evers.* J. Am. Chem. Soc., 80, 5344 (1958).
79. *H. Brumberger, R. A. Marcus.* J. Chem. Phys., 24, 741 (1956).
80. *A. B. Burg, R. I. Wagner.* Англ. пат. 852970 (1960); С. А., 56, 505 (1962).
81. *В. В. Коршак, В. А. Замятина, А. И. Соломатина.* Изв. АН СССР. Серия хим., 1964, 1541.
82. *А. И. Соломатина.* Кандидатская диссертация. М., 1970, стр. 47.
83. *В. А. Замятина.* Докторская диссертация. М., 1970, стр. 153.
84. *Н. Т. Кузнецов.* Ж. неорг. хим., 9, 1817 (1964).
85. *Н. Т. Кузнецов.* Неорганические материалы, 3, 177 (1967).
86. *R. Holmes, R. Wagner.* J. Am. Chem. Soc., 84, 357 (1962).
87. *R. I. Wagner, F. F. Caserio.* J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 259 (1959).
88. *A. Burg, R. I. Wagner.* Пат. США 3071553; РЖХим, 1964, 20Н57П.
89. *M. F. Lappert, G. J. Leigh (Ed.)* Developments in Inorganic Polymer chemistry. Elsevier Publishing Company, Amsterdam — London — New York, 1962, p. 57—86.
90. *E. Dumont, H. Reinhardt.* Пат. ФРГ 1044811 (1957); С. А., 55, 1444 (1961).
91. *C. P. Haber, C. O. Wilson.* Пат. США 2892873 (1959); С. А., 54, 3203 (1960).
92. *В. А. Замятина, В. В. Коршак, А. И. Соломатина, Ю. Г. Чикишев, Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков, П. Я. Глазунов.* ДАН СССР, 159, 1361 (1964).
93. *А. И. Соломатина, Ю. Г. Чикишев, Б. Л. Цетлин, В. А. Замятина, В. В. Коршак.* Неорганические материалы, 3, 381 (1967).
94. *K. A. Gingerich.* J. Chem. Phys., 56, 4239 (1972).
95. *Г. Л. Галченко, Б. И. Тимофеев, Я. Х. Гринберг.* Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 8, 634 (1972).
96. *A. B. Burg, R. I. Wagner.* Пат. США 2934564 (1960); С. А., 54, 18437 (1960).
97. *E. Hofmann.* Англ. пат. 941556 (1960); С. А., 60, 4305 (1964).
98. *E. Hofmann.* Англ. пат. 941557 (1960); С. А., 60, 4184 (1964).
99. *E. Hofmann.* Англ. пат. 941558 (1961); С. А., 60, 4185 (1964).
100. *R. I. Wagner.* Пат. США 291008 (1960); С. А., 54, 20878 (1960).
101. *R. I. Wagner.* Пат. США 2944085 (1960); С. А., 54, 24400 (1960).
102. *A. B. Burg, R. I. Wagner.* Пат. США 2948689 (1960); РЖХим, 1962, 20П-210.
103. *В. А. Замятина, А. И. Соломатина, В. В. Коршак.* Неорганические материалы, 3, 891 (1967).
104. *В. А. Замятина, В. В. Коршак, А. И. Соломатина, Е. С. Тамбовцева.* Неорганические материалы, 5, 894 (1969).
105. *В. А. Замятина, В. В. Коршак, А. И. Соломатина, Т. А. Дубова.* Ж. неорг. химии., 14, 1589 (1969).

106. V. V. Korshak, V. A. Zamyatina, A. I. Solomatina, E. I. Fedin, P. V. Petrovskii, J. Organometal. Chem., 17, 201 (1969).
107. A. B. Burg, R. I. Wagner. Англ. пат. 852970 (1960); С. А., 56, 505 (1962).
108. A. B. Burg, R. I. Wagner. Англ. пат. 912530 (1960); С. А., 59, 4121 (1963).
109. F. V. Williams, R. A. Ruehrwein, D. E. Hill. Пат. ФРГ 1162485 (1964); С. А., 62, 5998 (1965).
110. R. Wagner, C. Wilson. Inorg. Chem., 5, 1009 (1966).
111. В. В. Коршак, А. И. Соломатина, Н. И. Бекасова, В. А. Замятина. Изв. АН СССР. Серия хим., 1963, 1856.
112. И. Д. Колли, С. В. Кривенко, Р. А. Родионов, В. И. Спицын. Ж. неорг. хим., 12, 2681 (1967).
113. В. А. Замятина, А. И. Соломатина, В. В. Коршак, Б. В. Локшин. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 3, 524 (1967).
114. А. И. Соломатина. Кандидатская диссертация. М., 1970, стр. 69.
115. A. B. Burg. Пат. США 3071552 (1958); С. А., 58, 6943 (1963).
116. H. Schroeder, I. R. Reiner, Th. A. Knoules. Inorg. Chem., 2, 393 (1963).
117. A. B. Burg. Пат. США 3117157 (1959); С. А., 60, 6871 (1964).
118. Chem. Eng. News, 35, 21 (1957); 37, 40 (1959).
119. В. А. Замятина. Докторская диссертация. М., 1970, стр. 148.

