

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ им.  
А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ НАУЧНО-  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БОР-ЗАМЕЩЕННЫХ  
КАРБОРАНКАРБОСИЛАНОВЫХ И  
КАРБОРАНКАРБОСИЛАНСИЛОКСАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ  
РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕРАЦИЙ**

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

**Автор:** Миняйло Екатерина Олеговна

**Научные**

**руководители:**

к.х.н. Анисимов Антон Александрович  
к.х.н. Ольшевская Валентина Антоновна

**Москва – 2023**

## Содержание

<b>1. Введение.....</b>	<b>3</b>
<b>2. Основные результаты.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1 Получение индивидуальных кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов .....</b>	<b>8</b>
<b>2.2 Синтез бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров типа «карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка» .....</b>	<b>10</b>
<b>2.3 Исследование физико-химических свойств дендримеров типа «карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка» .....</b>	<b>11</b>
<b>2.4 Синтез бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров типа «карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка» .....</b>	<b>14</b>
<b>2.5 Исследование физико-химических свойств дендримеров типа «карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка» .....</b>	<b>16</b>
<b>2.6 Потенциальное применение .....</b>	<b>20</b>
<b>3. Выводы .....</b>	<b>24</b>
<b>4. Список публикаций .....</b>	<b>26</b>

## 1. Введение

Структуру полимеров можно разделить на три основных типа: линейные, разветвленные и сшитые. Стоит отдельно выделить большой класс разветвлённых высокомолекулярных соединений. В силу своих структурных особенностей разветвленные полимеры имеют совершенно другие характеристики, отличные от их линейных аналогов. Разветвленные полимеры можно разделить на нерегулярные и регулярные структуры. К последним относятся такие полимеры как, например, гребнеобразные и звездообразные. Отдельно среди регулярных структур стоит выделить такой класс соединений, как дендримеры (рисунок 1). Дендримеры – это высокоразветвленные, регулярные структуры, характеризующиеся близкой к идеальной монодисперсностью и большим разнообразием возможных функциональных групп, являются предметом постоянных исследований в последние несколько десятилетий.

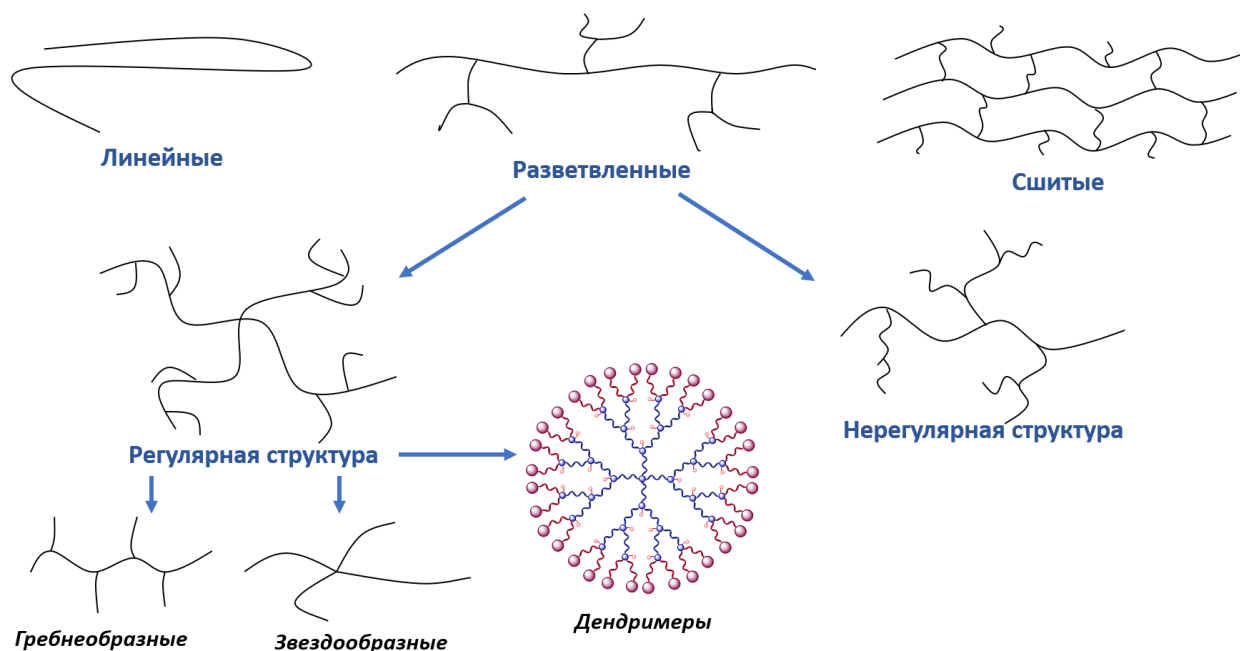
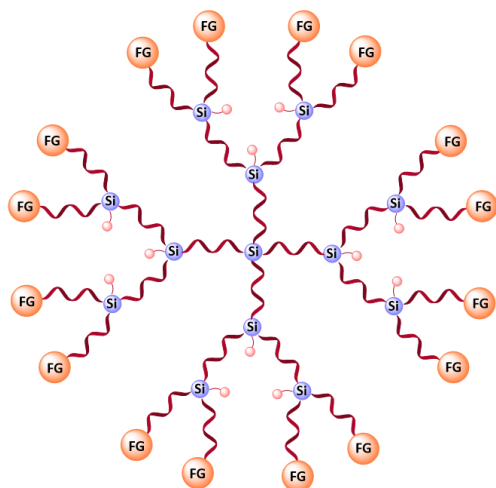


Рисунок 1.

С фундаментальной точки зрения особый интерес представляют карбосилановые дендримеры. Такие свойства, как низкие значения температур стеклования, хорошая растворимость в большинстве органических растворителей и удобная синтетическая схема получения в комплексе с

разнообразием возможных функциональных групп на внешней оболочке и химической инертностью карбосиланового ядра делает их идеальными кандидатами на роль модельных объектов для изучения фундаментальной зависимости «структура – свойства» (рисунок 2).



- ✓ Низкие значения температуры стеклования
- ✓ Хорошая растворимость в большинстве органических растворителей
- ✓ Удобная синтетическая схема получения
  
- ✓ Разнообразие функциональных групп на внешней оболочке
- ✓ Химическая инертность карбосиланового остова

Рисунок 2.

Таким исследованиям посвящено немалое количество публикаций и хорошо продемонстрировано, что, варьируя природу внешней оболочки карбосилановых дендримеров, можно регулировать термические и реологические свойства целевых гибридных дендримеров, их гидрофильный или гидрофобный характер, упаковку макромолекул. Однако стоит отметить, что эта тема все еще остается актуальной. С этой точки зрения интересным представляется введение на внешнюю оболочку карбосилановых дендримеров таких уникальных элементорганических соединений как полиэдрические карбораны (рисунок 3).

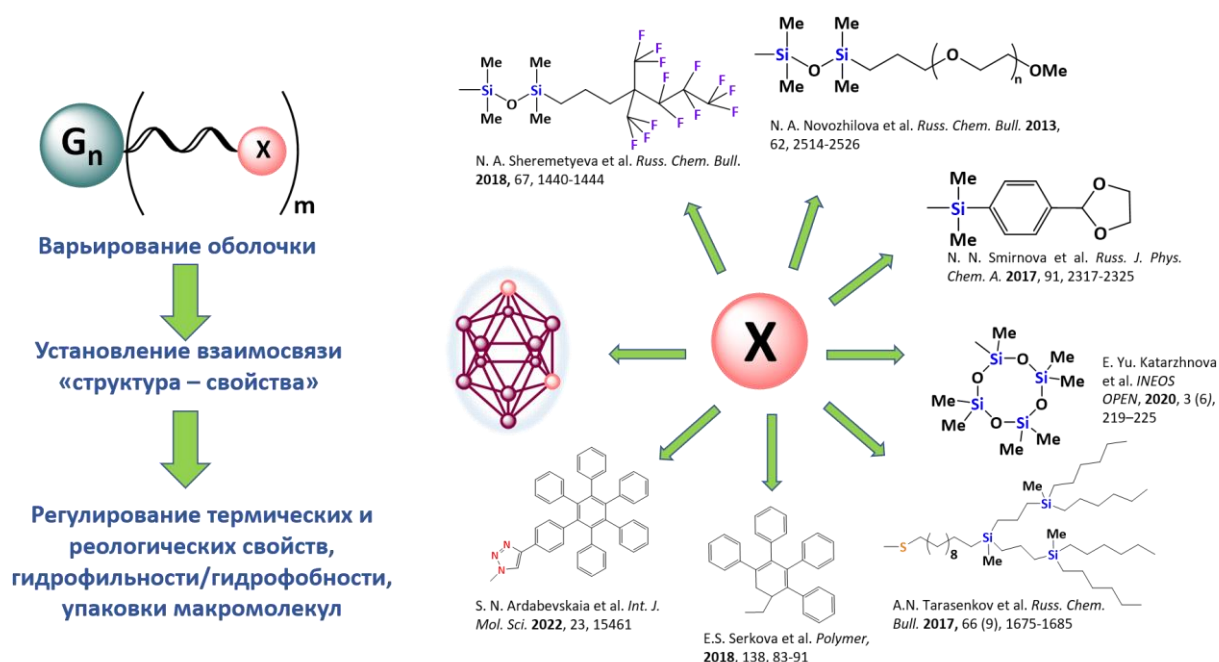
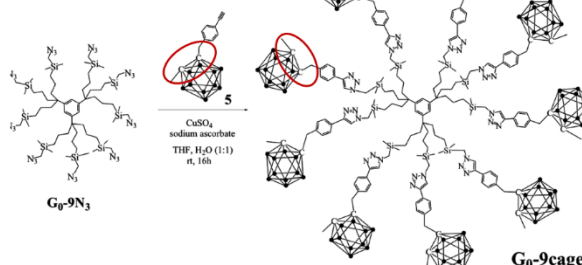
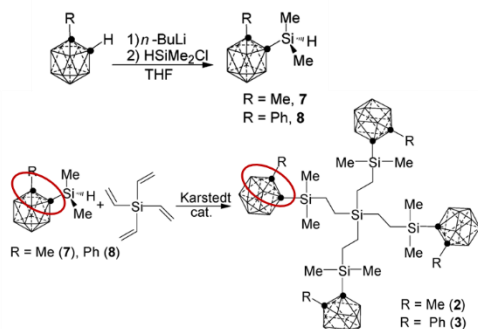
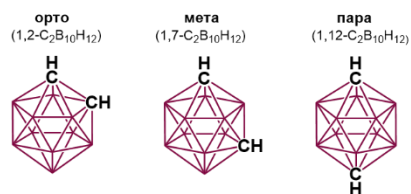


