

УДК 547.244 : 541.6

ПОЛИМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА

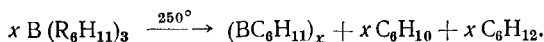
В. А. Замятина и Н. И. Бекасова

Со времени опубликования предыдущего нашего обзора научной литературы о полимерных соединениях, содержащих бор¹, прошло три года. За этот период значительно увеличилось количество публикуемых работ в этой области элементоорганической химии и углубилось их содержание. Исследователи не ограничиваются уже сообщением только факта получения полимера, но описывают его свойства, приводят результаты исследований, подтверждающие строение и, в отдельных случаях, делают выводы о закономерностях поведения, отражающих специфичность химической природы бора.

Однако в целом химия полимерных соединений бора еще сильно отстает как от требований времени, так и от бурного развития мономерной химии бора. Создается впечатление, что она переживает как бы индукционный период скрытого развития, необходимый для освоения огромного и оригинального материала, представляемого мономерной химией и осмысливания основных путей синтеза полимеров.

В данном обзоре мы придерживаемся того же порядка изложения материала, что и в предыдущем.

Известны лишь немногие полимеры, основная цепь молекулы которых содержит связи В—В. Так, Кухен и Бринкман действием металлического натрия на фенилбордихлорид получили линейный полимер состава $[(C_6H_5)B]_n$ с молекулярным весом 820, что соответствует $n=9-10$. Это желтый аморфный порошок, на воздухе медленно окисляется, при нагревании выше 200° темнеет². Авторы считают, что они получили фенилпроизводное ранее описанного линейного полиборгидрида $[BH]_x$ ³. Полимер аналогичного строения был получен пиролизом трициклогексилбора при отщеплении от него циклогексена и циклогексана⁴:



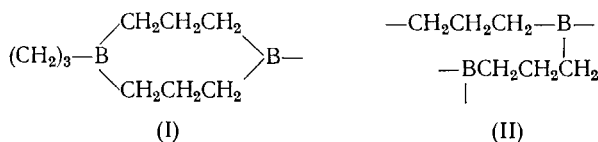
Холидей и сотрудники, изучая химические превращения дибортетрахлорида, получили пиролизом его твердый полимерный субхлорид бора $[BCl]_n$ ⁵ и реакцией с окисью этилена — тетраakis-β-хлорэтоксидибор $B_2(ОСН_2СН_2Сl)_4$, который при нагревании разлагается, превращаясь в полимер $(BOCH_2CH_2Cl)_n$ ⁶.

По данным британского патента, тетраэтоксидибор $B_2(ОСН_2СН_3)_4$ также может быть превращен в полимер нагреванием при 100°⁷.

При пиролизе декаборана, сопровождающемся выделением водорода, был получен продукт конденсации $B_{20}H_{24}$, который способен еще выделять водород и превращаться в нелетучий твердый гидрид бора⁸.

Описаны новые полимерные соединения, содержащие связи В—С в основной цепи молекулы. Наиболее простым методом получения их является гидроборирование ненасыщенных соединений. Так, Михайлов

и Позднев⁹ при действии диборана на триаллилбор получили твердый полимер, который, по мнению авторов, содержит как циклические (I), так и нециклические (II) звенья:



По патентным данным, полимер строения (I) может быть получен гидроборированием аллена¹⁰.

Твердое полимерное вещество, нерастворимое в эфире, было получено реакцией 1,2-дифенилдиборана с цикlopentadiеном¹¹. Полимеры, в которых атом бора всеми тремя валентностями связан с углеродом, очень легко окисляются на воздухе, поэтому самостоятельного применения не находят и известны лишь как промежуточные продукты при превращении диенов в соответствующие гликоли, преимущественно α,ω -строения, или в полиметилендиборные кислоты $(\text{HO})_2\text{B}(\text{CH}_2)_n\text{B}(\text{OH})_2$ ¹².

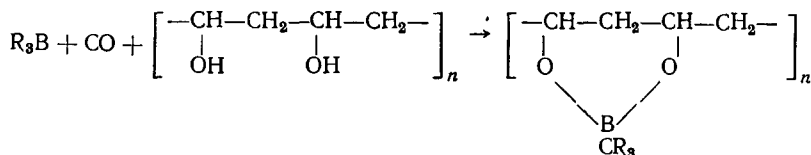
Для получения твердых, устойчивых к нагреванию полимеров, содержащих в основной цепи атомы бора и углерода, рекомендуется также использовать реакцию низших эфиров ортоборной кислоты или галогенидов бора с *p*-фенилендимагнийбромидом¹³ или пиролиз дифенилборхлорида в присутствии хлористого алюминия¹⁴. Эти полимеры имеют строение $(-\text{C}_6\text{H}_4\text{BOH}-)_n$.

Более полно описаны методы синтеза и свойства полимеров с чисто углеродной основной цепью молекулы, содержащих бор в боковых цепях. Они получают полимеризацией винильных производных борана, борной кислоты, ее эфиров и ангидридов. Метилвинилборан и этилвинилборан способны самопроизвольно полимеризоваться в процессе синтеза¹⁵. *p*-Винилфенилборная кислота полимеризуется при нагревании или в присутствии свободнорадикальных инициаторов. Ее полимер является полиэлектролитом, он растворим в водной щелочи и во многих органических растворителях, содержащих 5—10% воды, устойчив при нагревании до 300°, но при более высокой температуре он дегидратируется и выделяет борный ангидрид¹⁶. Циклический тримерный ангидрид *o*-винилфенилборной кислоты также способен полимеризоваться¹⁷.

Полимеризацию дибутилового эфира винилборной кислоты под действием кислорода воздуха или при нагревании изучили Михайлов и Аронович. Они пришли к заключению, что молекулярный кислород образует сополимер с частично гидролизованным эфиром винилборной кислоты. Эти же авторы осуществили сополимеризацию дибутилового эфира винилборной кислоты с винилэтиловым эфиром и со стиролом¹⁸.

Полимеры эфиров винилфенилборной кислоты и их сополимеры с винилацетатом, акрилонитрилом, стиролом и винилхлоридом рекомендуются для формования, изготовления слоистых пластиков, в качестве покрытий, пропитки и клея^{19, 20, 21}. Как борсодержащие пластики могут быть использованы полимеры винилборной, дивинилборной и пропенилборной кислоты, а также сополимеры этих кислот с изоцианатами²². Известны карбоцепные полимеры, в которых бор, находящийся в боковой цепи, соединен с основной цепью молекулы через кислород. Колесников и сотрудники синтезировали дибутилборнометакриловый ангидрид $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ и провели его полимеризацию и сополимеризацию с метилметакрилатом и стиролом. Они получили вязкие жидкости, воскообразные или стеклоподобные полимеры, нерастворимые в обычных органических растворителях и растворимые в диметилформамиде²³.

