

УДК 541.64:547.244:546.27

## ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПОЛИКАРБОРАНСИЛОКСАНОВ

© 2022 г. В. А. Васнев<sup>а</sup>, Г. Д. Маркова<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

\*e-mail: mgaly@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 26.07.2022 г.

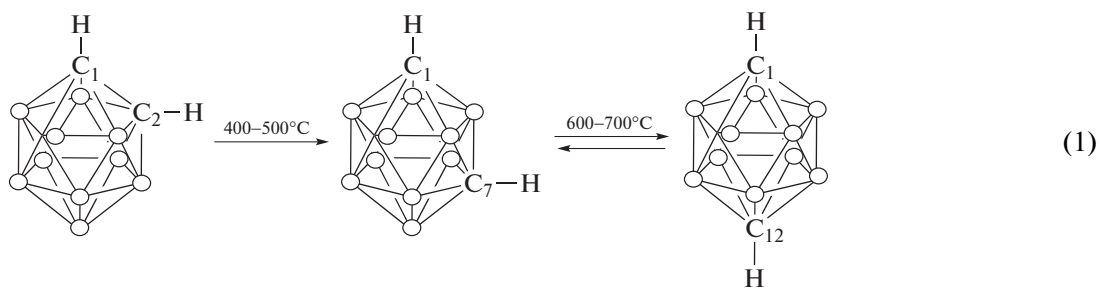
Рассмотрены результаты работ по синтезу и исследованию поликарборансилоксанов, опубликованные после 2000 г. Приведены данные, полученные при С- и В-замещении карборанового ядра. Оценены основные характеристики синтезированных полимеров, среди которых термические, механические и другие.

DOI: 10.31857/S2308114722700157

### ВВЕДЕНИЕ

Поликарборансилоксаны – это элементоорганические полимеры, модифицированные в основной или боковой цепи карборановыми структурами. Полисилоксаны сами по себе обладают уникальными характеристиками, в частности достаточно высокой термической и термоокислительной стойкостью, устойчивостью к низким значениям температуры, проявляют биологическую инертность и т.д. Это позволяет использовать их в качестве различных материалов и изделий: эластомеров, каучуков, смол, лаков, масел, смазок и других. Полисилоксаны сохраняют свои

свойства в широком интервале температуры от –100 до 250°C. Однако для современной промышленности таких показателей уже недостаточно. Одним из перспективных направлений решения поставленных задач является введение карборанов в структуру полисилоксанов. В данном случае, это *клозо*-карборан, который представляет собой полный многогранник (икосаэдр) формулы  $C_2B_{10}H_{12}$ . Карбораны по расположению атомов углерода имеют три изомера: *орто*-, *мета*- и *пара*-. При высоких значениях температуры происходит последовательное превращение *орто*-изомера в *мета*- и *пара*-:



Начиная с 60-х годов XX века, был выполнен обширный цикл исследований по разработке методов синтеза различных карборансодержащих мономеров и полимеров на их основе, изучен механизм химических превращений в полимерах, позволивший понять причины их термического своеобразия.

Карборансодержащие полиамиды, сложные полиэферы, полиуретаны, полифосфазены, полисилоксаны, фенолформальдегидные и эпок-

сидные полимеры и прочие – чрезвычайно интересные классы полимеров со специфическими свойствами. Так называемые полимеры специального назначения, прежде всего в тех областях, где от материалов требуются повышенные термические характеристики.

В настоящее время среди указанных полимеров особое внимание уделяется кремнийорганическим карборансодержащим соединениям, в

частности поликарборансилоксанам. Так, большую практическую ценность имеют поликарборансилоксаны, сочетающие термическую стойкость до 500°C с хорошей огнестойкостью. На их основе созданы клеевые композиции, способные длительно (до 2000 ч) работать при 600°C и выдерживать кратковременное воздействие температуры до 1200°C. Эти клеи предназначены для склеивания полупроводниковых материалов с металлами и силикатными стеклами. Поликарборансилоксаны используют и в качестве покрытий для проводов в конструкциях, подвергающихся облучению при высокой температуре. Одной из важнейших областей применения карборансилоксанов является получение термостойкой керамики. Также поликарборансилоксаны нашли широкое применение в качестве жидких фаз в газовой хроматографии для разделения кремнийорганических и органических веществ и для анализа циклических ароматических углеводородов в широком диапазоне температуры 20–450°C. Помимо карборансилоксановых жидкостей, интересно получение полимерных сеток с использованием карборансилоксанов, на основе которых можно создать резины с уникальным комплексом свойств.

Интерес к карборанам как модификаторам полисилоксанов был вызван несколькими причинами. Во-первых, карборановые структуры характеризуются высокой термической и термоокислительной стабильностью. Во-вторых, карборановое ядро служит акцептором электронов (сильная кислота Льюиса), которое способно образовывать стабильные комплексы с силоксановыми связями (основания Льюиса). В-третьих, объемная жесткая структура карборанового ядра уменьшает физическое взаимодействие между силоксановыми цепями, что также повышает стабильность последних.

Карборановые циклы могут быть включены в полисилоксаны как через атомы углерода, так и бора (соответственно С- и В-замещение). Для

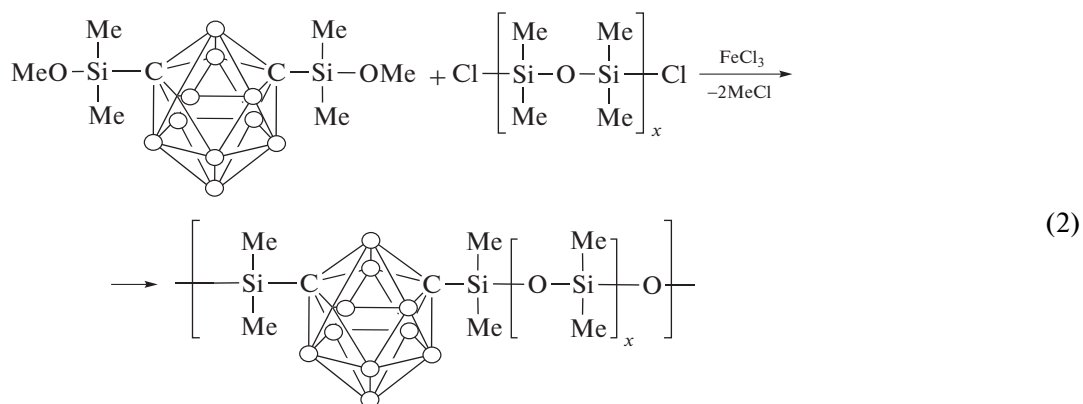
этой цели применяют различные методы полимерной химии – поликонденсацию, полимеризацию, полиприсоединение, полимераналогичные превращения и другие. В данном обзоре сопоставлены результаты синтеза поликарборансилоксанов, содержащих С- и В-замещенные карборановые ядра. Так как в этой области имеется достаточное количество монографий и обзоров [1–7], то будут рассмотрены результаты, полученные после 2000 г.

### С-ЗАМЕЩЕННЫЕ КАРБОРАНЫ

Подавляющее большинство поликарборансилоксанов получено при С-замещении карборанов.

На основе *m*-карборансодержащих термопластов, содержащих силоксандиацетиленовые группы, синтезированы терморезактивные и керамические коксы [8]. В качестве исходных полимеров использованы полидиацетиленсилоксаны (I), полидиацетиленсилоксанкарбораны (II) и сополимеры III с содержанием звеньев I и II, равным 90 : 10. При отжиге образцов в течение 100 ч при 316°C на воздухе из II и III образуются хрупкие продукты с температурой стеклования выше 340°C, тогда как из II формируется прочный продукт с температурой стеклования ниже 94°C. При отжиге при 800°C у всех образцов выход кокса составляет 80%, но в случае II, наблюдается более плотный кокс. К сожалению, в статье не рассматриваются методы синтеза и свойства исходных структур I–III.