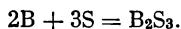
ПРОЧИЕ ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ БОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

БОР-СЕРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Сульфид бора

При взаимодействии бора с серой, взятых в различных соотношениях в газовой фазе образуются сульфиды бора: B_2S_3 , BS_2 и BS , а также полимерные молекулы $(BS_2)_m$ и $(BS)_n$ с различной степенью полимеризации [1]. Из них наиболее подробно охарактеризован B_2S_3 .

Трисульфид бора B_2S_3 впервые был синтезирован пропусканьем паров CS_2 над раскаленной смесью B_2O_3 с углеродом [2]. Чаще всего трисульфид бора получают при прокаливании бора в парах серы



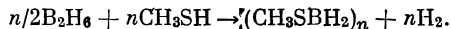
Существует три модификации трисульфида бора: кристаллическая, стеклообразная прозрачная и аморфная белая непрозрачная. Кристаллы трисульфида бора имеют плотность $1,55 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 310°C , причем при плавлении это вещество переходит через довольно широкую зону пластического состояния и при застывании образует стеклообразное вещество. Трисульфид бора нерастворим в большинстве растворителей, в частности в сероуглероде и бензине, но растворим в треххлористом фосфоре. Вода и спирты разлагают трисульфид бора.

В более поздней работе [3] сообщается, что кристаллический B_2S_3 имеет т. пл. $563 \pm 3^\circ$ и $d = 1,71 \div 1,72 \text{ г/см}^3$.

Полимеры со связями B—S в звене

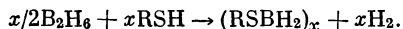
Полимеры со связями B—S в цепи немногочисленны. Они подробно описаны в обзоре Михайлова [4], посвященном серусодержащим органическим соединениям бора.

Впервые твердый полимер метилмеркаптоборана [5] был получен при взаимодействии диборана с меркаптанами при температуре -78°C в течение нескольких суток.

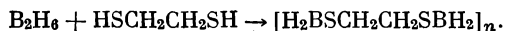


В дальнейшем реакция между дибораном и меркаптанами проводилась в эфирной среде с применением обычной лабораторной техники, что позволило проводить опыты в больших масштабах и широко исследовать свойства образующихся при этом соединений.

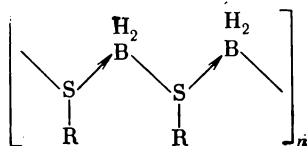
При введении 1 моля диборана в эфирный раствор 2 молей алкилмеркаптана RSH (где R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, t-C₄H₉) наблюдается равномерное выделение водорода. После окончания реакции и удаления в вакууме растворителя в остатке получается полимер в виде твердого (при R = CH₃, t-C₄H₉) или сиропообразного (при R = C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉) продукта [6, 7].



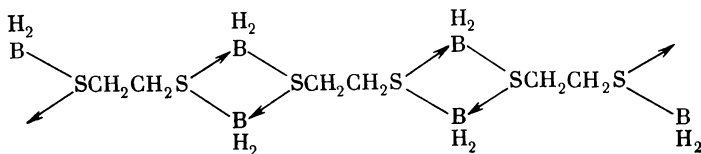
При взаимодействии диборана с 1,2-дитиоэтиленгликолем в растворе эфира образуется полимер следующего состава [8]:



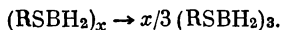
Полимеры алкилмеркаптоборанов представляют собой твердые или сиропообразные вещества, в большинстве своем набухающие в эфире, нерастворимые в бензоле и растворимые в тетрагидрофуране. Ассоциация молекул алкилмеркаптоборанов осуществляется за счет донорно-акцепторных связей между атомами бора и серы:



или



Большинство известных полимеров алкилмеркаптоборанов является веществами нестойкими, которые при комнатной температуре превращаются в тримеры [6, 7]:



Исключение составляют твердые полимеры состава [CH₃SBH₂]_x и [t-C₄H₉SBH₂]_x, которые превращаются в тримеры только при растворении в тетрагидрофуране.