Рисунок 3.

Полиэдрические карбораны характеризуются уникальными стерическими и химическими свойствами, такими как жесткая молекулярная геометрия, трехмерная ароматичность, богатая библиотека производных, термическая и химическая стабильность, ярко выраженный гидрофобный характер. Типичными представителями карборанов являются 12-вершинные икосаэдрические нейтральные карбораны, которые существуют в виде 3 изомеров, различающихся взаимным расположением атомов углерода в полиэдре. В литературе описан ряд работ, посвященных синтезу дендримеров с карборанильной внешней оболочкой. Однако стоит отметить, что во всех публикациях для модификации дендримеров используются углерод-замещенные производные карборанов (рисунок 4).

- ✓ Жесткая молекулярная геометрия
- ✓ Трехмерная ароматичность
- ✓ Термическая и химическая стабильность
- ✓ Выявленная гидрофобность
- ✓ Богатая библиотека производных



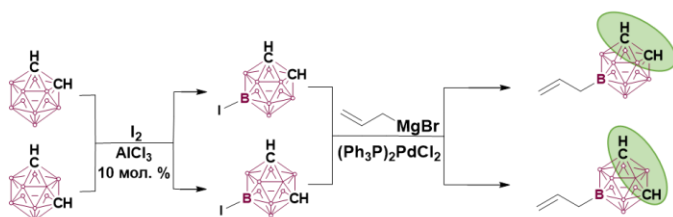
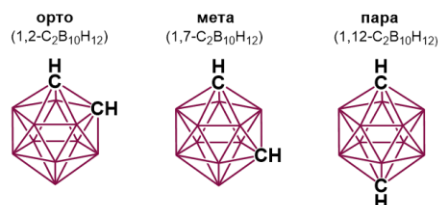
Boron-Functionalized Carboranes: Insertion of Carborane Clusters into Peripheral Silicon Atoms of Carborane Compounds / R. Núñez, A. González-Campo, C. Viñas [и др.] // Organometallics. – 2005. – Т. 24. – № 26. – С. 6351–6357.

"Click" Synthesis and Properties of Carborane-Appended Large Dendrimers / R. Djeda, J. Ruiz, D. Astruc [и др.] // Inorganic Chemistry. – 2010. – Т. 49. – № 22. – С. 10702-10709.

Рисунок 4.

Использование бор-замещенных производных карборанов позволило бы не только эффективно проводить модификацию внешней оболочки дендримеров, но и также проводить их дальнейшую модификацию с использованием реакционноспособных -СН групп карборановых полиэдров. Также стоит отметить, что в литературе нет примеров получения карборансодержащих дендримеров высоких генераций (рисунок 5).

- ✓ Жесткая молекулярная геометрия
- ✓ Трехмерная ароматичность
- ✓ Термическая и химическая стабильность
- ✓ Выявленная гидрофобность
- ✓ Богатая библиотека производных



Plešek J. Chemistry of 9-mercapto-1,7-dicarba-closo-dodecaborane / J. Plešek, Z. Janoušek, S. Heřmánek // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1978. – Т. 43. – № 5. – С. 1332-1338.

Synthesis of B-organosubstituted 1,2-, 1,7-, and 1,12-dicarba-closo-dodecaboranes(12) / L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, V. A. Ol'shevskaya, Z. S. Shaugumbekova // Journal of Organometallic Chemistry. – 1982. – Т. 226. – № 3. – С. 217-222.

Рисунок 5.

Таким образом, целью данного диссертационного исследования является «синтез бор-замещенных карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров различных генераций,

отличающихся типом спейсера между карборсилановой и карборановой составляющими, и изучение их физико-химических свойств». В соответствии с поставленной целью были выделены следующие **задачи**:

1. Изучение особенностей протекания реакций гидротииолирования и гидросилилирования на примере получения индивидуальных кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов;

2. Синтез бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров с коротким спейсером типа «карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка» и изучение их физико-химических свойств;

3. Синтез бор-замещенных карборанкарбосилансилоксановых дендримеров с длинным спейсером типа «карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка» и изучение их физико-химических свойств;

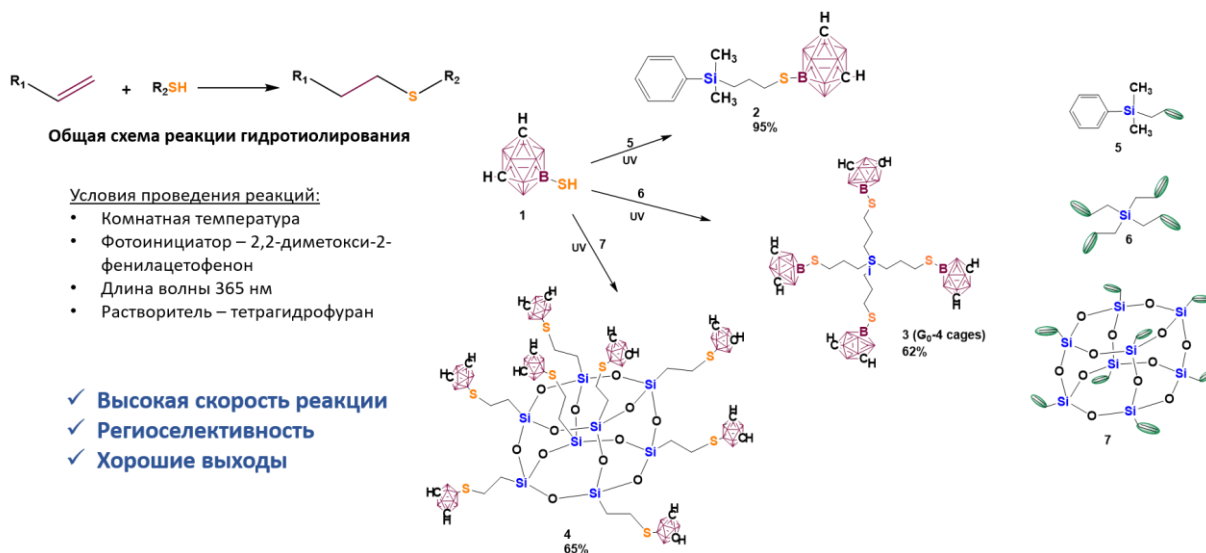
4. Сравнительный анализ структуры и свойств дендримеров двух типов;

5. Синтез и изучение физико-химических свойств поликарборансилоксанов для оценки потенциального применения полученных дендримеров.

## 2. Основные результаты

### 2.1 Получение индивидуальных кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов

В качестве первой синтетической стратегии была выбрана реакция радикально иницируемого гидротиирования, заключающаяся в присоединении меркапто группы к ненасыщенной связи. Так, по реакции гидротиирования моно- (5), тетра- (6) и октафункциональных (7) кремнийорганических прекурсоров 9-меркапто-*m*-карбораном (1), иницируемой ультрафиолетовым излучением в присутствии фотоинициатора были получены соответствующие кремнийорганические производные полиэдрических карборанов. Условия проведения реакций представлены на слайде. Все целевые соединения были получены с хорошими выходами, реакции протекали быстро и региоселективно против правила Марковникова. Полученное соединение 6 представляет собой модельный бор-замещенный карборанкарбосилановый дендример нулевой генерации (рисунок 6).



Boron-substituted carborane-carbosilane dendrimers: Synthesis and properties / E. O. Minyaylo, A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev [и др.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2020. – Т. 157. – С. 104746.