Интересные результаты исследования влияния *m*-карборановых групп на термическую стабильность полисилоксановых эластомеров приведены в работах [9, 10]. Эластомеры были синтезированы поликонденсацией *bis*-(диметилметоксисилил)-*m*-карборана с дихлордиметилсиланом или смеси дихлордиметилсилана с дихлорметилфенилсиланом в присутствии кислоты Льюиса (хлорида железа) в качестве катализатора:



Поли-*m*-карборансилоксан с диметилсильными группами показывает небольшую кристал-

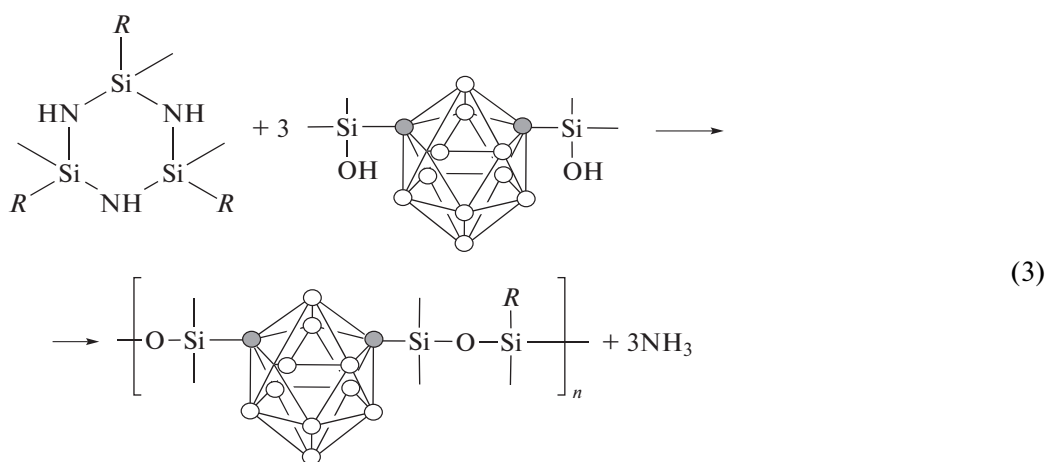
личность, тогда как полимеры с метилфенильными группами являются аморфными и обладают

хорошими эластичными свойствами. Дифференциально-термический анализ на воздухе показал, что поли-*m*-карборансилоксаны проявляют повышенную термическую стабильность по сравнению с обычным полисилоксаном. Данные ИК-спектров подтверждают целостность каркаса *m*-карборана при значениях температуры до 580°C. Данные ДТА в сочетании с инфракрасными исследованиями свидетельствуют об экзотермическом расщеплении фрагмента *m*-карборана при более высоких значениях температуры.

В развитии этого исследования поли-*m*-карборанилсилоксановые эластомеры, содержащие смесь диметил- и метил(фенил)-силильных звеньев, были подвергнуты термическому и радиационному воздействию: их нагревали на воздухе при повышенной температуре и подвергали  $\gamma$ -облучению от  $^{60}\text{Co}$  источника [11, 12]. Для оценки деструкции полимеров использовался метод

спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^{11}\text{B}$  в растворе и в твердом теле. Обнаружено, что дозы  $\gamma$ -облучения до 1 МГр вызывают лишь небольшое снижение свойств эластомера. Нагревание при температуре ниже 350°C также показало небольшое уменьшение подвижности цепей и сопутствующую потерю массы, измеренную с помощью ДСК. При температуре выше 350°C деструкция эластомера была более существенной. Выявлено, что целостность каркаса *m*-карборана и сегментарная динамика значительно понижаются при значениях температуры выше 580°C, что соответствует известной температуре перестройки каркаса для икосаэдрических карборанов.

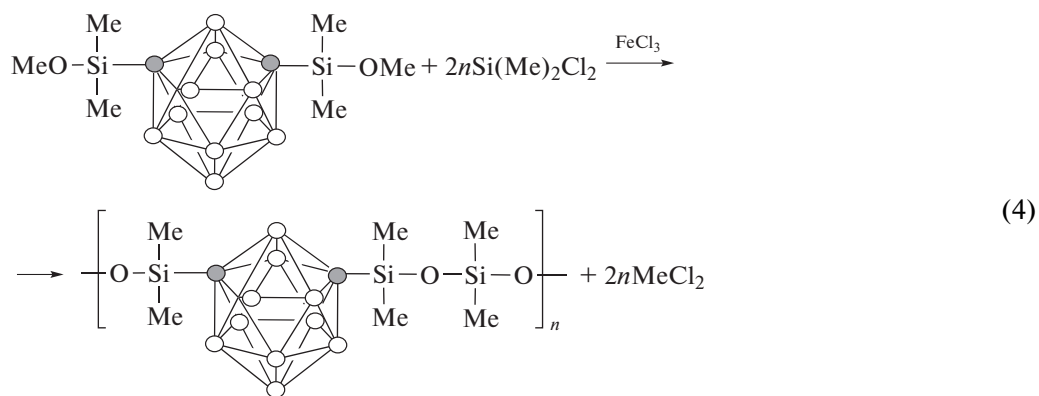
В работе [13] был разработан новый, удобный способ синтеза поликарборансилоксанов поликонденсацией 1,7-бис-(диметилгидроксил-силил)-*m*-карборана с циклосилазаном в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :



Полимеры с винильными группами при нагревании образуют сшитые структуры с высокой термической стабильностью. Так, выход кокса при нагревании на воздухе до 800°C и в азоте до 1000°C составляет более 83%. Обнаружено, что сшивание винильных групп способствует повы-

шению термической стабильности полимеров и сохранению целостности кокса.

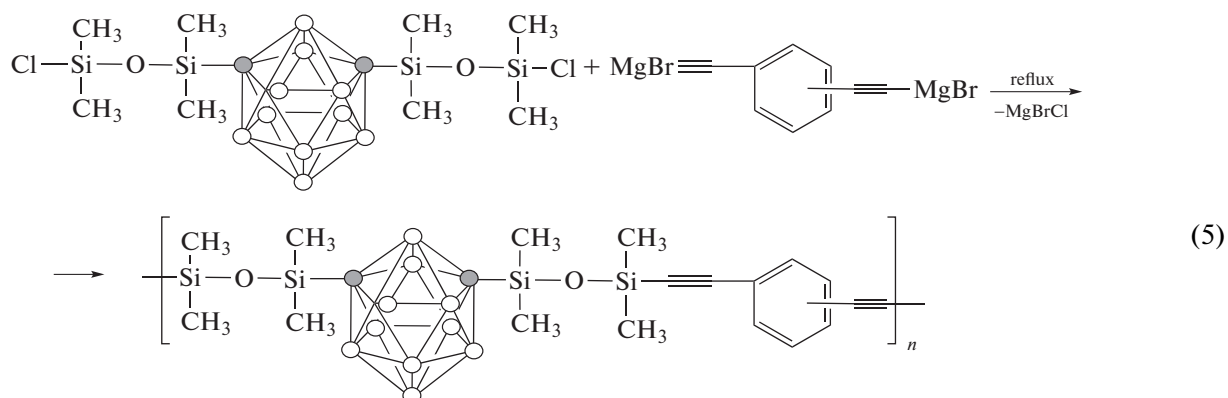
Впервые детально изучена кинетика поликонденсации в массе диметилметокси-*m*-карборана и дихлордиметилсилана в присутствии  $\text{FeCl}_3$  [14]:



Путем мониторинга реакции полидиметилсилоксана с концевыми *метокси*-группами и дихлордиметилсилана с использованием метода спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  была найдена скорость определяющей стадии реакции. Энергия активации оказалась равной +43.6 кДж/моль. Образование электрофильных промежуточных соединений на первой стадии реакции было исследовано с помощью циклической вольтамперии. Показано, что, первоначальное предсказание обратимости первой стадии реакции оказалось неверным.

Об этом свидетельствует уменьшение нормализованного максимального пика окисления с увеличением скорости сканирования, что указывает на механизм химической реакции с переносом электронов.

Стабильные к термоокислительной деструкции поли-*m*-карборансилоксанарилацетилены (**IV**) были синтезированы поликонденсацией 1,7-*бис*-(хлортетраметилдисилоксил)-*m*-карборана с димагниевыми солями *m*-диэтинилбензола или *n*-диэтинилбензола [15]:

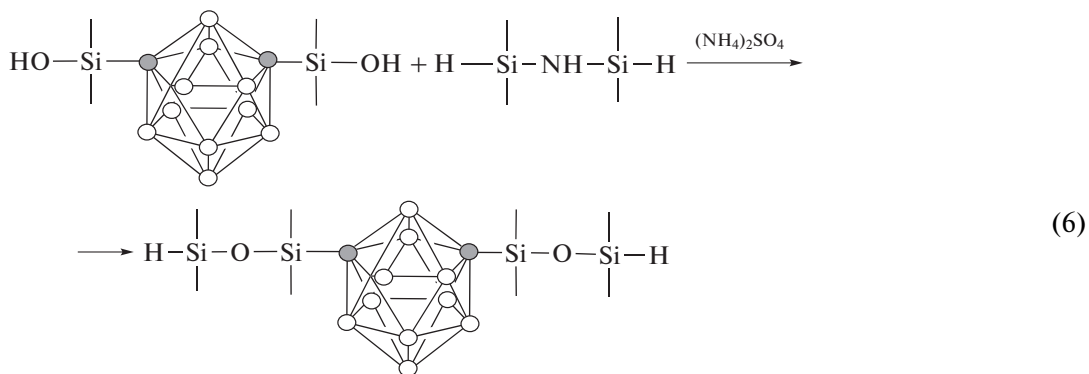


По данным методов ИК-Фурье, твердофазного ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и PCA термическая обработка полимеров при температуре 500°C приводит к формированию полностью сшитого термоактивного материала в результате реакции циклоприсоединения с участием ацетиленовых и арильных функциональных групп и последующего образования мостиковых дисилилметиленовых связей. Рентгеноструктурный анализ показал, что терморезистивные материалы, полученные из *para*-IV, обладают повышенной кристаллическостью по сравнению с таковой, полученной из *meta*-IV. Присутствие арильных групп в структуре IV увеличивает модули упругости и объема терморезистивных материалов по сравнению с таковыми на основе не содержащих *m*-карборан полисилоксанацетиленов. Диэлектрические исследования полученных

поли-*m*-карборансилоксанарилацетиленов выявили сегментарные пики релаксации выше их температуры стеклования, при этом *n*-производные демонстрируют более широкий пик с более низкой скоростью релаксации, чем *m*-изомеры.

