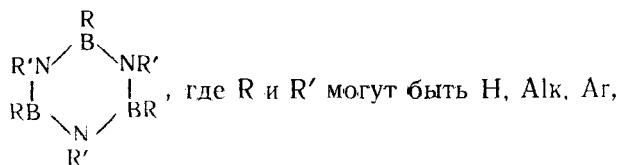


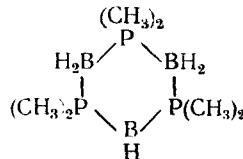
ПОЛИМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА

В. А. Замятин и Н. И. Бекасова

О полимерных соединениях бора в научной и патентной литературе имеются довольно скудные сведения, между тем известно¹, что им придается большое значение как веществам устойчивым к нагреванию и действию углеводородов. Особенно интересными считаются полимеры, в основную цепь которых входят атомы бора и азота — $B-N-B-N$ — или бора и фосфора — $B-P-B-P$ —², однако до сих пор в литературе систематически описаны лишь низкомолекулярные циклические представители такого рода гетероатомных соединений, а именно боразолы:



и фосфиноборины.

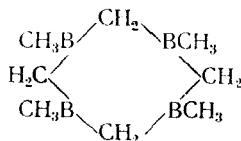


Линейные полимеры, цепи молекул которых состоят из атомов бора и азота или бора и фосфора еще очень мало известны.

Свойства полимерных соединений бора в большинстве случаев описаны недостаточно, часто не приводятся сведения о молекулярном весе, температурах плавления, растворимости, устойчивости к окислению и гидролизу.

В нижеследующем обзоре кроме работ, посвященных получению полимерных соединений, содержащих бор, приводятся также исследования, авторы которых, изучая мономерные соединения бора, наблюдали образование полимеров.

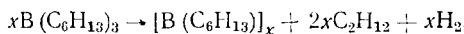
Полимеры, содержащие в основной цепи связи В—В, если не считать боргидридов³, неизвестны, хотя возможность их получения предполагается^{4, 5}. Известны лишь немногие органические полимеры, основная цепь которых состоит из атомов бора и углерода. Так, Губо и Эппель⁶, нагревая триметилбор в автоклаве до 400—600° и наблюдая при этом отщепление метана, кроме тетра-В-метил-цикло-1,3,5,7-бороктана:



получили твердое окрашенное вещество состава $(B_2C_3H_6)_x$. При 600°

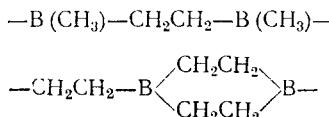
оно способно еще отщеплять метан и водород, образуя полимер суммарного состава $(\text{BCH}_2)_x$. Авторы придают ему сетчатое строение.

Диспропорционирование других триалкилборанов также сопровождается образованием полимеров; так, при кипячении с обратным ходильником три-*n*-гексилборана-3 происходят следующие превращения



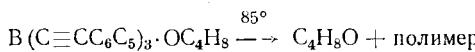
Полимер $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_{13})_x]$ оказался смесью твердого вещества состава $[\text{BHB}(\text{C}_6\text{H}_{13})_x]$, содержащего 20% бора и жидкости $[\text{B}_2(\text{C}_6\text{H}_{13})_2(\text{C}_6\text{H}_{12})]_x$ с молекулярным весом $\sim 600^7$.

Шлезингер и сотрудники⁸, действуя этиленом на тетрахлордиборан при -80° , получили с количественным выходом тетрахлордиборэтан $\text{Cl}_2\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{BCl}_2$. Последний при обработке диметилцинком превращается в тетраметилдиборэтан $(\text{CH}_3)_2\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{CH}_3)_2$, способный при пиролизе отщеплять trimетилбор с образованием стеклообразных полимерных соединений типа:



В результате пиролиза исходного тетрахлордиборэтана образуются водород, метан, этан, хлористый бор и твердый полимерный субхлорид бора $(\text{BCl})_n$ ⁹. Аналогичные результаты опубликовали недавно Холидей и Масси¹⁰.

Крюерке¹¹, нагревая тетрагидрофуранат бортрифенилэтинила, выделил полимерное твердое вещество красно-фиолетового цвета, устойчивое к действию воды:



Молекулярный вес и структура его не определены.

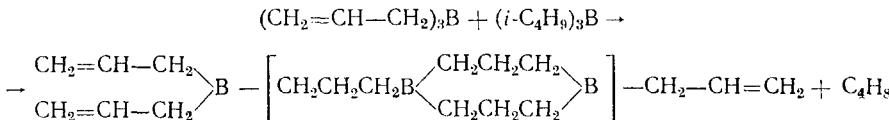
Образование полимерных продуктов наблюдалось также при синтезе бис(ди-*n*-бутилбор) ацетилена $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{B}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ ¹².

При пиролизе дифенилборхлорида в присутствии хлористого алюминия было получено твердое полимерное вещество, не плавившееся до 300° ¹³. Пиролиз сопровождался выделением эквивалентного количества бензола и протекал по схеме:



При возгонке цианида бора $\text{B}(\text{CN})_3$ Шенью¹⁴ наблюдал образование полимера, темневшего при 130° .