Новый оригинальный метод синтеза ангидридов замещенной борной кислоты карбонилированием триалкилбора разработал Гильман. Осуществив эту реакцию в присутствии поливинилового спирта, он получил нерастворимый в воде гидролитически устойчивый полимер:



Этот полимер растворим в обычных органических растворителях и может быть переработан в пленку и волокно²⁴.

Полиэфир борной кислоты и гидролизованного сополимера винилацетата с олефинами, содержащего 17,3% гидроксильных групп, может быть получен при кипячении исходных веществ в ксилоле²⁵.

Карбоцепные полимеры, содержащие в боковых цепях атомы бора, описаны также в обзоре Брауна²⁶.

Усиленно разрабатываются методы синтеза В—N-полимеров. Описаны новые методы синтеза борнитрида — взаимодействие борной кислоты с мочевиной²⁷ и диборана с гидразином в пламени специально сконструированной горелки²⁸.

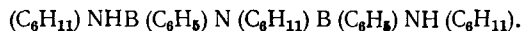
Губо и Рикер исследовали реакцию гидразинсульфата с борогидридом лития. Первоначально был получен моноборановый комплекс гидразина $BH_3 \cdot H_2NNH_2$, который при нагревании превращается в полимерный борингидразин $H_2BHNHBNH_2$. При дальнейшем пиролизе образуется малоустойчивое, способное взрываться соединение $(HBN)_n$, в котором есть еще связи N—N²⁹.

При действии гидразина на трис(диметиламино)бор был получен легкогидролизующийся полимер состава $B_2(HNNH)^{30}$.

Холидей, изучая реакцию дибортетрахлорида с гидразином, выделил новый борнитрид $(B_2N_2)_n$, в котором еще сохраняются связи В—В и N—N. Этот нитрид менее стоек термически по сравнению с двумя уже известными формами⁶.

Линейные В—N полимеры все еще являются наименее доступными веществами, хотя усилия многих исследователей направлены именно на решение проблемы их синтеза. Условия предотвращения циклообразования в реакции первичных аминов с органобордихлоридами наиболее полно изучены Джерардом. На примере взаимодействия бутил- и изобутиламинов с фенилбордихлоридом он показал, что алкил амина стерически препятствует циклообразованию, вследствие чего единственным продуктом реакции является линейный полимер со связями В—N, представляющий собой твердое, легко гидролизующееся в кипящей воде вещество^{31, 32}.

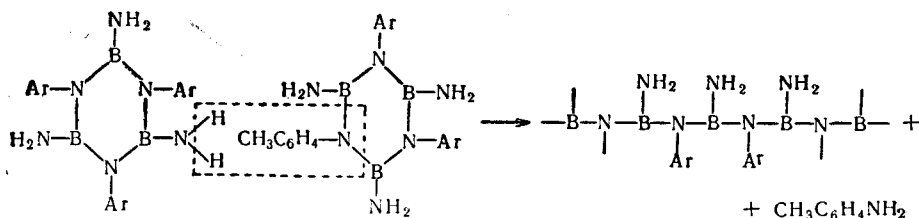
Аналогичные исследования провели Коршак, Бекасова, Чурсина, Замятина, исходя из 1,2-дифенилдиборана и аминов или органобордиаминов, однако им удалось получить линейные полимеры лишь с очень короткими цепями; например, в случае циклогексиламина, димер:



Попытка увеличить длину молекулы путем поликонденсации этого димера нагреванием до 260° привела к деструкции. По-видимому, сравнительно большой радикал у азота стерически препятствует не только образованию цикла, но и удлинению цепи молекулы³³.

Возможность получения линейных В—N полимеров путем разрыва цикла боразолов и полимеризации образующихся бирадикалов никем

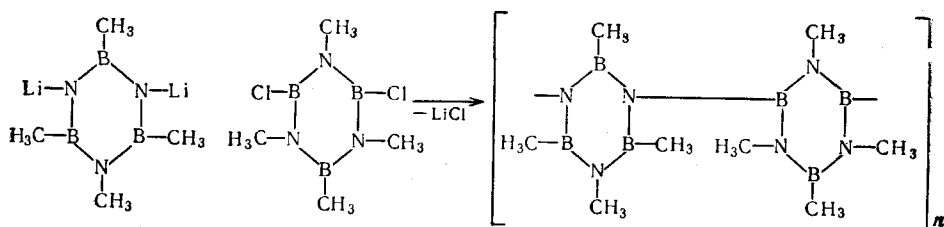
не установлена, если не считать двух патентов, в которых рекомендуется проводить эту реакцию в присутствии щелочных катализаторов^{34, 35}. Совсем недавно Джерард, Муней и Прат наблюдали разрыв боразольного цикла и образование разветвленного полимера с линейными звеньями в результате реакции переаминирования, протекающей при пиролизе В-триамино-N-*p*-толилборазола:



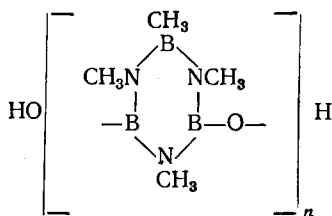
Полимер растворим в некоторых органических растворителях и не гидролизует влагой воздуха³⁶.

Значительно больше сообщений о полимерах, основная цепь молекулы которых состоит из боразольных циклов, соединенных между собой непосредственно ковалентными связями или при помощи аминного азота, полиметиленовой или ариленовой цепи, гетероорганических или неорганических цепей.

Вагнер и Бредфорд конденсацией N-дилитийтетраметилборазола с В-дихлортетраметилборазолом по схеме:

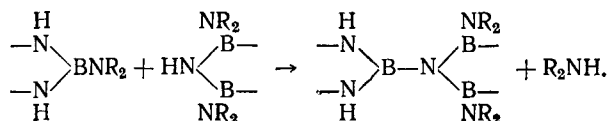


получили полимер с молекулярным весом 1382 и т. разм. 155°. Они же количественным гидролизом В-дихлортетраметилборазола синтезировали полимер следующего строения:



Молекулярный вес этого полимера 3512, т. пл. 180—200°, присутствие связи В—О—В доказано ИК спектром³⁷.

Джерард и сотрудники, изучая пиролиз В(диалкиламино)-боразолов, наблюдали образование связи В—N между отдельными циклами³⁸:

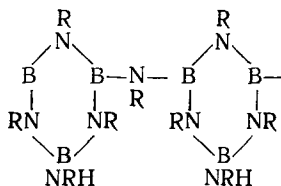


Способность к подобной поликонденсации боразолов, у которых азот не замещен, отмечает Меллер. При нагревании В-дй-л-бутил-В-хлорборазола и В-трис-(трифенилсилокси)-боразола он получил нелетучие стеклоподобные вещества³⁹.

При действии ионизирующего облучения на В-триметилборазол был получен растворимый в органических растворителях полимер с $M=1100$, содержащий в основной цепи молекулы боразольные циклы. Авторы считают, что возникающие при облучении боразольные радикалы реагируют с новыми молекулами боразола, образуя полимер и выделяя при этом молекулы H_2 и CH_4 .

