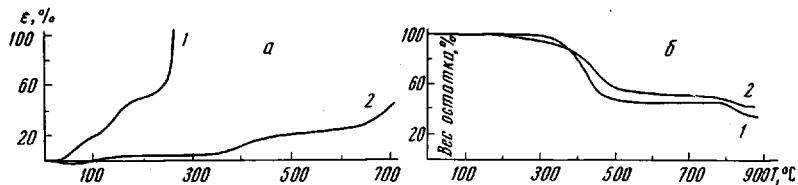


## СИНТЕЗ ГЕКСАЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИБОРАЗОЛОВ

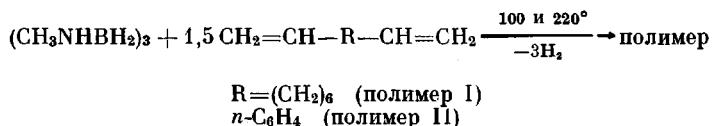
B. A. Замятин, B. B. Коршак, P. M. Оганесян

В сообщении [1] показана возможность синтеза гексазамещенного боразола миграционным присоединением 1,3,5- trimетилциклотриборазана к гексену-1 и последующим дегидрированием продукта присоединения. Предполагая, что замена олефина диеном должна привести к образованию полиборазола, мы осуществили реакцию 1,3,5-trиметилциклотриборазана



Термомеханические (а) и термогравиметрические (б) кривые сополимеров 1,3,5-trиметилциклотриборазана с 1,9-декадиеном (1) и с *n*-дивинилбензолом (2)

с 1,9-декадиеном и 1,4-дивинилбензолом в присутствии пиридина [2] и получили полимеры, в которых боразольные циклы были соединены между собой алифатическими или ароматическими углеводородными звеньями



Полученные полиборазолы — твердые, стеклообразные вещества; молекулярный вес полимера I равен 4000 (изопиестически в диметилформамиде), приведенная вязкость 0,15 дл/г. Полимер II имел приведенную вязкость 0,20 дл/г. Полимеры устойчивы к действию влаги; после длительного пребывания на воздухе они увеличились в весе на 1,5—3 %. В соответствии с различной природой цепей, соединяющих циклы, теплостойкость их резко различна (рисунок, а). Оба полимера претерпевают заметное уменьшение в весе в инертной среде при нагревании выше 350° (рисунок, б).

Сравнивая ИК-спектры полимеров со спектром исходного 1,3,5-trиметилциклотриборазана, можно отметить, что характеристические частоты последнего 2400 (B—H), 3260 и 1610 (N—H) и 1280 см<sup>-1</sup> (B—N — в циклоборазанах) в спектрах полимеров отсутствуют. Вместо них появляются новые полосы поглощения в области 1400 и 725 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентному и внеплоскостному колебанию связей B—N в боразольном цикле.

Для более детального раскрытия строения полимеров был осуществлен кислотный гидролиз полимера I, в результате которого была получена декандиборная кислота с выходом 82 %, оказавшаяся идентичной декаметилендиборной кислоте, полученной магнийорганическим синтезом: их бис-2,2'-аминодиэтиловые эфиры были также идентичны. В ИК-спектре декандиборной кислоты полосы, характеризующие группу CH<sub>3</sub>, не обнаружены.

## Экспериментальная часть

Исходные продукты. 1,3,5-Триметилциклогорборазан получили по методу [3]. 1,9-Декадиен получили по способу Реформатского [4]; т. кип. 87–88°/95 мл,  $n_D^{25}$  1,4330; лит. данные т. кип. 164–165°,  $n_D^{20}$  1,4318 [5]. Отсутствие заметных количеств примесей установлено хроматографически. Дивинилбензол получен по [6], т. кип. 64°/6 мл,  $n_D^{40}$  1,5825, т. пл. 30–31° (лит. данные т. пл. 31°,  $n_D^{40}$  1,5820).

Реакция 1,3,5-триметилциклогорборазана с 1,9-декадиеном. 0,68 г циклогорборазана, 1,12 г декадиена и 0,1 г пиридина нагревали в ампуле, заполненной аргоном при 100° 13 час. и при 200–220° 3 часа. После вскрытия ампулы содержимое вакуумировали в течение 2 час. при 220°/3 мл. Получен полимер I в виде бесцветного стеклообразного вещества.

Найдено, %: С 66,32; Н 12,10; В 9,38; N 12,30.  
 $C_{18}H_{38}B_3N_3$ . Вычислено, %: С 65,51; Н 11,91; В 9,84; N 12,74.

Реакция 1,3,5-триметилциклогорборазана с дивинилбензолом. В аналогичных предыдущим условиям из 0,76 г боразана и 1,16 г дивинилбензола был получен полимер II.

Найдено, %: С 68,88; Н 8,58; В 10,34.  
 $C_{18}H_{38}B_3N_3$ . Вычислено, %: С 68,09; Н 8,56; В 10,21.

Гидролиз полимера I. 0,5 г полимера и 10 мл водного диоксана, содержащего вычисленное количество соляной кислоты, нагревали в колбе с обратным ходильником в течение 2 час., отгоняли диоксан и добавляли 2 мл 10%-ной HCl. Выпавший осадок (0,45 г) после переосаждения из раствора в диоксане водой имел т. пл. 140–142°.

0,4 г полученной кислоты и 0,37 г дистаноламина кипятили со смесью 3 мл этанола и 7 мл бензола в течение 7 час. Отгоняли азеотропы, растворяли остаток в этаноле и осаждали диоксаном. Полученные белые кристаллы с т. пл. 209–210°.

Найдено, %: С 58,17; Н 10,25; В 5,89; N 7,66.  
 $C_{18}H_{38}B_2N_2O_4$ . Вычислено, %: С 58,72; Н 10,40; В 5,87; N 7,61.

Молекулярный вес, определенный поочередным титрованием 0,1 н. HCl и KOH в присутствии маннита, был равен 366,2 и 373,0.

Взаимодействием реактива Гриньяра, полученного из 13 г Mg и 100 г 1,10-дибромдекана, с 66 мл триметилбората в тетрагидрофуране получены 32,4 г (43%) декаметилендиборной кислоты с т. пл. 140–144°. Ее бис-2,2'-аминодиэтиловый эфир имел т. пл. 212° (лит. данные — т. пл. 211–213° [7]).

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
27 IV 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Замятин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия. химич., 1971, 1816.
2. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, Докл. АН СССР, 136, 356, 1961.
3. D. F. Gaines, R. Schaeffer, J. Amer. Chem. Soc., 85, 395, 1963.
4. J. N. Reformatsky, E. Crischkowitz-Frochimowsky, A. Semenjow, Ber., 44, 1885, 1911.
5. Go Hata, Akihisa Miyake, J. Organ. Chem., 28, 3237, 1963.
6. B. F. Storer, J. Polymer Sci., A3, 265, 1965.
7. W. R. Bamford, S. Fordham, Химия и технол. полимеров, 1961, 71.