

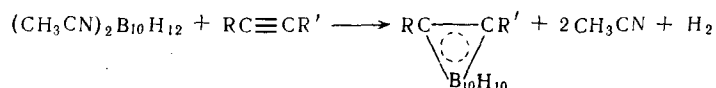
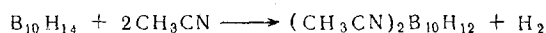
УДК 546.271:541.6

ПОЛИКАРБОРАНЫ

**В. В. Коршак, И. Г. Сарисвили, А. Ф. Жигач,
М. В. Соболевский**

Борсодержащие полимеры получили в последнее время большое развитие. Успехи в этой области рассмотрены в ряде обзоров¹⁻⁵. В последнее время полимерная химия бора обогатилась новым классом соединений — так называемыми поликарборанами.

Карбораны — продукты реакции декарборана с ацетиленовыми соединениями — получают через промежуточный продукт взаимодействия декарборана с льюисовскими основаниями (нитрилами, аминами, амидами, изоцианатами) с последующим вытеснением основания при действии ацетилена и его производных.



Реакции образования карборановых соединений были описаны одновременно советскими^{6,7} и американскими⁸⁻¹⁸ исследователями.

Рентгено-структурные исследования, а также теоретические расчеты возможных структур ряда представителей класса карборанов¹⁹⁻²⁵ дают

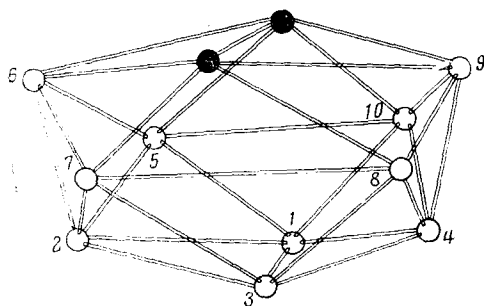


Рис. 1. Структура молекулы карборана

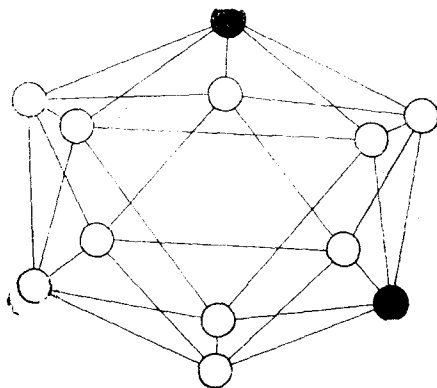
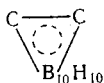


Рис. 2. Структура молекулы нео-карборана

возможность предполагать, что в структуре карборана ядро из 10 атомов бора связано с 2 атомами углерода в икосаэдр, в который σ -связь С—С ориентирована поперек плоскости 6,2,4,9-положений атомов бора в ядре декарборана (см. рис. 1). В соответствии с рекомендацией Комитета по номенклатуре отдела неорганической химии Американско-

го химического общества²⁶ название «карбораны» используется для обозначения соединений, содержащих ядра



причем атомы углерода считаются гетероатомами и обозначаются цифрами 1, 2.

При нагревании карборана выше 475° ¹⁸ последний изомеризуется в новое соединение, которое было названо *нео*-карбораном.

Предполагается, что при термической изомеризации карборана икосаэдрическая структура данного соединения с напряженной связью С—С переходит в правильную устойчивую структуру *нео*-карборана, лишенную напряжений. В такой икосаэдрической структуре атомы углерода совершенно аналогичны атомам бора и принимают участие в трехцентровых связях с ближайшими атомами бора (рис. 2). По своим

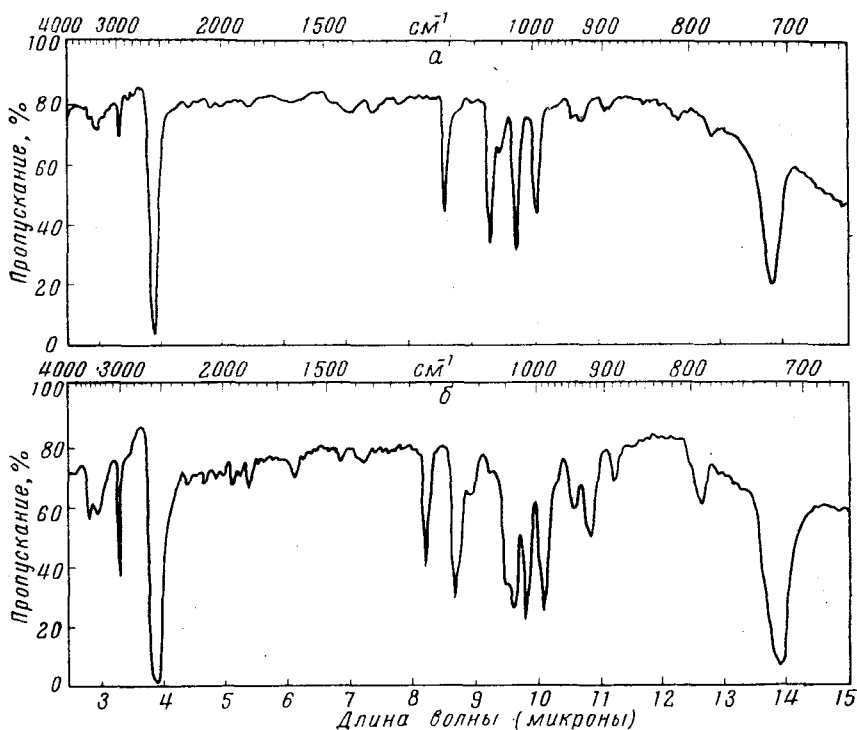


Рис. 3. ИК спектры карборана и *нео*-карборана

свойствам *нео*карбораны подобны карборанам. Однако резко отличаются ИК спектрами (рис. 3, *а* — *нео*карборан, *б* — карборан) и некоторыми физическими и химическими свойствами (меньшей полярностью, более низкими температурами плавления, отсутствием способности образовывать циклические соединения и др.).

При сравнении ИК спектров *нео*карборана и карборана обнаружены значительные расхождения в области $1250\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Высокий пик при 1212 см^{-1} , характерный для карборана, совершенно отсутствует в спектре *нео*карборана. Полосы в области 1149 , 1043 , 1015 и 995 см^{-1} , характерные для карборана, исчезают в спектре *нео*карборана и появляются

Свойства полиэфирикарборанов

ТАБЛИЦА 1

| Диол | Дикислота | Свойства полиэфиров | | Ссылки на литературу |
|--|--|---------------------|--|----------------------|
| | | М * | Т. пл., °С | |
| $\text{HOCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCH}_2\text{OH}$ | HOOC—COOH | 1160 | хрупкий, размягчается при 72—74° | 29 |
| То же | HOOC—CH ₂ —COOH | 1530 | хрупкий, размягчается при 63—66° | 29 |
| » » | HOOC—(CH ₂) ₂ —COOH | 2600 | хрупкий, течет при 90—91° | 28 |
| » » | HOOC(CH ₂) ₃ COOH | 3600 | течет при 63° | 27 |
| » » | То же | 3600 | пластичный, течет при 78° | 28 |
| » » | HOOC(CH ₂) ₄ COOH | 2650 | течет при 66° | 28 |
| » » | То же | 3000 | пластичный, течет при 81° | 27 |
| » » | HOOC(CH ₂) ₇ COOH | 2300 | вязкая жидкость 88 пуаз при 100° | 28 |
| » » | То же | 3200 | течет при 22° | 27 |
| » » | HOOC(CH ₂) ₈ COOH | 2400 | вязкая жидкость 78 пуаз при 100° | 27 |
| » » | То же | 3200 | течет при 28° | 28 |
| » » | ClOC(CH ₂) ₂ COCl | 1907 | стеклообразное вещество | 27 |
| » » | ClOC(CH ₂) ₄ COCl | 2040 | пластик янтарного цвета | 27 |
| » » | ClOCC ₆ H ₄ COCl | — | хрупкий, размягчается при 270° | 27 |
| $\text{HOCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCH}_2\text{OH}$ | HOOC(CF ₂) ₂ COOH | 2500 | 61 | 28 |
| То же | HOOC(CF ₂) ₃ COOH | 3000 | 50 | 28 |
| » » | HOOC(CF ₂) ₄ COOH | 3400 | 55 | 28 |
| » » | ClOC(CF ₂) ₃ COCl | 2540 | пластич., течет при 57° | 27 |
| $(\text{HOCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCH}_2)_2\text{O}$ | ClOC(CF ₂) ₃ COCl | 960 | хрупкий, плавится при 200° | 27 |
| $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CCH}_2)_2\text{O}$ | ClOC(CF ₂) ₃ COCl | 1600 | размягчается при 74° | 27 |
| То же | HOOC(CH ₂) ₂ COOH | 2800 | твердый, хрупкий, размягчается при 90° | 27 |
| » » | ClOC(CH ₂) ₄ COCl | | твердый, хрупкий, течет при 70° | 27 |
| » » | HOOC(CH ₂) ₉ COOH | | хрупкий, при 100° 200 пуаз | 27 |

* Молекулярные веса определяли криоскопическим или пьезометрическим методами.