БОР-МЫШЬЯКОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Арсенид бора

Бор с мышьяком образует два химических соединения [9]. Из бора и мышьяка при 700—800° С образуется арсенид бора BAs, который кристаллизуется в кубической решетке типа сферо-

лита. При прокаливании BAs при температуре выше $920^{\circ}C$ получается низший арсенид бора B_6As (субарсенид бора), имеющий орторомбическую решетку.

Арсенид бора BAs в кубических кристаллах может быть также приготовлен обработкой арсенида магния при $500^{\circ}C$ трехбромистым и трехиодистым бором [10] или при действии треххлористого бора на пары мышьяка при $700-900^{\circ}C$ [11].

Изучены некоторые химические свойства полученных арсенидов бора [11, 12]. Оба соединения полностью разрушаются хлором при $500^{\circ}C$ с образованием летучих продуктов. Конц. HCl и конц. $NaOH$ не действуют на арсениды бора даже при кипячении; BAs полностью разлагается конц. HNO_3 при кипячении с обратным холодильником. На субарсенид бора B_6As конц. HNO_3 не действует. Он медленно разрушается при кипячении с конц. H_2SO_4 .

Первые исследования BAs показали, что это весьма перспективный полупроводник, который можно использовать в различных областях техники [13, 14].

Полимеры со связями $B-As$ в звене

Полимерные соединения бора, содержащие связи $B-As$, в литературе представлены очень мало [15]. Арсин и метиларсин уже при комнатной температуре реагируют с дибораном, образуя полимеры состава $(AsBH_4)_n$ и $(CH_3AsBH_3)_n$. Эти полимеры не растворимы в ацетоне и бензоле. При нагревании до $80^{\circ}C$ они выделяют водород и становятся сшитыми. При взаимодействии диметиларсина с дибораном образуется преимущественно тример $[(CH_3)_2AsBH_2]_3$ и небольшие количества тетрамера и полимера, способных при нагревании до $180^{\circ}C$ также превращаться в тример. Было установлено, что связь $B-As$ в этих полимерах менее стойка к нагреванию и химическим воздействиям, чем связь $B-R$.

БОР-СЕЛЕНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

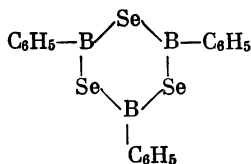
Селенид бора

Еще в конце прошлого века было отмечено, что бор, реагируя с селеноводородом, образует селениды неопределенного состава [16, 17]. Однако лишь сравнительно недавно удалось получить селенид бора состава B_2Se_3 при взаимодействии элементного бора с H_2Se при $850-950^{\circ}C$ [18] или при нагревании бора и селена во вращающейся печи при $650-700^{\circ}C$ в течение 30—48 час. [19].

Селенид B_2Se_3 имеет т. пл. $480^{\circ}C$, он легко взаимодействует с водой и даже с влагой воздуха [20].

Полимеры со связью В — Se в звене

При взаимодействии дибромиды фенилбора с бис-(диметилсилил)селеном в сероуглероде при 20° С образуется трифенилбор-селенол [21]



Это соединение в растворе бензоле при комнатной температуре необратимо полимеризуется до полимера состава $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BSe})_n$. Никаких характеристик этого полимера авторы не приводят.

