

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук**

На правах рукописи

Анисимов Антон Александрович

Карборансилоксаны различной структуры: синтез и свойства

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в Лаборатории кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Научный руководитель: **Щеголихина Ольга Ивановна**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, старший научный сотрудник Лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН

Официальные оппоненты: **Грингольц Мария Леонидовна**

доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник Лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва

Ладиллина Елена Юрьевна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории кремнийорганических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН), г. Нижний Новгород

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет», г. Москва

Защита диссертации состоится «_11_» мая 2017 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при ИНЭОС РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 2017 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.250.02

Кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования.

Полисилоксаны - один из важнейших видов элементоорганических полимеров, объем производства которых увеличивается с каждым годом на 5-7% на протяжении нескольких десятков лет. Это связано с постоянно расширяющимся числом направлений и областей практической деятельности, в которых они находят применение. В значительной степени, последнее обстоятельство связано с многообразием форм и видов силоксановых молекул, хорошо разработанных подходов к их модификации, простотой и совершенством большинства промышленных методов синтеза. Тем не менее, темпы роста силиконового рынка существенно уступают их реальному потенциалу, принимая во внимание не только уникальный комплекс свойств этих полимеров, но и их экологическую безопасность и постоянно возрастающее соответствие принципам зеленой химии. В этой связи, развитие новых методов синтеза и исследования свойств полисилоксановых полимеров задача, сохраняющая свою актуальность вот уже на протяжении более 70 лет.

Одним из принципиально важных подходов к развитию химии и многообразия форм силоксановых полимеров, является сочетание в их составе кремний- и органофункциональных структурных фрагментов. Таким образом, наличие в составе силоксановых полимеров кремнийгидридных- или винилсилановых группировок позволяет проводить, так называемую, «пост-модификацию» за счет реакции гидросилилирования. Универсальность этого широко распространенного подхода к синтезу новых кремнийорганических полимеров заключается в том, что однотипные модифицирующие фрагменты могут быть введены в состав силоксановых полимеров различного строения и, таким образом, можно объективно оценить уровень модифицирующего эффекта в силоксановых полимерных системах линейного, полициклического или полиэдрического строения.

В настоящей работе в качестве модифицирующих агентов были выбраны синтезированные ранее в ИНЭОС РАН - полиэдрические карбораны - интересные и практически значимые модификаторы для кремнийорганических соединений. Введение подобных структур значительно повышает термическую и термоокислительную устойчивость целевых продуктов.

Несмотря на очевидную перспективность карборансилоксановых полимеров систематических исследований по оценке их влияния в координатах структура - свойства не было выполнено. В рамках этой работы, введение карборановых фрагментов проводилось по однотипной и хорошо контролируемой реакции, а хорошо определенная структура целевых продуктов позволяла оценить эффективность модификации в зависимости от конкретного расположения модифицирующих звеньев в архитектуре макромолекулы.

Цель и задачи работы.

Синтез и исследование новых карборансилоксанов различной структуры на основе В-замещенных *клозо*-карборанов.

- синтез поликарборансилоксанов с различным положением карборановых полиэдров в макромолекуле (по концам, в основной цепи, в виде привесок);

- синтез карборансодержащих силсесквиоксанов различного строения;
- исследование физико-химических свойств полученных соединений.

Научная новизна и практическая ценность работы.

Разработан подход к синтезу карборансилоксанов различного строения (как индивидуальных, так и полимерных) реакцией гидросилилирования В-замещенных аллил-карборанов, что позволило четко регулировать структуру получаемых соединений по сравнению с методами, основанными на реакциях конденсации.

Традиционные пути синтеза карборансилоксанов основаны на реакциях по С-Н группам карборанов, тогда как в данной работе использовались В-замещенные полиэдры. Предлагаемая стратегия позволяет оставлять С-Н группы карборанового остова в конечном продукте и таким образом получать полифункциональные системы.

Синтезированы и охарактеризованы новые карборансилоксановые полимеры с различным положением карборанового ядра в структуре макромолекулы. Произведена оценка влияния введения карборанового остова на теплофизические и реологические свойства получаемых полимеров по сравнению с ПДМС. Полученные полимеры могут быть использованы в практических целях, например: как масла с большим температурным рабочим интервалом, как каучуки для получения термостойких, гидрофобных резин.

Синтезированы и охарактеризованы функциональные стереорегулярные органосилсесквиоксановые макроциклы с разным размером силоксанового цикла и положением заместителей. Разработанный подход позволяет селективно и с хорошим выходом синтезировать функциональные макроциклы из металлосилоксановых прекурсоров. Полученные силсесквиоксаны представляются удобными матрицами для синтеза новых органо-неорганических соединений с заданной геометрией.

Синтезированы и охарактеризованы новые карборансодержащие силсесквиоксаны с различным строением силоксанового остова и различным спейсером между силсесквиоксановым и карборановым полиэдрами. Разработанная методика позволяет селективно вводить в молекулу 4, 6, 8 и 12 карборановых полиэдров, при этом за счет оставшихся С-Н функций образуются полифункциональные прекурсоры, которые можно использовать для дальнейших реакций. Полученные карборансодержащие силсесквиоксаны могут быть использованы как наноразмерные наполнители для получения новых композиционных материалов, стойких к термической и термоокислительной деструкции, как прекурсоры для получения новых гибридных органо-неорганических супрамолекулярных систем.

Личный вклад автора состоял в постановке цели и задач исследования, разработке подходов к их решению, непосредственном проведении экспериментов по синтезу мономеров и полимеров, а также анализе и обобщении полученных результатов, их оформлении в виде научных публикаций и докладов.

Апробация работы. Отдельные материалы диссертации представлены на XII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства и применение», Москва **2013**; Международной конференции «Modern trends in organometallic

chemistry and catalysis», Москва **2013**; V Всероссийской с международным участием конференции и школе для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты», Московская область **2015**; VI Бакеевской Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты», Московская область **2016**.

Публикации. Основное содержание работы отражено в 3 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, и 4 тезисах докладов на научных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 145 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка сокращений и условных обозначений, приложения и списка литературы. Библиография насчитывает 205 литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Поликарборансилоксаны

Существуют две большие группы карборансодержащих полимеров. Первая - это полимеры с карборановыми фрагментами в основной цепи. Вторая – полимеры с карборановыми фрагментами в привесках. При этом полимеры с концевыми карборановыми группами практически не известны.

Перед нами стояла задача получить различные карборансодержащие полидиметилсилоксаны, отличающиеся положением карборановых полиэдров в структуре макромолекулы, и оценить влияние такой модификации на свойства конечного продукта.

Основными методами анализа степени влияния введения карборановых фрагментов в полидиметилсилоксаны (ПДМС) служили: теплофизические методы (ДСК и ТГА) и реометрия.

1.1. Полидиметилсилоксаны с объемными концевыми группами

На первом этапе нами были синтезированы полидиметилсилоксаны с концевыми карборанильными группами. Таким образом, мы пытались оценить степень влияния объемных заместителей на физико-химические свойства ПДМС.

Для решения поставленной задачи были синтезированы карборанильные производные **1** и **2** (см. схему 1).

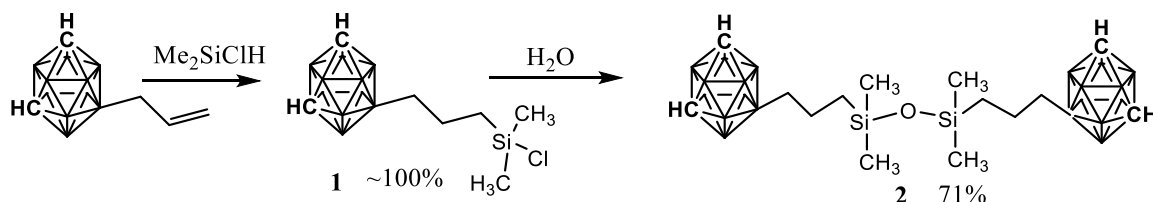


Схема 1. Схема синтеза 9-γ-хлордиметилсилилпропил-*m*-карборан **1** и 1,3-бис{9-пропил-*m*-карбораниль)тетраметилдисилоксан **2**

На первой стадии реакцией гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда 9-аллил-*m*-карборана был получен 9-γ-хлордиметилсилилпропил-*m*-карборан (**1**). На второй

стадии реакцией гидролиза с последующей конденсацией с выходом 71 % был получен 1,3-бис{9-пропил-*m*-карборанил}тетраметилдисилоксан (**2**).