При действии электрического разряда на смесь хлористого бора и окиси углерода наблюдалось образование полимерной пленки, имевшей температуру размягчения 115° ¹⁵. Образование полимерных производных 1,5-диборциклооктана при взаимодействии триаллилбора с триизобутилбором наблюдали Михайлов и Туторская¹⁶:



Полимер представлял собою желатинообразную массу, набухающую в эфире и бензole. Эти же авторы заметили, что ангидрид аллилборной кислоты способен полимеризоваться при медленной перегонке¹⁷.

Топчиев, Паушкин и Прохорова предложили новый метод синтеза триаллилбора и тривинилбора¹⁸, они исследовали их химические превращения и полученные мономеры, в частности, эфиры аллилборной

кислоты авторы предполагают использовать в качестве исходных при синтезе борсодержащих полимеров¹⁹.

Нормант и Браун синтезировали винилборные кислоты $\text{C}=\text{C}-\text{B}(\text{OH})_2$ и $(\text{C}=\text{C}-)_2\text{BOH}$ и замещенный тривинилбор $(\text{C}=\text{C}-)_3\text{B}$.

Они отмечают, что соединения с винильными группировками $\text{CH}_2=\text{CH}-$ и $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH})_3$ — быстро полимеризуются на воздухе²⁰.

Давно известная β -хлорвинилборная кислота^{21, 22} рекомендуется для совместной полимеризации с виниловыми мономерами²³.

Описан синтез *p*-винилфенилборной кислоты, ее эфиров и ангидрида; отмечается, что они легко полимеризуются в присутствии эфирата фотристого бора и перекисей, а также в расплаве^{24, 25}.

Ленарз и Снайдер сообщают, что полимер *p*-винилфенилборной кислоты белый порошок, растворимый в водной щелочи, до 300° не плавится, в пределах 300—350° слегка разлагается и темнеет²⁶.

Бис(пара-винилфенил)борная кислота $(\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4)_2\text{BOH}$ была использована для совместной полимеризации со стиролом и другими виниловыми соединениями; полученные нерастворимые смолы оказались пригодными для извлечения аминоэтилового спирта из растворов. В водной среде они легко регенерируются, выделяя свободный аминоэтиловый спирт²⁷.

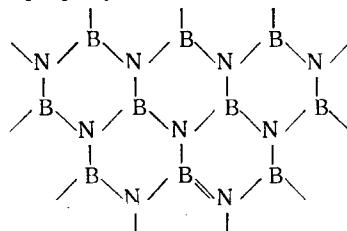
Значительно больше опубликовано работ, в которых описаны полимеры, содержащие в своем составе связи B—N.

Простейшим и давно уже известным полимерным соединением бора с азотом является борнитрид. Велер и Девил²⁸, а также Муассон²⁹ установили, что бор соединяется с азотом при 1230° и дает белое твердое вещество состава BN. Его можно также получить, действуя на борный ангидрид мочевиной³⁰ или аммиаком³¹ при температуре красного каления.

Наиболее чистый борнитрид получается при пиролизе боримида $\text{B}_2(\text{NH})_3$ ³², а также при действии аммиака на бромистый бор³³ или на хлористый бор³⁴. Советские исследователи предложили получать борнитрид действием аммиака на борную кислоту при 1200° в присутствии хлористого аммония³⁵.

Кинетику образования борнитрида при действии азота на элементарный бор изучили Слепцов и Самсонов³⁶.

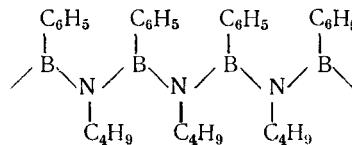
Борнитрид — белый порошок, плавится около 3000° под давлением, при кипячении с водой медленно гидролизуется, образуя борную кислоту и аммиак; подобно графиту имеет гексагональное строение:



До недавнего времени борнитрид значительного применения в технике не находил. Однако интерес к нему сильно возрос после того, как стало известно³⁷, что гексагональная форма его при нагревании до 1800° под давлением 85 000 атм переходит в кубическую, что сопровождается уплотнением рыхлого порошка в твердый кристалл, механической прочностью превосходящий алмаз. Кубический борнитрид выдерживает нагревание до 2000°, лишь слегка окисляясь с поверхности; он является хорошим диэлектриком.

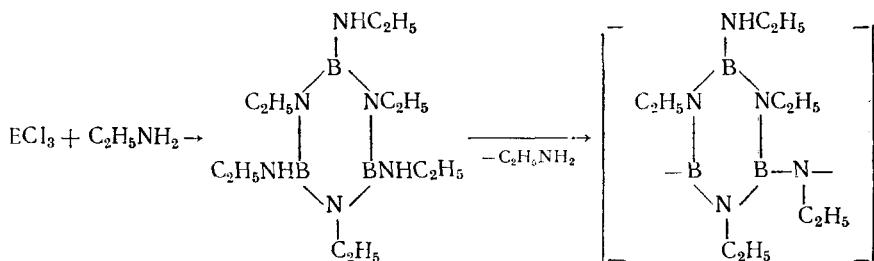
Многочисленные попытки получить линейный полимер, основная цепь молекулы которого состояла бы из атомов бора и азота, приводили

обычно к образованию циклического тримера — боразола. В настоящее время, однако, такой полимер получен Джерардом. Применив в качестве исходных веществ фенилбородихлорид и *n*- или *i*-бутиламин, он ввел таким образом стерические препятствия образованию цикла и получил линейный полимер, содержащий от 20 до 40 атомов бора и азота в цепи:



Этот полимер плавится около 150°, устойчив при нагревании до 400°, но легко гидролизуется³⁸.