В области гетероцепных бор-серных, бор-мышьяковых и бор-селеновых полимеров в настоящее время сделаны лишь первые шаги и поэтому практически невозможно по имеющимся данным сделать какие-либо обобщения.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. С. Медведева, В. А. Борякова, Я. Х. Гринберг, Э. Г. Жуков. Ж. неорг. химии, **13**, 1440 (1968).
2. Г. В. Самсонова, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко. Бор, его соединения и сплавы. Киев, Изд-во АН УССР, 1960, стр. 224.
3. H. Chen, B. R. Conard. Inorg. Chem., **9**, 1776 (1970).
4. Б. М. Михайлов. Успехи химии, **37**, 2121 (1968); Progress in Boron Chemistry, 3. Pergamon Press, 1970, p. 313.
5. A. B. Burg, R. I. Wagner. J. Am. Chem. Soc., **76**, 3307 (1954).
6. Б. М. Михайлов, Т. А. Шёголева, Е. М. Шашкова, В. Д. Шелудяков. Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1248.
7. Б. М. Михайлов, Т. А. Шёголева, Е. М. Шашкова, В. Д. Шелудяков. Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1163.
8. B. L. Egan, S. G. Shore, J. E. Bonnell. Inorg. Chem., **3**, 1024 (1964).
9. А. А. Елисеев, А. А. Бабицына, З. С. Медведева. Ж. неорг. химии, **9**, 1158 (1964).
10. J. Cuellieron, F. Thevenot. Bull. Soc. Chim. France, **1966**, 2763.
11. В. А. Кренив, В. М. Бунин, В. И. Евдокимов. Неорганические материалы, **8**, 1241 (1972).
12. J. Osugi, K. Shimizu, Y. Tanaka, K. Kadano. Rev. Phys. Chem., Japan, **36**, 57 (1966); C. A., **66**, 61395 (1967).
13. А. Ф. Радченко, З. С. Медведева, А. В. Балугев, В. А. Кренив. Неорганические материалы, **8**, 767 (1972).
14. Пат. США 3341296 (1967); C. A., **68**, 16865a (1968).
15. F. G. Stone, A. B. Burg. J. Am. Chem. Soc., **81**, 3009 (1959).
16. P. Sabatier. Compt. rend., **112**, 1000 (1891).
17. H. Moussan. Compt. rend., **114**, 617 (1892).
18. W. Hutchison, H. Eick. Inorg. Chem., **1**, 434 (1962).
19. В. А. Борякова, Я. Х. Гринберг, Э. Жуков, В. А. Коряжкин, З. С. Медведева. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, **5**, 477 (1969).
20. R. C. Melucci, P. G. Wahlbeck. Inorg. Chem., **9**, 1065 (1970).
21. M. Schmidt, E. Kiewert. Z. Naturforsch., **26b**, 643 (1971).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алкилбораты, аминирование 104
- Аминоборан
- димерный, электронная структура 92
 - мономерный
 - получение 92
 - свойства 92
 - полимерный
 - получение 91
 - свойства 92
 - тримерный циклический
 - получение 92
 - свойства 92
- Ангидрид аллилборной кислоты, полимеризация 16
- Арсениды бора
- получение 244, 245
 - свойства 245
- Арсинобораны полимерные
- получение 245
 - свойства 245
- Бензилметиламинобензилфенилборан, *транс*-форма 93
- Бис*-(2-оксизтил-1-о-карборанил) метиловый эфир, реакция с формальдегидом 48
- Бор
- получение 14
 - физические свойства 14
 - химическая стабильность 14, 15
- Боразол
- гидролиз 126
 - получение 122
 - пиrolитическая деструкция 125, 127
 - электронная структура 122, 123
- Боразоцины, получение 102
- Бор-аминоборазол
- поликонденсация 136
 - реакция переаминирования 136
- Бор-*бис*-диэтиламино-*N*-три-(2,6-диметилфенил)боразол
- реакция переаминирования 138
- Борная кислота
- дегидратация 172, 173
 - реакция аминирования 105
 - физиологическое действие 181
- Борный ангидрид
- алкоксилированный 187
 - гранулированный
 - получение 173
 - свойства 173
 - кристаллический
 - получение 173
 - свойства 173, 178
 - методы синтеза 172—174
 - молекулярная структура
 - газообразного 174, 175
 - жидкого 177, 178
 - твердого 175—177
 - порошкообразный
 - получение 175
 - реакция с аммиаком 109
 - физико-химические свойства 178—180
 - физиологическое действие 181
 - химические свойства 178, 181
- Борсодержащие полимеры
- титаноксановые
 - получение 190
 - свойства 190
 - фосфазеновые
 - получение 189
 - свойства 189
- Бор-трифтор-*N*-триметилборазол
- получение 101
- Бор-трихлор-*N*-трифенилборазол
- пиrolитическая поликонденсация 134
- Борфосфаны
- димерные циклические
 - получение 226, 227
 - свойства 221, 222
 - структура 222
 - мономерные