Вполне вероятно также образование отдельных линейных звеньев за счет расщепления циклов⁴⁰.

Известный уже ранее полимер, состоящий из боразольных циклов, соединенных при помощи аминного азота, строения:



описан Лаппергом⁴¹.

Детальным исследованием реакции переаминирования В-аминоборазола занимались Ниденцу и Даусон. Они получили В-тригидразиноборазол, способный при термическом разложении превращаться в сильно сшитый полимер^{42, 43}.

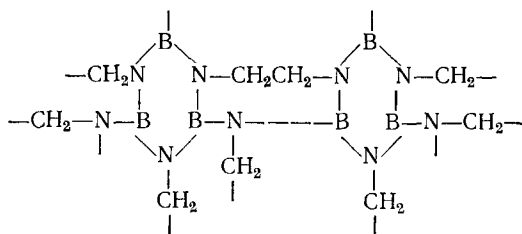
Опубликован ряд работ, описывающих полиборазолы, в которых боразольные циклы соединены между собою углеводородной цепью. Сюда прежде всего относятся продукты полимеризации В-триаллил-*N*-трифенилборазола и В-тривинил-*N*-трифенилборазола и сополимеризации их с винильными мономерами. По причине трифункциональности боразольных мономеров основная углеводородная цепь молекулы включает в себя и боразольные циклы.

Систематическим изучением процесса полимеризации таких мономеров и влиянием на него стерических факторов занимались Пеллон, Дейхерт и Томас. Полученные ими полимеры были сравнительно низкомолекулярны и гелеобразны⁴⁴.

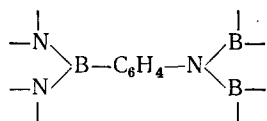
Способ получения твердых полимеров и сополимеров из В-триаллил-*N*-триарилборазолов и В-тривинил-*N*-триалкилборазолов описан в американских патентах^{45, 46}.

Полимеризацией В-три(β-хлорвинил)боразола занимался Руих. Проводя реакцию в кипящем ацетоне, он получил стеклообразный твердый полимер, имеющий, возможно, линейное строение⁴⁷.

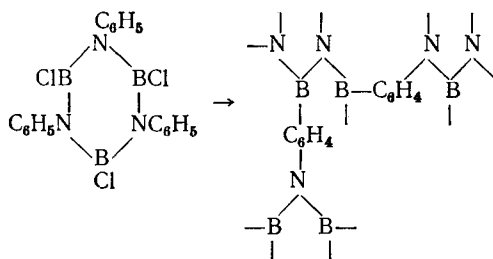
Изучая реакцию тиоборатов с этилендиамином, Щеглова, Шашкова и Михайлов получили полимер, по-видимому, следующего строения⁴⁸:



Методы соединения боразольных циклов при помощи бифункциональных соединений разрабатывают Джерард и сотрудники. Нагревая В-трихлор-N-трифенилборазол при 300°, авторы наблюдали выделение HCl и образование полимера, в котором ИК спектроскопией обнаружены связи В—С, что давало основание придать полимеру строение³¹:

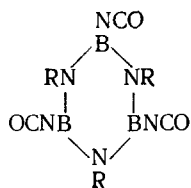


Однако в более поздних работах Джерард уточняет полученные результаты и приходит к выводу, что пиролиз сопровождается разрывом боразольного цикла, и процессу более соответствует следующая схема³⁶:



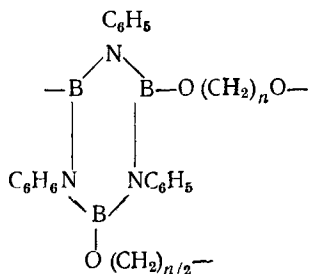
При попытке получить полиборазолы пиролизом комплексов галогенидов бора с диаминами и, в частности, комплекса хлористого бора с парафенилендиаминном (2:1) был получен неплавкий и нерастворимый полимер состава $[ClBNC_6H_4NBCl]_n$. Его ИК спектры оказались сложными и не дали возможности заключить, является ли полимер линейным или полициклическим⁴⁹.

Лапперт и Пишора синтезировали ряд боризо- и боризотиоцианатов, в том числе и боразол с изоцианатными группами у атомов бора⁵⁰:



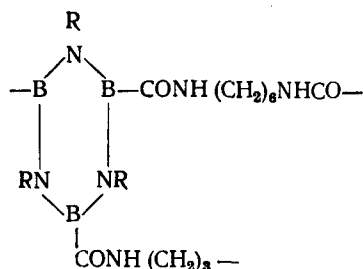
Взаимодействием последнего соединения с гексаметилендиаминном или фенилендиаминном были получены трехмерные полимеры, нерастворимые в органических растворителях и кипящей воде⁵¹.

Коршак, Замятина и Оганесян поликонденсацией N-трифенилборазола с диолами и полиолами, сопровождающейся выделением водорода, получили ряд каучукоподобных полимеров как линейного, так и разветвленного строения:

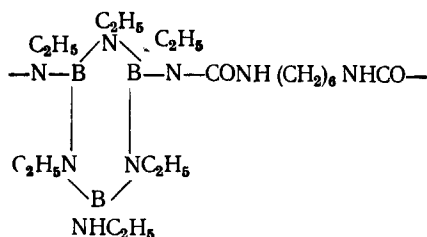


Эти полимеры гидролитически очень неустойчивы и полностью разрушаются при пребывании на воздухе⁵².

Миграционной сополимеризацией N-триметилборазола и N-трифенилборазола с гексаметилендиизоцианатом этими же авторами были получены мало-чувствительные к влаге воздуха высокоплавкие полимеры следующего строения⁵³:

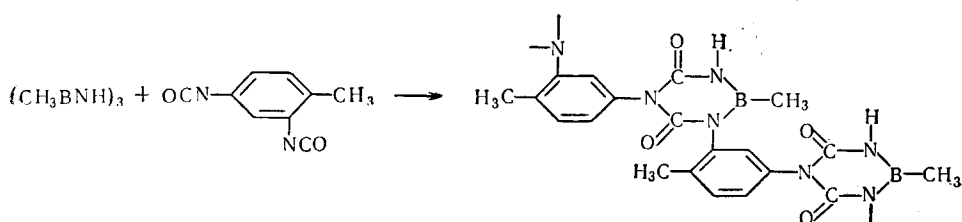


В-Триэтиламино-N-триэтилборазол также был использован для сополимеризации с гексаметилендиизоцианатом. Полученный полимер имел линейное строение:

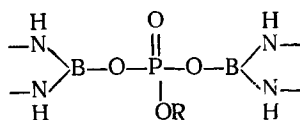


и плавился при 185—200°⁵⁴.