Полученный дисилоксан **2** использовали в реакции равновесной катионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана (D_4), катализируемой трифторметансульфокислотой (см. схему 2). В результате был получен полимер **3** с концевыми карборанильными заместителями с выходом 75% (ММ= 7000).

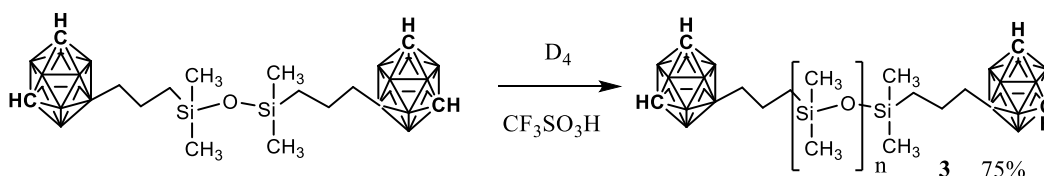


Схема 2. Схема синтеза полимера **3**

Для оценки влияния объемных концевых групп на свойства ПДМС нужно было синтезировать еще один вид модификатора в качестве объекта сравнения. Так, по схеме 3 нами был получен α -трис(4-триметилсилилфенил)- β -(диметилхлор)-дисилилэтан **6**.

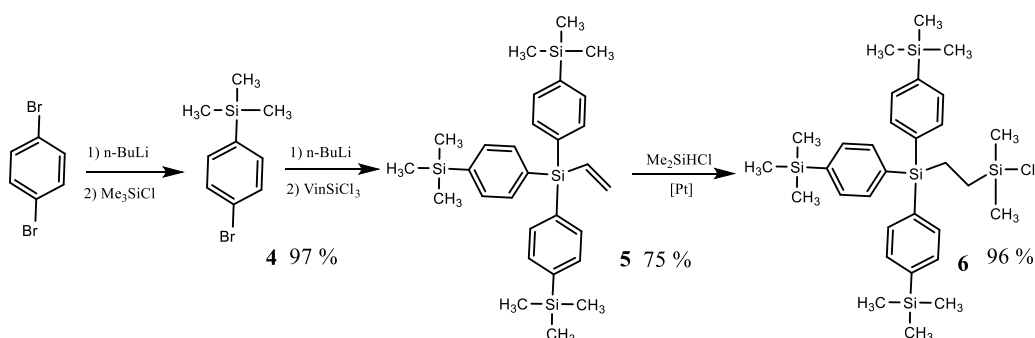


Схема 3. Схема синтеза фениленовых модификаторов трис(4-триметилсилилфенил)винилсилан (**5**) и α -трис(4-триметилсилилфенил)- β -(диметилхлор)-дисилилэтан (**6**)

Синтез осуществляли в три стадии. Исходный *n*-дибромбензол литировали *n*-BuLi, полученное литиевое производное вступало в реакцию с триметилхлорсиланом. В результате с отличным выходом был получен *n*-триметилсилилбромбензол (**4**). Полученный продукт **4** также литировали *n*-BuLi, полученное литиевое производное вступало в реакцию с винилтрихлорсиланом, в результате с хорошим выходом был получен трис(4-триметилсилилфенил)винилсилан (**5**). Соединение **5** гидросилилировали диметилхлорсиланом в присутствии катализатора Карстеда, в результате был синтезирован α -трис(4-триметилсилилфенил)- β -(диметилхлор)-дисилилэтан (**6**). Молекулярная структура соединений **5** и **6** была установлена РСА монокристалла (см. рисунок 1). Такие молекулы имеют жесткую объемную структуру и идеально подходят в качестве объектов сравнения.

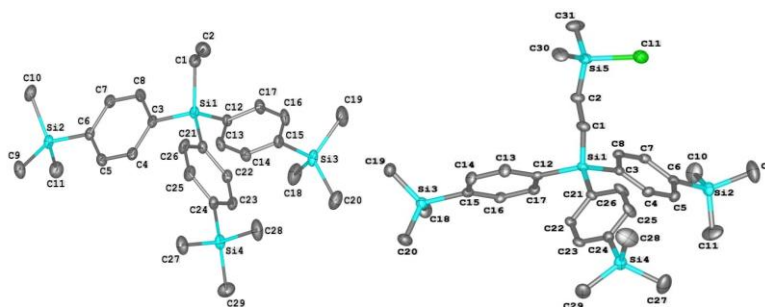


Рисунок 1. Молекулярные структуры соединений **5** и **6**

На следующем этапе нами был синтезирован ПДМС с трис(4-триметилсилилфенил)силильными концевыми заместителями. Анионной полимеризацией гексаметилциклотриоксана (D_3) с последующим блокированием соединением **6** был получен целевой продукт (**7**) (см. схему 4) с выходом 85% ($MM = 6900$).

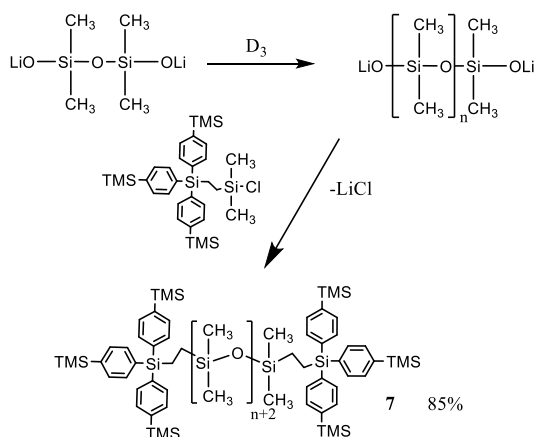


Схема 4. Схема синтеза полимера **7** с трис(4-триметилсилилфенил)силильными концевыми группами

Для оценки влияния длины силоксановой цепи на свойства ПДМС с концевыми объемными группами, были синтезированы полимеры с большей молекулярной массой. Полимеры получали реакцией гетерофункциональной конденсацией СКТН-А с соединениями **1** и **6** по схеме 5:

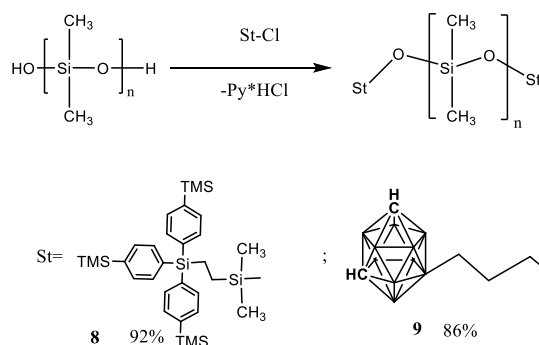


Схема 5. Схема синтеза полимеров с трис(4-триметилсилилфенил)силильными концевыми группами **8** и карборанильными концевыми группами **9**

В результате были получены полимеры (**8**) и (**9**) с выходом 92 и 86 %, соответственно (ММ = 34000 и 35000). Кривые ГПХ полимеров приведены на рисунке 2.

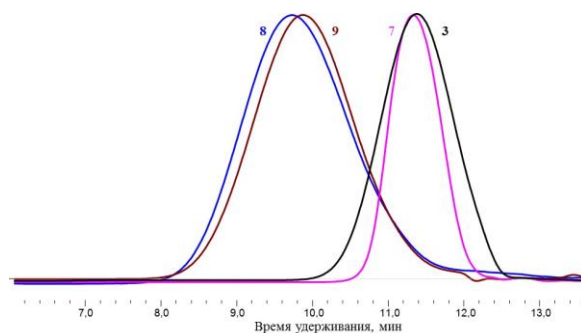


Рисунок 2. Кривые ГПХ полимеров **3**, **7**, **8** и **9**

Было исследовано термическое и реологическое поведение полученных полимеров.