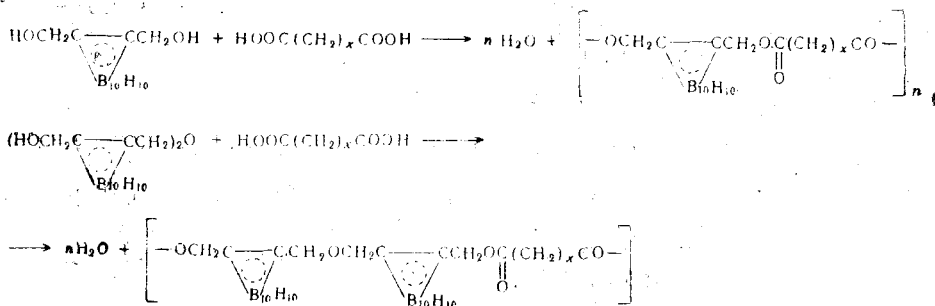
новые полосы в области 1158, 1069, 1022 и 991 см^{-1} . Синтез карборановых соединений может быть осуществлен как из ацетиленовых производных, так и путем превращения одних карборановых соединений в другие. На основе карборанов получен ряд мономеров (диолы, дикарбоновые кислоты, дихлориды, диэфиры, диизоцианаты, виниловые производные, акрилаты, эпоксиды, силаны и другие), которые используются для получения различных карборановых полимеров^{9, 11, 12, 14-17}.

В настоящей статье приведены методы получения и свойства различных полимеров карборана.

Из описанных полимеров карборана в литературе широко представлены полиэфи́рокарбораны²⁷⁻²⁹. Для синтеза полиэфиров были использованы многочисленные производные карборана²⁷ — диолы, кислоты, хлорангидриды, сложные эфиры.

Синтез полиэфи́рокарборанов осуществляли поликонденсацией карборановых органических и фторорганических диолов с двухосновными кислотами или с хлорангидридами двухосновных кислот.

Полиэфи́рокарбораны дикарбоновых кислот с молекулярным весом 2000—3000 были получены поликонденсацией карборановых диолов с различными дикарбоновыми кислотами или хлорангидридами.



Полученные полимеры и их свойства приведены в табл. 1.

При рассмотрении температур плавления полиэфи́рокарборанов был выявлен (правда, слабо из-за неполноты гомологического ряда) «фактор четности», открытый Коршаком и Виноградовой³⁰, заключающийся в том, что полиэфиры полиметилендикарборановых кислот с нечетным числом углеродных атомов, плавятся ниже, чем оба соединения полиэфира с четным числом атомов углерода в молекуле. Это явление объясняется полярными влияниями в молекуле дикарбоновой кислоты и диола.

При рассмотрении табл. 1 видно, что замещающие метиленовых групп на CF_2 -группы также снижает температуру размягчения полиэфи́рокарборана.

Карборановая группа представляет собой сферу с эффективным ван-дер-ваальсовым радиусом, равным 4 Å. Эта группа сильно электрофильна. Трудности, возникающие при синтезе полимеров и свойства полученных полимеров определяются как стерическими, так и электронными факторами.

Влияние карборановой группы на свойства полимеров было изучено на полиадипинатах³¹, полученных поликонденсацией адипиновой кислоты с 1,2-бис(оксиметил)-карбораном, 1,4-бутандиолом и 1,4-бутиндиолом. Первый продукт представлял собой вязкую жидкость, не проявлявшую тенденции к кристаллизации. Аналогичные органические полиэфиры при эквивалентном молекулярном весе являлись кристаллически-

ми восками. Отсюда можно сделать вывод, что карборановая группа затрудняет плотную упаковку молекул и последующую кристаллизацию полимера. Исследования²⁷ показали, что полиэтерификация карборандиолов протекает значительно медленнее полиэтерификации органических диолов. Так, полиадипинат из 1,4-бутандиола и адипиновой кислоты, имеющий молекулярный вес 2500, можно получить в течение 24 часов, в то время как синтез полиэфиокарборанадипината при той же температуре длится 5 суток. Об этом свидетельствуют и невысокие значения констант скоростей реакции образования полиэфиокарборанадипината, представленные в табл. 2³².

ТАБЛИЦА 2

Константы скорости реакции образования полиэфиокарборанадипината

| Температура, °С | Константа скорости реакции, $\text{моль}^2/\text{мин}$ |
|-----------------|--|
| 170 | $7,16 \cdot 10^{-4}$ |
| 190 | $1,59 \cdot 10^{-3}$ |
| 205 | $2,48 \cdot 10^{-3}$ |

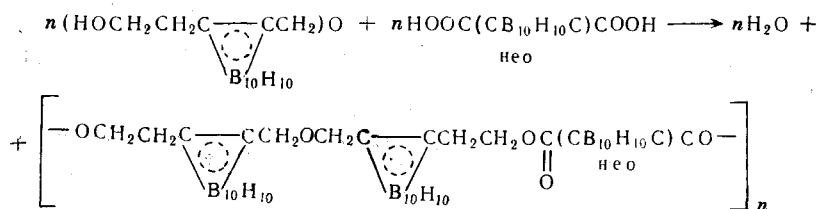
Если карборановая группа присутствует и в диоле и в дикарбоновой кислоте, то отрицательное действие обеих карборановых групп настолько велико, что полимерное соединение или не получается вовсе или получается с низким молекулярным весом.

Возможно, что увеличение расстояния между карборановым ядром и функциональными группами молекулы будет способствовать уменьшению влияния стерического фактора карборанового ядра.

Данные табл. 1 показывают, что при замене бис(оксиметил)карборана на бис(2-оксиметил-1-карборанметиловый) эфир, содержащий 2 карборановые группы, молекулярный вес продукта уменьшается с 2550 до 960.

Однако при применении бис(2-оксиэтил-1-карборанметилового) эфира, т. е. при увеличении расстояния между карборановым ядром и гидроксильными группами молекулы, молекулярный вес соединений несколько возрастает (1600 вместо 960).

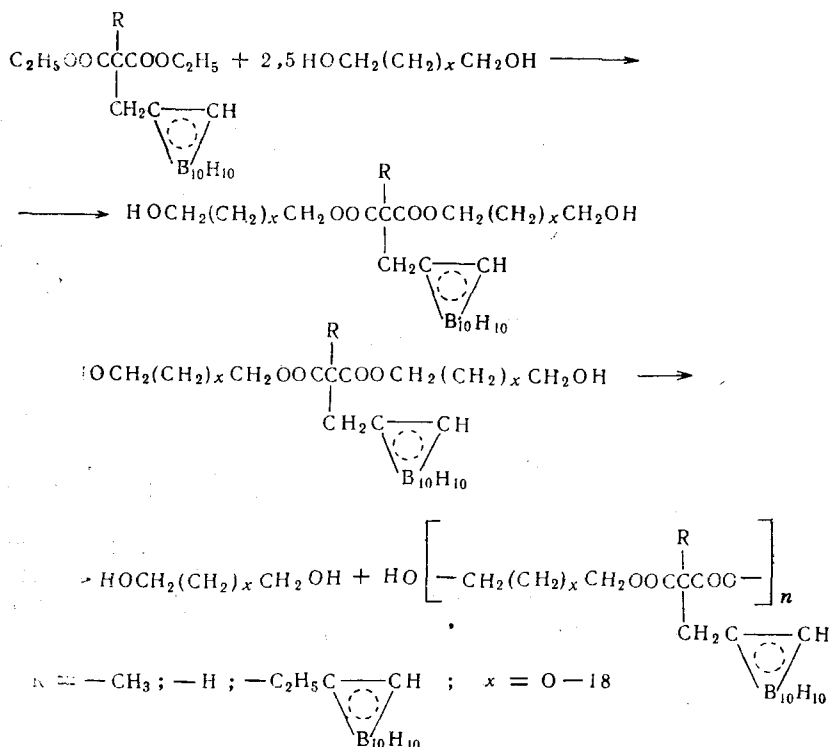
При взаимодействии бис(оксиэтил-1-карборанметилового) эфира с нео-карборандикарбоновой кислотой по реакции:



образуются стеклообразные полимерные соединения с молекулярным весом 1730 и т. разм. 125°. Получающиеся нео-карборановые полиэфиры, в отличие от карборановых, являются более кристаллическими, вероятно, вследствие более плотной упаковки молекул.