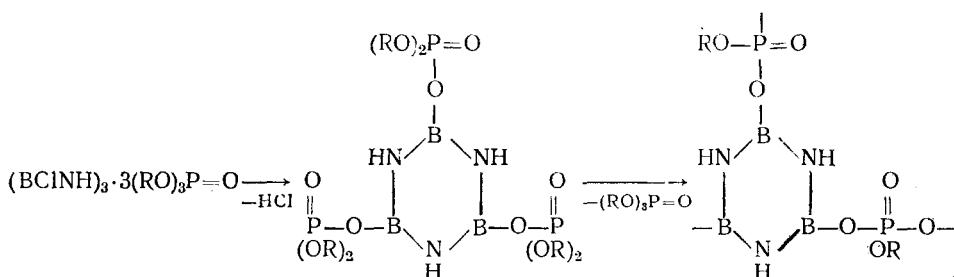
Существует мнение^{1, 39, 40}, что боразол и его азот и борзамещенные, как вещества очень термостойкие, могут быть использованы для синтеза высокоплавких и устойчивых к нагреванию полимеров. Известно, что гексафенилборазол, например, плавится при 413—415° без разложения^{41, 42, 43}. Некоторые представители таких полимеров уже получены; Лапперт при взаимодействии хлористого бора с этиламином по схеме



получил хрупкое высокоплавкое вещество, чувствительное к гидролизу⁴⁴.

Аналогичные синтезы описаны другими авторами^{45, 46}.

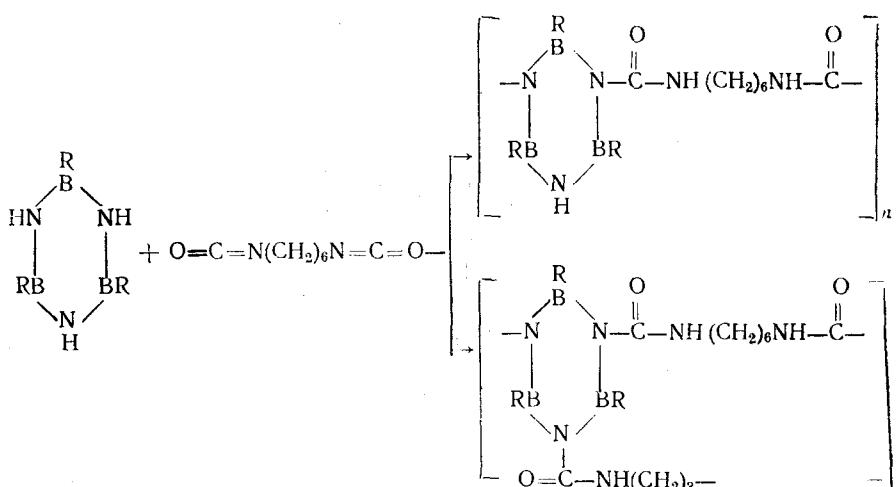
Такого же типа поликонденсацией является отщепление алкилхлорида и алкилфосфата от комплекса трихлорборазола с триалкилфосфатом:



Полученныйmonoалкоксифосфорил — полиборазол не растворим в обычных органических растворителях, в воде медленно гидролизуется, устойчив при нагревании до 400°. При более высокой температуре наблюдается разрушение боразольных циклов³⁸.

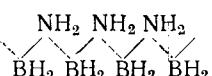
Другого типа конденсация наблюдается при длительном нагревании В-трихлор-*N*-трифенилборазола до 600°. Вещество почти полностью теряет хлор в виде хлороводорода и превращается в черное хрупкое вещество, устойчивое к действию серной кислоты, щелочи и перекиси водорода³⁸.

Коршак, Замятин, Бекасова и Ма Жуй-жань путем миграционной сополимеризации борзамещенных боразолов с гексаметилендиизоцианатом получили ряд сополимеров линейной и трехмерной структуры в зависимости от соотношения компонентов:



Сополимеры являются прозрачными стеклообразными веществами, температура размятчения их зависит от природы заместителя у бора⁴⁷.

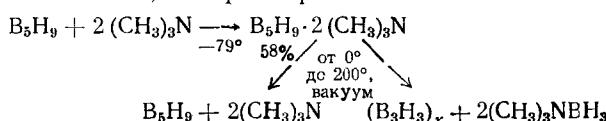
Изучая взаимодействие диборана с аммиаком, Берг и сотрудники⁴⁸, а также и другие исследователи^{49, 50}, получили наряду с боразолом твердое нерастворимое вещество состава $(BNH_4)_x$, возможно, имеющее строение:



Этот полимерный аминоборин был выделен также Шеффером и Базеллом⁵¹ при изучении реакции амида лития с дибораном. Свойства полимера не описаны. Однако в дальнейших работах как этих авторов, так и других исследователей об этом полимере не упоминается; вероятно, линейное строение его не подтвердилось⁵².