Важные результаты были получены при изучении влияния карборановых групп на свойства элементоорганических клеев [16]. Показано, что модификация клеевых композиций *бис*-(гидроксиметил)карбораном приводит к увеличению прочностных характеристик адгезивных композитов и их термостойкости при 400°C. К сожалению, в работе не указаны структуры использованных соединений.

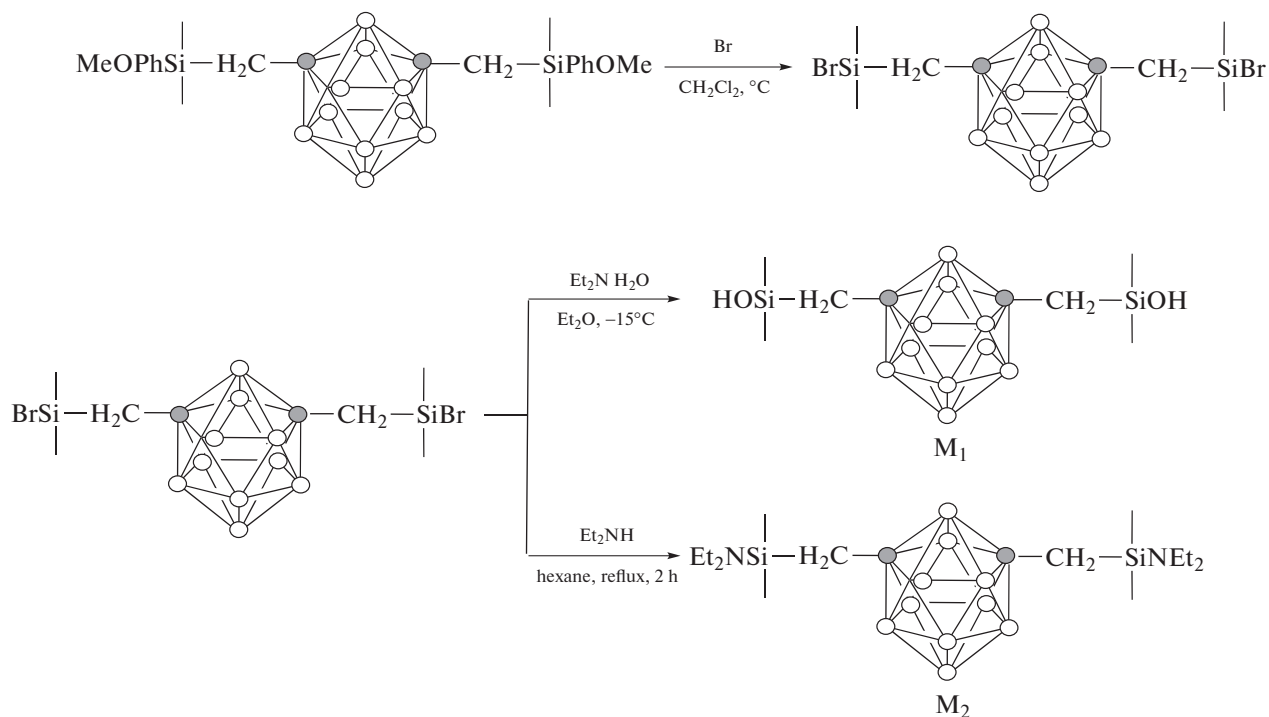
Карборановые жидкие силиконовые смолы без растворителей синтезированы реакцией гидросилилирования [17]:



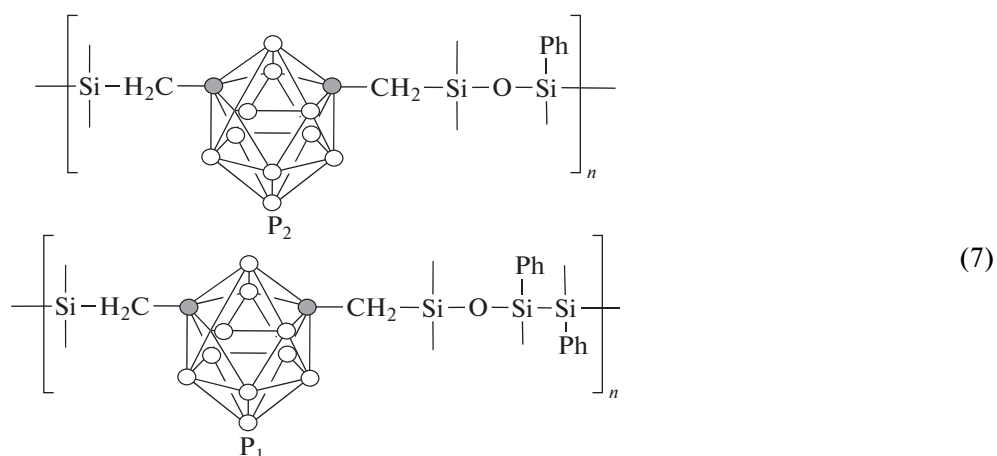
Структура и термические свойства силиконо-вых смол были охарактеризованы методами ЯМР, ИК-фурье, ДСК, ТГА и ДМА. Отвержденные силиконовые смолы, содержащие карборан, имели лучшую термостойкость и термоокислительную стабильность, чем их традиционные аналоги. Метод ДМА показал, что отвержденные силиконовые смолы имеют хорошие перспективы для применения в качестве демпфирующих материалов. Выявлено, что для карборансодержащей силиконовой смолы, приклеенной к нержавеющей

стали, тест на прочность на сдвиг внахлест был выше, чем для традиционной силиконовой смолы. Найдено, что прочность сцепления адгезива повышается с увеличением содержания карборана.

Интересный подход представлен в работе [18], где авторы сначала разрабатывают эффективные и простые способы синтеза мономеров, а именно 1,7-бис-(гидроксил(диметил)силлилметил)-*m*-карборана ( $M_1$ ) и 1,7-бис-[диэтиламино(диметил)силлилметил]-*m*-карборана ( $M_2$ ):

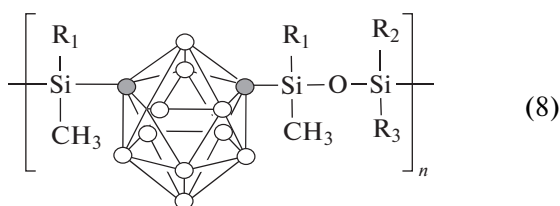


Поликонденсацией  $M_1$  с диэтиламинометилфенилсианом  $M_4$  или  $M_2$  с 1,3-диметил-1,3-дифенил-силоксандиола ( $M_3$ ) получают соответственно полимеры  $P_2$  и  $P_1$ :



Структура мономеров и полимеров была доказана методами ЯМР и ИК-фурье. Из смеси полимеров  $P_1$  и  $P_2$ ,  $SiO_2$  и полисилазана синтезированы эластомеры  $E_1$  и  $E_2$ . Результаты ДСК и ТГА продемонстрировали, что эти эластомеры по сравнению с полимерами  $P_1$  и  $P_2$  обладают лучшей термической и термоокислительной стабильностью с 5%-ной потерей массы при температуре выше 570, 650°C в азоте и 536, 730°C на воздухе. С помощью РСА и твердотельного ЯМР  $^{29}Si$  показано, что на поверхности эластомеров карборан и органосилоксан постепенно окисляются до  $V_2O_5$  и  $SiO_2$  соответственно, а внутри образцов происходит расщепление связи Si-Ph, вызванное концевыми гидроксильными группами, что приводит к разветвлению цепи и замедлению доступа кислорода для внутреннего окисления.