Стерические и индуктивные эффекты карборановых групп, ингибирующие процесс полимеризации, могут проявляться и в том случае, когда карборановые группы находятся в боковой цепи.

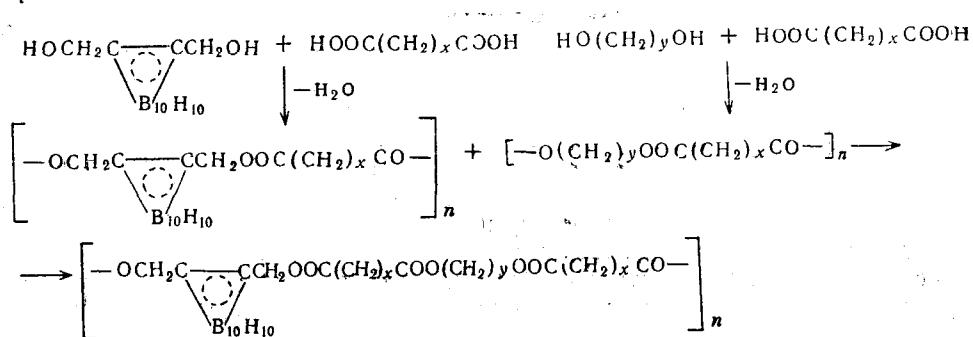
Так, реакцией этерификации карборанмалонатов с гликолями²⁷ могут быть получены полиэфиокарборанмалонаты. Процесс протекает через образование промежуточного продукта присоединения диола к карборандиэфиру с последующей автоконденсацией его в линейный полимер с отщеплением гликоля:



Полученные продукты представляют собой стекловидные вещества с относительно низким молекулярным весом. Попытки добиться увеличения молекулярных весов не увенчались успехом даже, при использовании высококипящих растворителей и изменения молярного отношения реагентов.

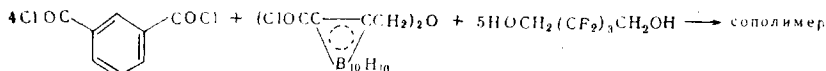
Для получения полимерных соединений с более низкими температурами размягчения и текучести были синтезированы тройные смешанные сополимеры из бис(оксиметил)карборандиола, диэтиленгликоля и дикарбоновых кислот²⁸.

Метод получения смешанных полиэфирокарборанов заключался в том, что сначала синтезировались низкомолекулярные полиэфиры взаимодействием *бис*(оксиметил)-карборана с полиметилендикарбоновой кислотой (адипиновой или глутаровой кислотами), а также диэтиленгликоля с дикарбоновой кислотой, а затем осуществлялась реакция полиэтерификации между двумя низкомолекулярными полиэфирами с получением более высокомолекулярного смешанного полиэфирокарборана:



Сополимеры представляли собой жидкости вязкостью 33—35 пуаз и $M=2000-2200$.

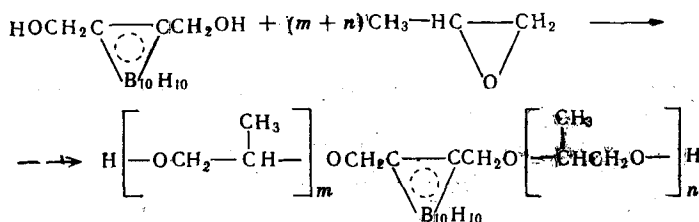
Были синтезированы²⁷ тройные сополимеры из хлорангидридов терефталевой и карборандикарбоновой кислот и фторуглеродного диола по реакции:



Молекулярный вес полученного продукта равен 2500. Полимер размягчается при 35° , обладает эластическими свойствами в области $35 \div 36^\circ$, а выше 56° превращается в липкую жидкость. Молекулярный вес другого сополимера, полученного также из хлорангидрида терефталевой кислоты, 1,2-бис(оксиметил)-карборана и гексафторпентадиола, равен 3300.

Олигомерные соединения с низкими температурами размягчения и текучести были получены миграционной сополимеризацией бис(оксиметил)-карборана с окисями алкиленов³³.

Миграционной сополимеризацией бис(оксиметил)-карборана с окисью пропилена при $75-100^\circ$ и давлении 3—5 атм был получен полиоксипропиленкарборандиол, представляющий собой жидкость вязкостью 22 пуаз и числом структурных единиц равным 5—6



Исследование фракционного состава полимера адсорбционно-хроматографическим методом³⁴ показало, что полимер является полидисперсным со средним молекулярным весом, равным 500.

Попытки добиться увеличения молекулярного веса полимера с помощью изменения температуры синтеза или увеличения молярного соотношения окиси пропилена к бис(оксиметил)-карборану, не удалась.

Вероятно, в данном случае, карборановые ядра ингибируют процесс полимеризации. Однако скорости реакции образования полиоксипропиленкарборандиола значительно выше скоростей реакции образования полиэфи-рокарборанов дикарбоновых кислот^{32, 35} (см. табл. 3).

Для получения данных о термостойкости полиоксипропиленкарборандиола были проведены термографические и термогравиметрические исследования. Результаты исследований показывают, что интенсивное разложение продукта начинается выше 250° и сопровождается возник-

ТАБЛИЦА 3

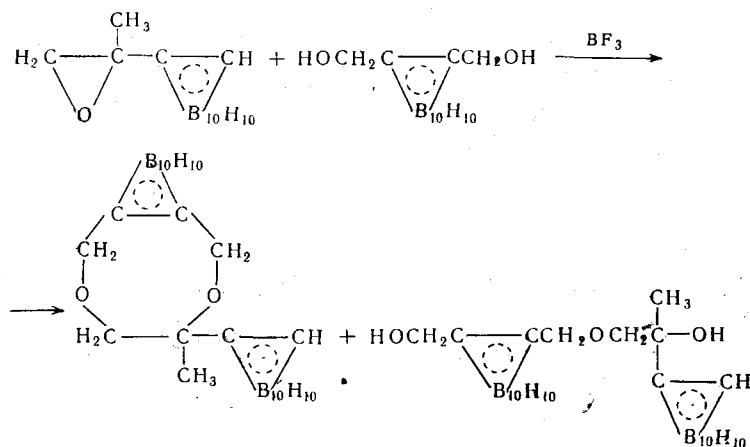
| Температура, $^\circ\text{C}$ | Константы скорости образования, моль/г · мин | |
|-------------------------------|--|---|
| | полиоксипропиленкарборандиола ³⁸ | полиэфиркарборанадипината ³³ |
| 75 | 0,000344 | — |
| 120 | 0,00413 | — |
| 130 | 0,00788 | — |
| 140 | 0,0277 | — |
| 170 | — | 0,000746 |
| 190 | — | 0,00159 |
| 205 | — | 0,00248 |

новением экзотермических пиков при 330 и 435°, что, по-видимому, связано с окислительными процессами.

Авторами обзора были сделаны попытки получения полимера миграционной полимеризацией эпоксиизопропилкарборана — продукта окисления изопропенилкарборана перфторуксусным ангидридом.

Миграционной полимеризацией эпоксиизопропилкарборана в присутствии следов воды было получено полимерное соединение, представляющее собой смолоподобное вещество с $M \approx 1000$. Получить вещество с большим молекулярным весом не удалось. Вероятно, здесь также имеют место стерические и индуктивные эффекты карборанового ядра, тормозящие процесс полимеризации эпоксиизопропилкарборана.

Отрицательное действие карборанового ядра сказывается и на реакции эпоксиизопропилкарборана с *бис*(оксиметил)-карбораном³⁶. В присутствии трехфтористого бора образуются не полимерные, а циклические соединения:



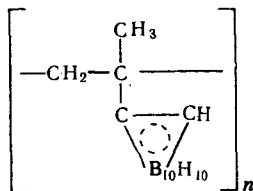
По-видимому, для уменьшения стерического влияния карборановой группы необходимо увеличить расстояние между карборановым ядром и эпоксигруппой соединения.

Отмечено³¹ также, что попытки заполимеризовать эпоксиизопропилкарборан не во всех случаях дали положительные результаты.

Описано^{28, 33} получение карборануретановых эластомеров взаимодействием диизоцианатов с полиэфирокарборанами полиметилendioкарборановых кислот²⁸, а также с полиоксипропиленкарборандиолом³³. Диизоцианат берут в небольшом избытке по отношению к стехиометрическому для создания поперечных аллофановых и биуретовых группировок, улучшающих физико-механические свойства эластомеров. Для увеличения частоты вулканизационной сетки и улучшения эластических свойств в некоторых случаях²⁸ предлагается в линейный полиэфируретан вводить различные полиолы (глицерин, касторовое масло, триметилпропан и др.). Полученные карборануретановые эластомеры обладают высокими эластическими свойствами.