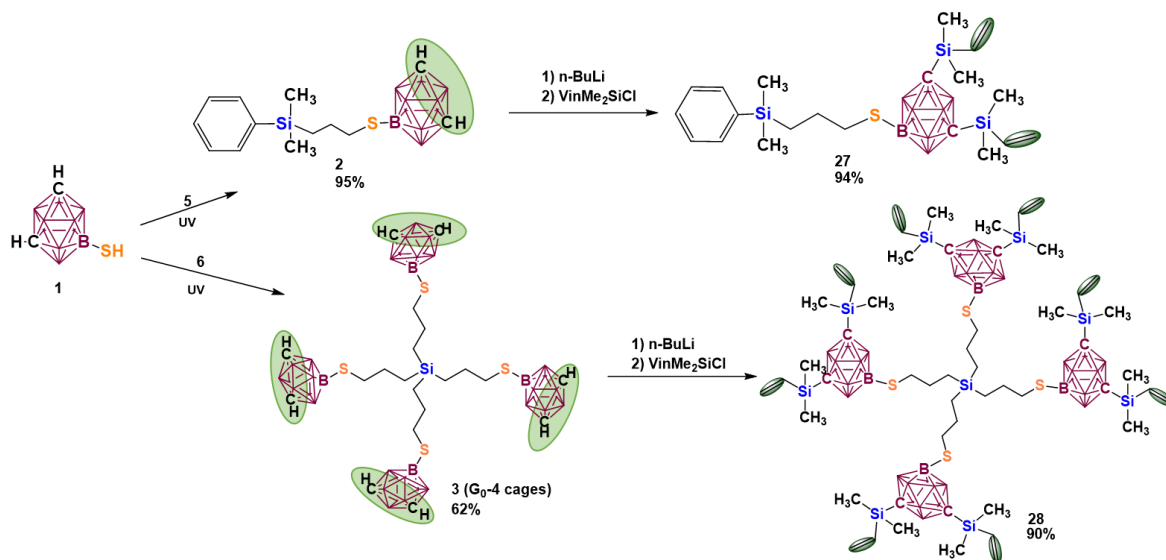
Synthesis of new carboranyl organosilicon derivatives – precursors for the preparation of hybrid organo-inorganic materials / E. O. Minyaylo, A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev [и др.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – Т. 928. – С. 121547.

Рисунок 6.

Также на примере монокарборанильного производного и дендримера нулевой генерации была показана возможность дальнейшей функционализации таких соединений по -SH группам полиэдров. По реакции



литирования с последующим блокированием литиевых производных винилдиметилхлорсиланом были получены функциональные карборанильные производные, что демонстрирует преимущество использования именно бор-замещенных карборанов (рисунок 7).

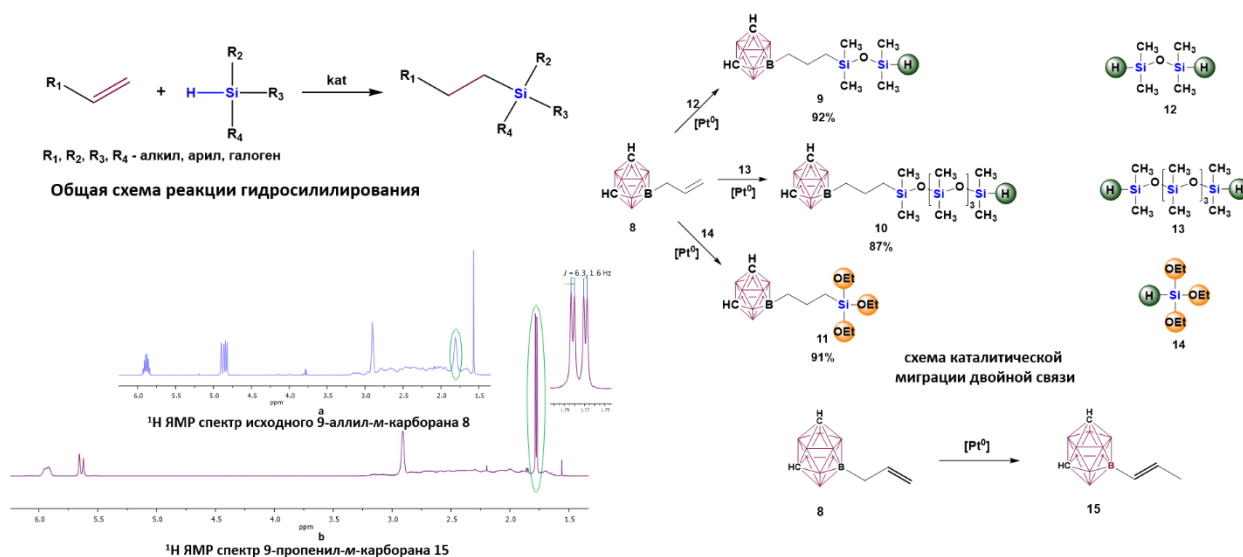


The CH-functionalization of B-substituted organosilicon derivatives of polyhedral carboranes as a way to obtain new materials / E. O. Minyaylo, A. V. Zaitsev, V. A. Ol'shevskaya [и др.] // Mendeleev Communications. – 2023. – Т. 33. – № 1. – С. 47-49.

Рисунок 7.

Второй синтетической стратегией была выбрана реакция каталитического гидросилирования как наиболее распространенный подход к модификации внешней оболочки карбосилановых дендримеров. Реакция гидросилирования заключается в присоединении кремнийгидридной группы к ненасыщенной связи. Для синтеза новых кремнийорганических производных полиэдрических карборанов по реакции гидросилирования 9-аллил-*m*-карбораном (**8**) в качестве кремнийорганических прекурсоров были выбраны тетраметилдисилоксан (**9**), декаметилпентасилоксан (**10**) и триэтоксисилан (**11**). Во всех случаях реакции проводили в присутствии избытка гидридсодержащего компонента при комнатной температуре с использованием катализатора Карстеда. Все синтезированные соединения (**12**, **13** и **14**) были выделены с хорошими выходами и представляли собой прозрачные жидкости. Реакция гидросилирования протекала региоселективно в соответствии с правилом Фармера. Однако стоит отметить, что было обнаружено, что в присутствии избытка катализатора Карстеда

наблюдается протекание побочной реакции миграции аллильной двойной связи в карборане (8) из терминального в интернальное положение с образованием 9-пропенил-*m*-карборана (15). Миграцию двойной связи идентифицировали с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии по появлению характерного сигнала дублета дублетов, соответствующего протонам концевой метильной группы в соединении 15 (Рисунок 8).



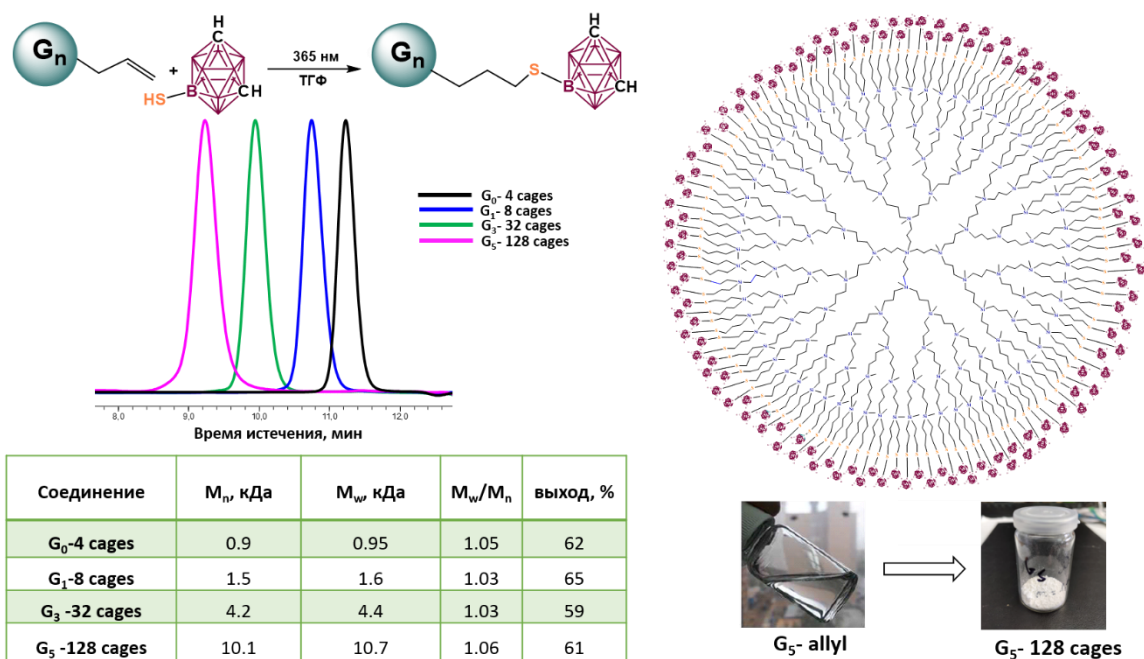
Synthesis of mono- and polyfunctional organosilicon derivatives of polyhedral carboranes for the preparation of hybrid polymer materials / E. O. Minyaylo, A. I. Kudryavtseva, V. Y. Zubova [и др.] // New Journal of Chemistry. – 2022. – Т. 46. – С. 11143-11148.

Рисунок 8.