- получение 220, 221, 226, 227
- свойства 221
- тетрамерные циклические
 - получение 225—227
 - свойства 225—226
 - структура 225
 - термостабильность 225
 - химическая стабильность 225
- тримерные циклические
 - методы синтеза 222—227
 - свойства 223—225
 - структура 223, 224
 - хлорметилированные 225
- Винил-*о*-карборан, сополимеризация**
 - с аллил-*о*-карбораном 29
 - с аллил-*о*-карбораном и 1-изопропенил-*о*-карборан-2-карбоновой кислотой 29
 - с бутадиеном 29
 - с метилакрилатом 29
- n*-Винилфенилборная кислота**
 - полимеризация 16
- Гидразин-диборан, пиролиз** 94
- Дексилы**
 - получение 72, 73
 - содержащие *n*-карборановые группировки
 - свойства 76, 77
 - содержащие трифторпропильные группы
 - получение 75
 - термостабильность 75
 - термостойкость 74
 - физико-химические свойства 74, 77
- Ди(алкиламино)фенилбор, пиролиз** 101
- Диборан, сополимеризация**
 - с алленом 19
 - с диенами 19
 - с триаллилбором 19
- Дибутиловый эфир**
 - винилборной кислоты, полимеризация 16
 - этинилборной кислоты, полимеризация 16
- Диизоцианиды, полимеризация с алкилбором** 97
- Дилитий-*м*-карборан, реакция с α, α' -дихлор-*n*-ксилолом** 31
- Диметиламиноборан**
 - переаминирование 94
 - полимеризация 94
 - тримерный 93
- Диметиламинодиметилборан, диполь-момент** 93
- Диметиламинодихлорборан, молекулярная структура** 93
- Дифенилборхлорид, пиролиз** 20
- 1,2-Дифенилдиборан, реакция с гексаметилендиамином** 104
- Изопропенил-*о*-карборан, сополимеризация**
 - с бутадиеном 29
 - с метилакрилатом 29
 - со стиролом 30
- Карбид бора**
 - получение 18
 - температура плавления 18
 - физические свойства 18, 19
- Карбонитрид бора**
 - получение 121, 122
 - свойства 121, 122
 - структура 122
- 1,7-(*м*-Карборанилен)диамин**
 - поликонденсация с дихлорангидридами дикарбоновых кислот 55
 - физико-химические свойства поликонденсатов 60
- м*-Карборансодержащие карбоцепные полимеры**
 - получение 31
 - термостабильность 31
- кремний-олигомеры**
 - получение 71, 72
 - свойства 72, 77
- олигомеры с атомами германия в основной цепи, получение** 81, 82
- полиамиды**
 - получение 51
 - свойства 51—54, 56, 57, 59, 60
 - термостабильность 52, 53
- полиарилаты**
 - получение 35
 - свойства 36, 37
 - термостабильность 36
- полибензимидазолы**
 - получение 65
 - свойства 65, 66
- полигидразиды**
 - получение 61
 - свойства 61—63
- полидисульфиды, получение** 79
- полимеры с атомами олова в основной цепи**
 - получение 80, 81
 - свойства 81
- полимочевины**
 - получение 50
 - термостабильность 51

полиоксадиазолы, получение 68
 полисилоксаны
 получение 71—73
 свойства 74, 77
 термомеханические свойства 75
 термостабильность 74, 75
 с трифторпропильными радикалами
 получение 75
 свойства 75
 полисульфиды
 получение 78, 79
 свойства 79
 полиэферы сложные
 получение 34
 свойства 41—43, 45, 46
 сополимеры с боразолами
 получение 67
 свойства 68
 сополимеры поли-1,3,4-оксадиазолов с поли-1,2,4-триазолами
 получение 66
 температура размягчения 67
 термостабильность 66, 67
о-Карборан-1,2-бис-(оксиметил)
 поликонденсация
 с борной кислотой 39
 с формальдегидом 48
 сополимер с окисью пропилена
 получение 39
 термостойкость 47
о-Карборанилметакрилат, сополимеры с фторированными акрилатами 30
о-Карборанилметилметакрилат, сополимер с акрилоилферроценом 30
о-Карборансодержащие
 полиамиды
 получение 54
 свойства 58, 59
 полиарилаты
 получение 35
 свойства 35, 36
 термостабильность 36, 37
 полиарилцианураты
 получение 50
 свойства 50
 полибензимидазолы
 получение 65
 термостабильность 65, 66
 полигидразиды, получение 65
 полимеры с атомами олова в основной цепи
 получение 81
 свойства 81
 фосфора в основной цепи