Были сделаны попытки получить карборановые эластомеры полимеризацией карборановых мономеров: винил-, изопропенил-, бутенил-, аллилкарборанов. Однако попытки получить полимеры путем радикальной или ионной полимеризации указанных соединений оказались безуспешными.

Позднее появились сведения³⁷ о полимеризации изопропенилкарборана в присутствии 5% AlCl_3 при $150-170^\circ$ с образованием твердого, растворимого в бензоле продукта с $M=1790$ и т. пл. выше 300° . ИК спектры полимера соответствовали полиизопропенилкарборану:

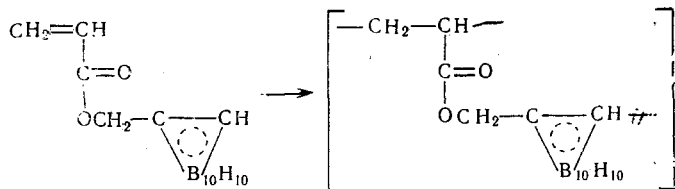


Тример изопропенилкарборана был получен³⁷ при использовании в качестве катализатора ди-*трет*-бутилперекиси, взятой в количестве 50 вес. %. При меньшем количестве перекиси полимеризация изопропенилкарборана не наблюдалась.

Изопропенилкарборан был сополимеризован с метилакрилатом в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты с образованием полимера, размягчающегося при $45-50^\circ$ ³⁷.

Появилось сообщение³⁸ о полимеризации 1-винилкарборана, 1,2-метилвинилкарборана и 1,2-метилизопропенилкарборана в эфирном растворе в присутствии фениллития.

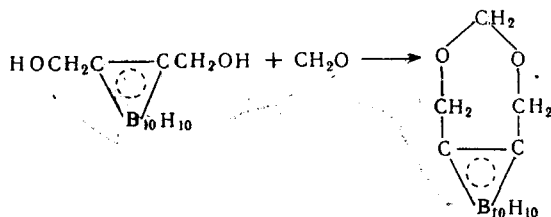
Были проведены исследования по полимеризации карборанилметилакрилата²⁷. Радикальной полимеризацией в массе был получен гомополимер, представляющий собой твердое хрупкое вещество, переходящее в каучукоподобное при 165° .



Радикальной полимеризацией в массе и в эмульсии были получены²⁷ сополимеры карборанилметилакрилата с различными фторированными акрилатами.

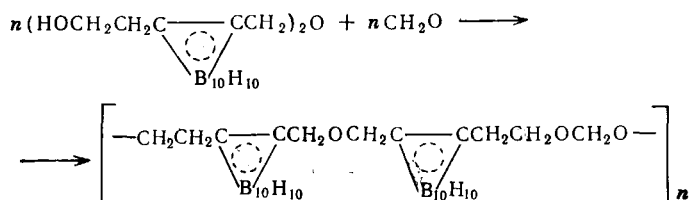
Описаны²⁷ циклические и полимерные формали, полученные в результате взаимодействия карборандиолов с формальдегидом или ди-пропилформалем. Характер образующихся продуктов зависит от условий реакции и природы использованного гликоля. В качестве гликолей были использованы 1,2-бис(оксиметил)-карборан и 1,2-диокси-2-карборанилпропан.

Показано, что 1,2-бис(оксиметил)-карборан взаимодействует с формальдегидом с образованием линейных полимеров. Циклические продукты образуются при полимеризации в массе в присутствии *p*-толуол-сульфоновой кислоты:



Попытки раскрыть цикл с образованием линейного полиформала оказались безуспешными. Устойчивость цикла можно объяснить как стабильностью циклических карборанформалей, так и стерическими препятствиями, возникающими при образовании цепи карборанового полимера. Было установлено, что 1,2-замещенные карбораны легко образуют трехатомные экзоциклы. Эту склонность к образованию циклических структур авторы объясняют уменьшенной длиной связи и относительно острым внешним углом, под которым данная группа присоединена к карборановому ядру.

При взаимодействии 1,2-бис(оксиметил)-карборана с формальдегидом в присутствии соляной кислоты, были получены димеры (с $M=400$) и тримеры (с $M=700$) или их смеси. Вывод о линейной структуре полученных соединений был сделан на основании ИК спектров; присутствуют полосы поглощения концевых ОН-групп ($2,88 \mu$). Другим доказательством линейного строения этих продуктов является их взаимодействие с адипинхлоридом, в результате которого образуется полимер с $M=2839$. Полимер с $M=4400$ был получен взаимодействием бис(2-оксизетил-1-карборанилметилового) эфира с формальдегидом по реакции:



Линейная структура полимера подтверждается наличием в ИК спектре полосы поглощения $2,95 \mu$, соответствующей концевым гидроксильным группам, а также взаимодействием полимера с 2,4-толуилендиизоцианатом, в результате которого получается каучукоподобный полимер.

Однако из бис(2-оксиметил-1-карборанилметилового) эфира ни циклических, ни полимерных продуктов получить не удалось. Этот факт также указывает на стерические препятствия карборановых групп, ингибирующих процесс полимеризации.

На основе карборановых полимеров могут быть получены материалы с высокой термостойкостью.

Создание термостойких полимеров основано на высокой энергии химической связи между атомами, составляющими основную полимерную цепь и обрамляющие ее группы. Однако типы связей, на основе которых можно получить полимеры, стабильные к термическим воздействиям, весьма ограничены. В табл. 4 приведены энергии разрыва некоторых химических связей.

Можно предположить, что карборановые полимеры, которые наряду с карборановой группой будут содержать вышеуказанные типы связей, будут иметь повышенную термическую стабильность. Действительно, полимеры, содержащие наряду с карборановыми группами связи В—О, обладают термической стабильностью выше 400° . Такие полимеры были получены²⁸ взаимодействием борной кислоты с 1,2-бис(оксиметил)-кар-

ТАБЛИЦА 4

Энергия разрыва химических связей^{39, 40}

| Связь | Энергия связи, ккал/моль |
|-------|--------------------------|
| В—О | 119,3 |
| В—N | 104,3 |
| В—С | 100,0 |
| Si—О | 89,3 |
| P—О | 81,7 |

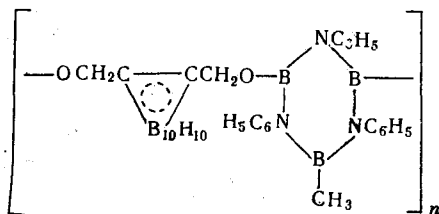
бораном, а также с эпоксиизопропилкарбораном. Они представляют собой твердые вещества с $M=1000-1200$ и т. разм. $118-87^\circ$.

Для получения данных о термостойкости полимеров были проведены термографические и термогравиметрические исследования. Результаты исследований показали, что интенсивное разложение продукта начинается при температурах выше 300° . При 400° полимеры теряют около 10% первоначального веса. При 800° потери в весе составляют 21,2%. Процесс сопровождается экзотермическими эффектами в области температур $490-540^\circ$, а также 725° , что, по-видимому, связано с изменениями структуры полимера.

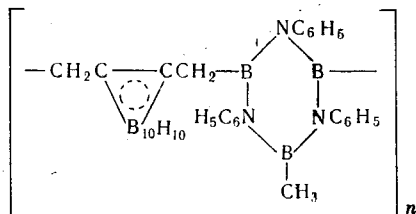
В последнее время возрос интерес к использованию циклических соединений бора и азота — боразолов для синтеза термостойких полимеров⁴¹. Это объясняется высокой термической стабильностью боразольного цикла, обусловленной тем, что в нем между бором и азотом, наряду с σ -связью, существует дополнительная координационная связь, возникающая в результате смещения электронной плотности свободной пары электронов азота к бору^{42, 43}.

На основе боразольных и карборановых соединений были получены полимеры, стабильные к термическим и химическим воздействиям⁴⁴.