## 2.2 Синтез бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров типа «карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка»

Первая серия дендримеров с плотной карборанильной оболочкой была получена по реакции гидротиирования соответствующих карбосилановых дендримеров 9-меркапто-*m*-карбораном, инициируемой УФ-облучением в присутствии фотоинициатора при комнатной температуре в растворе тетрагидрофурана. Время проведения реакции варьировалось в пределах 10 – 30 минут в зависимости от генерации дендримера. Таким образом, были синтезированы карборанкарбосилановые дендримеры первой, третьей и пятой генераций, содержащие 8, 32 и 128 карборанильных фрагментов соответственно. Все полученные карборанкарбосилановые дендримеры были очищены методом препаративной хроматографии. Эффективность их

препаративной очистки контролировалась методом гель-проникающей хроматографии. На слайде представлены кривые ГПХ синтезированных дендримеров и их молекулярно-массовые характеристики. Также здесь представлены данные модельного дендримера нулевой генерации **G<sub>0</sub>-4 cages** (соединение **6**) (рисунок 9). Полученные соединения представляют собой белые порошки.



Boron-substituted carborane-carbosilane dendrimers: Synthesis and properties / E. O. Minyaylo, A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev [и др.] // Reactive and Functional Polymers. – 2020. – Т. 157. – С. 104746.

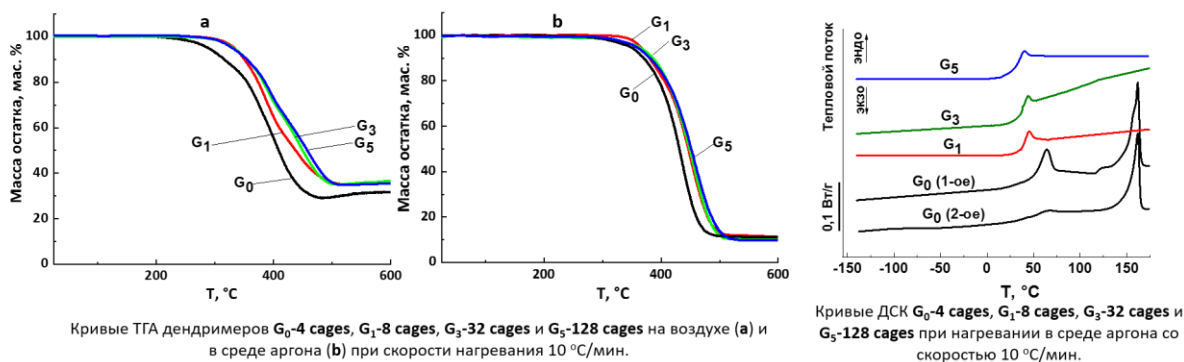
Рисунок 9.

### 2.3 Исследование физико-химических свойств дендримеров типа «карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка»

Термические свойства синтезированных карборанкарбосилановых дендримеров были изучены методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследование дендримеров методом ТГА показало, что в аргоне температура начала разложения дендримеров всех синтезированных генераций практически одинакова и несколько ниже значений, наблюдаемых для термической деструкции карбосилановых фрагментов. Еще более низкие температуры начала разложения наблюдаются при проведении ТГА на воздухе. Можно предположить, что это является следствием присутствия в химической

структуре синтезированных дендримеров гетероатома – серы. Следует отметить, что на воздухе, после окончания термоокислительных превращений в карбосилановом ядре, на кривых ТГА присутствует участок увеличения массы образцов, который следует связать с деструкцией карборанильного внешнего слоя и присоединения кислорода воздуха к атомам бора.

Исследование синтезированных дендримеров методом ДСК показало, что на кривой ДСК для дендримера нулевой генерации (**G<sub>0-4 cages</sub>**) присутствуют три тепловых перехода, первый – скачок теплоемкости при 54 °С, экзотермический пик с минимумом при 115 °С и эндотермический пик при 162 °С, которые следует соотнести с температурой стеклования, холодной кристаллизацией и плавлением кристаллической фазы этого соединения. При повторном нагревании образца (**G<sub>0-4 cages</sub>**) экзотерма холодной кристаллизации на кривой ДСК не наблюдается, однако скачок теплоемкости и эндотерма плавления присутствуют. Таким образом, стеклование **G<sub>0-4 cages</sub>** следует соотнести со стеклованием жесткой карборанильной оболочки в присутствии гибкого карбосиланового ядра. Отметим, что на кривых ДСК ни **G<sub>0-4 cages</sub>**, ни **G<sub>1-8 cages</sub>** - **G<sub>5 -128 cages</sub>** температуры стеклования карбосиланового ядра в области отрицательных температур не наблюдается. Температура стеклования **G<sub>1-8 cages</sub>** – **G<sub>5 -128 cages</sub>** равна 46, 40 и 33 °С, соответственно. Очевидно, что внешний слой, состоящий из объемных карборанильных полиэдров, приводит к внутримолекулярным взаимодействиям в дендримерах, замораживающим молекулярную подвижность в их карбосилановых ядрах (рисунок 10).



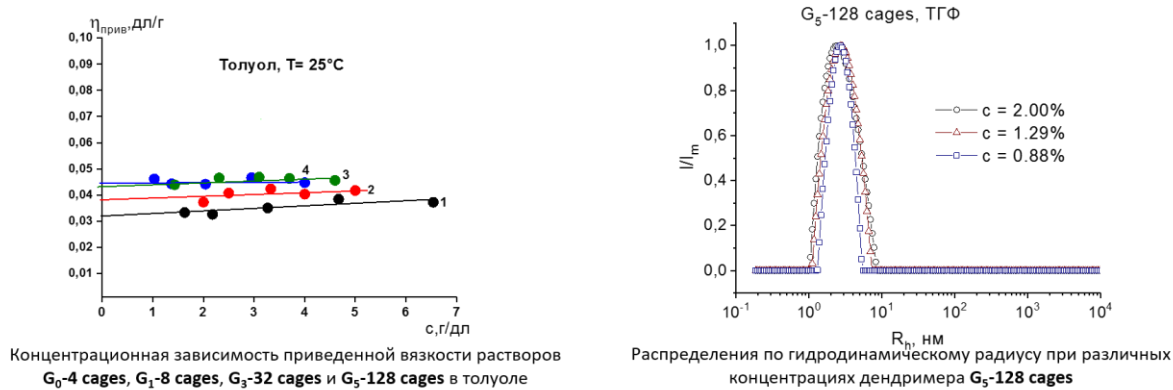
Соединение	T <sub>ср</sub> , °С	Кристаллизация		Плавление		T <sub>д</sub> <sup>5%</sup> , °С	
		T <sub>к</sub> , °С	ΔH <sub>к</sub> , Дж/г	T <sub>м</sub> , °С	ΔH <sub>м</sub> , Дж/г	Воздух	Аргон
G <sub>0</sub> -4 cages	54/54	115/-	1.4/-	162/162	9.5/8.7	287	348
G <sub>1</sub> -8 cages	46	-	-	-	-	332	366
G <sub>3</sub> -32 cages	40	-	-	-	-	332	366
G <sub>5</sub> -128 cages	33	-	-	-	-	332	366

Boron-substituted carborane-carbosilane dendrimers: Synthesis and properties / E. O. Minyaylo, A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev [и др.] // Reactive and Functional Polymers. – 2020. – Т. 157. – С. 104746.

Рисунок 10.

Приведенные вязкости растворов дендримеров в толуоле при различных концентрациях были определены методом вискозиметрии в растворе.

Из приведенного графика видно, что значения приведенных вязкостей практически не зависят от концентрации исследуемых растворов дендримеров, что согласуется с классическим поведением дендримеров в растворе. Значения характеристических вязкостей и рассчитанные гидродинамические радиусы представлены в таблице. Также для оценки гидродинамических параметров полученных дендримеров нами был использован альтернативный метод – метод динамического рассеяния света. На слайде представлен график распределения по гидродинамическому радиусу при различных концентрациях дендримера пятой генерации. методом ДРС были определены коэффициенты диффузии для дендримеров первой, третьей и пятой генерации и рассчитаны их гидродинамические радиусы. Средние значения этих параметров также представлены в таблице. Стоит отметить, что значения гидродинамических параметров исследуемых дендримеров, определенные различными методами, хорошо коррелируют между собой (рисунок 11).



Соединение	[η]	R <sub>h</sub> <sup>[η]</sup> , нм	R <sub>h</sub> <sup>[ДРС]</sup> , нм	D, м <sup>2</sup> /с
G <sub>0</sub> -4 cages	0.031	0.77	-	-
G <sub>1</sub> -8 cages	0.038	1.0	0.64	7.4×10 <sup>-10</sup>
G <sub>3</sub> -32 cages	0.043	1.8	1.6	2.98×10 <sup>-10</sup>
G <sub>5</sub> -128 cages	0.045	3.0	2.9	1.6×10 <sup>-13</sup>

Boron-substituted carborane-carbosilane dendrimers: Synthesis and properties / E. O. Minyaylo, A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev [и др.] // Reactive and Functional Polymers. – 2020. – Т. 157. – С. 104746.

Рисунок 11.