Поли-*m*-карборансилоксаны заданной молекулярной массы с различными боковыми группами были синтезированы поликонденсацией *m*-карборансодержащих дисиланолов и бис-уреидосиланов [19]:

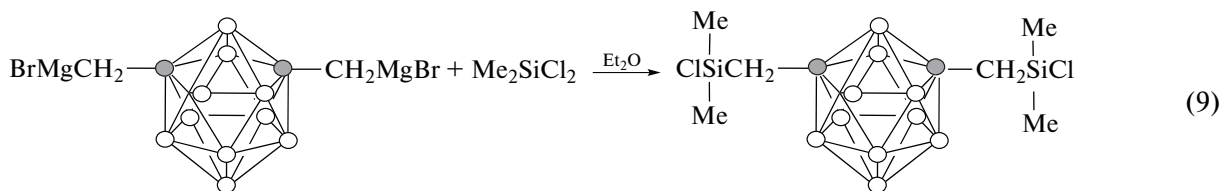


Метод ТГА показал, что термическая циклизация полисилоксанов в азоте значительно умень-

шается за счет карборановых ядер, поскольку силоксановые связи внутри основной цепи усилены индуктивным эффектом карборана. Результаты ДСК и ИК-фурье подтвердили, что как силоксановый блок, так и карборановые ядра окисляются при повышенной температуре на воздухе, что способствует превращению полимеров в смесь  $SiO_2$  и  $V_2O_5$  и высокому выходу кокса. Кроме того, электронный эффект боковых групп также влияет на разложение полисилоксанов, содержащих *m*-карборан. Температура начальной деградации увеличивается с изменением природы заместителя в порядке:  $CH_2CH_2CF_3 < CH_3 \approx Ph < CH=CH_2$ .

Из приведенных выше структур поликарборансилоксанов следует, что все они содержат связь  $C_{кб}-Si$ , которая не отличается достаточно высокой термической и химической стабильностью [20]. Для устранения этого недостатка необходимо ввести метиленовую группу между атомом кремния и карборановым ядром, что придает стабильность образующейся связи  $C_{кб}-CH_2-Si$  [21]. Для решения этой задачи были выполнены исследования реакций замещения *o*- и *m*-карборанов с различными производными силоксанов, результаты которых могут быть положены в основу синтеза новых мономеров и полимеров.

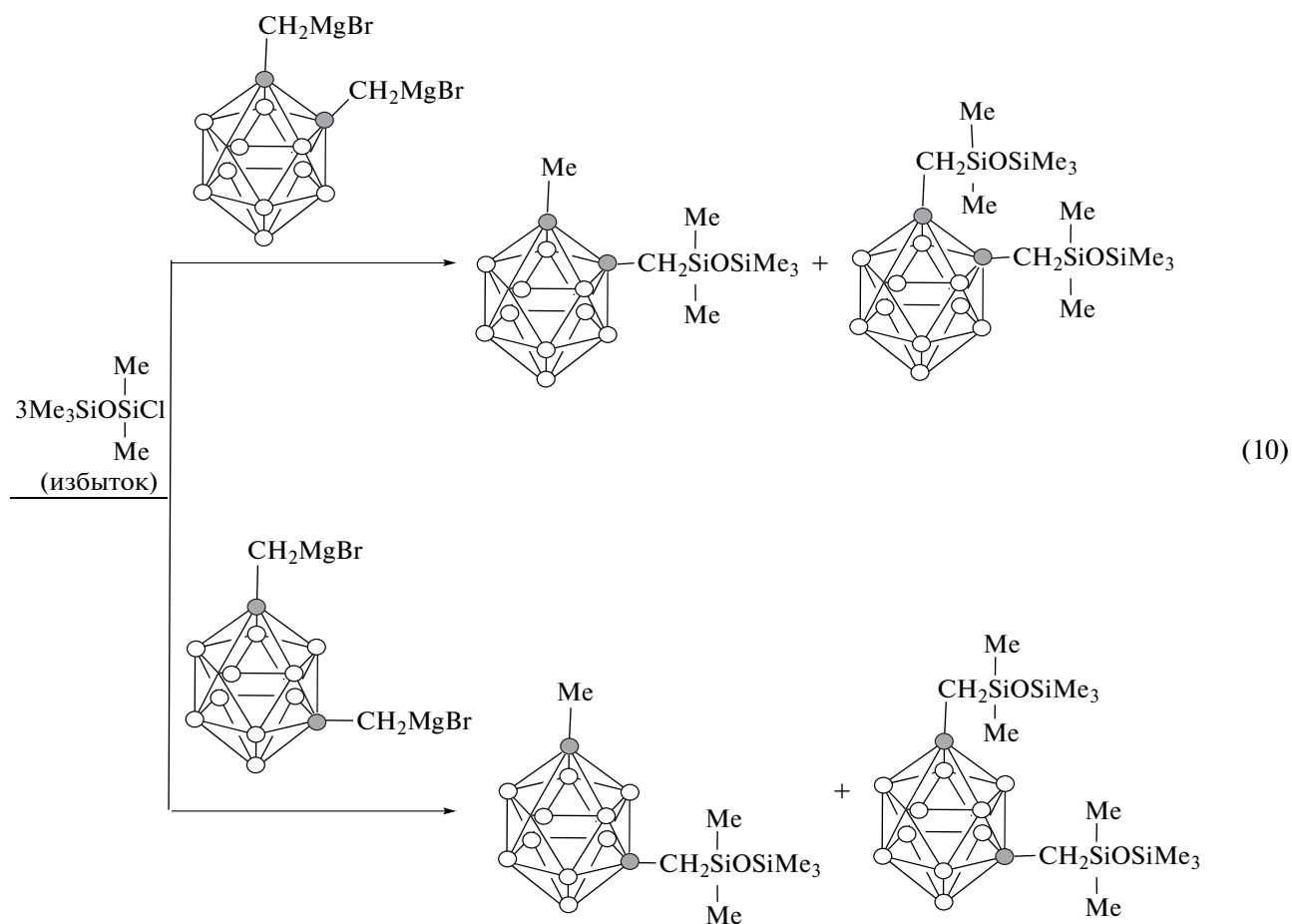
Впервые с использованием 1,7-бис-(галогидмагнийметил)-*m*-карборана разработан эффективный способ синтеза 1,7-бис-[хлор(диметил)-силлилметил]-*m*-карборана — прекурсора для получения поликарборансилоксанов [22]:



Следует отметить, что при взаимодействии 1,2-бис-(броммагнийметил)-*o*-карборана с четырехкратным избытком диметилдиметоксисилана образуется смесь из 1,2-бис-(метоксидиметилсиллилметил)-*o*-карборана и 1,2-(*o*-карборанилено)-4,6-бис-(диметилсиллил)-5-окса-циклогептана. В случае *m*-изомера в аналогичных условиях образуется только 1,7-бис-(метоксидиметилсиллилметил)-*m*-карборан [23].

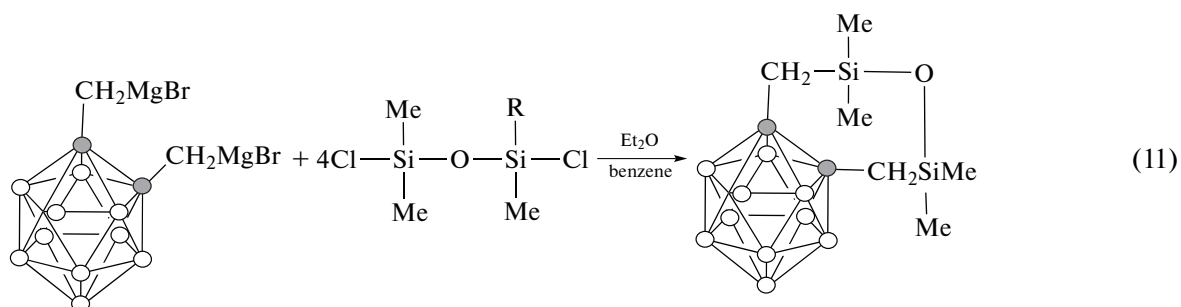
В развитии новых подходов использования реактива Гриньяра для синтеза алкоксисиллилметил-*o*-карборанов найдены оптимальные условия проведения реакции 1-броммагнийметил-*o*-карборана с алкоксисиланами [24].