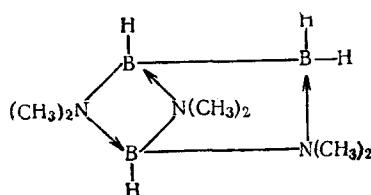
При пиролизе комплекса боразола с метанолом наряду с триметоксиборазолом было выделено полимерное вещество состава $[(CH_3O)BNH_3]_x$ ⁵³.

С целью получения аминополиборанов Берг⁵⁴ исследовал реакцию пентаборана с триметиламином, которая протекала по схеме:



Полимер $(B_3H_3)_x$, включает в свой состав небольшое количество триметиламина, который, по мнению автора, придает ему эластичность, проявляющуюся при 100°. При обычной температуре полимер является твердым и хрупким веществом в соответствии со своим сетчатым строением.

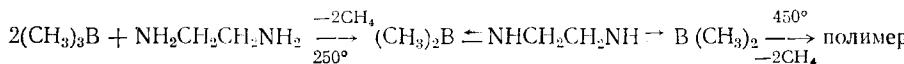
Берг изучил также реакцию пентаборана с бис(диметиламино)-борином $[(CH_3)_2N]_2BH$, в которой, наряду с другими продуктами, образуется триаминотриборан, — координационное соединение, состоящее из одной молекулы диметиламиноборана и молекулы бис(диметиламино)борина:



Триаминотриборан плавится при 95° , кипит при 220° и не изменяется при нагревании до 300° . После нагревания до 360° становится еще более стойким и, по-видимому, полимерным.

Жигач, Казакова и Антонов изучили пиролиз комплекса пентаборана с ди- и триалкиламинами и установили, что кроме алкиламинопроизводных дигордана и борина образуется также твердый полимер, содержащий B, H, C и N⁵⁵.

Губо и Цаппель⁵⁶, нагревая в запаянных трубках триметилбор с этилендиамином и триметилендиамином до 250° , получили наряду с циклическими боразанами и боразенами маслобразные и твердые полимерные вещества, растворимые в воде с разложением. При дальнейшем нагревании они превращаются в стеклообразную массу, не чувствительную к действию воздуха, воды и кислот. Авторы дают следующую схему реакции:



Сообщается также о возможности получения устойчивого на воздухе стеклообразного полимера состава $\text{C}_3\text{H}_7\text{NBH}$ путем нагревания при 300° моноизопропиламина⁵⁷. Полученный полимер не растворяется в воде и разбавленных кислотах, является хорошим диэлектриком.

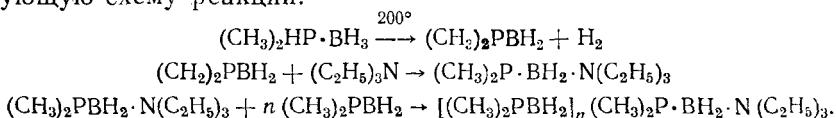
Данные более ранних патентов^{58, 59}, рекомендовавших получение бор-содержащих смол нагреванием борной или фенилборной кислоты с диизоцианатами в безводном растворителе, при проверке не подтвердились⁶⁰. Образующиеся смолы оказались продуктами реакции диизоцианатов с водой, выделяющейся при дегидратации борных кислот, и содержали бор только в виде примеси.

Необыкновенно высокой термостойкостью обладают органические бор-фосфор полимеры, получением и исследованием которых занимается Берг с сотрудниками⁶¹. Взаимодействием дигордана с диметилфосфином они получили тример циклического строения $[(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2]_3$, устойчивый до 400° и химически очень инертный. По мнению Берга⁶², высокая термическая прочность подобных соединений объясняется тем, что связь бор-фосфор усиливается некоторым взаимодействием электронов B—H связи с соседними атомами фосфора. Стремясь усилить эту делокализацию электронов, Берг и Брендель⁶³ заменили метильные группы у фосфора более электроотрицательными фторуглеродными группами. Усилившийся индукционный эффект сопровождался, однако, как и предвидели авторы, ослаблением обычной сигма-связи между бором и фосфором, что привело, в результате, к ослаблению прочности цикла. Полученные авторами тример и тетramer бис(трифторметил)фосфиноборина $(\text{CF}_3)_2\text{P}\cdot\text{BH}_2$ были вполне устойчивы только до 200° ; выше этой температуры наблюдался пиролиз с образованием BF_3 , H_2 и твердых, не содержащих бора, веществ.

В последующих своих работах⁶⁴ Берг, исходя из бориновых комплексов тетраметилбифосфина, получил, по-видимому, как циклические, так и линейные полимеры. При пиролизе двойного боринового комплекса $(\text{CH}_3)_4\text{P}_2\cdot 2\text{BH}_3$ (170 — 200°) был выделен циклический тример $[(\text{CH}_3)_2\text{P}\cdot\text{BH}_2]_3$ с выходом 75% и полимер $[(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2]$ с выходом 15%. Монобориновый комплекс $2(\text{CH}_3)_4\text{P}_2\cdot 2\text{BH}_3$ в аналогичных условиях образовал с отщеплением водорода и диметилфосфина, циклические тримеры и тетрамеры с выходом 42,3%. Белый термопластичный остаток был устойчив до 300° , но после нагревания в течение 20 ч. при 330° в значительной степени превратился в тример и тетрамер.