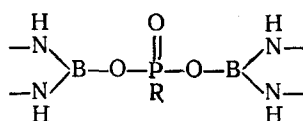
Имеется сообщение, что при реакции толуилен-2,4-диизоцианата с В-триметилборазолом наблюдается разрыв боразольного цикла и образование полимера⁵⁵:



Получены высокоплавкие и термостойкие, чувствительные к влаге воздуха полимеры, боразольные циклы в которых соединены между собой фосфорильными или фосфинильными звеньями. Так, Джерард и сотрудники⁵⁶ поликонденсацией хлорборазолов с эфирами фосфорной кислоты получили полимер, содержащий звенья:

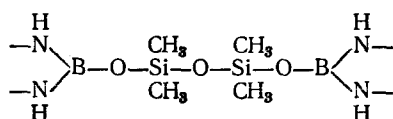


При использовании эфиров фосфиновой кислоты⁵⁷ получались полимеры со звеньями:

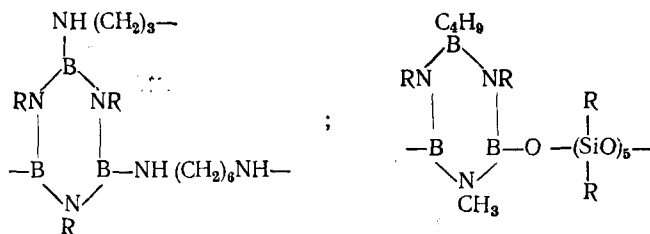


где R = H; C₂H₅; Cl₃C; Cl.

Одновременно Коршак, Замятина, Чурсина и Бекасова получили аналогичный полимер, исходя из В-трихлорборазола и дибутилового эфира метилфосфиновой кислоты. Эти же авторы провели конденсацию В-трихлорборазола с дибутиловым эфиром тетраметилдисилоксана и получили полимер с т. пл. выше 300° и приведенной вязкостью в крезоле 0,16. Под действием влаги воздуха полимер не изменяется. Боразольные циклы в этом полимере соединены силоксановыми звеньями⁵⁸:



Михайлов и Галкин поликонденсацией В-три-*n*-бутилмеркапто-*N*-триалкилборазолов или В-*n*-бутил-В-ди-*n*-бутилмеркапто-*N*-триалкилборазолов с гексаметилендиамином и различными диолами, в том числе силоксандиолами, получили ряд интересных трехмерных и линейных полимеров:

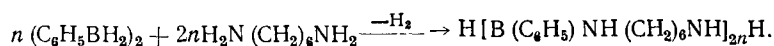


Полимеры, полученные на основе гексаметилендиамина, оказались неплавкими, термостойкими, но гидролизующимися веществами. Полимеры, содержащие силоксановые звенья, на воздухе не гидролизуются⁵⁹.

Описаны разнообразные по строению и свойствам, большей частью линейные, иногда сшитые полимеры, основная цепь молекул которых состоит из атомов В, N и С.

Холидей и Джеферс, изучая донорные свойства атома азота в комплексе этилендиамина с дибораном, обнаружили, что этот комплекс способен выделять водород и превращаться в полимерное вещество⁶⁰. Об аналогичных полимерах сообщает Краузе в своем обзоре о соединениях бора⁶¹.

Коршак, Замятина и Бекасова исследовали реакцию 1,2-дифенилдиборана с гексаметилендиамином, фенилен-1,4-диамином и *N,N'*-диизопропилгексаметилендиамином. Они установили, что при реакции образуются линейные полимеры:

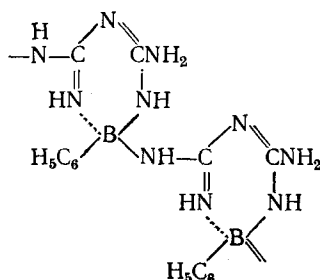


Наличие связей N—H было доказано ИК спектром и реакцией с изоцианатами⁶².

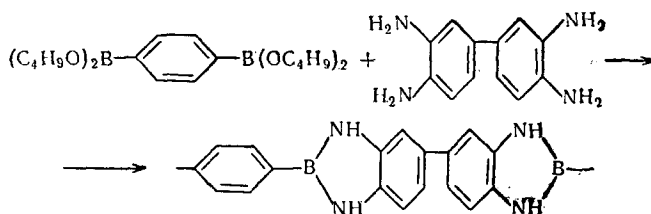
Свободная фенилборная кислота способна также вступать в реакцию с диаминами; с этилендиамином она образует растворимый в воде стеклоподобный коричневый полимер, имеющий т. пл. 80°⁶³.

Имеются также сообщения о способности органобордиаминов вступать в реакцию переаминирования с диаминами с образованием смолоподобных веществ, строение и свойства которых мало изучены^{64, 65}.

Описано переаминирование бис-(диметиламино)фенилбора бигуанидином. Полученный неплавкий нерастворимый полимер имел следующее строение⁶⁶:



Очень термостойкий полимер был получен конденсацией бутилового эфира фенилен-1,4-диборной кислоты с ароматическим тетрамином по схеме:



При нагревании до 800° в атмосфере азота полимер терял в весе 25%⁶⁷.

Твердое высокомолекулярное вещество, очень чувствительное к влаге воздуха, было получено полимеризацией диметилборизоцианата $(CH_3)_2BNCO$ ⁶⁸.

Линейные полимеры типа полибормочевины были получены сополимеризацией органобордиаминов с гексаметилендиизоцианатом по схеме:

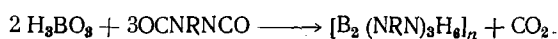


Эти твердые стеклообразные вещества имеют т. пл. от 50 до 200°, в зависимости от заместителей у бора и азота. Во влажном воздухе они не изменяются, но в кипящей воде большинство из них гидролизуются⁶⁹.

Имеются патенты, рекомендуемые получение трехмерных полимеров аналогичного строения из трис-(алкиламино)бора и диизоцианатов. Предполагается, что они могут найти применение в производстве пленок, фасонных изделий и т. п.^{70, 71}.

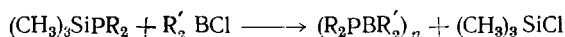
Рух и сотрудники осуществили сополимеризацию фенилборной кислоты с диизоцианатами. С гексаметилендиизоцианатом была получена жесткая пленка поли(гексаметиленмочевины), из которой метиловый спирт экстрагировал весь бор за 70 часов, не разрушая пленки⁷².