Подводя итог представленного раздела, можно сказать, что синтезирован ряд новых гибридных карборанкарбосилановых дендримеров с жесткой внешней оболочкой, сформированной полиэдрическими карборанами, полученные дендримеры представляют собой белые аморфные порошки, что не характерно для карбосилановых дендримеров, изучение теплофизических свойств дендримеров показывает, что карборанильные фрагменты определяют межмолекулярное взаимодействие в таких гибридных системах.

## 2.4 Синтез бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров типа «карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка»

Следующий этап данной работы – модификация внешней карборанильной оболочки карборанкарбосилановых дендримеров. Удлинение спейсера между карбосилановой и карборанильной составляющими дендримерами позволит получить дендримеры уже другого типа, а именно «карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка», что в свою очередь, окажет влияние на свойства таких гибридных дендримеров (рисунок 12).

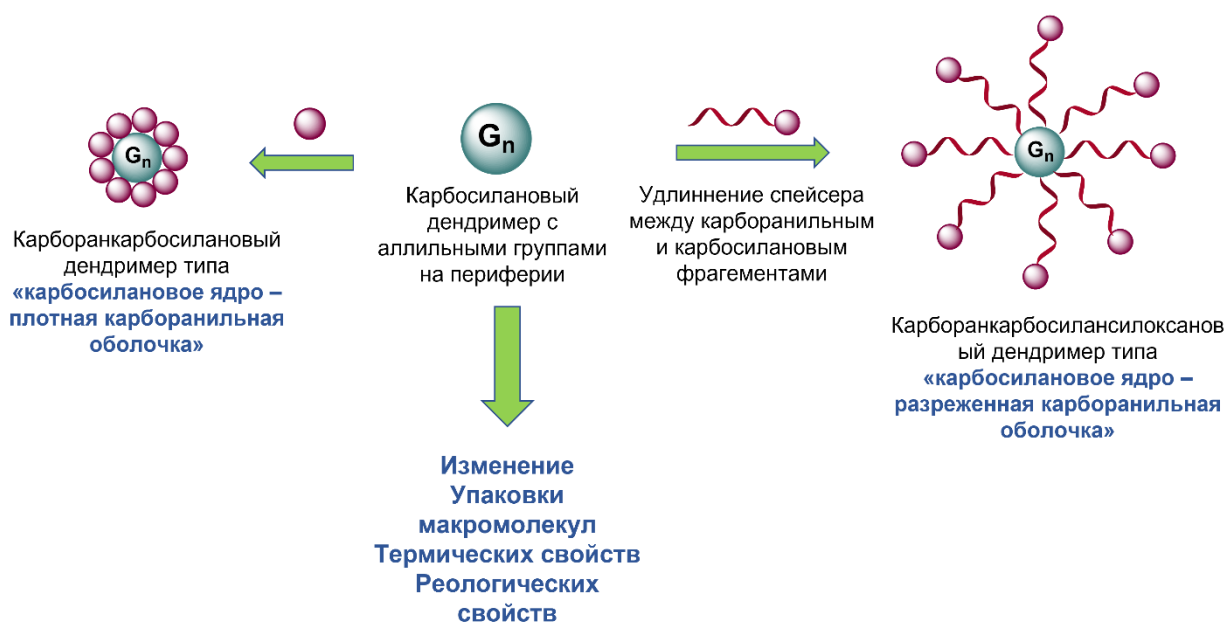


Рисунок 12.

Так, ряд дендримеров с разреженной карборанильной оболочкой был получен по реакции гидросилилирования аллильных групп соответствующих карбосиловых дендримеров полученным ранее модифицированным карборансодержащим дисилоксаном при комнатной температуре в присутствии катализатора Карстеда в растворе толуола. Время проведения реакции варьировалось от 4 до 8 часов в зависимости от генерации дендримера. Реакции протекали региоселективно в соответствии с правилом Фармера. Таким образом, были синтезированы карборанкарбосилансилоксановые дендримеры первой, третьей и пятой генераций, содержащие 4, 16 и 64 карборанильных фрагмента соответственно, а также гибкий силоксановый спейсер между карбосиловыми и карборанильными составляющими. Все полученные карборанкарбосиловы дендримеры были очищены методом препаративной хроматографии. Чистота синтезированных дендримеров и эффективность их препаративной очистки контролировалась методом ГПХ. На слайде представлены кривые ГПХ синтезированных дендримеров и их молекулярно-массовые характеристики (рисунок 13). Данные соединения представляют собой прозрачные вязкие жидкости, в отличие от дендримеров с плотной карборанильной оболочкой.

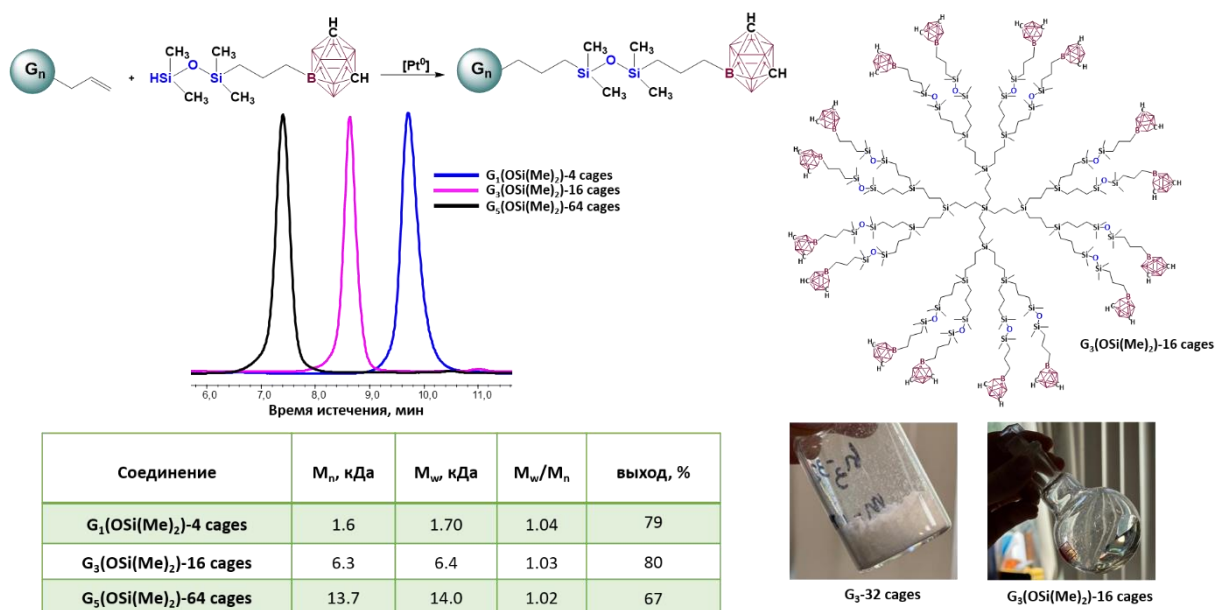


Рисунок 13.

## 2.5 Исследование физико-химических свойств дендримеров типа «карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка»

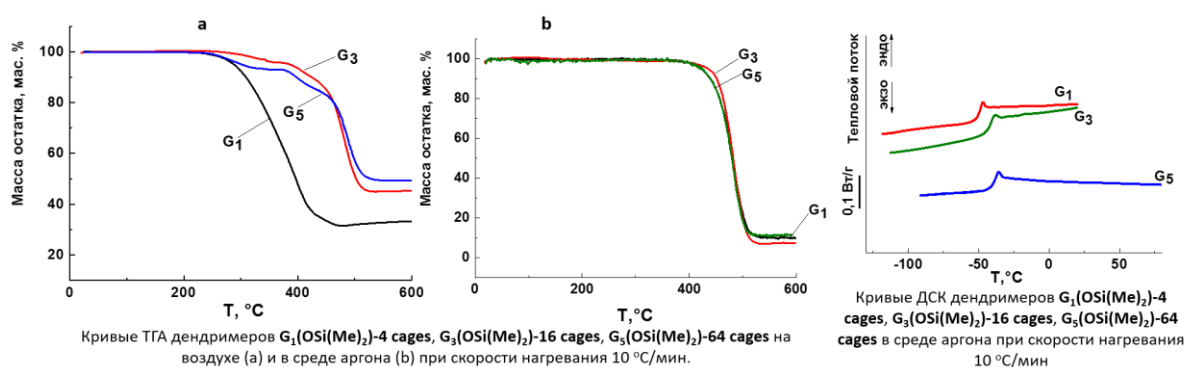
Термические свойства синтезированных карборанкарбосилансилоксановых дендримеров были изучены методами ДСК и ТГА.

Исследование дендримеров методом ТГА показало, что температура начала разложения дендримеров на воздухе нелинейно зависит от генерации. Разложение на воздухе происходит в два этапа, наиболее ярко выраженных для образцов дендримеров третьей и пятой генерации ( $G_3(OSi(Me)_2)_{16}$  cages и  $G_5(OSi(Me)_2)_{64}$  cages). Это указывает на взаимосвязь второго этапа разложения с карборановым внешним слоем. Деструкция в аргоне происходит в один этап, развивающийся в области 425 °С.