Стремясь повысить выход полимера, Вагнер и Казерио⁶⁵ осуществляли пиролиз в присутствии 10 и более мол. % триэтиламина. Они дали

следующую схему реакций:



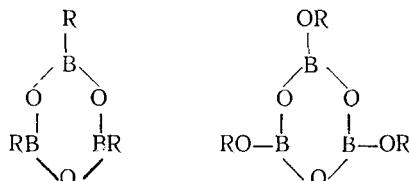
Концевая группа комплекса с триэтиламином не благоприятствует циклизации, поэтому выход полимера повысился до 49%. M полимера был 6000, т. пл. 170°. Авторы придают ему линейное строение; макроциклическую структуру с числом звеньев 80 они считают маловероятной.

В 1959 г. был опубликован патент Берга и Слота, в котором они предлагают получать циклические фосфиноборины нагреванием хлорангидрида дизамещенной фосфиновой кислоты с натрийборгидридом в диметиловом эфире диэтилгликоля⁶⁶. Эти исходные вещества значительно более доступны и удобны в обращении по сравнению с фосфинами и дигидробораном. Детальные исследования в этой области уже описаны⁶⁷.

Берг изучил также реакцию пентаборана с триметилфосфином аминофосфинами и дифосфинами. Он получил ряд прозрачных полимеров сложного состава, которые после удаления летучих примесей оказались высокоплавкими и термостабильными⁶⁸.

К полимерным соединениям, содержащим в основной цепи связи бор — кислород относятся полиангидриды и полиэфиры. Это очень устойчивые к нагреванию вещества, но в подавляющем большинстве они легко гидролизуются, что затрудняет их практическое использование. Синтетически это наиболее доступный и дешевый класс борсодержащих полимеров, поэтому поиски в этом направлении упорно продолжаются. Получены отдельные представители достаточно устойчивые к гидролизу.

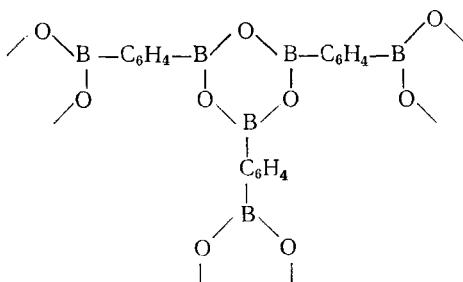
Ангидрид борной кислоты является полимером⁶⁹, стеклообразный B_2O_3 имеет тетраэдрическое строение. Линейные полиангидриды с цепью $-\text{B}(\text{O})-\text{B}(\text{O})-\text{O}-$, подобной цепи силоксанов, до сих пор не получены. Обычно ангидриды алкил- и арилборной кислоты или алcoxисборной кислоты — бороксолы являются циклическими тримерами:



или димерами $\text{RB}(\text{O})_2\text{BR}$ ⁷⁰⁻⁷⁵.

Бороксолы очень устойчивы к нагреванию, например три-*n*-бутилбороксол, кипящий при 259°, не изменяется при нагревании до 600°. Выше этой температуры он выделяет этилен и дает нелетучий продукт, содержащий $>\text{BCH}_2-\text{CH}_3$ группы⁷⁶.

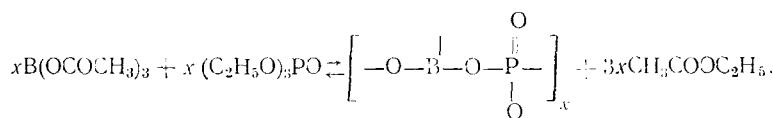
Нагреванием фенил-1,4-диборной кислоты получен полимерный ангидрид строения:



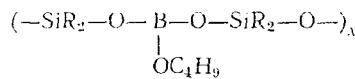
Он не плавится, не возгоняется и остается неизмененным при нагревании на воздухе до 350° и в вакууме до 450° ⁷⁷.

Подобный полимер был получен из фенилен-1,3-дигорной кислоты⁷⁸.

Описан неплавкий, но сильно гигроскопичный и гидролизующийся смешанный полиангидрид борной и фосфорной кислот, полученный реакцией триацетата бора с триэтилфосфатом по схеме⁷⁹:



Гетерофункциональной поликонденсацией алкил-(арил)диаллоксисилианов с триацетоксибором и алкил-(арил)дикацетоксисилианов с бутиловым эфиром борной кислоты Андрианов и Волков⁸⁰ получили бор-органсилоксаны, цепи молекул которых содержат кремний, кислород и бор:

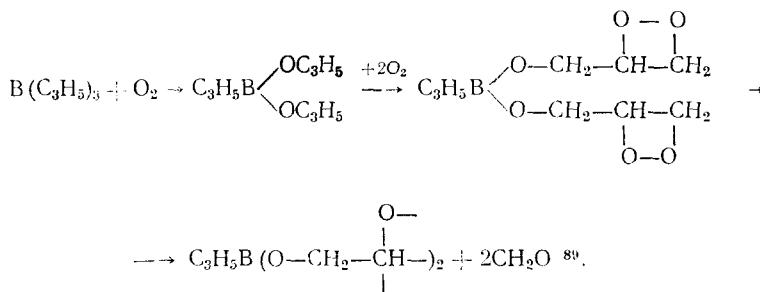


Эти полимеры устойчивы к нагреванию, но легко гидролизуются водой с выделением борной кислоты и кремнийорганического полимера. Получением таких полиангидридов занимались и другие исследователи^{81, 82}.