 получение 78
 свойства 78
 полиоксадиазолы
 получение 63
 свойства 64, 65
 полисилоксаны с *о*-карборановой группировкой
 в боковой цепи
 получение 69, 70
 свойства 70
 в основной цепи
 получение 70, 71
 свойства 71, 77
 полиуретаны
 получение 48, 49
 термостабильность 49, 50
 полифенилены
 получение 32
 термостабильность 32
 полиэферы
 простые 39
 сложные
 получение 32—34
 свойства 35, 40—45
 смешанные 38, 39
 производные целлюлозы
 получение 83
 свойства 83
 сополимеры с боразолами
 получение 67
 свойства 68
 сополимеры 1,3,4-оксадиазолов с 1,2,4-триазолами
 получение 66
 температура размягчения 67
 термостабильность 66, 67
п-Карборансодержащие
 олигомеры с атомами германия
 в основной цепи
 получение 81, 82
 температура размягчения 82
 полиамиды
 получение 51
 свойства 53, 57
 термостабильность 53
 полиарилаты
 получение 37
 свойства 37, 38
 полигидразиды
 получение 61
 свойства 61, 62
 полимеры с атомами олова в основной цепи
 получение 80
 свойства 80, 81
 полиоксадиазолы
 получение 61
 свойства 63, 64
 полисилоксаны
 получение 76

свойства 76, 77
 полисульфиды
 получение 79
 температура размягчения 79
 полиэферы сложные
 получение 34
 свойства 43, 44
 4,4'-Метилендипиразол, реакция
 с боранами 96

Нитрид бора

волокнистый
 получение 116
 свойства 116, 117
 гексагональный
 биологическая активность
 112
 методы синтеза 108—110
 оптические свойства 111
 природа связи В—N 110
 структура 110
 термостабильность 111
 физические свойства 110
 химическая стабильность
 112
 электрические свойства 111
 кубический
 методы синтеза 118, 119
 морфология кристаллов 120
 свойства 120
 электронная структура 120
 пиролитический
 механические свойства 114
 получение 113
 электрические свойства 114
 турбостратный
 гидролиз 113
 графитизация 113
 получение 113
 структура 113

Полиамиды с ионами $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$

в основной цепи
 получение 22
 свойства 22, 23

Полиаминополиангидриды

получение 8, 188
 свойства 188, 201

Полиангидриды

4,4'-дибензиллендиборной кислоты
 получение 188
 теплостойкость 188
 4,4'-оксисбифенилборной кислоты, получение 188
 полиметилендиборных кислот
 получение 187
 свойства 187, 201
 смешанные
 борной кислоты с

диэтил-N-диэтилфосфор-
 амидом 189
 органофосфорными кис-
 лотами 189
 триэтилфосфатом 189,
 202