Исследование методом ДСК показало, что для всех исследуемых образцов наблюдается только один тепловой переход – скачок теплоемкости при -51 °С, -44 °С и -41 °С для дендримеров первой, третьей и пятой генераций ( $G_1(OSi(Me)_2)_4$  cages,  $G_3(OSi(Me)_2)_{16}$  cages и  $G_5(OSi(Me)_2)_{64}$  cages) соответственно. Данный переход соответствует температуре стеклования дендримеров. Также стоит отметить, что, как и в случае дендримеров с



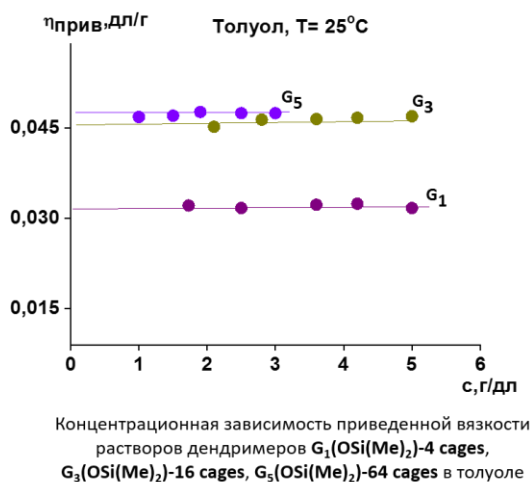
«плотной оболочкой», не наблюдается температура стеклования карбосиланового ядра. Однако, смещение значений температур стеклований дендримеров с «разреженной оболочкой» в область отрицательных температур, свидетельствует о том, введение силоксанового спейсера в структуру внешней оболочки карборанкарбосилановых дендримеров приводит к увеличению ее молекулярной подвижности, что в свою очередь снижает влияние объемных карборанильных полиэдров на теплофизические свойства новых дендримеров (рисунок 14).



Соединение	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_A^{5\%}, ^\circ\text{C}$	
		Воздух	Аргон
$G_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)_4$ cages	-51	290	424
$G_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)_{16}$ cages	-44	380	435
$G_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)_{64}$ cages	-41	307	426

Рисунок 14.

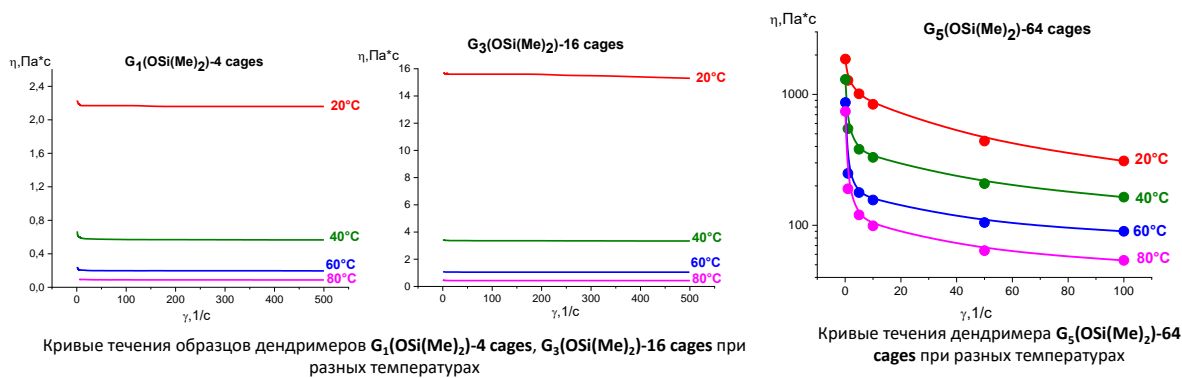
Приведенные вязкости растворов дендримеров в толуоле при различных концентрациях были определены методом вискозиметрии в растворе. На слайде представлен график концентрационной зависимости приведенной вязкости растворов дендримеров. В данном случае значения приведенных вязкостей также практически не зависят от концентрации исследуемых растворов дендримеров. Гидродинамические радиусы дендримеров представлены в таблице, их значения несколько меньше значений радиусов дендримеров с жесткой оболочкой соответствующих генераций. Вероятно, это обусловлено менее плотной упаковкой внешнего карборанильного слоя (рисунок 15).



Соединение	$[\eta]$	$R_h^{[\eta]}$ , нм
$G_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -4 cages	0.032	0.9
$G_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -16 cages	0.046	1.7
$G_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -64 cages	0.047	2.8

Рисунок 15.

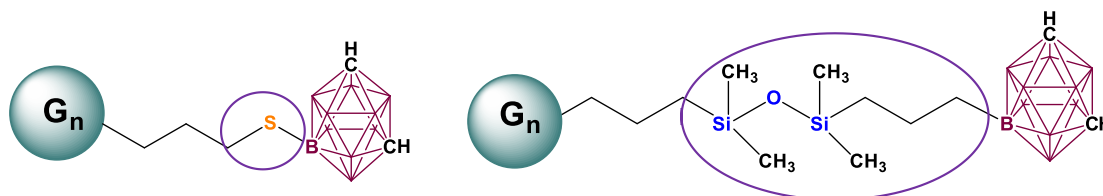
Для данной серии дендримеров были проведены также реологические исследования. Было установлено, что первая и третья генерации ведут себя как Ньютоновские жидкости, т.е. вязкость этих полимеров не зависит от скорости сдвига. При переходе к дендримеру пятой генерации реологическое поведение меняется. Дендример ведет себя как псевдопластичная жидкость, т.е. вязкость системы уменьшается при увеличении напряжений сдвига. На основании температурных зависимостей вязкости дендримеров была рассчитана энергия активации вязкого течения, полученные данные представлены в таблице. В таблице представлены значения  $E_a$  для трех исследованных дендримеров, обращает на себя внимание тот факт, что наименьшую величину  $E_a$  имеет  **$G_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)$ -64 cages**. Снижение  $E_a$  происходит с увеличением молекулярной массы (ММ) и уменьшением содержания карборанов в оболочке. Поскольку увеличение ММ не должно приводить к снижению  $E_a$ , то можно предположить, что при переходе к дендримеру 5-ой генерации меняется механизм межмолекулярного взаимодействия дендримеров друг с другом, что, в свою очередь, приводит к изменению характера вязкого течения (рисунок 16).



Соединение	$M_w^{гпх}$ , кДа	$M_{расч}$ , а.е.м.	Содержание карборанов, % масс.	$E_a$ , кДж/моль
$G_1(OSi(Me)_2)$ -4 cages	1.7	1472.78	50	46.1
$G_3(OSi(Me)_2)$ -16 cages	6.4	6863.1	43	51.8
$G_5(OSi(Me)_2)$ -64 cages	14.0	28255.22	42	25.1

Рисунок 16.

Таким образом, можно заключить, что удлинение спейсера между карбосилановой и карборановой составляющими в дендримерах приводит к значительному изменению свойств таких гибридных систем, что особенно ярко видно на примере термического и реологического поведения дендримеров (рисунок 17). Можно сказать, что в данных системах возможно регулирование межмолекулярных взаимодействий за счет изменения типа спейсера и генерации дендримера. Благодаря этому, карборансодержащие дендримеры представляются идеальными наполнителями для моделирования карборансилоксановых молекулярных композитов.



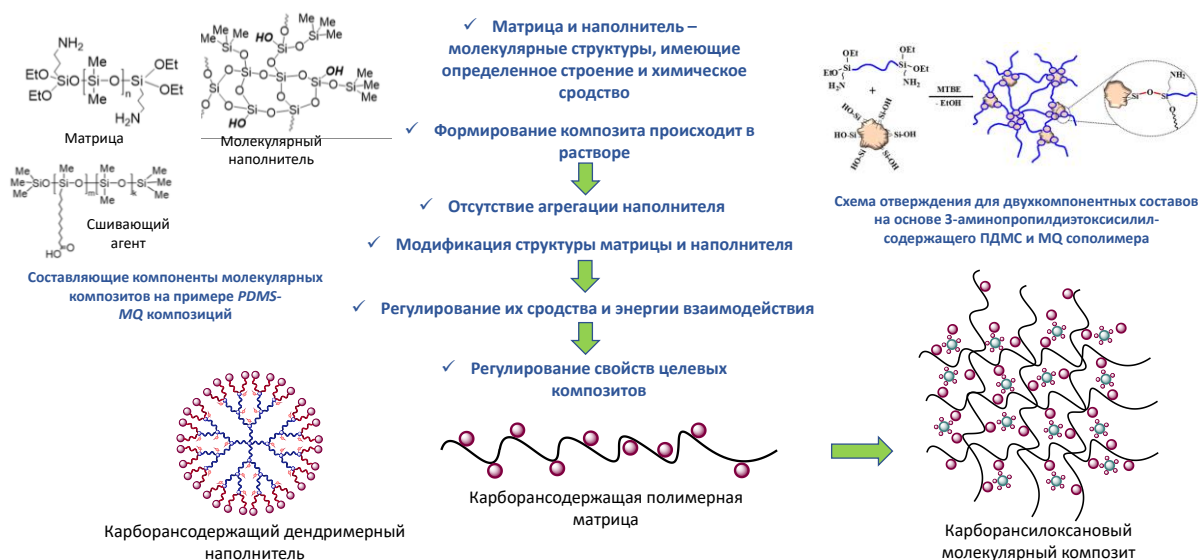
Соединение	Тип оболочки	Содержание карборанов, мас. %	[η]	$R_h$ , нм	$T_G$ , °C	$T_A^{5\%}$ , °C		$E_a$ , кДж/моль
						воздух	аргон	
$G_1$ -8 cages	плотная	67	0.038	1.0	46	332	366	-
$G_1(OSi(Me)_2)$ -4 cages	разреженная	50	0.032	0.9	-51	290	424	46.1
$G_3$ -32 cages	плотная	60	0.043	1.8	40	332	366	-
$G_3(OSi(Me)_2)$ -16 cages	разреженная	43	0.046	1.7	-44	380	435	51.8
$G_5$ -128 cages	плотная	58	0.045	3.0	33	332	366	-
$G_5(OSi(Me)_2)$ -64 cages	разреженная	42	0.047	2.8	-41	307	426	25.1

Рисунок 17.