Анализ методом ДСК показал, что карборанильные и трис(4-триметилсилилфенил)силильные концевые группы по-разному влияют на теплофизические свойства ПДМС (см. рисунок 3).

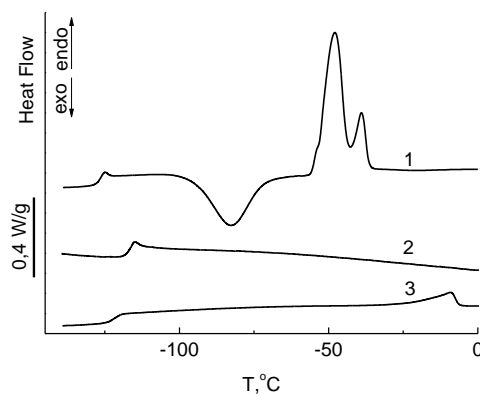


Рисунок 3. Кривые ДСК для полидиметилсилоксана (кривая 1) и полимеров **7** (кривая 3) и **3** (кривая 2) при скорости нагревания 10 °С/мин

На кривой 1 при нагревании немодифицированного образца низкомолекулярного ПДМС можно увидеть все характерные термические переходы для данного вида полимеров: температура стеклования при -123 °С, холодная кристаллизация при -82 °С и плавление при 45 °С. Как можно видеть из кривых 2 и 3, присутствие объемных концевых заместителей подавляет кристаллизацию ПДМС. Температура стеклования полимера **3** выше чем у ПДМС и составляет -117 °С (кривая 2), в то время как для полимера **7** она остается практически неизменной. Обратимый эндотермический пик -10 °С (4 Дж / г) на кривой ДСК для **7** дополнение к стеклованию. В случае полимера **3** можно сделать вывод, что силоксановая цепь и карборанильные концевые группы образуют общую аморфную фазу, которая приводит к увеличению температуры стеклования. В случае полимера **7** трис(4-триметилсилилфенил)силильные концевые группы образуют отдельную кристаллическую фазу из-за стерических затруднений. Но по сравнению с температурой плавления чистого α -трис(4-

триметилсилилфенил)- β -(диметилхлор)-дисилилэтана (158 °С), эта кристаллическая фаза плавится при значительно более низкой температуре (-10 °С).

Концевые группы в полимерах **8** и **9** не оказывают значительного влияния на теплофизические свойства ПДМС (см. рисунок 4).

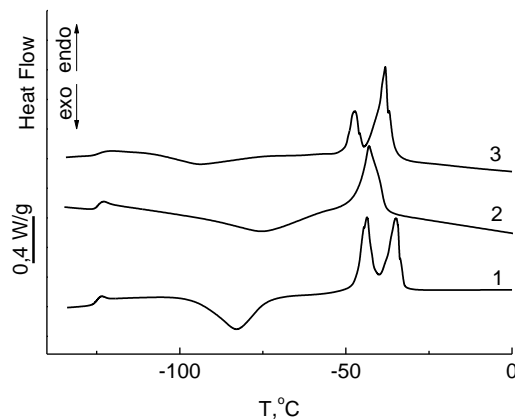


Рисунок 4. Кривые ДСК для исходного ПДМС (ММ=33000) (1), полимеров **8** (2) и **9** (3) при скорости нагревания 10 °С/мин

Чтобы оценить межмолекулярные взаимодействия в синтезированных полимерах, были проведены реологические исследования. Кривые течения полученных полимеров представлены на рисунке 5.

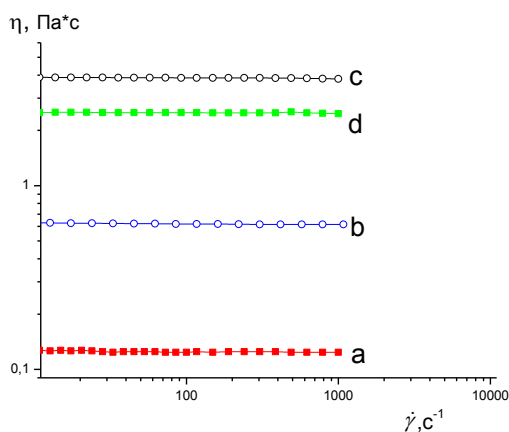


Рисунок 5. Кривые течения полимеров **3** (a), **7** (b), **8** (c) и **9** (d), полученные при комнатной температуре

Вязкость полученных полимеров не зависит от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$), т.е. они ведут себя как Ньютоновские жидкости. Полимер **7** с трис(4-триметилсилилфенил)силильными концевыми группами демонстрирует более высокие значения вязкости, чем полимер **3** с карборанильными концевыми группами (кривые a и b). Полимеры **8** и **9** с более высокими молекулярными массами демонстрируют более высокие значения вязкости (кривые c и d). Значения энергии активации вязкого течения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения энергии активации вязкого течения для полимеров **3**, **7**, **8** и **9**

Полимер	3	7	8	9
$E_a, \text{кДж/моль}$	15	27	18	18

Как видно из таблицы, оба вида объемных групп и их молярная концентрация влияют на значения E_a .

В целом, введение объемных концевых групп по концам полимерной цепи, увеличивает размеры сегмента цепи и вызывает возрастание E_a . Полимеры с концевыми карборанильными группами (**3** и **9**) имеют более низкие значения вязкости, чем полимеры с трис(4-триметилсилилфенил)силильными концевыми группами (**7** и **8**).

1.2. Полидиметилсилоксаны с карборановыми фрагментами в основной цепи

Для получения полимеров с карборановыми фрагментами в главной цепи сначала были синтезированы диметилсилоксановые олигомеры с концевыми гидридными функциональными группами. Полученные телехелики использовались как строительные блоки с определенным содержанием силоксановых звеньев.

Далее полученные олигомеры вступали в реакцию гидросилилирования с 9,12-диаллил-*o*-карбораном в присутствии катализатора Карстеда по схеме 6:

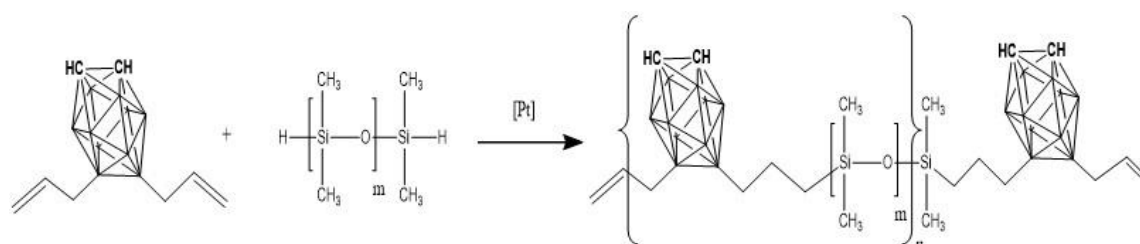


Схема 6. Схема синтеза поликарборансилоксанов с карборановыми фрагментами в главной цепи **10** ($m=15, n=10$), **11** ($m=35, n=11$), **12** ($m=55, n=11$) и **13** ($m=126, n=5$)

Карборан брался в небольшом избытке, чтобы регулировать рост цепи и оставлять концевые аллильные группы для использования в дальнейших химических реакциях.

В результате с хорошими выходами был получен ряд полимеров с различной длиной силоксанового блока между карборановыми полиэдрами. Кривые ГПХ и данные ДСК для полимеров **10-13** представлены на рисунках **6** и **7** соответственно.