фосфиновыми кислота-
 ми 189

пиробортетраацетата с 3,3-
 дикарбоксисбензидином
 188

фенилен-1,4-диборной кис-
 лоты
 получение 187, 188
 свойства 188, 201

Поли-бис-(дифенилборил)диимин

получение 95
 свойства 95

Полиборазиленамины

методы синтеза 137—139
 свойства 137—139, 148, 149

Полиборазиленагидриды с силоксановыми связывающими звеньями

методы синтеза 143
 свойства 143, 150
 с фосфорильными связывающими
 звеньями

получение 144
 свойства 150

Полиборазиленимины

получение 136
 свойства 136, 148

Полиборазиленоксиды

методы синтеза 141—143
 свойства 142, 143, 150

Полиборазиленсульфиды

получение 143
 свойства 143, 150

Полиборазиленаэфиры

методы синтеза 145, 146
 свойства 145, 146, 151

Полиборазилены

борфторированные
 получение 129
 свойства 130
 термостабильность 130

N-замещенные

получение 11, 127—130
 температура размягчения
 127

Полиборазолы, сшитые органическими бирадикалами

методы синтеза 130—135
 свойства 130—135, 147

элементоорганическими бирадикалами

получение 133, 134
 свойства 133, 134, 147, 148

Полибораны, линейные

- гидролитическая стабильность 15
получение 15
- Полибораты**
диолов
получение 193, 194
свойства 193, 194, 200
- полиолов
получение 194—197
свойства 194—197, 204, 205
- спиртов
получение 187
свойства 187
- целлюлозы
получение 195
свойства 195
термостабильность 195
- Полиборилимидазолы**
получение 95
свойства 95
- Полиборимидазолы**
методы синтеза 8, 155, 156
свойства 155, 156
термостабильность 156
- Полибороксины**
получение 187
свойства 187, 201
- Полиборсилоксаны**
методы синтеза 7, 190, 191
строение 191, 192
свойства 191, 192, 202, 203
- Полиборфосфаны**
линейные
получение
восстановлением триметилфосфинтриметилборана 230
гидроборированием триметилсилфосфинов 229
дегалондированием фосфин-галондборанов 229
действием ионизирующего излучения на циклотриборфосфаны 230
пиролизом фосфинборанов 228, 230
реакцией галондфосфинов, фосфонийгалогенидов или хлорангидридов дизамещенных фосфиновых кислот с боргидридами металлов 229
свойства 237
термостабильность 229, 230, 237
- полициклические
- конденсированные 233, 238
сшитые
углеводородными звеньями 233, 234
элементоорганическими звеньями 234—236
свойства 238
- сетчатой структуры, получение из вторичных дифосфинов и диборана 231
и триэтиламин-борана 231, 232
свойства 231, 232, 237, 238
строение молекулы 232, 233
термостабильность 232, 234, 238
- содержащие декаборановые ядра, получение 236
- Поливинилбораты**
получение 196, 197
свойства 196, 197
- Поливинил-*o*-карборан**
растворимость 28
температура размягчения 28
- Полигидразиды с ионами $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$** в основной цепи
получение 22
свойства 22, 23
- Полидиметиламиноборан**
получение 103
свойства 103
- Поликарборанилен** 27
- Поли-(*o*-карборанилметилакрилат)**
получение 29
температура размягчения 29
- Поликарборанилсилоксаны на основе карборана $C_2B_5H_7$**
получение 76
свойства 76—78
- Поликонденсация**
В-*n*-бутил-В-ди-*n*-бутилмеркапто-*N*-триалкилборазола с гексаметилен-диамином 137
- В-*n*-бутил-В-дихлор-*N*-триметилборазола с 4,4'-диаминооктафтордифенилом 138
- бис*-(диаминоалкил)декаборанов с дихлорангидридом терефталевой кислоты 21
- В-дихлор-*N*-три-(2,6-диметилфенил)-боразола с диаминами 137
- В-метил-*N*-трифенилборазола с 1,2-*бис*-(аминометил)карбораном 139
- В-три-*n*-бутилмеркапто-*N*-триалкилборазола с гексаметилендиамином 137
- В-трифенилборазола с *N*-трифенилборазолом 129
- N*-трифенилборазола с *бис*-(амино-

диэтиловым эфиром)триметилен-
диборной кислоты 138

Полимеризация
винилборной кислоты 10
1-винилкарборана 11
бис-(диаминоалкил)декар-
боранов с диизоцианатами
21
n-стирилборной кислоты 10
В-триаллил-*N*-трифенилбозола 135
В-тривинил-*N*-трифенилбозола 135
В-трициклопентадиенилбозолов
135

Полимерная гидразинборановая соль
получение 100
свойства 100

Полимерный спироборат из 2-*n*-
бутоксид-1,3,2-бензодиксифора
и 1,3,5-триметил-2-пентен-1,5-диона
получение 197
свойства 197, 205

Полимер, содержащий боразоциновые
циклы в цепи
получение 153
свойства 153

Полимеры алкилмеркаптоборанов
получение 243, 244
свойства 244

Полимеры с диазодобориновыми цик-
лами в цепи
получение 152
свойства 152

Полимеры с тетраазадобориновыми
циклами в цепи
методы синтеза 154
свойства 154

Полимолекулы с ионами $B_{10}H_{10}^{2-}$ и
 $B_{12}H_{12}^{2-}$ в основной цепи
получение 24
свойства 24

Полинитрилдекабораны
получение 98
свойства 98

Полиуреидоборазолы
методы синтеза 139—141
свойства 140, 141

Полиуреидобораны
получение 106
свойства 106

Полиуретаны с ионами $B_{10}H_{10}^{2-}$ и
 $B_{12}H_{12}^{2-}$ в основной цепи
методы синтеза 25
свойства 25, 26

Полифенилбор 8
Полифенилборселен, получение 242

Полицианоборан
получение 98
свойства 98

Полиэфиры
борной кислоты
с 1,4-диоксиантрахином 7
с резорцином 7
диборных кислот с
ароматическими тетраолами
198, 206
пентаэритритом 198, 205
тетракисоксиэтилированными
полиметиленаминами
199, 206
тетраметилодциклопентаном
198, 206
замещенных борных кислот
получение 11, 198
свойства 198, 200, 205
содержание в основной цепи
ионы $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$
получение 23
свойства 23, 24