По утверждению некоторых патентов, свободная борная кислота также способна вступать в реакцию с изоцианатами с образованием полимеров⁷³:



Большая часть сообщений о В—Р полимерах все еще дана в патентах. В немногочисленных научных работах описаны методы синтеза линейных полимеров. Известно, что при пиролизе комплекса вторичных фосфинов с бораном первоначально образуется линейный полимер строения $\text{—PR}_2\text{—BH}_2\text{—}$, который при нагревании выше 200° почти полностью деполимеризуется, превращаясь в тримерные циклы. Механизм такого превращения, по мнению Берга, обусловлен наличием донорной связи $\text{P} \rightarrow \text{B}$ от звена к звену по всей длине открытой цепи молекулы, в результате чего на одном конце должна быть связь $\text{R}_2\text{P} \rightarrow \text{B}$, а на другом — свободная пара электронов у фосфора. При повышении температуры возможно смещение донорной связи на три единицы по длине цепи, и концевая R_2P группы сможет закрыть тримерный цикл⁷⁴. При таком механизме деполимеризации достаточно блокировать концевые группы третичными аминами или фосфинами для того, чтобы сделать линейный полимер устойчивым к нагреванию выше 250° ⁷⁵.

Разработан синтез линейных и циклических фосфиноборинов, исходя из триметилсилилфосфина и диборана или диалкилборгалогенидов:



Связь Si—P легко разрывается, благодаря чему могут быть получены с хорошим выходом многие алкил- и арилфосфиноборины⁷⁶.

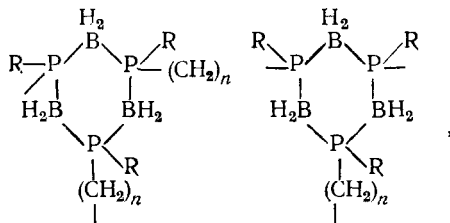
Менее удачными оказались попытки синтеза фосфиноборинов взаимодействием диметиламинофосфинов $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $\text{CH}_3\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ и $(\text{CH}_3)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ с BR_3 , BF_3 и BCl_3 . В большинстве случаев соответствующие комплексы не образуются, а происходят обменные реакции, в результате которых в случае, например, реакции с BCl_3 , были выделены CH_3PCL_2 и $(\text{CH}_3)_2\text{PCL}$ ⁷⁷.

Берг и Брендель предложили способ получения линейного бис-(трифторметил)фосфиноборина $[(\text{CF}_3)_2\text{PBH}_2]_n$, который может быть использован как термически и химически стойкий полимер⁷⁸.

Первичные фосфины более склонны к образованию линейных В—Р-полимеров, чему способствует наличие атомов водорода у фосфора. Методы получения таких полимеров предложены Бергом и Вагнером⁷⁹. При нагревании эти полимеры выделяют водород и приобретают попеременно-шитую, сетчатую структуру⁸⁰.

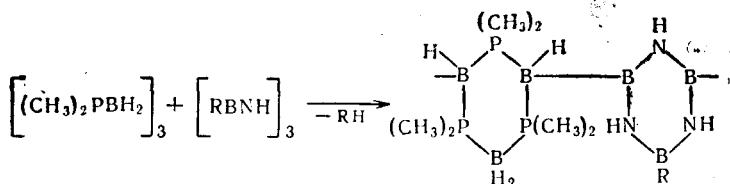
Пиролизом комплекса дихлорфенилборана с фенилфосфином был получен полимер $[\text{—P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{—}]_n$, которому авторы придают линейное строение⁸¹. По патентным данным, этот полимер имеет т. пл. $142\text{—}144^\circ$ и хорошо растворяется в спирте⁸².

Имеются патенты, описывающие получение полициклических фосфиноборинов типа



в которых циклы соединены между собой полиметиленовыми или фениленовыми звеньями. Они могут быть получены из вторичных бифосфинов $\text{HRP}(\text{CH}_2)_n\text{PRH}$ и диборана или из дифункциональных боранов $\text{X}_2\text{B}(\text{CH}_2)_n\text{BX}_2$ и фосфинов R_3P ⁸³.

Осуществлена поликонденсация тримерного диметилфосфиноборина с борзамещенными боразолами:

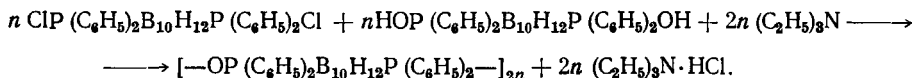


где $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$; C_6H_5 .

Полученные полимеры — твердые, неплавкие и нерастворимые в обычных растворителях вещества ⁸⁴.

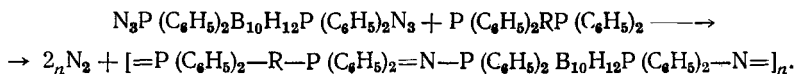
Совсем недавно стало известно, что высшие гидриды бора могут быть использованы для получения В—Р полимеров с повышенной химической и термической устойчивостью. Так, Берг предложил способ получения полимера $\{ \text{B}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{0,4} \}_x$ взаимодействием пентаборана B_5H_9 и $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{CH}_3)_2$. Этот полимер становится термопластичным выше 200° и является прекрасным диэлектриком ⁸⁵.

Конденсационной полимеризацией бис-(хлордифенилфосфин)-декаборана и бис-(оксидифенилфосфин)-декаборана был получен полимер по схеме:



Этот полимер с неорганической главной цепью имеет молекулярный вес 27 000. При нагревании до 320° он не претерпевает изменения цепей, но уже при 270° наблюдается выделение водорода (возможно, из декаборанового ядра).

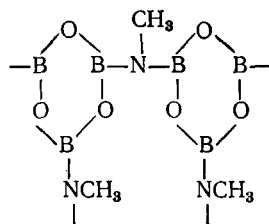
Описаны также реакции бис-(азидодифенилфосфин)декаборана с 1,2-бис-(дифенилфосфино)этаном и 1,2-бис-(дифенилфосфино)-бензолом, приводящие к образованию полимеров ⁸⁶:



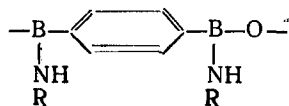
Опубликовано большое число патентов, предлагающих способы получения комплексов фосфинборанов, а также тримерных циклических фосфиноборинов, в том числе с различными заместителями как у фосфора, так и у бора ⁸⁷⁻⁹¹.

Получены боргалоидированные циклические фосфиноборины нагреванием диалкилфосфиноборинов с избытком галоидалкила в присутствии галогенидов алюминия. Они оказались высокоплавкими и, подобно негалоидированным фосфиноборинам, химически инертными ⁹². Утверждается возможность боргалоидирования полимерных фосфиноборинов ⁹³.