Полиэфиры борной и замещенной борной кислоты известны уже сравнительно давно, они легко получаются простой этерификацией или перегтерификацией. Некоторые из них применяются в качестве клеющих веществ, пластификаторов и для шлихтовки текстильных изделий.

При взаимодействии этилбората с диацетатом метиленгликоля был получен полибороилформаль⁸³, твердое вещество, гидролизующееся на воздухе; так же малоустойчивы к действию влаги полиэтиленгликольборат^{84, 85}, полиэфир, полученный нагреванием в вакууме глицерилбората⁸⁶ и продукты поликонденсации борной кислоты с пирокатехином, резорцином и пирогаллом^{87, 88}.

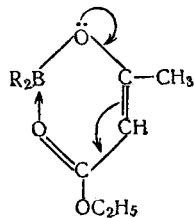
Окислительной полимеризацией триаллилбора Топчиев и сотрудники получили полиэфир аллилборной кислоты разветвленного строения. Реакция протекала в соответствии со схемой:



Устойчивый к гидролизу полиэфир синтезировали Каменский, Санин, Итинский и Крылова конденсацией три-(дикацетон)бората с фурфуролом. После отверждения в присутствии щелочи полимер не плавился до 400° ⁹⁰.

Устойчивость к действию воды в данном полиэфире можно объяснить образованием координационной связи карбонила диацетоноксигруппы с атомом бора. В качестве примера подобной стабильности можно ука-

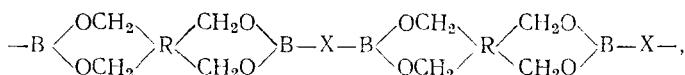
зать на эфир диалкилборной кислоты с этиловым эфиром ацетоуксусной кислоты⁹¹:



Обширные исследования гидролизуемости эфиров борной кислоты провели Штейнберг и Хунстер⁹². Они синтезировали большое количество алкил- и арилборатов, из них многие впервые, и изучали скорость гидролиза их в водной и воднодиоксановой среде. Авторы вывели ряд закономерностей, которыми можно руководствоваться в синтезе полиэфиров борной кислоты.

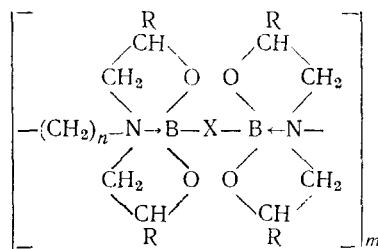
Ряд новых полиэфиров описывают Бамфорд и Фордгем. Некоторые из них оказались вполне стабильными во влажном воздухе.

Полиэфиры фенилен-1,4- и полиметилендиборных кислот с пентаэритритом и тетраметилтолициклопентаноном общей формулы:



в том случае, если $X = p\text{-C}_6\text{H}_4$, оказались веществами неплавкими, устойчивыми к нагреванию и гидролизу. Если же $X = (\text{CH}_2)_n$, то получаются невысокоплавкие менее устойчивые к гидролизу волокнообразующие полиэфиры.

Описаны также клещнеобразные полиэфиры диборных кислот с тетракисоксиалкилированными полиметилендиаминами строения:



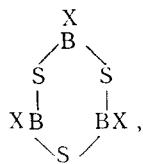
При $n=2$, $\text{R}=\text{CH}_3$ и $\text{X}=p\text{-C}_6\text{H}_4$ полиэфир не изменяется в кипящей воде и слегка темнеет при нагревании до 300° ⁹³.

Внутрикоординационная связь атомов бора и азота в этом полимере обеспечивает его высокую устойчивость к действию воды⁹⁴.

Известны некоторые карбоцепные гидроксилсодержащие полимеры, модифицированные борной кислотой, например борнокислый эфир поливинилового спирта⁹⁵, продукты реакции борного ангидрида с гидроксилированными полимерами сопряженных диенов или гидроксилированным натуральным каучуком⁹⁶. Эти продукты применяются для производства пресспорошков, герметиков, лаковых покрытий.

Получены полимерные соединения бора, содержащие в своем составе серу и мышьяк. Так, при взаимодействии диборана с сероводородом был получен полимер состава $(\text{BHS})_n$, содержащий связь $\text{B}-\text{S}$ и имеющий, вероятно, линейную структуру. Он дает бесцветную прозрачную пленку,

легко гидролизующуюся водой⁹⁷. Виберг и Штурм^{98, 99} синтезировали ряд циклических борсульфолов строения:



где $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OCH}_3$.

Пиролизом продукта присоединения диборана к диметиларсину были получены тримеры, тетрамеры и полимеры состава $[\text{CH}_3)_2\text{AsBH}_2]$, аналогичные фосфиноборинам, но менее стойкие к нагреванию и химическим воздействиям¹⁰⁰.

Приведенный выше краткий обзор полимерных соединений бора показывает, что эта отрасль высокомолекулярной химии еще только начинает развиваться. Мало разработаны методы синтеза, не всегда описаны свойства полимеров и почти отсутствуют сами полимеры, так как многие из них получены в количестве нескольких граммов. Однако требования новой техники заставляют настойчиво продолжать поиски в области полимерных соединений бора, где в соответствии с теоретическими предположениями возможно образование высокоплавких, устойчивых к нагреванию и химическому воздействию полимеров. Наиболее перспективны, по-видимому, фосфиноборины, у которых предполагаются также и хорошие механические свойства.