Селенид бора
получение 245
свойства 246

Тетракис-(диметиламино)дибор, ре-
акция с жидким аммиаком 103
3,5,3',5'-Тетраметил-1,4-ксилиден-
4,4'-дипиразол, реакция с бора-
нами 96
Трисульфид бора
получение 243
свойства 243

Фенилбордихлорид, поликонденса-
ция с металлоценами 20
Фенилфосфин-боран, пиролиз 228
Фосфид бора
кристаллическая структура
219
методы синтеза 218, 219
термостабильность 219
физические свойства 219
химическая стабильность
219
Фосфорфенилполиборфосфан, пиро-
лиз 228
Фтористый бор, реакция с этилен-
мином 97

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
Исторический обзор	7
Особенности борорганических полимеров	9
Общие методы синтеза	10
Классификация и номенклатура	11
Литература	13
Глава I. Гомоцепные полимеры бора	14
Бор	14
Бороцепные полимеры	15
Карбоцепные борсодержащие полимеры	16
Литература	17
Глава II. Гетероцепные бор-углеродные полимеры	18
Карбид бора CB_4	18
Полимеры с линейной или циклоцепной основной цепью	19
Полимеры, содержащие полиэдрические борановые группировки	21
Полиамиды и полигидразиды	22
Полиэфир	23
Полимочевины	24
Полиуретаны	25
Карборансодержащие полимеры	26
Поликарборанилены	27
Карбоцепные полимеры	28
Полиэфир	32
Полиформали	47
Полиуретаны	48
Полиарилцианураты	50
Полимочевины	50
Полиамиды	51
Полиазолы	61
Полисилоксаны	69
Полимеры с атомами Р и S в основной цепи	78
Другие карборансодержащие полимеры	79
Литература	83
Глава III. Гетероцепные бор-азотные полимеры	90
Полиборазены (полиаминобораны)	91

Полиборазины	100
Линейные полиборазины	100
Полициклические полиборазины	107
Нитрид бора	108
Полиборазолы	122
Полимеры с диазадибориновыми циклами	152
Полимеры с тетраазатетрабориновыми (боразоциновыми) циклами	153
Полимеры с тетраадазибориновыми циклами	153
Полициклические полимеры, содержащие в цикле, кроме атомов В и N, другие элементы	155
Литература	158
Глава IV. Гетероцепные бор-кислородные полимеры	172
Борный ангидрид	172
Органические полиангидриды борной кислоты и замещенных борных кислот.	186
Полиэфиры борной кислоты и замещенных борных кислот	193
Литература	207
Глава V. Гетероцепные бор-фосфорные полимеры	218
Фосфиды бора	218
Полиборфосфаны	220
Линейные борфосфановые полимеры	227
Полициклические борфосфановые полимеры	233
Литература	239
Глава VI. Прочие гетероцепные борсодержащие полимеры	243
Бор-серные полимеры	243
Сульфид бора	243
Полимеры со связями В—S в звене	243
Бор-мышьяковые полимеры	244
Арсенид бора	244
Полимеры со связями В—As в звене	245
Бор-селеновые полимеры	245
Селенид бора	245
Полимеры со связями В—Se в звене	246
Литература	246
Предметный указатель	247

*Василий Владимирович Коршак,
Вера Александровна Замятина,
Нина Ивановна Бекасова*

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

*Утверждено к печати
ордена Ленина
Институтом элементоорганических соединений
Академии наук СССР*

Редактор А. Ю. Алыбина
Редактор издательства И. П. Соловьева
Художник Э. П. Стулина
Художественный редактор Н. Н. Власик
Технический редактор П. С. Кашина

Сдано в набор 25/XII 1974 г.
Подписано к печати 25/IV 1975 г.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага №2
Усл. печ. л. 16. Уч.-изд. л. 17,2
Тираж 2100. Т-07044 Тип. зак. 1603
Цена 1р. 27 к.

Издательство «Наука»
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21.
2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

исправлены

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
32	3 св.	<i>n</i> -диэтилнитробензолом	<i>n</i> -диэтилнитробензола
32	10 и 11 св.	и их молекулярные веса	и его молекулярный вес
77	1, 2, и 3 ф-лы св.	$\text{CH}_2-($	$\text{CH}_2\text{O}-($
138	1 ф-ла св.	$\text{X}=\text{N}_2$	$\text{X} = \text{N}$

1 p. 27 c