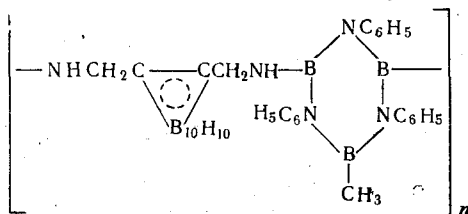
Были получены полимеры на основе В-метил-N-трифенилборазола и 1,2-бис(юксиметил)-карборана:



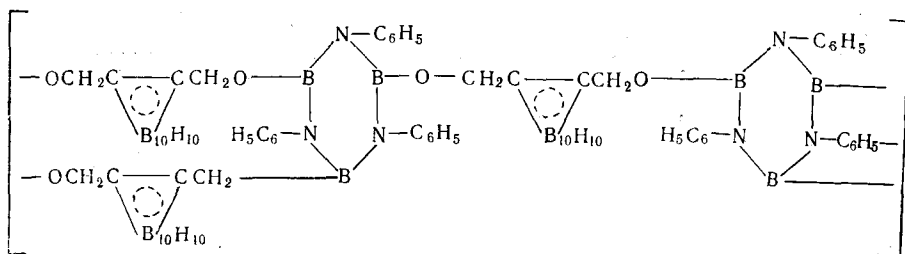
дихлордиметилкарборана:



диаминодиметилкарборана:



N-трифенилборазола и 1,2-бис(оксиметил)-карборана:



Полимеры, полученные поликонденсацией в расплаве, представляют собой хрупкие прозрачные вещества светло-желтого цвета с $M \gg 2000$. В отличие от большинства полиборазолов, легко гидролизующихся на воздухе, описанные поликарборанборазолы вполне устойчивы к действию влаги воздуха. По-видимому, на устойчивость к гидролизу оказывают влияние пространственные препятствия, создаваемые карборановыми группами. О структуре полимеров судили по их молекулярным весам и ИК спектрам.

На рис. 4 представлены ИК спектры N-трифенилборазола (1), бис(оксиметил)-карборана (2), и олигомера, полученного на их основе (3).

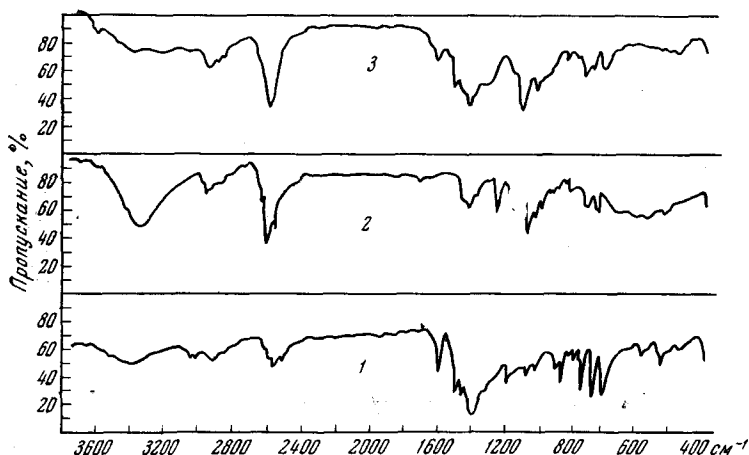


Рис. 4. ИК спектры N-трифенилборазола (1), бис(оксиметил)-карборана (2) и олигомера (3), полученного на их основе

Как видно из рис. 4, полоса 1401 см^{-1} , соответствующая связи В—N кольца в N-трифенилборазоле (1), сохраняется и в спектрах олигомера (3). Полоса 2590 см^{-1} , соответствующая связи В—Н в карборановых циклах бис(оксиметил)-карборана (2), имеется и в спектрах олигомера. Отсюда можно заключить, что олигомер состоит из карборановых и боразольных циклов.

Были проведены исследования стабильности синтезированных полимеров при тепловых воздействиях. Для определения теплостойкости были сняты термомеханические кривые сжатия при $P=50 \text{ г}$ (рис. 5). Наибольшей теплостойкостью обладают полимеры, полученные на основе 1,2-бис(оксиметил)-карборана и N-трифенил (1) и В-метил-N-трифе-

нилборазола (2). Температура размягчения этих полимеров лежит в пределах 150—160°. Температуры размягчения полимеров, полученных на основе В-метил-N-трифенилборазола и диаминодиметилкарборана (3), а также дихлордиметилкарборана (4) равны соответственно 60 и 45°.

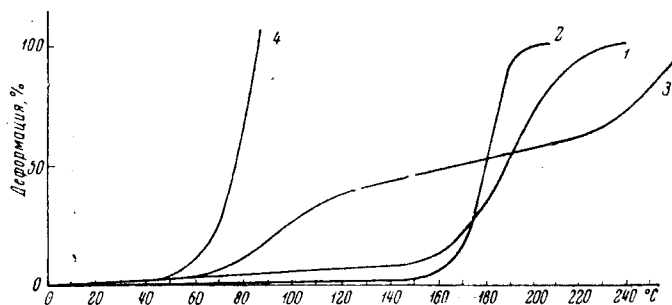


Рис. 5. Термомеханические кривые полимеров на основе: 1—N-трифенилборазола и бис(оксиметил)-карборана; 2—В-метил-N-трифенилборазола и бис(оксиметил)-карборана; 3—В-метил-N-трифенилборазола и диаминодиметилкарборана; 4—В-метил-N-трифенилборазола и дихлордиметилкарборана

Термостойкость полимера определяли по изменению веса образца при нагревании его на воздухе (рис. 6). Наибольшей стабильностью обладают полимеры, полученные на основе N-трифенилборазола (1); В-метил-N-трифенилборазола и 1,2-бис(оксиметил)-карборана (2).

При нагревании полимеров на воздухе до 400—450° потеря веса составляет ~1 (рис. 6). Повышенная термостойкость полимеров, возможно, обусловлена наличием термостабильных групп боразола и карборана, соединенных с помощью связи В—О, имеющей большую энергию связи (см. табл. 4).

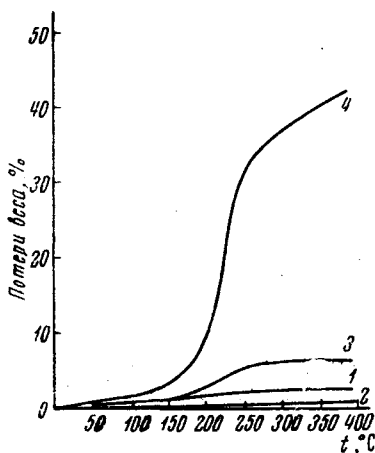
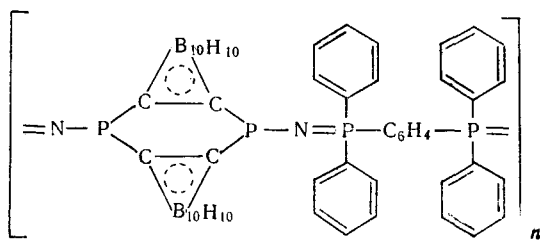


Рис. 6. Кривые термостойкости полимеров на основе: 1—N-трифенилборазола и бис(оксиметил)-карборана; 2—В-метил-N-трифенилборазола и бис(оксиметил)-карборана; 3—В-метил-N-трифенилборазола и диаминодиметилкарборана; 4—В-метил-N-трифенилборазола и дихлордиметилкарборана

Полимеры, полученные на основе диаминодиметилкарборана (3), дихлордиметилкарборана (4) и 1,2-бис(оксиметил)-карборана начинают интенсивно разлагаться выше 150°.

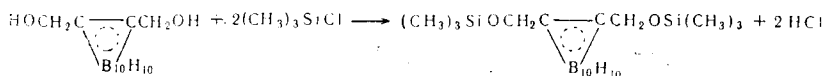
Имеются сведения⁴⁵ о том, что высокой термической и гидролитической устойчивостью обладают фосфинокарбораны, полученные при действии дилитийкарборана на хлорфосфины, содержащие от одного до трех атомов хлора. Полученный из дилитийкарборана и треххлористого фосфора продукт дает с азидом натрия соединение $(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{PN}_2)_2$. При сополимеризации последнего с $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ образуется полимер, имеющий строение:



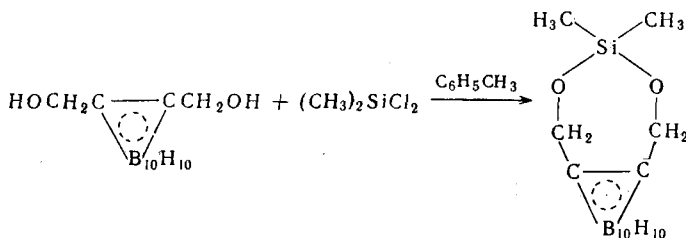
Последние исследования, проведенные американской фирмой Thio-
kol Chem.⁴⁶, показывают, что полимеры с высокой стабильностью к окис-
лению и термическим воздействиям можно получить при введении в
полибензимидазольную цепь карборановых групп. Так, при взаимодей-
ствии натриевой соли полибензимидазола с 1-бромметилкарбораном
был получен высокостабильный полимер — поликарборанилметилбен-
зимидазол. Термогравиметрические исследования показали, что при
нагревании до 900° полимер теряет в атмосфере азота 18%, а на возду-
хе — до 25% первоначального веса.