## 2.6 Потенциальное применение

Одним из активно развивающихся направлений исследований в настоящее время является получение силиконовых «молекулярных композитов». В данных системах полимерная матрица и наполнитель представляют из себя молекулярные структуры, имеющие строго определенное строение и химическое сродство. Формирование молекулярного композита основано на смешении в растворе полимерной матрицы и молекулярного наполнителя, что позволяет проводить совмещение через молекулярное диспергирование с последующим удалением растворителя и, таким образом, избегать агрегации наполнителя. Еще одним преимуществом молекулярных композитов является то, что, модифицируя структуру полимерной матрицы и наполнителя, возможно регулировать степень их сродства и энергию взаимодействия.

Таким образом, для изучения возможности использования карборансодержащих дендримеров в качестве молекулярных наполнителей, необходимо использовать карборансодержащую полимерную матрицу, обладающую химическим сродством к наполнителю, и далее на основе этих двух компонентов проводить эксперименты по получению карборансилоксановых молекулярных композитов (рисунок 18).



True Molecular Composites: Unusual Structure and Properties of PDMS-MQ Resin Blends / A.V. Bakirov, S.V. Krashenninikov, M.A. Shcherbina [и др.] // Polymers. – 2023. – Т. 15. – № 1. – С. 48.  
 New Principles of Polymer Composite Preparation. MQ Copolymers as an Active Molecular Filler for Polydimethylsiloxane Rubbers / I. B. Meshkov, A. A. Kalinina, V. V. Gorodov [и др.] // Polymers. – 2021. – Т. 13. – № 17. – С. 2848.

Рисунок 18.

Для реализации поставленной задачи в рамках диссертационного исследования был синтезирован ряд поликарборансилоксанов, содержащих в своей структуре различное количество карборанильных фрагментов. Полученные сополимеры были изучены комплексом методов физико-химического анализа. Исследование методом ДСК показало, что температура стеклования возрастает с увеличением содержания карборанильных заместителей, что указывает на повышение жесткости макромолекулярной цепи. Также проведенные исследования показали, что при содержании карборанов 9 масс. % (**2B**) и выше достигается подавление кристаллизации. Исследование реологического поведения поликарборансилоксанов показало, что при малом содержании карборанов данные полимеры ведут себя как ньютоновские жидкости, но при увеличении содержания карборановых фрагментов до 15% при малых скоростях сдвига для образца **2A** характер течения соответствует Неньютоновским жидкостям. Из температурной зависимости динамической вязкости от состава поликарборансилоксанов видно, что с увеличением содержания карборанов возрастают вязкость и, как показано на фотографии, мутность исследуемых поликарборансилоксанов. Это может быть объяснено тем, что с увеличением содержания карборанильных фрагментов в системе происходит их постепенная агрегация

и формирование отдельной карборановой фазы. Также из приведенных данных видно, что увеличение содержания карборановых фрагментов в структуре исследуемых полимеров приводит к возрастанию энергии активации вязкого течения и, следовательно, к усилению межмолекулярного специфического взаимодействия между макромолекулами. Таким образом, из полученных данных можно предположить, что для ПДМС, содержащих в своей структуре фрагменты полиэдрических карборанов, в зависимости от их состава характерно микрофазовое разделение силоксановых и карборанильных составляющих. Такой эффект наиболее ярко выражен у полимера 2А, содержащего 15 мас. % карборанов, поэтому именно он был выбран в качестве модельной матрицы для получения карборансилоксанового композита (рисунок 19).

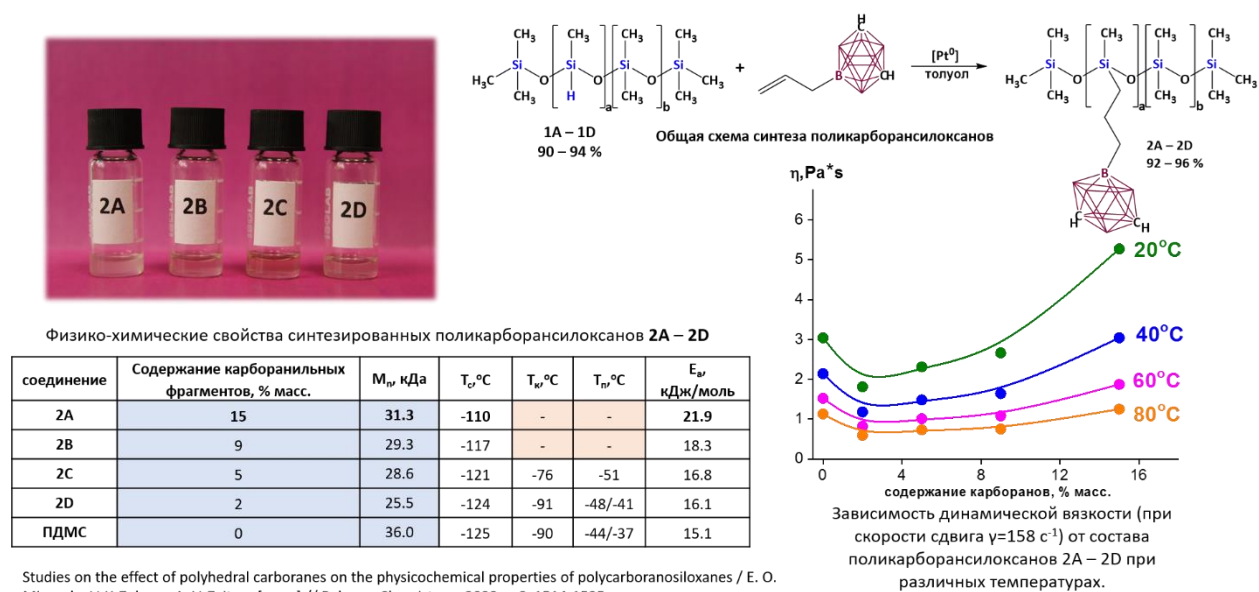
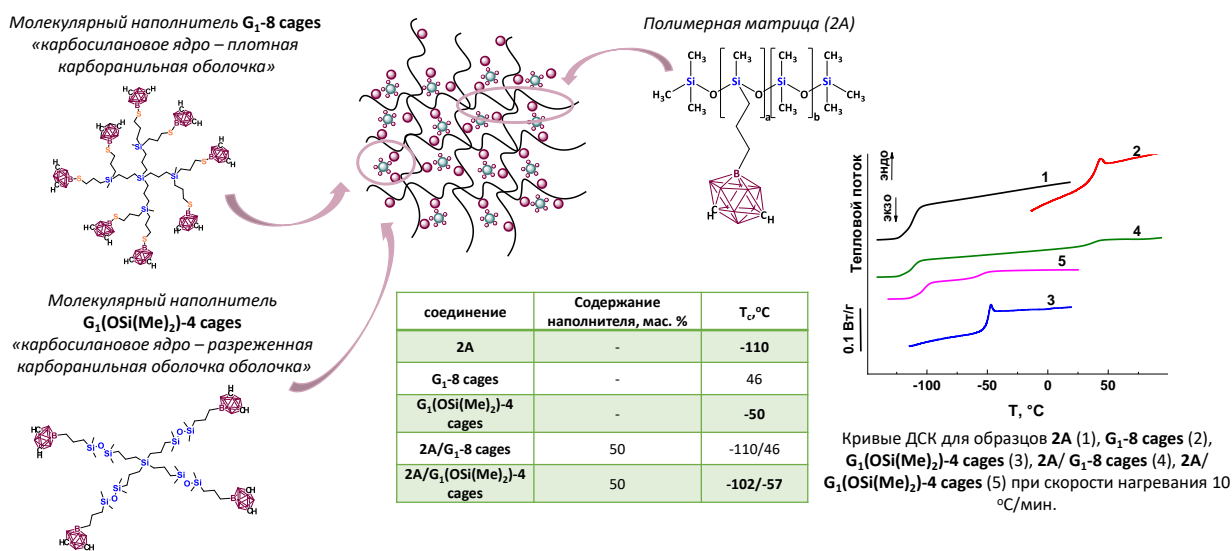


Рисунок 19.