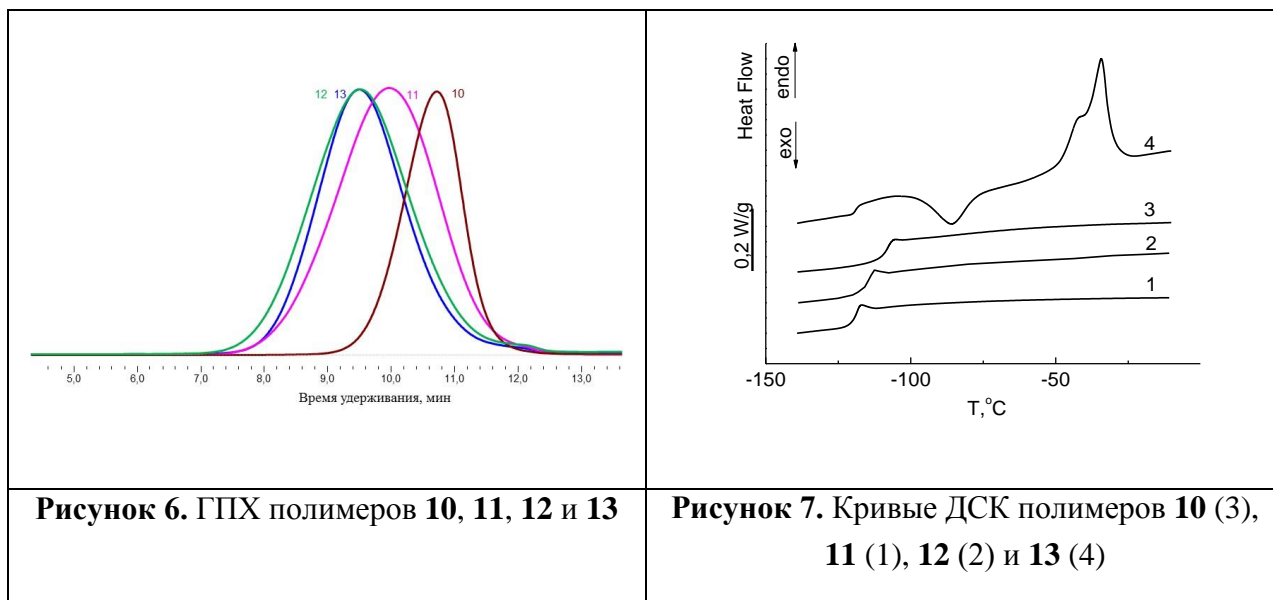


Рисунок 6. ГПХ полимеров **10**, **11**, **12** и **13**

Рисунок 7. Кривые ДСК полимеров **10** (3), **11** (1), **12** (2) и **13** (4)

Данный подход позволяет четко регулировать микроструктуру образующегося полимера и дает возможность оценить степень влияния модифицирующего фрагмента на свойства ПДМС.

Наличие концевых аллильных групп позволяет использовать полученные полимеры как прекурсоры для получения термостойких резин.

Было установлено, что введение карборанового полиэдра в структуру силоксановой цепи до определенной степени полимеризации подавляет кристаллизацию получаемых полимеров и увеличивает температуру стеклования. Из полученных данных можно сделать вывод, что введение в силоксановую цепь объемных карборановых фрагментов влияет на подвижность главной цепи и препятствует упаковке макромолекулы. Кристаллизация появлялась у полимера с 126 Si-O звеньями силоксанового блока (см. таблицу 2).

Таблица 2. Характеристики и термические данные соединений **10-13** и **СКТН-А**

Полимер	m	n	T _{ст}	T _{кр}
10	15	10	-109	-
11	35	11	-115	-
12	55	11	-119	-
13	126	5	-122	-34
СКТН-А	480	-	-125	-44

Согласно данным ТГА, увеличение доли карборановых фрагментов в цепи увеличивает процент коксового остатка и понижает температуру начала термоокислительной деструкции (см. рисунок 8).

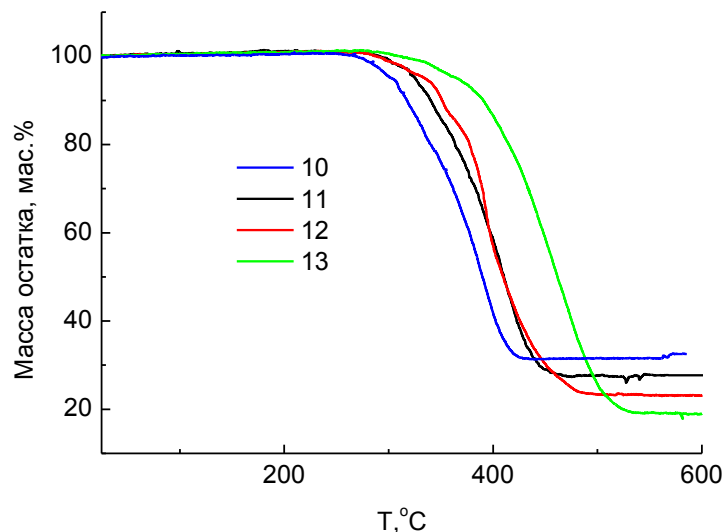


Рисунок 8. Кривые ТГА полимеров **10**, **11**, **12** и **13** при скорости нагревания 5 °С/мин

Реологические исследования показали, что у всех полученных полимеров вязкость не зависит от скорости сдвига, они ведут себя как Ньютоновские жидкости. Это говорит о том, что введение карборановых фрагментов в структуру основной диметилсилоксановой цепи не оказывает влияния на межмолекулярные взаимодействия. Значения энергии активации вязкого течения не сильно отличаются от соответствующих параметров для ПДМС такой же молекулярной массы (см. таблицу 3).

Таблица 3. Значения энергии активации вязкого течения для полимеров **10-13**

Полимер	10	11	12	13
$E_a, \text{кДж/моль}$	17.8	19	14.8	14.5

1.3. Полидиметилсилоксаны с карборановыми фрагментами в привесках

Для сравнения нами были получены карборансилоксаны с карборановыми фрагментами в привесках. Синтез осуществляли в две стадии. На первой стадии равновесной катионной полимеризацией были получены полимеры с распределенными по цепи гидридными функциями. На второй стадии реакцией гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда полученных полимеров 9-аллил-*m*-карбораном были получены поликарборансилоксаны (**14**) и (**15**) (см. схему 7). Были синтезированы полимеры с различной длиной цепи и разным содержанием карборановых фрагментов в структуре.

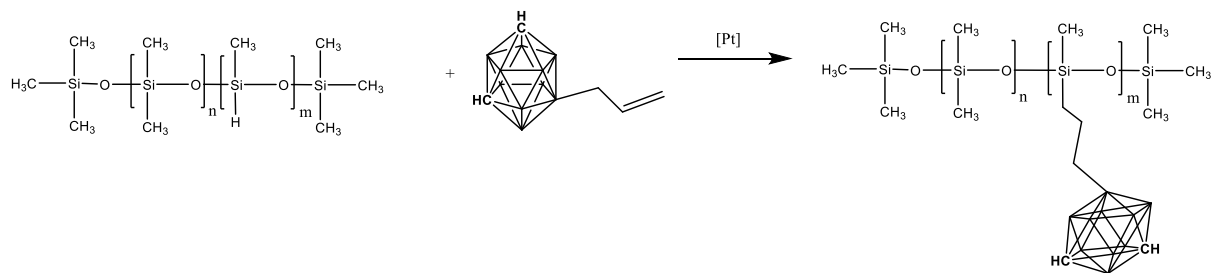


Схема 7. Схема синтеза карборансилоксанов с карборановыми фрагментами в привесках **14** ($m=12$, $n=96$) и **15** ($m=10$, $n=240$)

Молекулярно-массовые характеристики полимеров **14** и **15** представлены в таблице 4.

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики полимеров **14** и **15**

Полимер	m	n	M_n	M_w/M_n
14	12	96	4395	3.34
15	10	240	12797	2.47

Было исследовано термическое поведение полученных полимеров (см. рисунок 9).