Весьма интересные сведения^{8, 12} получены о термически устойчивых
кремнийсодержащих карборановых полимерах, не изменяющихся при
нагревании до 450—500°. Описан⁴⁷ способ получения мономерных
кремнийсодержащих карборанов взаимодействием кремнийхлоридов с
алкенилкарборанами. Исследования показали, что указанные реакции
катализируются в присутствии платинохлористоводородной кислоты и
хлорного железа.

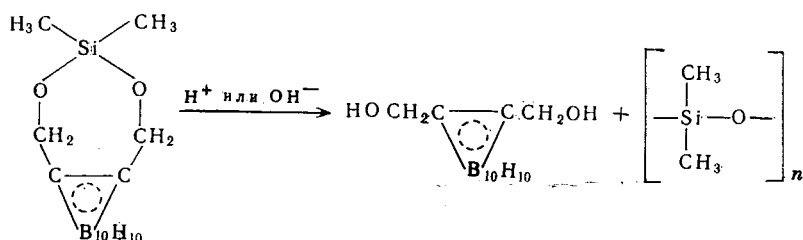
Описаны⁴⁸ реакции карборандиолов с метилхлорсиланами. Взаимо-
действие 1,2-бис(оксиметил)-карборана с триметилхлорсиланом проте-
кает по реакции:



с образованием бис(триметилсилоксиметил)-карборана. При взаимо-
действии карборандиола с диметилдихлорсиланом по реакции:



образуется 7-членное циклическое соединение, представляющее собой
белое кристаллическое вещество с $M=260$ и т. пл. 100°. Попытки рас-
крыть цикл для получения линейного полимера не привели к положи-
тельным результатам даже при применении катализаторов (*p*-толуилен-
сульфокислоты или едкого кали); продукт гидролизался до исходного
карборандиола с образованием полиметилсилоксана:



Описан⁴⁹ синтез аналогичного соединения при проведении реакции между 1,2-бис(оксиметил)-карбораном и диметилдихлорсиланом в массе.

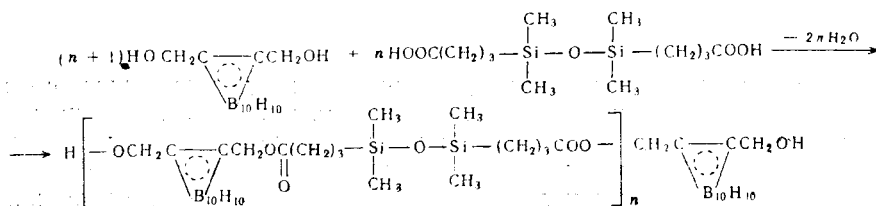
Авторы⁴⁹ получили также ряд линейных карборансилоксановых полимеров взаимодействием дихлорполиметилсилоксанов с 1,2-бис(оксиметил)-карбораном.

Свойства полученных соединений представлены в табл. 5.

Физико-химические свойства полидиметилсилоксикарборанов ТАБЛИЦА 5

| Предполагаемые формулы полученных соединений | M | d_4^{20} | Т. пл., °C |
|--|------|------------|------------|
| $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{Si} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} $ | 260 | — | 100 |
| $ \text{H} - \text{OCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CH}_2\text{O} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} - \text{H} $ | 580 | 1,5118 | 223,5 |
| $ \text{H} - \text{OCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CH}_2\text{O} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} - \text{H} $ | 900 | 1,4881 | 524 |
| $ \text{H} - \text{OCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CH}_2\text{O} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} - \text{H} $ | 1170 | 1,4726 | 821 |

Теми же авторами получены карборансилоксановые олигомеры поликонденсацией бис(оксиметил)-карборана с бис(диметилсилоксипропил)-дикарбоновой кислотой:



Карборансилоксановые олигомеры представляют собой прозрачные бесцветные жидкости с вязкостью 80—90 пуаз и $M \approx 1000$, растворимые в углеводородах ароматического ряда, хлоруглеводородах и нерастворимые в спиртах и воде. Термогравиметрические исследования карборансилоксановых олигомеров показали, что продукты стабильны до 350° .

Описан⁵⁰ способ получения карборанкремнийорганических олигомеров взаимодействием эпоксиалкилсиланов с бис(оксиметил)-карбораном.

Изучена реакция миграционной сополимеризации эпсксипропокси-пропилтриэтоксисилана с бис(оксиметил)-карбораном.

Характерным для данной реакции является образование на первой стадии процесса при взаимодействии эпокси групп с ОН-группами карборана (1, 2, 3 при 160, 180 и 190° соответственно) полимера линейного строения. На второй стадии процесса, когда содержание эпокси групп достигает минимального значения, подвергаются алкоголизу этокси группы (4, 5, 6 при 160, 180 и 190° соответственно); содержание их в реакционной смеси резко снижается и продукт из вязко-жидкого переходит в эластическое состояние (рис. 7).

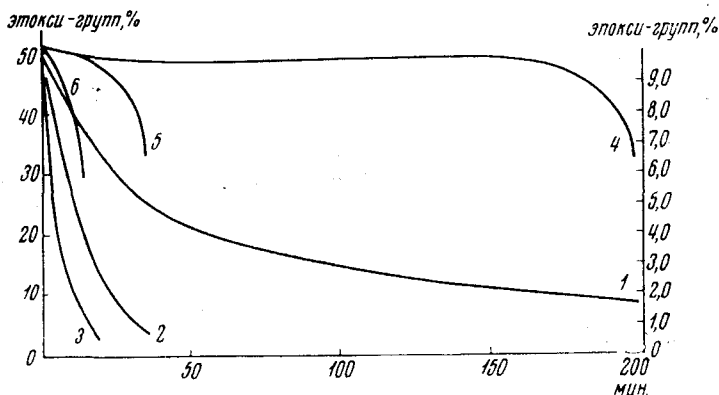


Рис. 7. Изменение количества эпокси-групп (1, 2, 3) и этокси-групп (4, 5, 6) в ходе реакций эпоксипропоксипропилтриэтоксисилана с бис(оксиметил)-карбораном при температурах 160, 180 и 190° соответственно.

Для исследования деформационной теплостойкости полимеров были сняты термомеханические кривые при нагрузке в 50 (1) и 100 г (2) (рис. 8). Исследования показали, что, в отличие от большинства полимеров, продукт при повышении температуры, не размягчаясь, переходит в неплавкое состояние, увеличиваясь при этом в объеме при температурах выше 360° . В связи с высокой термической стабильностью полученных карборансилоксановых полимеров, сочетающейся с высокой адгезией к стеклу и металлам, а также присущим карборановым соединениям высоким диэлектрическим свойствам, полимеры рекомендованы в качестве термоизоляционных покрытий.

Имеются сведения о том, что карборансилоксановые полимеры с карборановыми группами в боковой цепи обладают большей термической стабильностью, чем линейные полимеры с чередующимися карборановыми и силоксановыми звеньями, в которых карборановые группы связаны с атомом кремния непосредственно через метильную, метоксильную или эфирную группы.

Так, описан³¹ синтез стабильных до 450° карборансилоксановых гомополимеров и их сополимеров с диметилсиланом с карборановыми группами в боковой цепи. Указанные полимеры были получены реакциями гидролиза и конденсации:

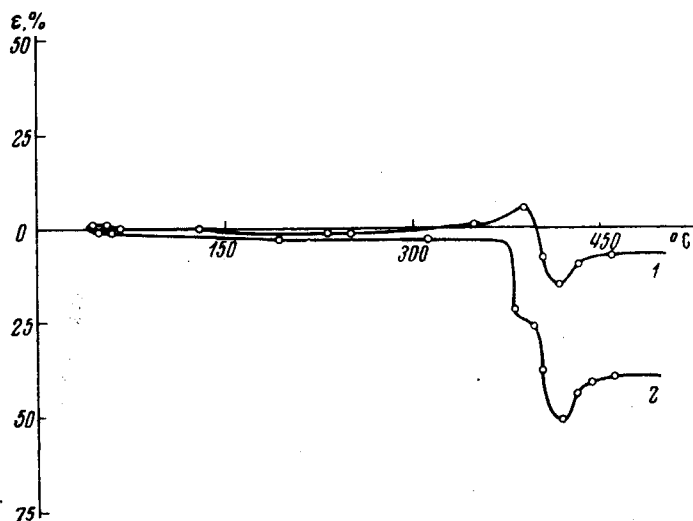
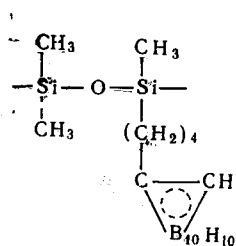


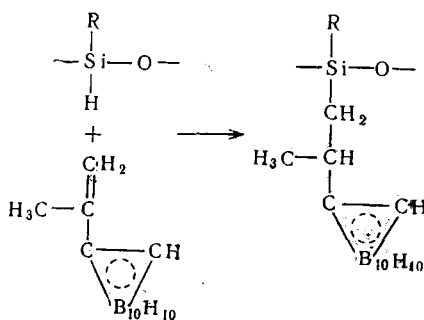
Рис. 8. Термомеханические кривые сополимера эпоксипропокси-пропилтриэтоксисилана с *бис*(оксиметил)карбораном при нагрузке в 50 (1) и 100 г (2).