В качестве молекулярных наполнителей были выбраны низкомолекулярные дендримеры первой генерации **G<sub>1</sub>-8 cages** – «карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка», и **G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages** – «карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка», как наиболее удобные модели для изучения уровня взаимодействия между матрицей и наполнителем.

Так, для проведения тестового опыта в карборансилоксановую матрицу **2A** смешением в растворе толуола было введено 50 мас. % наполнителя **G<sub>1</sub>-8 cages**. Методом ДСК было установлено, что для данной смеси **2A/ G<sub>1</sub>-8 cages** не наблюдается изменения температуры стеклования компонентов, что свидетельствует о том, что совмещения в такой системе не происходит. По всей видимости, это обусловлено тем, что плотная оболочка дендримера не позволяет карборанильным полиэдрам полимерной матрицы и наполнителя взаимодействовать между собой.

Для системы, в которой в качестве молекулярного наполнителя выступает дендример **G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages** наблюдается иная картина. При аналогичном соотношении «матрица : наполнитель» (50 мас. %) исследование композиции **2A/G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages** методом ДСК показало, что температура стеклования компонентов меняется, повышаясь для полимерной матрицы **2A** и понижаясь для дендримерного наполнителя **G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages**. Полученный результат свидетельствует о совместимости компонентов данной смеси и указывает на потенциальную возможность создания молекулярных композитов на подобных системах (рисунок 20).



Studies on the effect of polyhedral carboranes on the physicochemical properties of polycarboranosiloxanes / E. O. Minyaylo, V. Y. Zubova, A. V. Zaitsev [и др.] // Polymer Chemistry. – 2023. – С. 1514-1525.

Рисунок 20.

### 3. Выводы

1. Изучены особенности протекания реакций радикально инициируемого гидротиилирования и каталитического гидросилилирования на примере получения индивидуальных кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов. Впервые получены кремнийорганические карборанильные производные с выходами 62 – 95 % по реакции гидротиилирования 9-меркапто-*m*-карбораном кремнийорганических соединений, содержащих двойные связи. Синтезирован ряд кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов, содержащих функциональные гидридные и этокси группы с выходами 87 – 92%, по реакции гидросилилирования кремнийгидридных групп кремнийорганических соединений 9-аллил-*m*-карбораном. Строение полученных соединений подтверждено данными  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI). Все синтезированные соединения имеют реакционноспособные -СН группы карборанового полиэдра, показана возможность их дальнейшей функционализации;

2. Синтезированы два ряда карборансодержащих карбосилановых дендримеров первой, третьей и пятой генераций с выходами 60 – 80 %, отличающиеся структурой и плотностью внешней карборанильной оболочки. Комплексное изучение свойств полученных дендримеров и их сопоставление позволило количественно оценить различия между «плотной» и «разреженной» упаковкой карборанильных фрагментов на периферии дендримеров. Так, методом ДСК показано, что удлинение спейсера между карбосилановой и карборанильной составляющими дендримеров с «разреженной» оболочкой приводит к смещению значений температуры стеклования в область отрицательных температур ( $T_c \text{G}_1(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-4 cages} = -51 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_c \text{G}_3(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-16 cages} = -44 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_c \text{G}_5(\text{OSi}(\text{Me})_2)\text{-64 cages} = -41 \text{ }^\circ\text{C}$ ) по сравнению с ее значениями для соответствующих дендримеров с «плотной»



оболочкой ( $T_c$  **G<sub>1</sub>-8 cages** = 46 °C,  $T_c$  **G<sub>3</sub>-32 cages** = 40 °C,  $T_c$  **G<sub>5</sub>-128 cages** = 33 °C);

3. Изучение реологического поведения расплавов дендримеров с «разреженной» оболочкой выявило существенную разницу в поведении сравниваемых образцов: **G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages** и **G<sub>3</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-16 cages** ведут себя как Ньютонские жидкости, а дендример **G<sub>5</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-64 cages** ведет себя как псевдопластичная жидкость. Установлено, что с увеличением номера генерации таких дендримеров происходит снижение значения энергии активации вязкого течения ( $E_a$  **G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages** = 46.1 кДж/моль,  $E_a$  **G<sub>3</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-16 cages** = 51.8 кДж/моль,  $E_a$  **G<sub>5</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-64 cages** = 25.1 кДж/моль), что наглядно иллюстрирует изменение характера межмолекулярного взаимодействия исследованных объектов по мере уплотнения внешней оболочки молекулярной структуры дендримеров;

4. Для изучения возможности использования карборансодержащих дендримеров в качестве модельных молекулярных наполнителей, был синтезирован ряд поликарборансилоксанов – полимерных матриц, отличающихся содержанием в структуре полиэдрических карборанов (**2 – 15 мас. %**), изучены их физико-химические свойства. Показано, что увеличение содержания карборановых фрагментов в структуре полимеров приводит к возрастанию энергии активации вязкого течения ( $E_a$  **2D** = 16.1 кДж/моль,  $E_a$  **2C** = 16.8 кДж/моль,  $E_a$  **2B** = 18.3 кДж/моль,  $E_a$  **2A** = 18.3 кДж/моль) и, следовательно, к усилению межмолекулярного специфического взаимодействия между макромолекулами;

5. Получены и полностью охарактеризованы все необходимые компоненты (полимерные матрицы и наполнители) для моделирования процесса получения карборансилоксановых молекулярных композитов. На примере двух систем «поликарборансилоксановая матрица: молекулярный наполнитель», отличающихся структурой дендримерного наполнителя методом совмещения в растворе с последующим удалением растворителя,

показаны первые примеры получения таких объектов. Показано, что наибольшим сродством «матрица – наполнитель» обладает композиция: полимерная матрица **2A** – дендримерный наполнитель **G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages** (T<sub>c</sub> **2A** = -110 °C, T<sub>c</sub> **G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages** = -51 °C, T<sub>c</sub> **2A/G<sub>1</sub>(OSi(Me)<sub>2</sub>)-4 cages** = -102/-57 °C).

#### 4. Список публикаций

##### Статьи в журналах

- 1) **Minyaylo E.O.** Synthesis of new carboranyl organosilicon derivatives – precursors for the preparation of hybrid organo-inorganic materials / E. O. Minyaylo, A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 928. – P. 121547.
- 2) **Minyaylo E.O.** Boron-substituted carborane-carbosilane dendrimers: Synthesis and properties / E. O. Minyaylo, A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2020. – Vol. 157. – P. 104746.
- 3) **Minyaylo E.O.** Synthesis of mono- and polyfunctional organosilicon derivatives of polyhedral carboranes for the preparation of hybrid polymer materials / E. O. Minyaylo, A. I. Kudryavtseva, V. Y. Zubova [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2022. – Vol. 46. – P. 11143-11148.
- 4) **Minyaylo E.O.** The CH-functionalization of B-substituted organosilicon derivatives of polyhedral carboranes as a way to obtain new materials / E. O. Minyaylo, A. V. Zaitsev, V. A. Ol'shevskaya [et al.] // Mendeleev Communications. – 2023. – Vol. 33. – № 1. – P. 47-49.
- 5) **Minyaylo E.O.** Studies on the effect of polyhedral carboranes on the physicochemical properties of polycarboranosiloxanes / E. O. Minyaylo, V. Y. Zubova, A. V. Zaitsev [et al.] // Polymer Chemistry. – 2023. – Vol. 14. – P. 1514-1525.

##### Тезисы докладов

- 1) **Minyaylo E.O.**, Anisimov A.A., Zaytsev A.V., Ol'shevskaya V.A., Milenin S.A., Muzafarov A.M. Carborancarbosilane dendrimers: synthesis and

properties // International Conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019», Moscow, Russia, 18 – 22 November, 2019, с. 338.

2) **Миняйло Е.О.**, Анисимов А.А., Музафаров А.М. Бор-замещенные карборанкарбосилановые дендримеры: синтез и свойства // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020». Москва, Россия, 10 – 27 ноября, 2020, с. 288.

3) **Minyaylo E.O.**, Anisimov A.A., Zaitsev A.V., Milenin S.A, Khanin D.A., Ol'shevskaya V. A., Nikiforova G.G., Buzin M.I., Peregodov A.S., Muzafarov A.M. Boron-substituted carborane-carbosilane dendrimers: synthesis and properties // XII Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев 2021». Санкт-Петербург, Россия, 6 – 10 сентября, 2021, с. 739.

4) **Миняйло Е.О.**, Анисимов АА, Зайцев А.В., Ольшевская В.А., Музафаров А.М. Синтез бор-замещенных карборанкарбосилансилоксановых дендримеров // Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы органической химии», Шерегеш, Россия, 20 – 26 марта, 2022, с. 94.

5) Зубова В.Ю., **Миняйло Е.О.**, Анисимов А.А., Зайцев А.В., Ольшевская В.А., Музафаров А.М. Синтез моно- и полифункциональных кремнийорганических производных полиэдрических карборанов // Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы органической химии», Шерегеш, Россия, 20 – 26 марта, 2022, с. 74.

6) Кудрявцева А.И., **Миняйло Е.О.**, Анисимов А.А., Зайцев А.В., Ольшевская В.А., Музафаров А.М. Изучение влияния типа оболочки на свойства бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров // 16-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, Россия, 24 – 27 октября, 2022, с. 95.