Впервые получены карборанилметилсодержащие силоксаны из неизвестных ранее галогидмагнийметилкарборанов [25]:



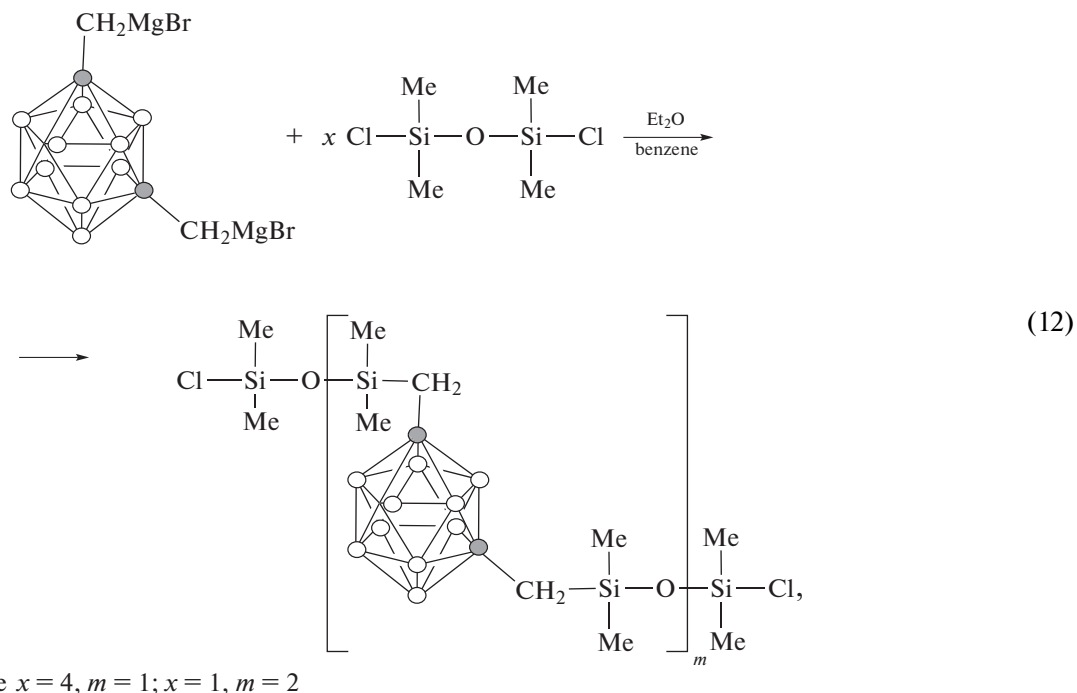
В случае реакции 1,2-бис-(броммагнийметил)-*o*-карборана с четырехкратным мольным избытком 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисулксана получен необычный резуль-

тат, так как в этом случае образуется только экзоциклическое соединение – 1,2-(*o*-карборанилено)-4,6-бис-(диметилсиль)-5-окса-цикло-гептан:



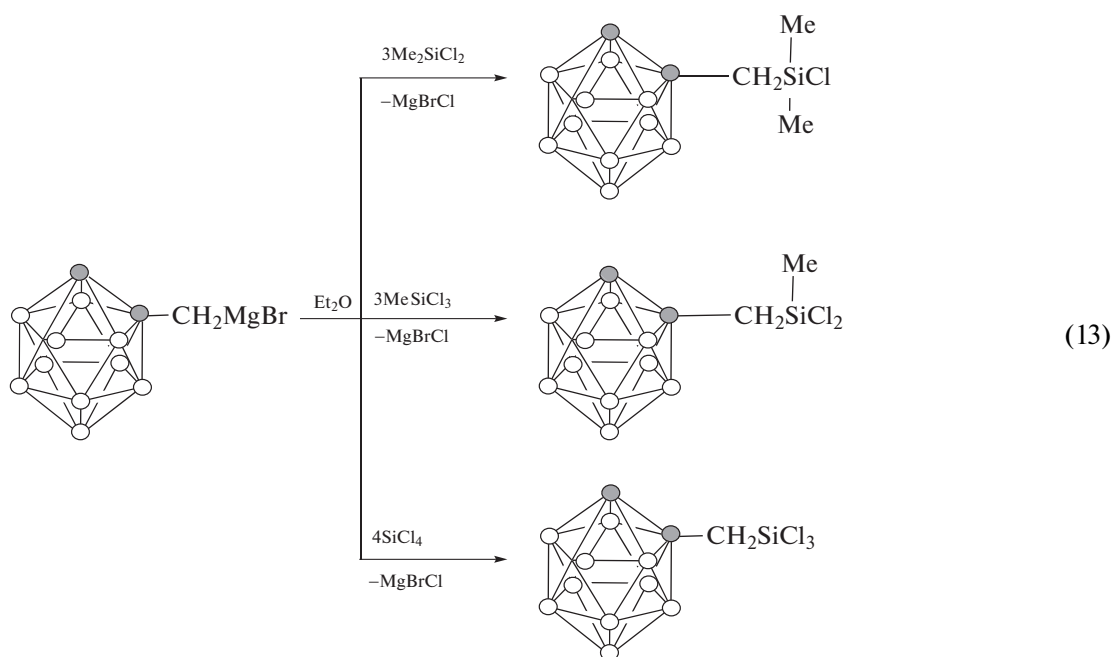
При взаимодействии 1,7-бис-(броммагнийметил)-*m*-карборана с 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисулксаном в зависимости от соотно-

шения реагентов образуется 1,7-бис-(хлор-1,1,3,3-тетраметилдисулксанильметил)-*m*-карборан или димер:



Новый подход для получения карборанилметил-силоксанов разработан на основе взаимодействия карборансодержащих реактивов Гриньяра с хлорсиланами [26, 27]. В частности, найдено, что при проведении реакции 1-броммагнийметил-*o*-карбо-

рана с избытком диметилдихлорсилана, метилтрихлорсилана и тетрачлорсилана образуются с выходом до 80% хлор(диметил)силилметил-*o*-карборан, 1-дихлор(метил)силилметил-*o*-карборан и 1-трихлорсилилметил-*o*-карборан соответственно:



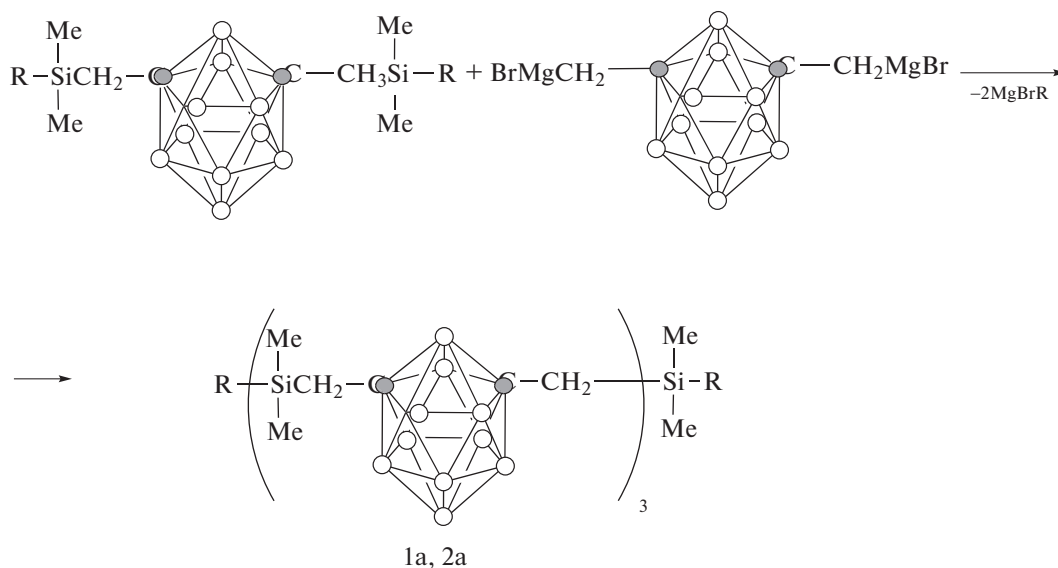
Результаты исследований по синтезу кремнийсодержащих карборановых структур открывают перспективу получения высокотермостой-

ких и химически стойких поликарборансилоксанов с группами  $\text{C}_{\text{кб}}-\text{CH}_2-\text{Si}$ .