Гомополимеры имеют низкий молекулярный вес вследствие образования большого числа циклических соединений. Сополимеры, представляющие собой упругие твердые вещества с температурой текучести ~100°, имеют $M \approx 13\,000$.



По данным термогравиметрического анализа, указанные карборансилоксановые полимеры оказались стабильными в атмосфере азота и на воздухе до 400—450°. При этих температурах, как показали данные ИК-спектров, карборановая группа не изменяется. Исследования термической деструкции карборансилоксановых полимеров показали, что указанные полимеры не изменяются при нагревании в течение 100—200 часов при 350°.

Описаны^{51, 52} карборансилоксановые полимеры с карборановыми группами, обрамляющими основную силоксановую цепь. Указанные полимеры были получены миграционной сополимеризацией алкенилкарборанов с полиалкилгидросилоксанами:



В зависимости от степени замещения водорода у атома кремния на корборановые группы полученные полимеры представляют собой вязкие или твердые вещества. С увеличением содержания корборановых групп в полимере растворимость их в углеводородах ароматического ряда и спиртах уменьшается.

Исследования показали, что реакция между полиалкилгидросилоксом и изопропенилкарбораном протекает при температурах выше 200°. Ниже 200° реагенты практически не взаимодействуют. Однако скорости реакции образования корборансилоксановых соединений даже при высоких температурах невысоки, о чем свидетельствуют также константы скорости образования (табл. 6).

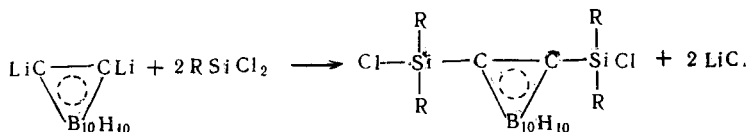
ТАБЛИЦА 6

Константы скорости реакции образования корборансилоксановых соединений

| Наименование соединений | Константы скорости <i>ммоль/г·мин</i> | | |
|------------------------------|---------------------------------------|---------------------|----------------------|
| | 250° | 270° | 290° |
| Метилкарборанилолигосилоксан | $4,4 \cdot 10^{-5}$ | $1,1 \cdot 10^{-4}$ | $1,82 \cdot 10^{-4}$ |
| Метилкарборанилциклосилоксан | $6,25 \cdot 10^{-5}$ | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | $1,92 \cdot 10^{-4}$ |

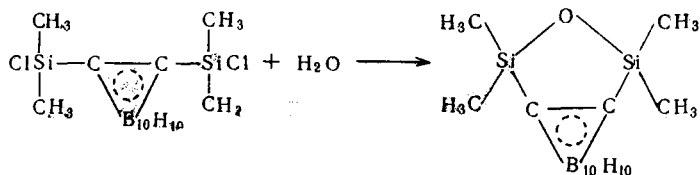
Небольшие скорости образования корборанилсилоксанов, по-видимому, объясняются стерическими и электронными факторами, обусловленными наличием корборановой группы.

По данным термогравиметрического анализа указанные полимеры оказались стабильными на воздухе до 400—500°. Через дилитийкарборан были получены хлорсилпроизводные карборана, в которых атомы кремния непосредственно связаны с карборановой группой¹², например:



Гидролиз таких соединений, в отличие от описанных выше, приводит к образованию не исходного карборана и полисилоксана, а циклических карборан-кремнийорганических соединений.

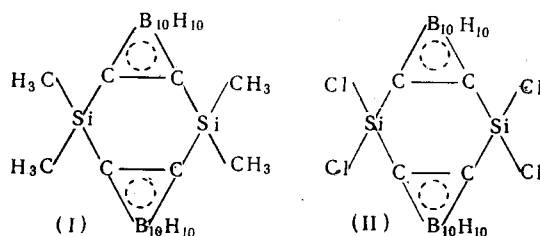
При обработке *бис*(хлордиметилсил)-карборана водой был получен циклический тетраметилдисиликкарборан:



При аммонолизе *бис* (хлордиметилсилил)-карборана, а также *бис* (дихлорметилсилил)-карборана были получены циклические карборандисилазаны⁵³. В отличие от обычных силазановых соединений, реагирующих с водой, карборансилазановые соединения оказались гидролитически устойчивыми.

Циклические карборандисилоксаны и карборандисилазаны оказались термически устойчивыми до 400°. Выше 500° наблюдается разложение продуктов с выделением метана. Дальнейшее повышение температуры до 600° сопровождается резким разложением продукта с выделением водорода. При замещении атома водорода у атома азота на метильные группы стабильность соединений увеличивается.

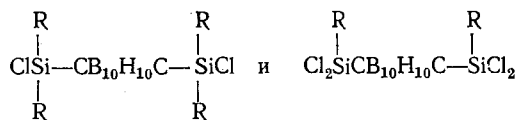
Были получены два типа термически устойчивых циклических соединения⁵³:



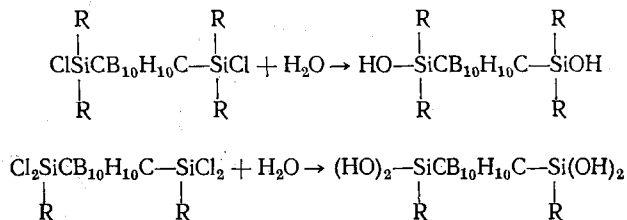
Бис (диметилсилилкарборан) (I) термически и гидролитически стабилен до 485. *Бис* (дихлорсилил)карборан (II) не реагирует с водой, однако при взаимодействии с аммиаком атомы хлора замещаются на аминные группы; карборановые ядра при этом сохраняются. Попытки раскрыть циклы с образованием линейных полимеров не привели к положительным результатам.

Для синтеза термостойких карборанкремнийорганических полимеров исследователи обратились к метакарборановым (или неокарборановым) системам, в которых положение углеродных атомов исключает возможность образования экзоциклических структур; при этом стабильность при высоких температурах сохраняется.

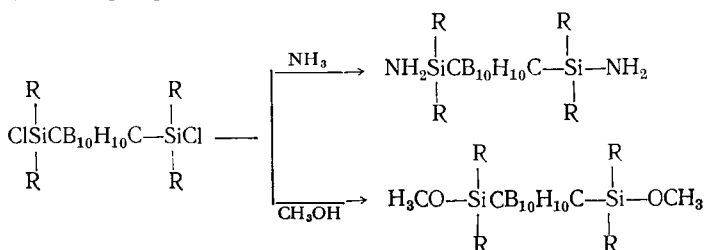
Через дилитийнеокарборан были получены хлорсилилпроизводные неокарборана⁵⁴:



Гидролиз этих соединений приводил к образованию линейных карборан-кремнийорганических соединений с концевыми гидроксильными группами:



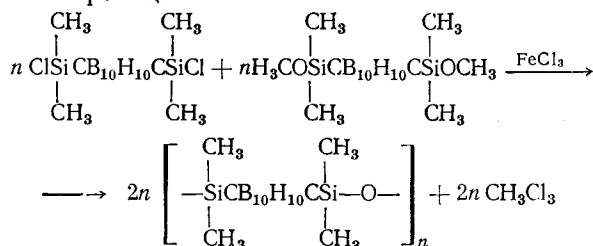
При обработке *бис*(хлорсилил)-неокарборанов аммиаком или метанолом были получены соответственно *бис*(аминосилил)- или *бис*(метоксисилил)-неокарбораны по реакции:



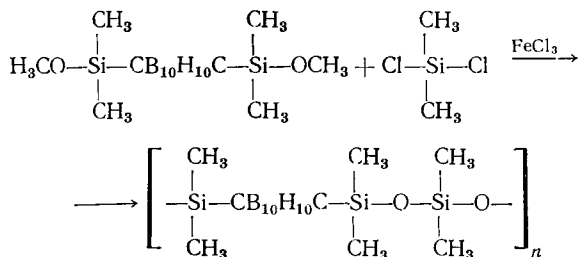
Таким способом была получена серия силилнеокарборановых соединений⁵⁴.

Имеются сведения⁵⁵ о получении полимеров на основе указанных соединений.