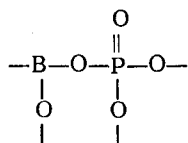
Описаны полимеры, содержащие ангидридные В—О связи; так, поликонденсацией В-три(метиламино)бороксола был получен устойчивый к нагреванию, но гидролизующийся полибороксол, в котором отдельные циклы связаны имидной группой ⁹⁴:



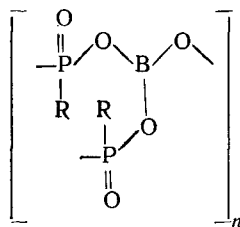
Конденсацией тетрабутилового эфира фенилен-1,4-диборной кислоты с аминами и диаминами получены высокоплавкие, устойчивые на воздухе полиаминополиангидриды строения ⁹⁵:



Смешанный полиангидрид борной и фосфорной кислот был получен Джерардом и сотрудниками при пиролизе комплекса $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ в пределах температуры до 1000° . Он оказался гидролитически устойчивым и имел сетчатую структуру борфосфата ⁹⁶:



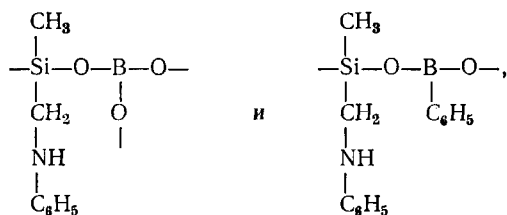
Эфиры фосфиновых кислот в реакции с хлористым бором образуют аналогичные полимеры:



Они высокоплавки и гидролизуются водной щелочью ⁵⁶.

Весьма успешно борная кислота и ее алкиловые эфиры применяются для модификации силиконовых каучуков, в которых бор образует ангидридные связи B---O---Si ⁹⁷⁻⁹⁹. Введение, в частности, групп $\text{---O---B---OC}_4\text{H}_9$ улучшает термоокислительную стабильность, эластичность и другие свойства полисилоксанов ¹⁰⁰.

Для предотвращения легкой гидролизваемости борсилоксановые эластомеры подвергают облучению ¹⁰¹ или вводят в цепь полимера полярные группы. Показано, например, что полимеры, содержащие фениламинотетилные группы, связанные с кремнием, обладают большей гидролитической стабильностью по сравнению с полиборорганическими силиконами, не содержащими амино-групп ^{102, 103}.



Боркремнийорганические полимеры были получены поликонденсацией борной кислоты с фенилтриэтоксисилоном и метилфенилдиэтоксисилоном; они оказались пригодными как компоненты термостойких клеев ¹⁰⁴.

Предложен способ получения винил-, метилвинил- и дивинилполисилоксанборатов состава (для первого из них) $[\text{CH}_2=\text{CHSiO}_3\text{B}]_n$. Это порошкообразные полимеры, нерастворимые в обычных растворителях и гидролизующиеся водой ¹⁰⁵.

Описаны полиэфиры борной кислоты с полиолами и оксиаминами и смешанные полиэфиры борной и некоторых дикарбоновых кислот. Полиэфиры борной кислоты и полиолов оказались веществами термостойкими, но не высокоплавкими и чувствительными к гидролитическому действию влаги воздуха. В кипящей воде они полностью гидролизуются. Полиэфиры борной кислоты и оксиаминов устойчивы к гидролизу, многие из них растворяются в воде¹⁰⁶.

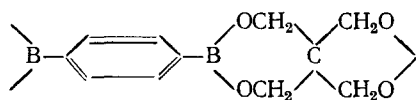
Получены олигомерные полиборные эфиры альдоз, кетоз и пентоз с содержанием бора 8—10%, устойчивые к нагреванию до 200—230°¹⁰⁷.

Полиэфиры борной кислоты и гликоля или гидрогенизированного касторового масла рекомендуются как смазочные материалы¹⁰⁸. В качестве стеклообразного связующего предложен полиэфир борной кислоты и глицерина¹⁰⁹.

Полимеры из эфиров полиэпоксикислот и борной кислоты, не гидролизующиеся горячей водой, предложены для получения пенопластов, защитных и огнестойких покрытий¹¹⁰.

Бутилборная кислота образует полимерные нелетучие эфиры с *транс*-циклоалкандиолами, в то время как с *цис*-диолами были получены лишь мономерные циклические эфиры¹¹¹.

Известны полиэфиры алифатических и ароматических диборных кислот. Они более устойчивы гидролитически, что объясняется наличием в них внутримолекулярных циклов. Так, полиэфир фенилен-1,4-диборной кислоты с пентаэритритом строения:



во влажном воздухе не изменяется¹¹².

Полиэфиры диборных кислот и тетра(2-оксиэтил)полиметилен-диаминов вполне устойчивы к гидролизу, достаточно термостойки и могут быть использованы для производства волокон и пленок^{113, 114, 115}.

Сравнительно недавно появилось сообщение о синтезе полимеров, содержащих связи B—S. Эти стеклообразные полимеры состава $(RSBH_2)_n$ (где R = CH₃, C₂H₅ и *n*-C₄H₉) были получены при взаимодействии диборана и соответствующих меркаптанов. При хранении полимер метилмеркаптоборана устойчив, в то время как полимеры этил- и бутилмеркаптоборана превращались в соответствующие тримеры¹¹⁶. Эти полимеры вступают в реакцию с олефиновыми углеводородами, превращаясь в эфиры диалкилтиборных кислот¹¹⁷, например



До настоящего времени еще не описаны практически приемлемые борсодержащие полимерные материалы, которые имели бы полный комплекс необходимых качеств, а именно были бы более устойчивы к нагреванию, чем органические соединения, достаточно химически и гидролитически стойки в условиях работы и пригодны к переработке или непосредственному применению. Большая часть известных полимерных соединений бора является веществами твердыми, термостойкими, но не плавкими, нерастворимыми и не поддающимися обработке. Гидролитическая устойчивость их также недостаточна. Однако нет оснований сомневаться, что могут быть получены полимеры, удовлетворяющие всем основным требованиям. Предпосылкой тому являются способность атомов бора образовывать прочные ковалентные связи с атомами O, N, P,

С и Н, а также между собой, легкость образования координационных связей, как следствие высокой электрононенасыщенности, и склонность к участию в многочисленных циклических структурах, обусловленная валентными особенностями бора. Эти предпосылки весьма благоприятны для создания термостойких полимеров. Что касается легкой гидролиземости, то для ее подавления можно использовать донорно-акцепторные связи, циклизацию и стерические факторы.

Весьма вероятно, что борорганические полимеры найдут самое широкое применение. Можно предположить, что полимеры с высоким содержанием бора, например на основе высших гидридов бора, будут пригодны как защитные средства от облучения медленными нейтронами. Термопластичные линейные полимеры, молекулы которых построены из сшитых между собой бороксольных, боразольных или фосфинобориновых циклов, могут быть использованы для получения волокон, пленок, покрытий, клеящих материалов и, вследствие высокой адгезии к стеклу, как композиции в стеклопластиках с повышенной термостойкостью.

Полимеры, способные образовать сетчатые структуры, можно использовать как термореактивные связывающие материалы, например, в триплексе. Тримерные циклические и полимерные фосфиноборины расцениваются как высококачественные диэлектрики.