В развитии этих работ получены и исследованы новые олиго-*m*-карбораниленметилениланы, содержащие связи  $C_{\text{кб}}-CH_2-Si$  [28]. Ниже представлены олиго(диметил)силаны с 1,7-*бис*-

(метил)-*m*-карборановыми звеньями и концевыми группами хлор(диметил)силильными – олигомер (**1a**) или метокси(диметил)силильными – олигомер (**2a**):

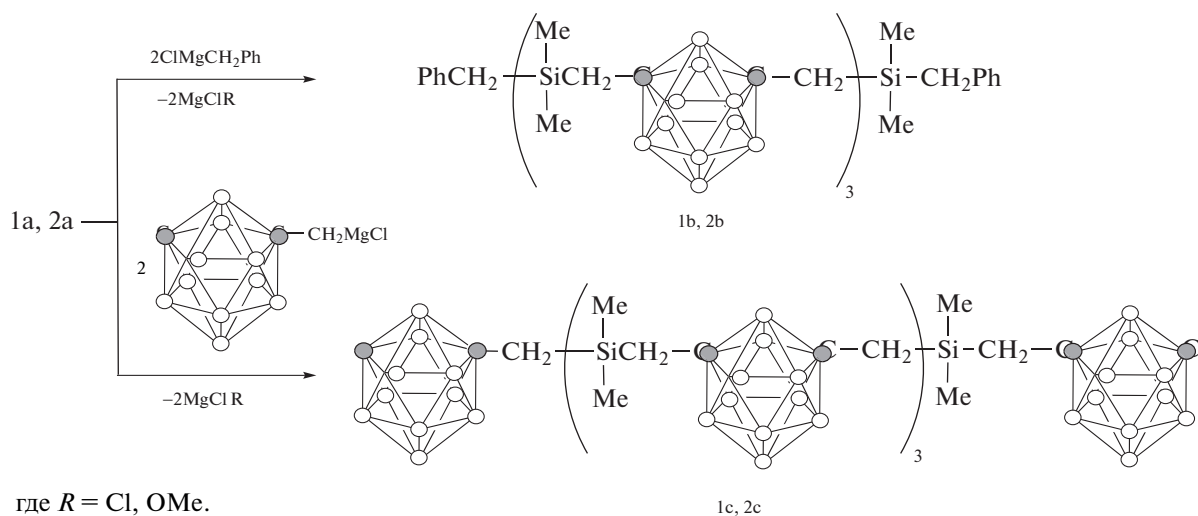


где  $R = \text{Cl}$  (1, 1a);  $\text{OMe}$  (2, 2a)

(14)

Схема синтеза олигомеров **1b**, **2b** с концевыми бензильными группами и олигомеров **1c**, **2c** с

концевыми *m*-карборанилметильными группами показана ниже:



где  $R = \text{Cl}$ ,  $\text{OMe}$ .

(15)

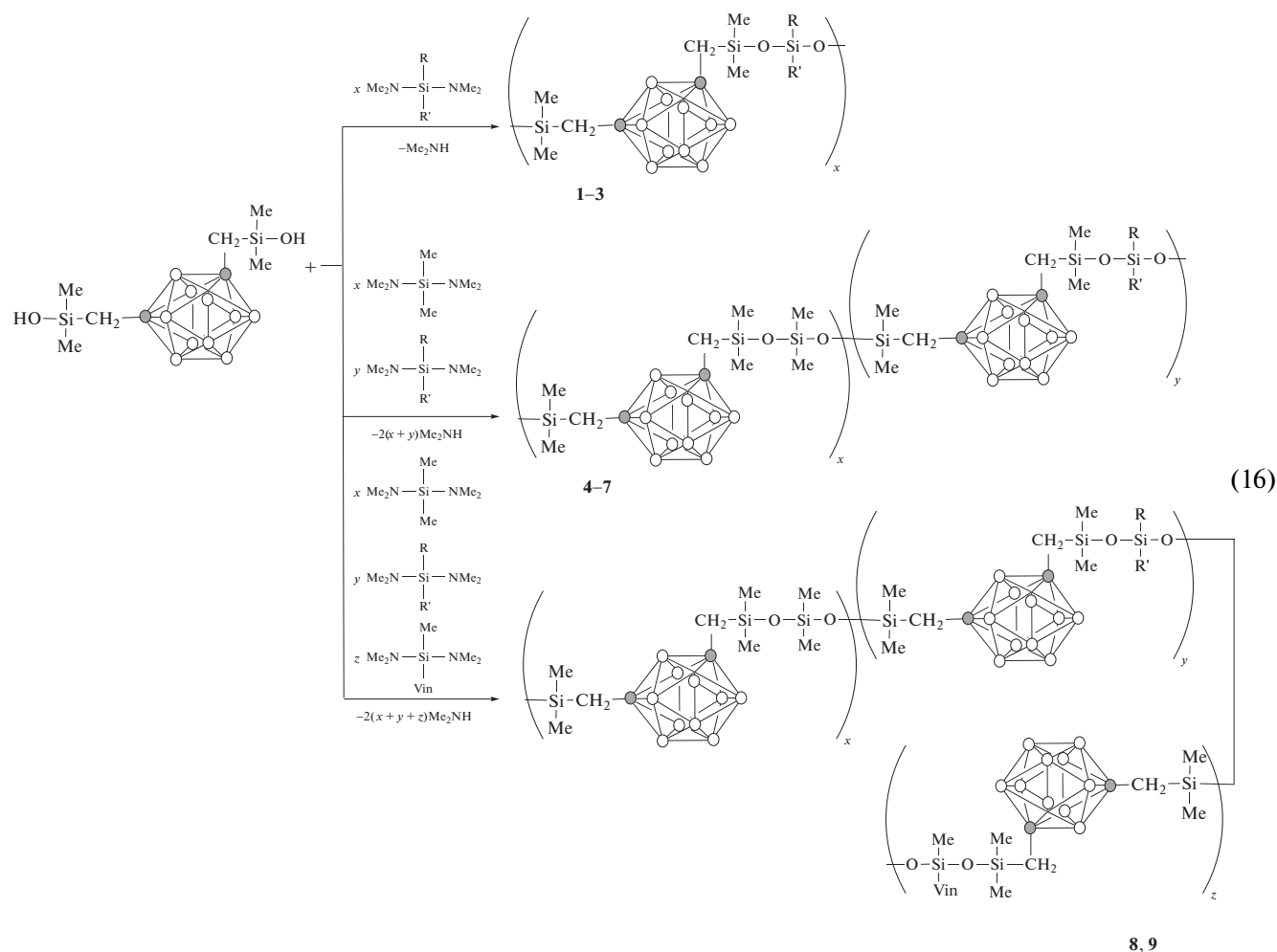
Элементный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопия подтверждают строение полученных олигомеров, которые являются вязкими жидкостями, растворимыми в органических растворителях. По данным ТГА, потеря массы на воздухе и в инертной среде олигомера **1b** с концевыми бензильными группами начинается соответственно при 400 и 480°C, тогда как у олигомера **1c** с концевыми *m*-

карборанилметильными группами при 510 и 580°C.

Другой возможностью получения поликарборансилоксанов с группами  $C_{\text{кб}}-CH_2-Si$  было использование нового мономера – 1,7-*бис*-[гидрокси(диметил)силилметил]-*m*-карборана (диола). На основе диола и *бис*-(диметиламино)диорганосиланов синтезированы и исследованы новые термостойкие

полимеры и вулканизаты на их основе [29, 30]. Ниже показана поликонденсация 1,7-бис-[гидрокси(диме-

тил)силилметил]-*m*-карборана с бис-[(диметил)амино]диорганосиланами (*R*, *R'* и *x*, *y*, *z* см. в табл. 1):



Строение полимеров 1–9 подтверждено элементным анализом, ЯМР и ИК-спектроскопией. Они являются твердыми веществами, растворимыми в органических растворителях. Полимеры 2–9 отличаются высокой термостойкостью. Значения температуры начала их разложения и температуры, при которых отмечены максимальные потери массы, лежат в достаточно узких интервалах: в аргоне при 380–425 и 520–570°C; на воздухе при 350–380 и 435–570°C соответственно. На основе поликарборансилоксанов 8 и 9 получены термостойкие вулканизаты; наполненные SiO<sub>2</sub> они обладают высокими прочностными свойствами при значениях температуры от –40 до 300°C и устойчивы к воспламенению — их кислородный индекс достигает 65. Для сравнения, кислородный индекс вулканизата из промышленного низкотемпературного полидиметилсилоксанового каучука, содержащего 30 весовых частей диоксида кремния, составляет всего 37.

## В-ЗАМЕЩЕННЫЕ КАРБОРАНЫ

Имеется большое количество публикаций, посвященных получению В-замещенных карборанов, в том числе по синтезу их функциональных производных [1, 31]. К сожалению, практически отсутствуют работы по полимерам, содержащим В-замещенные карбораны, в том числе по В-замещенным поликарборансилоксанам. Однако, начиная с 2016 г. стали появляться фундаментальные работы по этой тематике [32–34]. На первом этапе были синтезированы В-замещенные карбораны с моно- и дифункциональными группами: 9-аллил-*m*-карборан и 9,12-диаллил-*o*-карборан [32, 34], с помощью которых получены поликарборансилоксаны различной микроструктуры, содержащие карборан на концах цепи, в главной цепи в качестве боковых заместителей и в структуре силсесквиоксанов. Строение полимеров с различным расположением карборановых групп