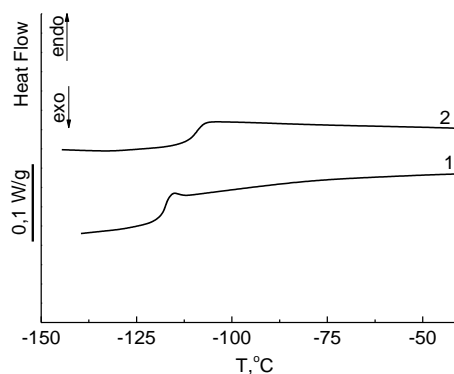


Рисунок 9. Кривые ДСК полимеров **14** (кривая 2) и **15** (кривая 1) при скорости нагревания 10 °C/мин

По данным ДСК, введение в структуру ПДМС карборанильных привесок подавляет кристаллизацию синтезируемых полимеров. Увеличение содержания карборановых фрагментов в структуре повышает температуру стеклования. Как и в случае с карборановыми фрагментами в основной цепи, поликарборансилоксаны с полиэдрами в привесках также препятствуют упаковке силоксановых цепей и понижают подвижность макромолекулы.

По данным ТГА, термоокислительная деструкция соединения **14** начинается раньше, чем у соединения **15** (см. рисунок 10).

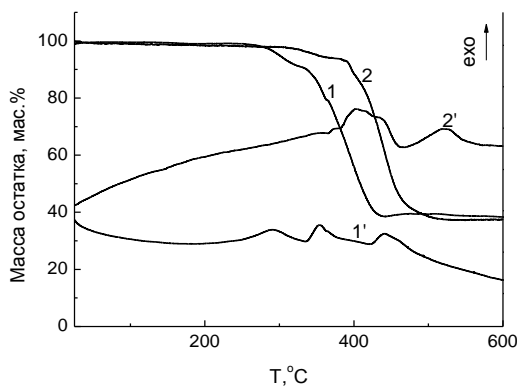


Рисунок 10. Кривые ТГА (1- соединение **14** и 2- соединение **15**) и ДТА полимеров **14** и **15** при скорости нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Таким образом, введение карборановых полиэдров в структуру полидиметилсилоксановой цепи влияет на теплофизические свойства конечных продуктов.

Реологические исследования показали, что у полимеров **14** и **15** вязкость не зависит от скорости сдвига, они ведут себя как Ньютоновские жидкости. В случае меньшей длины силоксановой цепи и большего содержания карборановых фрагментов (полимер **14**) наблюдается более сильное межмолекулярное взаимодействие, чем у полимера с большей длиной силоксановой цепи и меньшим содержанием карборана (полимер **15**), о чем говорит большее значение энергии активации вязкого течения (см. таблицу 5).

Таблица 5. Значения энергии активации вязкого течения для полимеров **14** и **15**

Полимер	14	15
$E_a, \text{кДж/моль}$	20	17.3

2. Карборансодержащие силсесквиоксаны

Органосилсесквиоксаны привлекают не меньший интерес, чем полидиорганосилоксаны. Особый интерес представляют индивидуальные силсесквиоксанные структуры, такие как ПОСС и полиэдрические металлосилоксаны. Подобные структуры обладают рядом интересных свойств и часто используются как матрицы для получения органо-неорганических супрамолекулярных систем и материалов.

Введение в структуру силсесквиоксанов карборанового фрагмента оказывает стабилизирующий эффект за счет чрезвычайно высокой термической и термоокислительной стабильности карборанового полиэдра. Силсесквиоксаны, в свою очередь, являются удобной матрицей для введения нужного количества карборановых фрагментов.

2.1. Карборансодержащие полиэдрические органосилсесквиоксаны (ПОСС)

Нами было предложено два подхода к синтезу полифункциональных мультиполиэдрических молекул, содержащих октасилсесквиоксанный остов как ядро и карбораны в качестве привесок.

Первая стратегия заключалась в использовании трифункционального прекурсора, который в результате реакции гидролитической конденсации и самоорганизации превращается в целевой продукт. Данная стратегия реализовывалась в две стадии. На первой стадии реакцией гидросилилирования 9-аллил-*m*-карборана трихлорсиланом в присутствии катализатора Карстедта с количественным выходом был получен 9- γ -трихлорсилилпропил-*m*-карборан (**16**) по схеме 8:

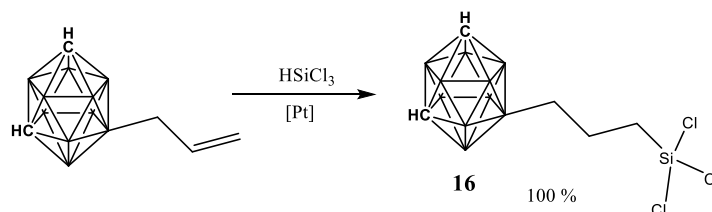


Схема 8. Схема синтеза 9- γ -трихлорсилилпропил-*m*-карборана **16**

Далее трихлорсилильное производное **16** вступало в реакцию гидролиза с последующей конденсацией (см. схему 9). В результате было получено белое кристаллическое вещество (**17**) с выходом 38 %.

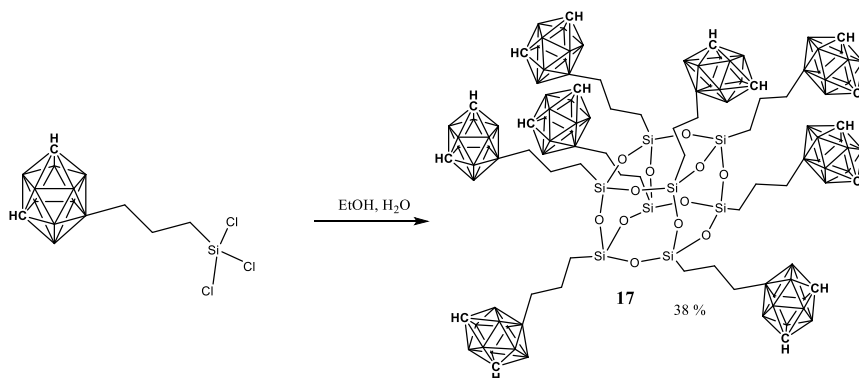


Схема 9. Схема синтеза октасилсесквиоксанового кубана (T_8) с *клозо*-карборанильными заместителями **17**

Структура полученного кубического соединения **17** была подтверждена комплексом физико-химических методов анализа.

Методом РСА монокристалла была установлена молекулярная и кристаллическая структура нового соединения (см. рисунок 11).

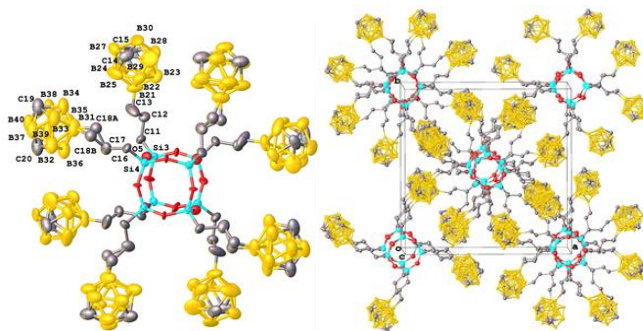


Рисунок 11. Молекулярная структура (слева) и кристаллическая упаковка (справа) соединения **17**

Структура соединения **17** была также исследована в растворе с помощью ЯМР-спектроскопии с использованием полного набора современных 2D экспериментов. Отдельные спектры и корреляции представлены на рисунке 12.

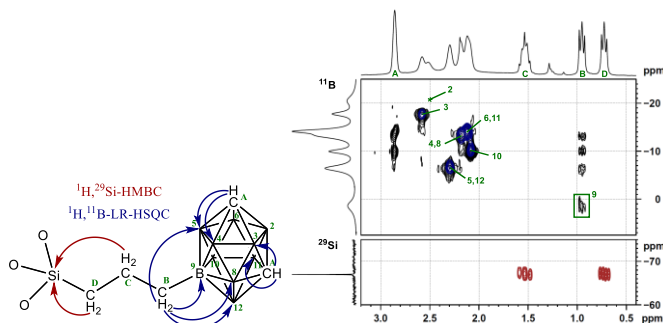


Рисунок 12. 2D ЯМР спектры соединения **17**

Данные ЯМР позволяют точно установить молекулярный скелет карборановых заместителей. ^{29}Si химический сдвиг (-67 ppm) соответствует атому кремния с тремя атомами кислорода и кубановой структуре.