Весьма существенный материал о полимерах, содержащих бор, имеется в опубликованных уже обзорах и монографиях ^{6, 36, 61, 75, 118-120}.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Усп. химии, **30**, 48 (1961).
2. W. Kuchen, R. Brinkmann, Angew. Chem., **72**, 564 (1960).
3. A. Stock, W. Mathing, Ber., **69**, 1469 (1936).
4. R. Köster, G. Rotermund, Angew. Chem. (Internat. Ed. Engl.), **1**, 217 (1962).
5. A. Holliday, A. Massey, F. Taylor, Proc. Chem. Soc., **1960**, 359.
6. R. A. Shaw, Industr. Chemist., **37**, 335 (1961).
7. Англ. пат. 872769 (15 февраля 1969); С. А., **56**, 8743 (1962).
8. A. Owen, J. Chem. Soc., **1961**, 5438.
9. Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднеев, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1475.
10. K. A. Seagebarth, Ам. пат. 3014075 (19 дек. 1960); С. А., **56**, 13095 (1962).
11. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, ДАН, **133**, 119 (1960).
12. Л. И. Захаркин, А. И. Ковредов, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1564.
13. Ch. A. Pearce, Англ. пат. 858817 (18 янв. 1961); РЖХим., **1962**, 14П200.
14. J. M. Davidson, C. M. French, Англ. пат. 898740 (14 июля 1962); С. А., **57**, 13800 (1962).
15. C. D. Good, D. M. Ritter, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1162 (1962).
16. J. Pellon, L. H. Schwind, M. J. Guinard, W. M. Thomas, J. Polymer Sci., **55**, 161 (1961).
17. W. Dale, J. E. Rush, J. Org. Chem., **27**, 2598 (1962).
18. Б. М. Михайлов, П. С. Аронович, Высокомолекул. соед., **3**, 861 (1961).
19. А. К. Hoffmann, W. M. Thomas, Ам. пат. 2931788 (5 апр. 1960); РЖХим., **1962**, 8П147.
20. А. К. Hoffmann, W. M. Thomas, Ам. пат. 2934526 (26 апр. 1960); С. А., **54**, 17327 (1960).
21. W. M. Thomas, A. K. Hoffmann, Ам. пат. 3025274 (13 марта 1962); С. А., **57**, 6143 (1962).
22. H. Normant, Франц. пат. 1224181 (22 июня 1960); С. А., **56**, 12944 (1962).
23. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, М. А. Ямпольская, Н. В. Климентова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 841.
24. M. E. D. Hillman, J. Am. Chem. Soc., **85**, 982 (1963).
25. H. James, D. J. Douglas, Англ. пат. 829634 (2 марта 1960); РЖХим., **1962**, 2П139.
26. Д. В. Браун, Усп. химии, **31**, 769 (1962).
27. T. E. O'Conner, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1753 (1962).
28. W. Berl, W. Wilson, Nature, **191**, 380 (1961).
29. I. Goubeau, E. Ricker, Ztschr. anorg. Chem., **310**, 123 (1961).
30. H. Nöth, Naturforsch., **16b**, 471 (1961).
31. W. Gerrard, Soc. Chem. Ind. (London) Monograph., **1961**, No 13, 328.
32. I. E. Burch, W. Gerrard, E. E. Mooney, J. Chem. Soc., **1962**, 2200.
33. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. М. Чурсина, В. А. Замятина, Изв. АН СССР ОХН, **1963**, 1645.
34. Англ. пат. 877324 (5 июля 1960); С. А., **56**, 4954 (1962).

35. A. L. McCloskey, W. D. English, H. Goldsmith, Пат. ФРГ 1136492 (14 марта 1963); С. А., 58, 3520 (1963).
36. W. Gerrard, E. F. Mooney, D. E. Pratt, J. Appl. Chem., 13, 127 (1963).
37. R. I. Wagner, J. L. Bradford, Inorg. Chem., 1, 99 (1962).
38. W. Gerrard, H. Hudson, E. Mooney, J. Chem. Soc., 1962, 113, 331.
39. A. Meller, Monats. Chem., 94, 183 (1963).
40. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Ю. Г. Чикишев, В. А. Замятина, Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков, Высокомол. соед., 5, 1447 (1963).
41. M. Lappert, M. Majumdar, Proc. chem. Soc., 1961, 425.
42. K. Niedenzu, I. W. Dawson, Angew. Chem., 73, 433 (1961).
43. K. Niedenzu, D. Harrelson, I. Dawson, Ber., 94, 671 (1961).
44. I. Pellon, W. G. Deichert, W. M. Thomas, J. Polymer Sci., 55, 153 (1961).
45. I. I. Pellon, Ам. пат. 2954366 (27 сент. 1960); С. А., 55, 4043 (1961).
46. St. G. Groszos, S. F. Stafiej, Ам. пат. 2954361 (27 сент. 1960); С. А., 55, 4042 (1961).
47. W. L. Ruigh, С. А., 54, 10914 (1960).
48. Т. А. Щеголева, Е. М. Шашкова, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 918.
49. W. Gerrard, M. Goldstein, C. H. Marsh, E. F. Mooney, J. appl. Chem., 13, 239 (1963).
50. M. F. Lappert, H. Pyszora, Proc. Chem. Soc., 1960, 350.
51. M. F. Lappert, H. Pyszora, J. Chem. Soc., 1963, 1744.
52. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Р. М. Оганесян, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1850.
53. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Р. М. Оганесян, Там же, 1962, 1669.
54. Н. И. Бекасова, В. А. Замятина, В. В. Коршак, Там же, 1964, 172.
55. J. L. Boone, G. W. Willcockson, Angew. Chem., 75, 175 (1963).
56. W. Gerrard, E. F. Mooney, R. A. Rothenburg, J. appl. Chem., 12, 373 (1962).
57. G. Chainani, W. Gerrard, J. K. Patel, R. Twaits, Там же, 13, 365 (1963).
58. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Л. И. Чурсина, Н. И. Бекасова, Высокомол. соед., 5, 1127 (1963).
59. Б. М. Михайлов, А. Ф. Галкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 641.
60. K. Holliday, W. Jeffers, С. А., 54, 8395 (1960).
61. K. H. Krause, Kunststoff-Rundschau, 8, 25 (1961).
62. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1648.
63. Seiji Kato, Moriyasu Wada, Yojiro Tsuzuki, Bull. Chem. Soc., Japan, 35, 1124 (1962).
64. W. English, A. L. McCloskey, H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc., 83, 2122 (1961).
65. H. Nöth, Naturforsch., 16b, 470 (1961).
66. J. E. Milks, G. W. Kennerly, J. H. Polevy, J. Am. Chem. Soc., 84, 2529 (1962).
67. I. E. Mulvaney, I. I. Bloomfield, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 62, 59 (1962).
68. J. Goubeau, H. Gräbner, Chem. Ber., 93, 1379 (1960).
69. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. А. Замятина, Г. И. Аристархова, Высокомол. соед., 3, 521 (1961).
70. Англ. пат. 854270 (16 ноября 1960), сборник аннотаций иностр. патентов кл. 39, № 14, стр. 4, 1961.
71. W. D. English, A. L. McCloskey, H. Steinberg, Ам. пат. 3028368 (3 апр. 1962); С. А., 57, 8616 (1962); Пат. ФРГ 1118462 (17 июня 1962), Patentblatt, 1962, No 19, 2162.
72. W. L. Ruigh, W. Dunnivant, F. Gunderloy, N. Steinberg, M. Sedlak, A. Olin, Advances Chem. Ser., 32, 241 (1961); См., С. А., 56, 8904 (1962).
73. R. S. Aries, Ам. пат. 2945841 (19 июля 1960); С. А., 54, 23426 (1960); франц. пат. 1295905 (15 июня 1962); С. А., 58, 589 (1963).
74. A. Burg, J. Am. Chem. Soc., 83, 2226 (1961).
75. K. R. Eilar, R. I. Wagner, Chem. a. Eng. News, 40, 138 (1962).
76. H. Noth, W. Schrägle, Naturforsch., 16b, 473 (1961).
77. R. Holmes, R. Wagner, J. Am. Chem. Soc., 84, 357 (1962).
78. A. B. Burg, G. Brendel, Ам. пат. 2959620 (8 ноября 1960); РЖХим., 1961, 23195.
79. A. B. Burg, R. I. Wagner, Ам. пат. 2925440 (16 февраля 1960); С. А., 54, 15408 (1960) и 3012076 (5 дек. 1961); С. А., 57, 10039 (1962).
80. A. B. Burg, R. I. Wagner, Англ. пат. 852970 (2 ноября 1960); С. А., 56, 505 (1962).
81. G. Coates, I. Livingstone, J. Chem. Soc., 1960, 148.
82. W. D. English, G. Grove, Англ. пат. 848656 (21 сент. 1960); С. А., 55, 7906 (1961).
83. R. I. Wagner, Ам. пат. 2941008 (4 июня 1960); С. А., 54, 20878 (1960); 2944085 (5 июля 1960); С. А., 54, 24400 (1960); А. В. Burg, R. I. Wagner, 2948689 (9 августа 1960), РЖХим., 1962, 20П210.
84. В. В. Коршак, А. И. Соломатина, Н. И. Бекасова, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1856.