**Таблица 1.** Состав, молекулярные массы и значения температуры стеклования полимеров 1–9

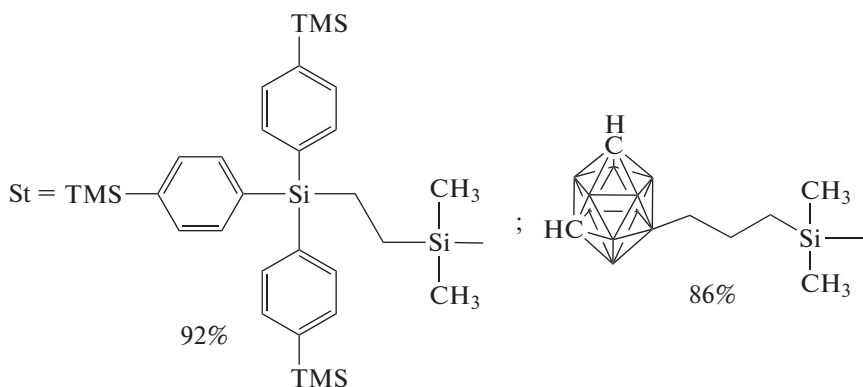
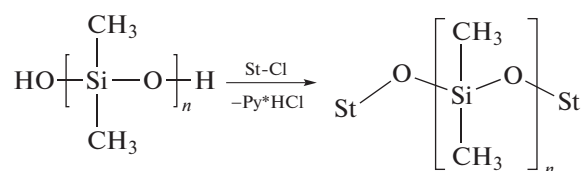
Образец, №	Брутто-формула	R	R'	Количество звеньев, мол. доли			$M_w \times 10^3$	$T_c, ^\circ\text{C}$
				x	y	z		
1	$\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Me	Me	1	0	0	47	-50
2	$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Me	Ph	1	0	0	137	-13
3	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Ph	Ph	1	0	0	130	-35
4	$\text{C}_{11.85}\text{H}_{32/66}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Me	Ph	0.67	0.33	0	132	-38
5	$\text{C}_{13.35}\text{H}_{33.34}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Me	Ph	0.33	0.67	0	55	-23
6	$\text{C}_{12.40}\text{H}_{32.96}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Ph	Ph	0.76	0.24	0	153	-33
7	$\text{C}_{13.3}\text{H}_{33.3}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Ph	Ph	0.67	0.33	0	165	-26
8	$\text{C}_{11.62}\text{H}_{32.66}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Me	Ph	0.66	0.33	0.01	125	-38
9	$\text{C}_{13.27}\text{H}_{33.32}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{Si}_3$	Ph	Ph	0.66	0.33	0.01	153	-25

Примечание.  $M_w$  определили методом светорассеяния в хлороформе.

в ПДМС было подтверждено методами ЯМР, ИКС и ГПХ.

Представляет интерес работа по оценке влияния концевых объемных карборанильных групп на физико-химические свойства ПДМС [32]. Для этой цели

синтезированы полидиметилсилоксаны с концевыми карборанильными группами, влияние которых было сопоставлено с объемными *трис*-(4-триметилсилил-фенил)силильными концевыми группами. Схема синтеза таких ПДМС приведена ниже:



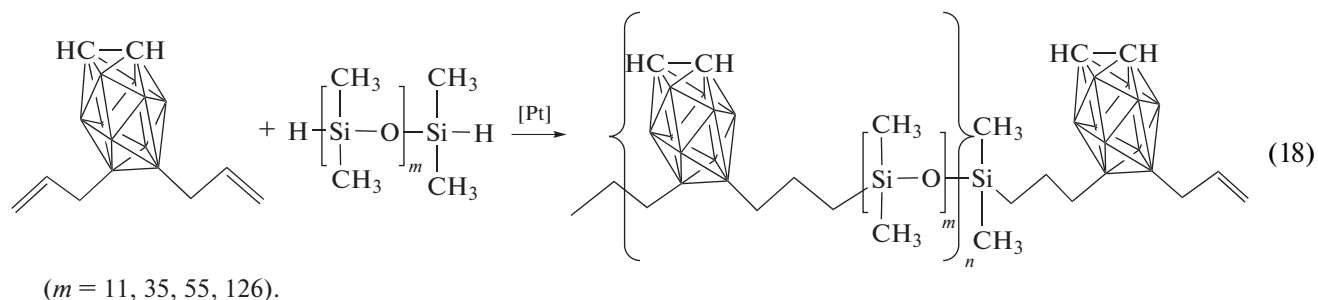
Введение объемных концевых групп в структуру ПДМС небольшой молекулярной массы

( $7.0 \times 10^3$ ) подавляет кристаллизацию и повышает температуру стеклования. В случае ПДМС

бóльшей молекулярной массы ( $35.0 \times 10^3$ ) введение объемных концевых групп не влияет на его теплофизические и реологические свойства.

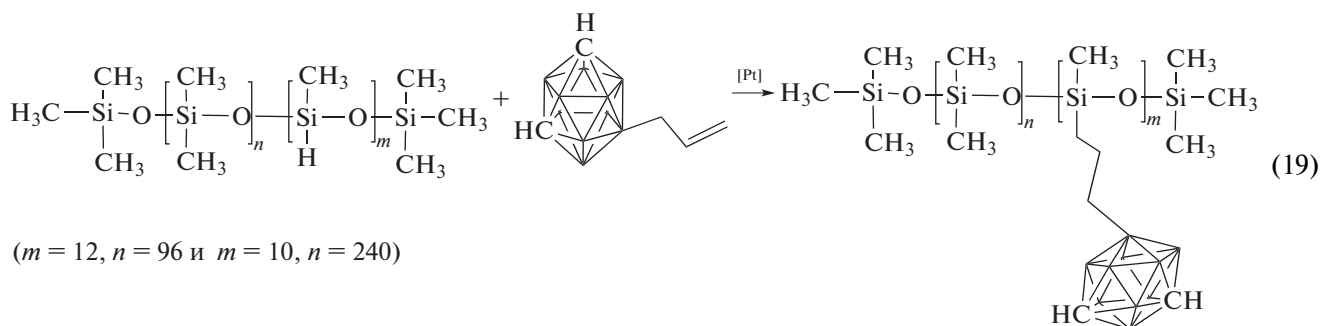
Для получения полимеров с карборановыми фрагментами в главной цепи сначала были

синтезированы диметилсилоксановые олигомеры с концевыми гидридными функциональными группами. Далее полученные олигомеры использовались в реакции гидросилилирования с 9,12-диаллил-*o*-карбораном в присутствии катализатора Карстеда:



В результате получены полимеры с карборановыми фрагментами в главной цепи и различной длиной силоксанового блока [34]. Установлено, что введение карборана подавляет кристаллизацию полимеров с молекулярной массой  $(17.0-59.0) \times 10^3$  и числом звеньев в силоксановом блоке от 11 до 55. Можно предположить, что введение в силоксановую цепь объемных карборановых фрагментов влияет на подвижность главной цепи и препятствует упаковке макромолекул. Кристаллизация появляется лишь у полимера, содержащего 126 диметилсилоксановых звеньев. Реологическими исследованиями выявлено, что у полимеров вязкость не зависит от скорости сдвига, что характерно для ньютоновских жидкостей.

Для оценки влияния расположения карборана на свойства ПДМС получены поликарборансилоксаны с карборановыми ядрами в качестве боковых групп [34]. С этой целью на первой стадии равновесной катионной полимеризацией синтезированы полимеры с распределенными по цепи гидридными группами. На второй стадии реакцией гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда, полученных полимеров 9-аллил-*m*-карбораном, синтезированы поликарборансилоксаны с различной длиной цепи и разным содержанием карборановых фрагментов в виде боковых радикалов:



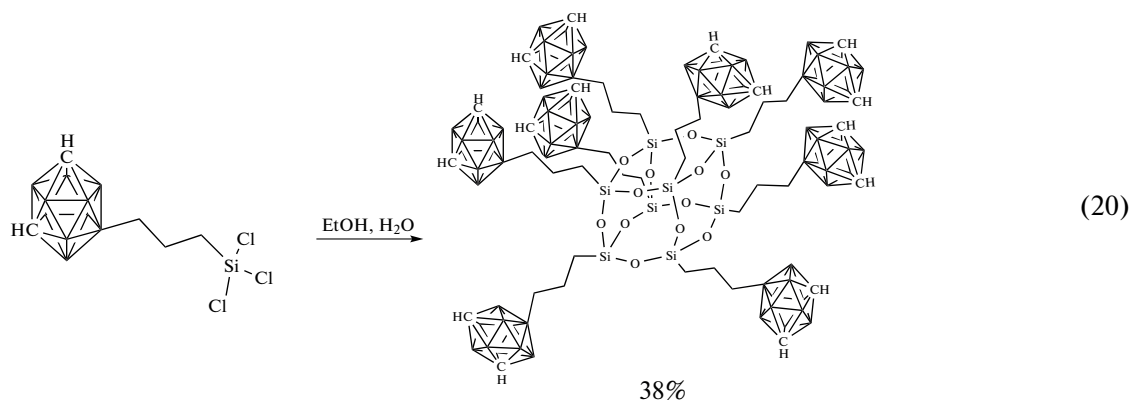
Введение карборана в виде привесок к диметилсилоксановой цепи подавляет кристаллизацию полимеров, которые являются ньютоновскими жидкостями. Интересно отметить, что у

всех полимеров с различным числом карборановых ядер не повышает термостойкость.