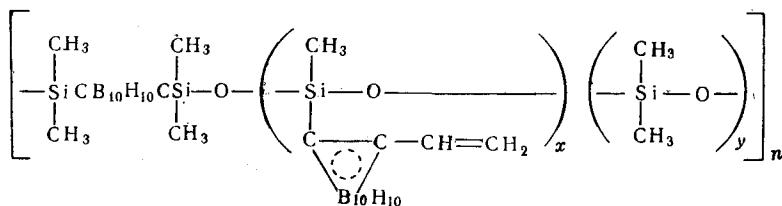
Взаимодействием *бис*(хлордиметилсилил)-неокарборана с *бис*(метоксидиметилсилил)-неокарбораном в присутствии треххлористого железа при 140—190° по реакции:



был получен полимер с $M = 16\,000$, т. пл. 235—255°, растворимый в горячем N-метил-2-кетопиридине, декалине, хлорбензоле, бромбензоле. Аналогичные полимеры с различным числом диметилсилоксизвеньев были получены⁵⁵ при взаимодействии *бис*(метоксидиметилсилил)-неокарборана с дихлордиметилсианом (или дихлорполиметилсилоксаном) по реакции:



Для получения полимеров по свободно-радикальному механизму некоторые метильные группы (не более 8%) были замещены винильными⁵⁵, в частности на дихлорвинильные производные карборана, в результате чего был получен полимер следующего строения:



Исследования показали, что полученные поли(неокарбораниленсилоксаны) обладают термической стабильностью выше 500° и стабильностью к окислению до 350°.

Таким образом, поли(неокарбораниленсилоксаны), как и следовало ожидать, показали несколько большую термическую стабильность, чем поликарборансилоксаны с карборановыми группами, обрамляющими основную силоксановую цепь^{51, 52}, стабильность которых на воздухе составляла 400—450°.

Резюмируя изложенное, можно предсказать, что своеобразные химические, физико-химические, физико-механические свойства поликарборанов (высокие термическая стабильность, прочность, высокие диэлектрические свойства, адгезия к стеклу, металлу, дереву и др.) вызовут заслуженный интерес исследователей к указанным соединениям, в результате чего будет открыто много новых полимеров карборана, которые могут найти применение в различных областях техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Burg, J. Chem. Educ., **37**, 482 (1960).
2. A. W. Laubengauer, Chem. Soc., Spec. Publ., **1961**, N 15, 78.
3. В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Усп. химии, **30**, 48 (1961).
4. В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Там же, **33**, 1216 (1964).
5. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров под ред. В. В. Коршака, «Наука», М., 1966.
6. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. А. Чаповский, Ю. Т. Стручков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 2069.
7. А. Ф. Жигач, В. Т. Лалтев, В. И. Станко и др., Авт. свид. СССР, 167874 от 10 дек. 1964 г. Бюлл. изобр., **1965**, № 3, 26.
8. Chem. Week, **93**, N 21, 145 (1963).
9. T. L. Heying, L. W. Ager, мл., S. L. Clark, D. J. Mangol, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, Inorg. Chem., **2**, 1089 (1963).
10. H. Schroeder, T. L. Heying, J. R. Reiner, Там же, **2**, 1093 (1963).
11. T. L. Heying, J. W. Ager, мл., S. L. Clark, R. P. Alexander, S. Papetti, J. A. Reid, S. J. Trotz, Там же, **2**, 1097 (1963).
12. S. Papetti, T. L. Heying, Там же, **2**, 1105 (1963).
13. R. P. Alexander, H. Schroeder, Там же, **2**, 1107 (1963).
14. M. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. Schwartz, M. S. Cohen, Там же, **2**, 1111 (1963).
15. M. M. Fein, D. Grafstein, J. E. Paustian, J. Bobinski, B. M. Lichstein и другие, Там же, **2**, 1115 (1963).
16. D. Grafstein, J. Bobinski, J. Dvorak, H. Smith, M. Schwartz, M. S. Cohen, M. M. Fein, Там же, **2**, 1120 (1963).
17. D. Grafstein, J. Bobinsky, J. Dvorak, J. E. Paustian, H. F. Smith, S. Karlan, C. Vogel, M. M. Fein, Там же, **2**, 1125 (1963).
18. D. Grafstein, J. Dvorak, Там же, **2**, 1128 (1963).
19. W. N. Lipscomb, Boron hydrides, N. Y., 1963.
20. W. N. Lipscomb, R. Hoffman, J. Chem. Phys., **36**, 3489 (1962).
21. R. Hoffman, W. N. Lipscomb, Anorg. Chem., **2**, 232 (1963).
22. J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1874 (1964).
23. J. A. Dupont, M. F. Hawthorne, Там же, **86**, 1874 (1964).
24. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, Изв. АН СССР, ОХН, **11**, 2069 (1963).
25. Л. В. Вилков, В. С. Матрюков, И. А. Акишин, А. Ф. Жигач, Ж. структ. химии, **6**, 447 (1965).
26. R. Adams, Inorg. Chem., **2**, 1087 (1963).
27. J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., **2**, 3113 (1964).
28. А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, И. Г. Саришвили, Б. А. Акимов, Пласт. массы, **1965**, № 5, 20.
29. Р. А. Свицин, А. Ф. Жигач, И. Г. Саришвили, А. А. Аскадский, П. З. Сорокин, Пласт. массы, **1965**, № 8, 18.
30. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958.
31. S. G. Green, N. Mayes, A. F. Kotloby, M. M. Fein, E. L. O'Brien, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., **2**, 109 (1964).
32. Б. А. Акимов, А. Ф. Жигач, В. В. Коршак, Г. И. Нестерова, И. Г. Саришвили, Пласт. массы, **1966**, № 9, 24.

33. Б. А. Акимов, А. Ф. Жигач, В. В. Коршак, Г. И. Нестерова, И. Г. Соболевский, Пласт. массы, **1966**, № 7, 21.
34. И. Г. Саришвили, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, Б. А. Акимов, Пласт. массы, **1967**, № 10, 37.
35. Б. А. Акимов, А. Ф. Жигач, В. В. Коршак, И. Г. Саришвили, М. В. Соболевский, Пласт. массы, **1966**, № 7, 21.
36. N. Mayes, J. Green, Inorg. Chem., **4**, 1082 (1965).
37. J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., **3**, 3275 (1965).
38. S. L. Clark, N. L. Taft, Ам. пат. 3093687 (1963).
39. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Усп. химии, **28**, 783 (1959).
40. Энергия разрыва хим. связей, Справочник. Изд. АН СССР, М., 1962.
41. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Л. М. Чурсина, Н. И. Бекасова. Высокомол. соед., **5**, 83 (1963).
42. K. Niedenzu, J. W. Dawson, J. Am. Chem. Sol., **82**, 4223 (1960).
43. H. Watanabe, M. S. Kubo, Там же, **82**, 2428 (1960).
44. Б. А. Акимов, Н. И. Бекасова, А. Ф. Жигач, В. А. Замятина, В. В. Коршак, И. Г. Саришвили, М. В. Соболевский, Пласт. массы, **1965**, № 11, 16.
45. R. P. Alexander, H. S. Schroeder, Angew. Chem., **76**, 278 (1964).
46. A. M. Lovelace, Chief., scientist (MAX) A. F. Materials ω-PAFB Ohio USA 1965.
47. А. С. Шапатын, С. А. Голубцов, А. А. Соловьев, А. Ф. Жигач, В. Н. Сирятская, Пласт. массы, **1965**, № 12, 19.
48. M. N. Schwartz, E. O'Brien, S. Karlan, M. M. Fein, Inorg. Chem., **4**, 661 (1965).
49. З. М. Фролова, И. Г. Саришвили, Л. А. Чистякова, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, Пласт. массы, **1967**, № 2, 44.
50. М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, И. Г. Саришвили, К. П. Гриневич, С. С. Беюл, Пласт. массы, **1966**, № 4, 19.
51. М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, К. П. Гриневич, И. Г. Саришвили, В. Н. Сирятская, Е. М. Козырева, Там же, **1966**, № 1, 21.
52. К. П. Гриневич, А. Ф. Жигач, И. Г. Саришвили, М. В. Соболевский, Кремнийорганические соединения, вып. IV, изд. НИИТЭХИМ, М., 1966 г.
53. S. Papetti, B. V. Schaeffer, H. J. Troscianies, T. L. Heying, Inorg. Chem., **3**, 1444 (1964).
54. S. Papetti, T. L. Heying, Там же, **3**, 1448 (1964).
55. S. Papetti, B. V. Schaefer, A. P. Grey, T. L. Heying, J. Polymer Sci., **4**, 1623 (1966).