85. A. Burg, Ам. пат. 3071552 (1 января 1963); С. А., 58, 6943 (1963).
86. H. Schroeder, J. R. Reiner, Th. A. Knowles, Inorg. Chem., 2, 393 (1963).
87. R. D. Stewart, D. R. Stern, Ам. пат. 2879301 (24 марта 1959); РЖХим., 1961, 6Л115.
88. A. B. Burg, R. I. Wagner, Ам. пат. 2920107 (5 января 1960); РЖХим., 1961, 2916518 (8 декабря 1959); С. А., 54, 5464 (1960); 2921095 (12 января 1960); С. А., 54, 9766 (1960); 2921096; С. А., 54, 9766 (1960); 2925440 (11 февр. 1960); С. А., 54, 15408 (1960); 2926194 (23 февр. 1960); С. А., 54, 15218 (1960); Англ. пат. 852970 (2 ноября 1960); С. А., 56, 505 (1962).
89. R. I. Wagner, Ам. пат. 2941008 (14 июня 1960); С. А., 54, 20878 (1960); 2944085 (5 июля 1960); С. А., 54, 24400 (1960).
90. R. Ch. Cass, R. Long, M. P. Brown, Англ. пат. 882532 (15 ноября 1961); С. А., 56, 12948 (1962).
91. E. Hofmann, Англ. пат. 908106 (17 окт. 1962); С. А., 58, 6862 (1963).
92. R. H. Biddulph, M. P. Brown, R. C. Cass, R. Long, H. B. Silver, J. Chem. Soc., 1961, 1822.
93. A. B. Burg, R. I. Wagner, Ам. пат. 3025326 (13 марта 1962); С. А., 57, 8619 (1962).
94. D. Aubrey, M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc., 1960, 148.
95. В. В. Коршак, Ма Жуй-жань, В. А. Замятина, Высокомол. соед., 4, 192 (1962).
96. W. Gerrard, P. F. Griffey, J. Chem. Soc., 1960, 3170.
97. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, ДАН, 138, 361 (1961); ЖОХ, 31, 1310 (1961); Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 615.
98. M. Wick, Kunststoffe, 50, 433 (1960).
99. S. Nitzsche, M. Wick, Пат. ФРГ 1097134 (29 июня 1961); РЖХим., 1962, 15П306.
100. К. А. Андрианов, ДАН, 151, 1093 (1963).
101. R. L. Vale, J. Chem. Soc., 1960, 2252.
102. К. А. Андрианов, В. С. Тихонов, Л. М. Хананашвили, Хань Энь-Цзе, Хань Шу-юй, Пластмассы, 1962, № 12, 25.
103. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. С. Тихонов, Там же, 1963, № 1, 21.
104. В. Д. Солодовник, А. Б. Давыдов, З. Г. Иванова, Я. И. Миндлин, Н. С. Лезнев, Там же, 1963, № 3, 39.
105. А. П. Корешков, Д. А. Каратеев, Вильмош Фюрст, авт. свид. СССР 141154 (6 октября 1961); РЖХим., 1963, ЗТ-246.
106. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Р. М. Оганесян, А. И. Соломатина, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1496.
107. В. В. Герцев, Я. Я. Макаров-Землянский, Высокомол. соед., 6, № 8 (1964).
108. H. I. Worth, Ам. пат. 2943054 (28 июня 1960); С. А., 54, 21746 (1960).
109. Kuan-Han Sun, P. R. Malmberg, F. A. Resjak, Ам. пат. 2945128 (12 июля 1960); С. А., 54, 22044 (1960).
110. J. A. Bralley, H. Wolf, Ам. пат. 3030392 (17 апреля 1962); РЖХим., 1963, 12Т53П.
111. H. C. Brown, G. Zweifel, J. Org. Chem., 27, 4708 (1962).
112. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Ма Жуй-жань, Р. М. Оганесян, Высокомол. соед., 4, 188 (1962).
113. W. R. Bamford, S. Fordham, Soc. Chem. Ind. (London) Monograph., 13, 320 (1961).
114. H. R. Goldschmid, Англ. пат. 866558 (26 апреля 1961); РЖХим., 1962, 8П448.
115. O. C. Musgrave, H. R. Goldschmid, Англ. пат. 895917 (9 мая 1962); С. А., 57, 6136 (1962).
116. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Е. М. Шашкова, В. Д. Шелудяков, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1163.
117. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, В. Д. Шелудяков, А. Н. Блохина, Там же, 1963, 646.
118. A. Finch, Chem. and Ind., 1961, 1743.
119. J. G. Rev. produits chim., 66, № 1309, 211 (1963).
120. M. F. Lappert, G. J. Leigh, Developments in Inorganic Polymer Chemistry, Elsevier publishing Company Amsterdam — London — New-York, 1962.

Ин-т элементоорганических
соединений АН СССР