Согласно данным ДСК соединение **17** способно кристаллизоваться. На термограммах присутствует обратимый эндотермический пик при 266 °C ($\Delta H = 40$ Дж/г), отвечающий плавлению кристаллической фазы (см. рисунок 13).

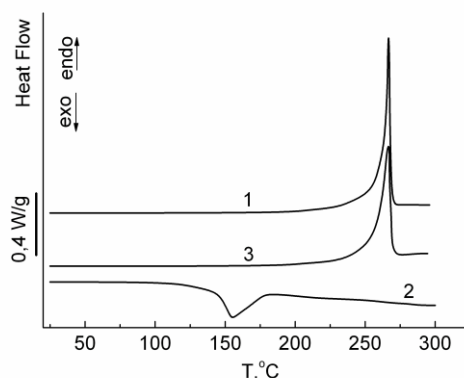


Рисунок 13. Кривые ДСК (1- первое нагревание, 3- второе нагревание и 2- охлаждение) для соединения **17** при скорости нагревания 10°C/мин

Согласно данным ТГА, деструкция соединения **17** в атмосфере аргона происходит в одну стадию с температурой начала разложения, лежащей вблизи 400 °C. Масса твердого остатка

становится неизменной при температурах выше 600 °С (52%). На воздухе соединение **23** менее стабильно. В интервале температур 250 - 480 °С наблюдается - 5%-ная потеря веса. При дальнейшем повышении температуры происходит значительное увеличение массы образца из-за присоединения молекул кислорода воздуха к карборанильным полиэдрам. Наиболее интенсивно этот процесс протекает до 530 °С, далее существенно замедляется, но продолжается вплоть до 950 °С. К этой температуре масса образца увеличивается на 29 % (см. рисунок 14).

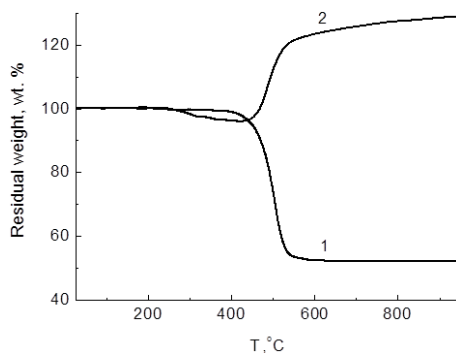


Рисунок 14. Кривые ТГА (2- на воздухе, 1- в аргоне) для соединения **17** при скорости нагревания 10 °С/мин

Вторая стратегия заключалась в формировании силсесквиоксанового полиэдра с функциональными группами с дальнейшей модификацией полученного каркаса.

Для осуществления поставленной задачи нами был синтезирован окта-кис-(диметилсилокси)октасилсесквиоксанный кубан в две стадии (см. схему 10).

На первой стадии гидролизом тетраэтоксисилана получали октааммонийное производное, которое без выделения вступало в реакцию с диметилхлорсиланом. В результате был получен белый кристаллический порошок (**18**) с выходом 60 %.

Далее синтезированный кубан **18** вступал в реакцию гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда с 9-аллил-*m*-карбораном (см. схему 10).

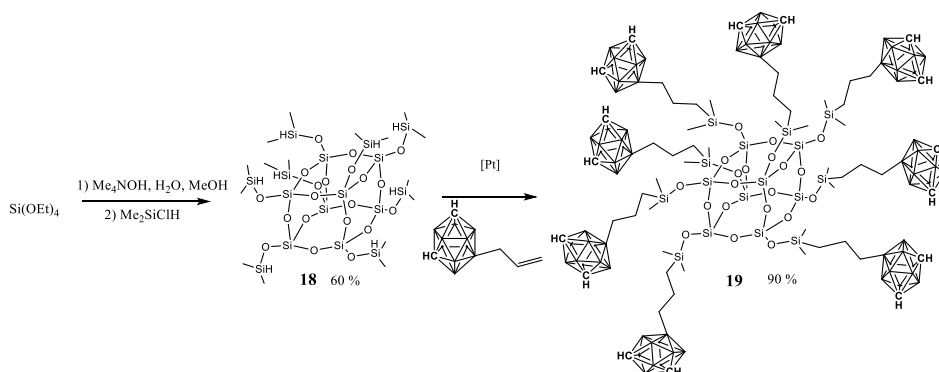


Схема 10. Схема синтеза окта-кис-(диметилсилокси)октасилсесквиоксанового кубана **18** и октасилсесквиоксанового кубана (T_8) с *клозо*-карборанильными заместителями с силоксановыми развязками **19**

Исследование методом ДСК показало, что соединение **19**, также как и соединение **17** способно кристаллизоваться (рисунок 15). Температура плавления, определенная методом ДСК составляет 190 °С ($\Delta H = 32$ Дж/г).

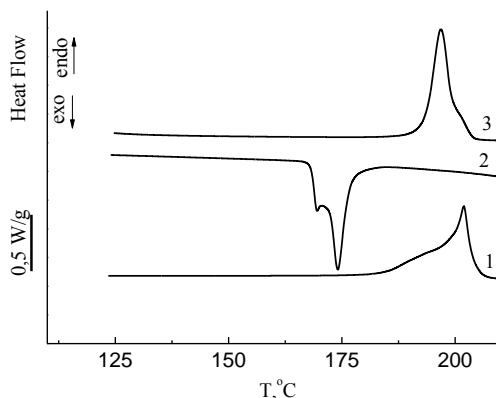


Рисунок 15. Кривые ДСК (1- первое нагревание, 3- второе нагревание и 2- охлаждение) для соединения **19** при скорости нагревания 10 °С/мин

Температура плавления соединения **19** (190 °С) существенно ниже, чем это наблюдалось для кубана **17** (266 °С). Очевидно, это является следствием наличия в структуре соединения **19** гибких силоксановых развязок, которые разрыхляют его кристаллическую структуру.

Согласно данным ТГА температура начала разложения соединения **19** в аргоне (400 °С), также как и температура окончания термических превращений (600 °С) и масса твердого остатка (~50%) близки к наблюдавшимся для соединения **17** (рисунок 16). Однако, при проведении ТГА на воздухе термическое поведение кубанов **19** и **17** существенно различается. Если для соединения **17** в области 500 °С наблюдался прирост массы образца (до 29 %), то кубан **19** теряет до 30 % от исходной массы в диапазоне температур 320-550 °С, после чего масса образца не меняется (рисунок 16, кривая 1). Можно предположить, что такая разница в термическом поведении, связана с разрывом гибкой силоксановой развязки в условиях термоокислительной деструкции, и удалением карборанового фрагмента из зоны реакции в тигле.

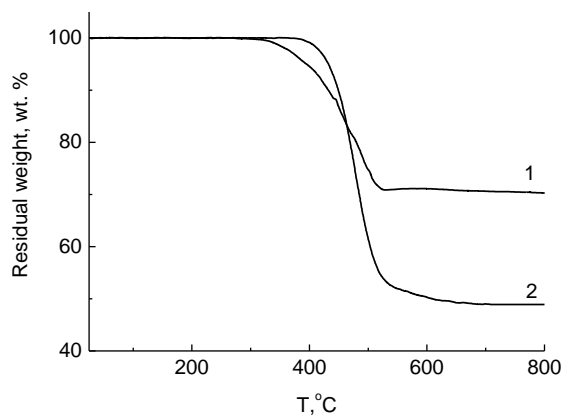


Рисунок 16. Кривые ТГА (2- в аргоне, 1-на воздухе) для соединения **19** при скорости нагревания 10 °С/мин

Синтезированные карборансодержащие ПОССы могут быть использованы в различных областях: как нанонаполнители для получения термостойких композиционных материалов, как полифункциональные ядра для создания новых трехмерных структур с четко заданной архитектурой и др.

2.2. Карборансодержащие стереорегулярные органоциклосилсесквиоксаны

Следующим этапом данной работы было получение стереорегулярных функциональных циклосилсесквиоксанов, которые могут быть удобными матрицами для получения новых органо-неорганических супрамолекулярных систем и материалов. Представлялось интересным получить карборансодержащие циклы и исследовать их свойства.