Заслуживает внимание работа по синтезу карборансодержащих органосилсесквиокса-

нов [33]. Одним из направлений был синтез трифункционального прекурсора — 9-γ-трихлорсилпропил-*o*-карборана, который гидролизом с

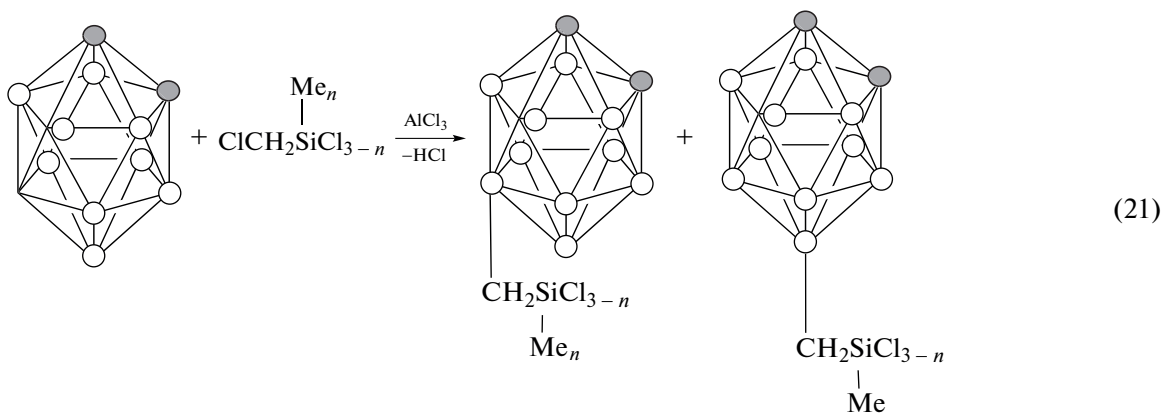
последующей конденсацией превращали в целевой октасилсесквиоксанный продукт с *кюзо*-карборанильными заместителями:



Строение полученного соединения подтверждено элементным анализом, ЯМР, ИКС и масс-спектрометрией. Методом РСА установлена его молекулярная и кристаллическая структура. По данным ТГА силсесквиоксановое производное карборана обладает достаточно высокой температурой начала деструкции (около 400°C) с высоким выходом кокса (52%) при температуре 600°C. Полученный продукт может быть использован в качестве нанонаполнителя для получения термостойких композиционных материалов.

Будущее развитие В-замещенных поликарборансилосанов во многом зависит от работ по

синтезу новых В-замещенных мономеров с функциональными группами, способными участвовать в формировании полисилоксановых структур. К таким работам относится синтез В-[хлорсил(органометил)-замещенных *o*-карборанов из хлорметил(орган)хлорсиланов и *o*-карборана в присутствии хлористого алюминия [35, 36]. Было найдено, что в условиях проведения реакции происходит монозамещение В–Н-атомов в карборановых ядрах с образованием изомеров В-хлор(орган)сил(метил)-*o*-карборанов при атомах 9(12) или 8(10) в приблизительно равном количестве:



Полученные по известным реакциям *o*-карбораны с хлорсилльными группами можно использовать для модификации полисилоксанов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных показал, что те преимущества, которые дает введение карборана в структуру полисилоксанов, привлекает внима-

ние исследователей к таким полимерам. Действительно, высокая термостойкость, хорошая огнестойкость, потенциальная защита от нейтронного облучения и другое — это уникальные качества, вызывающие большой прикладной интерес. Конечно, высокая стоимость карборана будет определять конкретные направления работ, способствующие дать наибольший эффект. Необходимо учитывать, что могут появиться новые возможно-

сти от введения карборана в структуру полимера. В частности, это может быть связано с химическими превращениями карборанового ядра, протекающими при повышенной температуре, что может привести в результате взаимодействия с полимерной матрицей к образованию новых высокотермостойких сетчатых структур. Это открывает перспективу использования небольшого количества карборана и его производных в качестве модификаторов полимерных материалов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grimes R.N.* Carboranes. London: Acad. Press, 2016.
2. *Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И.* Борорганические полимеры. М.: Наука, 1975.
3. *Peters E.K.* // J. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.: Review section. 1984. V. 23. P. 28.
4. *Patel M., Swain A.C.* Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements / Eds. by A. Abd-El-Aziz, Ch. Carraher jr., Ch. Pittman jr., M. Zeldin. New York: Wiley, 2007. P. 77. V. 8.
5. *Anisimov A.A., Zaitsev A.V., Ol'shevskaya V.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Shchegolikhina A.M., Muzafarov A.M.* // J. INEOS OPEN. 2018. V. 1. № 2. P. 71.
6. *Vinas C., Nunez R., Romero I., Teixidor F.* Smart Inorganic Polymers: Synthesis, Properties, and Emerging Applications in Materials and Life Sciences / Eds. by E. Hey-Hawkin, M. Hissler. New York: Wiley, 2019. P. 41.
7. *Jiaqi Sun, Muyao Gao, Lihua Zhao, Yangzhong Zhao, Tianhao Li, Re Chen, Xiao Hu, Liu He, Qing Huang, Ming Liu, Yajie Song* // React. Functional Polym. 2022. V. 173. P. 105213.
8. *Armistead J.P., Houser E.J., Son D.Y., Keller T.M.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1999. V. 576. P. 93.
9. *Patel M., Swain A.C., Skinner A.S., Mallinson L.G., Hayes G.F.* // Macromol. Symp. 2003. V. 202. P. 47.
10. *Patel M., Swain A.C.* // Polym. Degrad. Stab. 2004. V. 83. P. 539.
11. *Swain A.C., Patel M., Murphy J.J.* // Mater. Res. Symp. Proc. 2005. V. 851. № 8.7.1.-7.5.
12. *Patel M., Swain A.C., Cunningham J.L., Maxwell R.S., Chinn S.C.* // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. P. 548.
13. *Zhanga X., Konga L., Daia L., Zhanga X., Wang Q., Tana Y., Zhanga Z.* // Polymer. 2011. V. 52. P. 4777.
14. *Apedaile A., Liggat J., Parkinson J., Nikiforidis G., Ber-louis L., Patel M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 123. P. 2601.
15. *Kolel-Veetil M.K., Dominguez D.D., Klug Ch.A., Fears K.P., Qadri S.B., Fragiadakis D., Keller T.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2013. V. 51. P. 2638.
16. *Petrova P., Lukina N.F., Kotova E.V.* // J. Polym. Sci. D. 2014. V. 7. № 2. P. 89.
17. *Xie J., Sun H., Zhang X., Xie Z., Zhang Z.* // J. Phosph. Sulf. Silicon Related Elements. 2015. V. 190. № 3. P. 277.
18. *Lou P., Zhang X., Liu B., Gao X., Zhang Z., Xie Z.* // Polym. Degrad. Stab. 2017. V. 144. P. 304.
19. *Yang X., Zhao Y., Wang C., Zhang X., Jiang S., Yafei L jr.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2017. V. 250. P. 012009.
20. *Андреанов К.А., Астапов Б.А.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 6. С. 1357.
21. *Kalinin V.N., Izmaylov B.A., Kazantzev A.A., Myakushev V.D., Zhdanov A.A., Zakharkin L.I.* // J. Organomet. Chem. 1981. V. 216. P. 295.
22. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 471. P. 475.
23. *Izmaylov B.A., Bai J.P., Vasnev V.A., Markova G.D.* // J. Organomet. Chem. 2018. V. 867 P. 220.
24. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // J. INEOS OPEN. 2018. V. 1. № 2. P. 25.
25. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Dokl. Chem. 2019. V. 486. Part 1. P. 119.
26. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 2. P. 194.
27. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Russ. Chem. Bul. 2019. V. 68. № 1. P. 1.
28. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 6. P. 1130.
29. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Dokl. Chem. 2019. V. 488. № 2. P. 249.
30. *Izmailov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 3. P. 176.
31. *Bregadze V.I.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 208.
32. *Anisimov A.A., Zaitsev A.V., Ol'shevskaya V.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Boldyrev K.L., Shchegolikhina O.I., Kalinin V.N., Muzafarov A.M.* // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. P. 524.
33. *Anisimov A.A., Ol'shevskaya V.A., Novikov R.A., Korlyukov A.A., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Kalinin V.N., Muzafarov A.M.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 822. P. 1.
34. *Анисимов А.А.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2017.
35. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Dokl. Chem. 2020. V. 492. № 1. P. 71.
36. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 1. P. 130.