Полимеры, включающие в основную цепь молекулы боразольные циклы, вероятно, будут иметь очень жесткую трехмерную структуру. Линейные полимеры с цепями $-\text{B}-\text{N}-$ и $-\text{B}-\text{P}-$, как выяснено на примере отдельных представителей, не высокоплавки, менее термостойки и при высоких температурах способны превращаться (фосфиноборины) в низкомолекулярные циклические соединения.

Свойства полимеров, имеющих связи $-\text{B}-\text{C}-$, почти не описаны, основной недостаток многих из них — способность легко окисляться при действии кислорода воздуха.

При общей склонности полиангидридов и полиэфиров борной и замещенной борной кислоты легко гидролизоваться, отдельные их представители вполне устойчивы как к гидролизу, так к окислению и действию высоких температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Eng. News., **34**, 1994 (1956).
2. W. Postelnik, Rubber World, **136**, 543 (1957).
3. R. Parry, L. Edwards, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3554 (1959).
4. H. I. Emeléus, Proc. Chem. Soc., **1959**, 202.
5. Chem. Eng. News, **37**, 40 (1959).
6. I. Goubeau, R. Epple, Ber., **90**, 171 (1957).
7. P. Winternitz, A. Carotti, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2430 (1960).
8. G. Urry, I. Kerrigan, Th. Parsons, H. Schlesinger, там же, **76**, 5299 (1954).
9. G. Urry, T. Wartik, E. H. Moore, H. I. Schlesinger, там же, **76**, 5293 (1954).
10. A. K. Holliday, A. G. Massey, J. Chem. Soc., **1960**, 2075.
11. U. Krüger, Ztschr. Naturforsch., **11 B**, 676 (1956).
12. H. Hartmann, K.—H. Birr, Ztschr. anorg. allg. Chem., **299**, 174 (1959).
13. S. H. Dandgaonker, W. Gerrard, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., **1959**, 2076.
14. M. Chaigneau, C. r., **239**, 1220 (1954).
15. T. Wartik, R. M. Rosenberg, J. Inorg. and Nuclear Chem., **3**, 388 (1957).
16. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тутурская, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1127.
17. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тутурская, ДАН, **123**, 479 (1958).
18. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, А. А. Прохорова, ДАН, **129**, 598 (1959).

19. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, А. А. Прохорова, Э. И. Френкин, М. В. Курашев, ДАН, **134**, 364 (1960).
20. Г. Нормант, Ж. Браун, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1397.
21. H. R. Agnold, Am. pat. 2402589; С. А., **40**, 5769 (1946).
22. А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 402.
23. H. R. Agnold, Am. pat. 2402590; С. А., **40**, 5769 (1946).
24. J. Cazes, С. г., **247**, 2019 (1958).
25. A. K. Hoffmann, W. M. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **81**, 580 (1959).
26. W. Lennartz, H. Snyder, там же, **82**, 2169 (1960).
27. R. Letsinger, S. Hamilton, там же, **81**, 3009 (1959).
28. F. Wöhler, H. St. Deville, С. г., **43**, 1088 (1856); **44**, 342 (1857); **45**, 888 (1857); **64**, 19 (1867).
29. H. Moisson, С. г., **114**, 392, 617, 622 (1892); **116**, 1087 (1893); **117**, 423 (1893).
30. M. Darmstadt, Lieb. Ann., **151**, 256 (1869).
31. L. Möser, W. Eidmann, Ber., **35**, 536 (1902).
32. A. Stock, M. Blix, Ber., **34**, 3039 (1901).
33. A. Stock, W. Holle, Ber., **41**, 2095 (1908).
34. Fr. Meyer, R. Zappner, Ber., **54**, 560 (1921).
35. И. Г. Шафран, В. Ф. Ормонт, авт. свид. 50556, 28 февр. 1937 г.; С. А., **31**, 8844 (1937).
36. В. М. Слепцов, Г. В. Самсонов. Доповіді АН Укр. РСР, **1959**, 1116.
37. R. H. Wentorf, J. Chem. Phys., **26**, 956 (1957).
38. W. Gerrard, «High Temperature Resistance and thermal Degradation of Polymers», Symposium, sept. 1960, London, стр. 98.
39. W. Postlethwaite, Chem. Eng. News, **31**, 1958 (1953).
40. Chem. Age, **77**, № 1976, 887 (1957).
41. Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1123.
42. S. J. Groszos, S. F. Stafiej, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1357 (1958).
43. Б. М. Михайлов, Т. В. Кострома, ЖОХ, **29**, 1277 (1959).
44. M. F. Lappert, Proc. chem. Soc., **1959**, 59.
45. K. Niedenzu, I. W. Dawson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3561 (1959).
46. I. Gould, Am. pat. 2754177, 1956 г.; РЖХим., **1959**, 58587.
47. В. В. Коршак, В. А. Замятин, Н. И. Бекасова, Ма Жуй жанъ. Высокомол. соед., **1960**, 1287.
48. H. I. Schlesinger, D. Ritter, A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2297 (1938).
49. E. Wiberg, K. Hertwig, A. Bolz, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **256**, 177 (1948).
50. G. W. Schaeffer, M. D. Adams, F. I. Koenig, J. Am. Chem. Soc., **78**, 725 (1956).
51. G. W. Schaeffer, L. J. Basile, там же, **77**, 331 (1955).
52. G. Campbell, L. Johnson, там же, **81**, 3800 (1959).
53. D. T. Howorth, L. F. Hohnstedt, там же, **81**, 842 (1959).
54. A. B. Burg, там же, **79**, 2129 (1957).
55. А. Ф. Жигач, Е. Б. Казакова, И. С. Антонов. ЖОХ, **27**, 1113, 1655 (1957).
56. I. Goubeau, A. Zappner, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **279**, 38, (1955).
57. W. V. Hough, G. W. Schaeffer, Am. pat. 2809171, 8 окт. 1957; С. А., **52**, 1681 (1958).
58. R. W. Upson, Am. pat. 2517944, 8 авг. 1950 г.; С. А., **44**, 10378 (1950).
59. R. W. Upson, Am. pat. 2511310, 13 июня 1950; С. А., **44**, 9730 (1950).
60. W. L. Ruigh, C. E. Erickson, F. Gunderloy, M. Sedlak, Resins, Rubbers, Plastics, Ser. II, v. X, № 12, 1111 (1956).
61. Chem. Eng. News, **35**, 28, 30 (1957).
62. A. B. Burg, R. I. Wagner, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3872 (1953).
63. A. B. Burg, G. Brendel, там же, **80**, 3198 (1958).
64. A. B. Burg, Inorg. and Nuclear Chem., **11**, 258 (1959).
65. R. I. Wagner, F. F. Caserio, Мл, там же, **11**, 259 (1959).
66. A. B. Burg, P. J. Slota, Am. pat. 2877272, 10 марта 1959 г.; С. А., **53**, 16062 (1959).
67. A. Burg, P. Slota, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2145, 2148 (1960).
68. A. Burg, Angew. Chem., **72**, № 6, 183 (1960).
69. H. Richter, G. Breitling, F. Herre, Ztschr. Naturforsch., **9a**, 390 (1954).
70. C. R. Kinney, D. F. Pontz, J. Am. Chem. Soc., **58**, 197 (1936).
71. I. Goubeau, H. Keller, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **272**, 303 (1953).
72. В. А. Сазонова, Н. Я. Кронрод, ЖОХ, **26**, 1876 (1956).
73. P. A. McCusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5179 (1957).
74. H. R. Schneider, M. S. Konecky, W. I. Lennartz, там же, **80**, 3611 (1958).
75. M. F. Lappert, J. Chem. Soc., **1958**, 2790.
76. J. C. Perrine, R. N. Keller, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1823 (1958).
77. O. C. Musgrave, Chem. a. Ind., **1957**, 1152.
78. D. R. Nielsen, W. E. Ewen, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3081 (1957).
79. F. A. Henglein, R. Lang, L. Schmack, Makromol. Chem., **22**, 103 (1957).

80. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 303.
81. М. Г. Воронков, В. Н. Згонник, ЖОХ, 27, 1476 (1958).
82. Б. Н. Долгов, Ю. И. Худобин, Н. П. Харитонов, ДАН, 122 607 (1958).
83. F. A. Henglein, R. Lang, K. Scheinost, Makromol. Chem., 15, 177 (1955).
84. W. Gerrard, Chem. Products, 20, 489 (1957).
85. J. A. Blau, W. Gerrard, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., 1957, 4116.
86. W. Gerrard, E. T. Mooney, Chem. a. Ind., 1958, No 8, 227.
87. W. Gerrard, M. F. Lappert, B. Montifield, J. Chem. Soc., 1959, 1529.
88. D. Ullmschneider, I. Goubeau, Ber., 90, 2733 (1957).
89. А. В. Топчиев, А. А. Прохорова, Я. М. Паушкин, М. В. Курашов, ДАН, 131, 105 (1960).
90. И. В. Каменский, И. К. Санин, В. И. Итипский, Г. Д. Крылова, Пласт-
массы, 1960, № 5, 15.
91. Джеррард, Химия и техн. полимеров, 1960, № 9, 123.
92. H. Steinberg, D. L. Hunster, Ind. Eng. Chem., 49, 174 (1957); русский перев.
в журн. Химия и химич. технол., 1958, № 3, 69.
93. W. R. Bamford, S. Fordham, High Temperature Resistance and thermal De-
gradation of Polymers, Symposium, sept. 1960, London, стр. 127.
94. O. C. Musgrave, T. Park, Chem. a. Ind., 1955, 1552.
95. C. S. Marvel, C. E. Dennoop, J. Am. Chem. Soc., 60, 1048 (1938).
96. Y. T. Edmans, Ам. пат. 2731454, янв. 1956; РЖХим., 1957, 32501.
97. A. B. Burg, R. I. Wagner, J. Am. Chem. Soc., 76, 3307 (1954).
98. E. Wiberg, W. Sturm, Ztschr. Naturforsch., 8 B, 529, 530, 689 (1953).
99. E. Wiberg, W. Sturm, там же, 10 B, 108 (1955).
100. F. G. A. Stone, A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., 76, 386 (1954).

Ин-т элементоорганических
соединений АН СССР