С этой целью нами были использованы индивидуальные органометаллосилоксаны, синтез и исследование которых активно развиваются в нашей лаборатории.

Подобные соединения представляют, как теоретический, так и практический интерес. Они могут быть использованы как катализаторы, молекулярные магнетики, прекурсоры керамики и макроциклических соединений. Молекулы этих соединений содержат один или два стереорегулярных органосилоксанолятных циклических лиганда, связанных с матрицей, содержащей от 3 до 10 ионов металлов (см. рисунок 17).

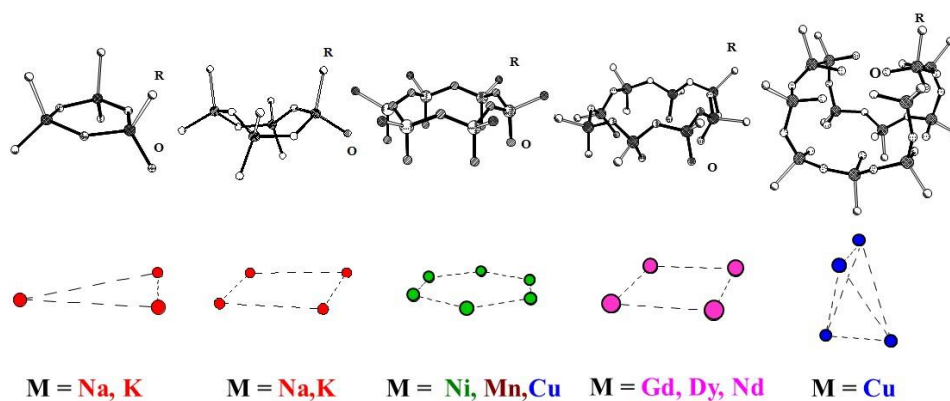


Рисунок 17. Структуры циклических силосанолятных лигандов и пространственное расположение матрицы из ионов металлов в каркасных металлосилоксанах

Ранее были получены нефункциональные стереорегулярные органоциклосилсесквиоксаны с различным размером силосанового цикла, содержащие триметилсилокси- группы. Однако, наиболее интересным представлялось получить из соответствующих металлосилоксанов циклосилсесквиоксаны, содержащие функциональные группы. Нами была предложена схема синтеза различных по строению и функциональности силсесквиоксановых макроциклов (см. рисунок 18).

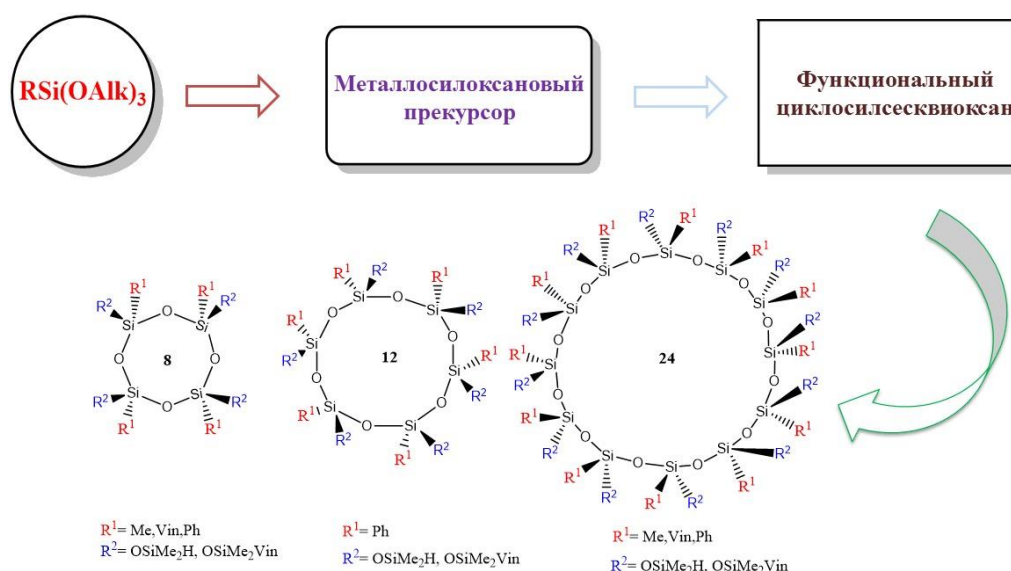


Рисунок 18. Схема синтеза стереорегулярных органосилесквиоксановых макроциклов

Эти полифункциональные макроциклические силесквиоксаны разного размера получают с хорошим выходом и не могут быть синтезированы другими способами (за исключением восьмичленных циклов). Все полученные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа. Методами ДСК и ТГА исследованы их термические свойства (см. таблицу 6).

Таблица 6. Характеристики соединений 20-24

Соединение	Формула	ММ	Выход, %	T _{ст} , °C
20	[PhSi(O)OSiHMe ₂] ₄	785	76	-
21	[MeSi(O)OSiHMe ₂] ₄	537	87	-139
22	[PhSi(O)OSiHMe ₂] ₆	1178	76	-80
23	[PhSi(O)OSiHMe ₂] ₁₂	2356	71	-73
24	[MeSi(O)OSiHMe ₂] ₁₂	1611.39	65	-139

Стереорегулярные функциональные циклосилесквиоксаны – удобная матрица для получения новых органо-неорганических супрамолекулярных систем и материалов. Интересно было получить карборансодержащие циклы и исследовать их свойства. Используя эти циклы, можно селективно вводить различное число карборановых фрагментов в одну молекулу с определенной геометрией силоксанового остова.

Для ввода карборановых фрагментов в структуру цикла нами были выбраны силесквиоксаны с гидридными функциональными группами. Данные циклы вступали в

реакцию гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда с 9-аллил-*m*-карбораном по схеме 11:

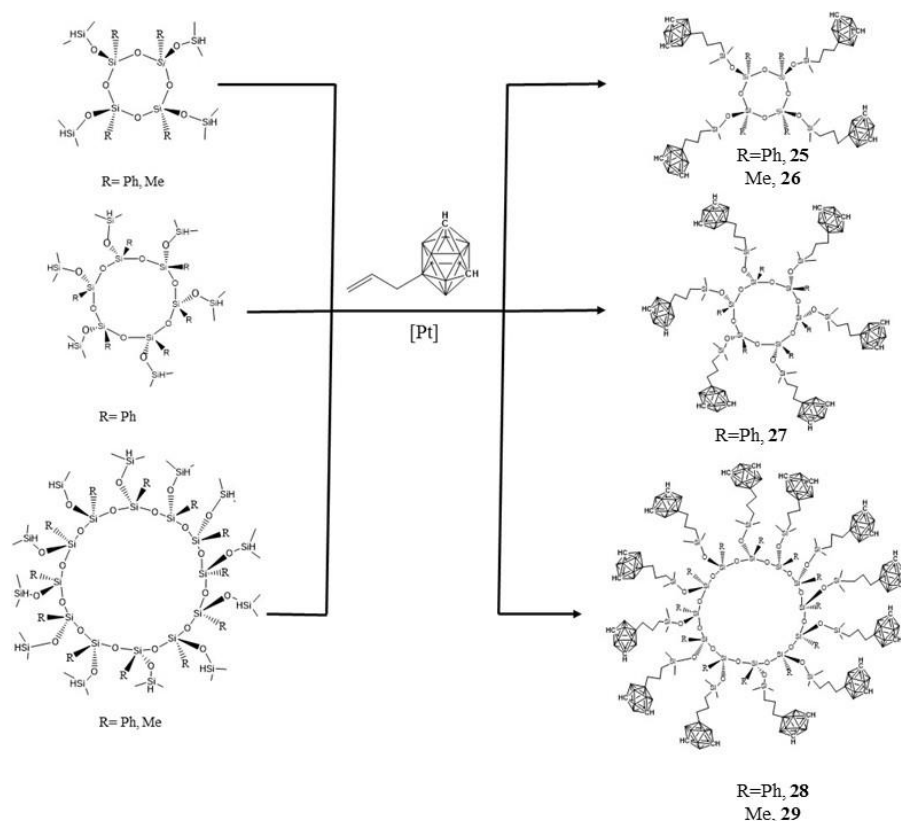


Схема 11. Схема синтеза карборансодержащих стереорегулярных органосилесквioxановых макроциклов **25-29**

Новые карборансодержащие циклосилесквioxаны (**25-29**) были синтезированы с хорошим выходом. Их характеристики представлены в таблице 7.

Таблица 7. Характеристики соединений **25-29**

Соединение	ММ	Выход, %	$T_{ст}, (*T_{кр}), ^\circ C$
25	1517.6	75	-3
26	1274.2	68	-20
27	1283.8	73	15
28	4567.6	69	56*
29	3838.9	71	-3

Кривые ГПХ фенильных **25, 27, 28** и метильных **26, 29** циклов представлены рисунке 19.

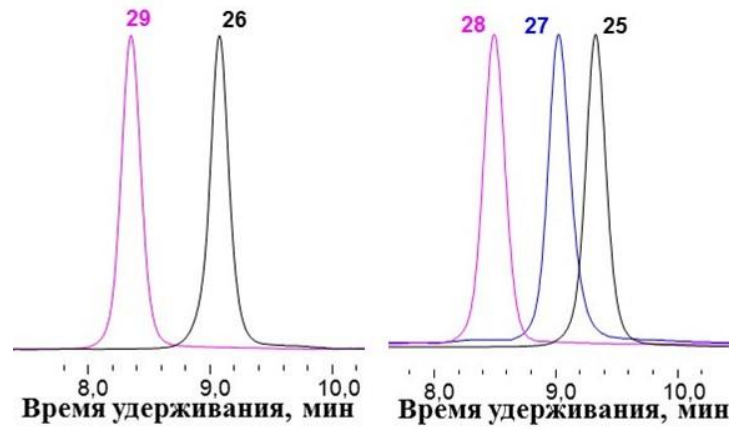


Рисунок 19. ГПХ соединений **25-29**

Карборансодержащие циклосилесквиоксаны с фенильным заместителем у атома кремния (соединения **25**, **27** и **28**) были исследованы методом реометрии (см. рисунок 20).

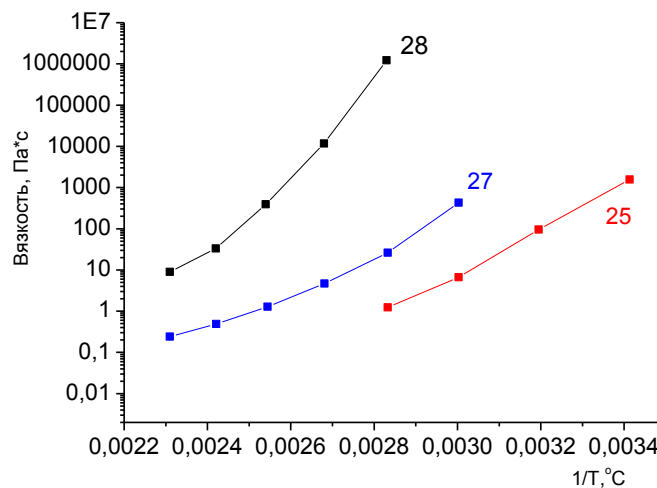


Рисунок 20. Температурные зависимости вязкости, полученные для соединений **25**, **27** и **28**

Из рисунка видно, что в координатах Аррениуса кривые течения соединений **25**, **27** и **28** не подчиняются линейной зависимости. Можно предположить, что в данном случае имеет место межмолекулярное взаимодействие из-за образования сетки зацеплений. Чем больше размер цикла и, соответственно, больше карборановых фрагментов, тем больше вязкость.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый универсальный подход к синтезу карборансилоксанов. Синтезированы новые полидиметилкарборансилоксаны с различным положением карборановых фрагментов в структуре макромолекулы, а также новые циклические и полиэдрические карборансодержащие силсесквиоксаны.
2. Установлено, что введение объемных концевых групп (карборанильных и трис(4-триметилсилилфенил)силильных) в структуру ПДМС небольшой молекулярной массы (порядка 7000) полностью подавляет кристаллизацию и повышает температуру стеклования. Введение трис(4-триметилсилилфенил)силильных концевых групп в структуру ПДМС повышает энергию активации вязкого течения ($E_a = 27$ кДж/моль). В случае ПДМС большей молекулярной массы (порядка 35000), введение объемных концевых групп не влияет на его теплофизические и реологические свойства.
3. Впервые получены и охарактеризованы поликарборансилоксаны с карборановыми фрагментами в структуре основной цепи (с различной длиной силоксанового блока) и в виде привесок. Установлено, что введение карборановых фрагментов в структуру ПДМС подавляет кристаллизацию полученных полимеров. Кристаллизация появляется лишь у полимера с карборановыми фрагментами в структуре основной цепи (мол. масса 55000), содержащего 126 диметилсилоксановых звена. Реологическими исследованиями установлено, что все полученные полимеры – ньютоновские жидкости.
4. Синтезированы и охарактеризованы функциональные стереорегулярные органоциклосилсесквиоксаны с различным размером цикла и структурой силсесквиоксанового остова. Данные соединения – перспективные прекурсоры для получения новых органо-неорганических систем.
5. На основе ПОСС и стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов впервые синтезированы с хорошими выходами индивидуальные полициклические макромолекулы, содержащие 4, 6, 8 и 12 карборановых полиэдра в своем составе. Полученные макромолекулярные объекты перспективны для использования в качестве модификаторов смазочных и клеевых композиций.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **A. A. Anisimov**, Yu. N. Kononevich, A. A. Korlyukov, D. E. Arkhipov, E. G. Kononova, A. S. Peregudov, O. I. Shchegolikhina, A. M. Muzafarov. Synthesis of new organosilicon molecules – stoppers for the preparation of polyrotaxane // *J. Organomet. Chem.* – **2014**. – V. 772 - 773. – P. 79 - 83.
2. **A. A. Anisimov**, V. A. Ol'shevskaya, R. A. Novikov, A. A. Korlyukov, M. I. Buzin, O. I. Shchegolikhina, V. N. Kalinin, A. M. Muzafarov. Polyfunctional carboranyl substituted octasilsesquioxane: Synthesis and characterization // *J. Organomet. Chem.* – **2016**. – V. 822. – P. 1 - 4.
3. **A. A. Anisimov**, A. V. Zaytsev, V. A. Ol'shevskaya, M. I. Buzin, V. G. Vasil'ev, K. L. Boldyrev, O. I. Shchegolikhina, V. N. Kalinin, A. M. Muzafarov. Polydimethylsiloxanes with bulk end groups: synthesis and properties // *Mendeleev Commun.* – **2016**. – V. 26. – P. 524 - 526.
4. **A. A. Анисимов**, Ю. Н. Кононевич, А. О. Архипов, А. С. Перегудов, О. И. Щеголихина, А. М. Музафаров. Синтез и применение новых кремнийорганических молекул-стопперов // XII Андриановская конференция Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение, Москва **2013**. – С. 52.
5. **A. A. Anisimov**, Yu. N. Kononevich, D. E. Arkhipov, A. S. Peregudov, O. I. Shchegolikhina, A. M. Muzafarov. The approaches to the synthesis of siloxane rotaxanes // *Modern trends in organometallic chemistry and catalysis*, Moscow **2013**. – С. 52.
6. **A. A. Анисимов**, Ю. Н. Кононевич, А. А. Корлюков, В. А. Ольшевская, В. Н. Калинин, О. И. Щеголихина, А. М. Музафаров. Синтез и строение силсесквиоксанового кубана (Т8) с карборановыми заместителями // V Всероссийская с международным участием конференция и школа для молодых ученых Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты, Московская область **2015**. – С. 58.
7. **A. A. Анисимов**, В. А. Ольшевская, М. И. Бuzин, В. Г. Васильев, О. И. Щеголихина, А. М. Музафаров. Карборансилоксаны различного строения: синтез и свойства // VI Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты, Московская область **2016**. – С. 58.