

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XXII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1980

УДК 541.64 : 547 (241+244)

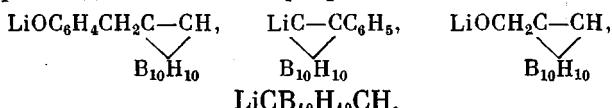
### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФОСФАЗЕНОВ

*Коршак В. В., Соломатина А. И., Бекасова Н. И.,  
Андреева М. А., Булычева Е. Г., Виноградова С. В.,  
Калинин В. Н., Захаркин Л. И.*

Реакцией полимераналогичных превращений полидихлорфосфазена с различными карборансодержащими нуклеофилами впервые синтезированы карборансодержащие полифосфазены. Показано, что максимальная степень замещения хлора в полидихлорфосфазене на карбонильные группировки не превышает 50%. Установлено, что термические и химические свойства карборансодержащих полифосфазенов определяются характером групп, обрамляющих основную полимерную цепь. Реакцией гексахлорциклотрифосфазена с производными *m*-карборана впервые получены карбонилциклотрифосфазены.

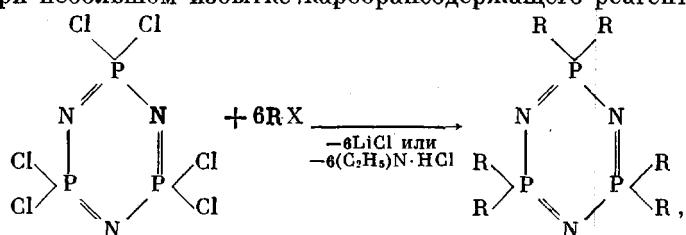
С целью повышения устойчивости полифосфазенов [1, 2] к действию высоких температур нами было проведено исследование по введению в эти полимеры карборановых группировок.

Карборансодержащие полифосфазены были получены реакцией нуклеофильного замещения атомов хлора в полидихлорфосфазене (**ПФХ**) монолитиевыми производными *o*- и *m*-карборана



а также мономеркарто-*m*-карбораном  $\text{HSCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}$ .

Возможность протекания реакций этих соединений с **ПХФ** предварительно исследовалась на примере взаимодействия гексахлорциклотрифосфазена (**ГХФ**) с монолитиевым производным *m*-карборана  $\text{LiCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}$  и с мономеркарто-*m*-карбораном  $\text{HSCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}$ . Последний использовали в виде его комплекса с триэтиламином. Взаимодействие исходных реагентов осуществляли в среде эфирных и углеводородных ароматических растворителей при небольшом избытке карборансодержащего реагента



где  $X = \text{Li}$  или  $\text{H}$ ;  $R = -\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}$  или  $-\text{SCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}$ .

Условия синтеза и характеристика продуктов реакции приведены в табл. 1. Как видно, наилучшими растворителями для этой реакции, судя по содержанию хлора в синтезированных карбонилциклотрифосфазенах, оказались ТГФ и *o*-ксилол.

В ИК-спектрах полученных соединений проявляется полоса поглощения при  $2600 \text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний ВН-связи карбонового ядра, что свидетельствует о замещении атомов хлора на карборанильные группы. По данным элементного анализа, приведенным ниже, такое замещение проходит практически количественно.

Элемент	C	H	B	P	S	N	Cl
(HCB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> CS) <sub>6</sub> P <sub>3</sub> N <sub>3</sub> :	12,53	5,68	54,04	6,06	16,21	3,33	0,80
(найдено/вычислено)	12,14	5,60	54,68	7,83	16,21	3,54	
(HCB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C) <sub>6</sub> P <sub>3</sub> N <sub>3</sub> :	15,26	6,25	50,10	10,18	—	3,86	1,87
(найдено/вычислено)	14,49	6,69	65,24	9,34	—	4,22	

Исследование меркапто-*m*-карборанилзамещенного циклотрифосфазена методом ЯМР<sup>31</sup>P показало, что в его спектре имеется только один узкий сигнал с хим. сдвигом +30 м.д. Этот факт позволяет полагать, что в дан-

Таблица 1  
Условия синтеза и характеристика карборанилциклотрифосфазенов  
(Мольное соотношение ГХФ : карборан = 1 : 6,2)

Производное карборана	Условия синтеза			Выход, %	Содержание хлора, %	Т. пл. *, °C
	растворитель	T°	время, час			
HCB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> CSH·NEt <sub>3</sub>	o-ксилол	60	4	97	0,80	121 **
	бензол	80	6	83	5,43	не опр.
	ТГФ	20	4,5	73	0,89	114
LiCB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> CH	o-ксилол	60	4	37	1,97	62–63 ***
	бензол	80	5	57	5,55	68–70
	диэтиловый эфир+ТГФ	0–20	6	43	19,54	63

\* Для производных *m*-карборана т. пл. определяли из термомеханической кривой (нагрузка 0,8 кг/см<sup>2</sup>, скорость подъема температуры 1 град/мин); для производных мономер-меркапто-*m*-карборана — в капилляре.

\*\* Молекулярная масса 1150 определена криоскопически в бензole (вычислена для (HCB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>CS)<sub>6</sub>P<sub>3</sub>N<sub>3</sub> — 1186).

\*\*\* Молекулярная масса 840 определена эбулиоскопически в этаноле (вычислена для (HCB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>C)<sub>6</sub>P<sub>3</sub>N<sub>3</sub> — 993).

ном соединении содержатся атомы фосфора практически только одного типа.

Замещение атомов хлора в ПХФ на карборанильные группы проводили при мольном соотношении ПХФ : карборановый реагент 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 2,5 в условиях, аналогичных замещению атомов хлора в ГХФ.

В качестве растворителя использовали ТГФ вследствие лучшей растворимости в нем замещенных полифосфазенов по сравнению с растворимостью последних в ароматических углеводородах.

При взаимодействии ПХФ с литиевым производным фенил-*o*-карборана и с монолитиевым производным *m*-карборана образуются продукты, строение которых установить не удалось вследствие их большой неустойчивости.

При использовании в исследуемой реакции мономер-меркапто-*m*-карборана, *o*-карборанилметилата лития или *o*-карборанилметилфенолятта лития, взятых в количестве 2 и 2,5 моля по отношению к осново-молю ПХФ, удалось получить карборанзамещенные полифосфазены с выходом 60–70 %. Максимальная степень замещения хлора составляет 50 %, что, очевидно, можно объяснить пространственным влиянием карборановых заместителей.

Аналогичные результаты были получены при использовании в качестве заместителей атомов хлора объемистых нуклеофилов, в частности фенолов [3], стероидов и красителей [4].

Таблица 2

## Некоторые характеристики карборансодержащих полифосфазенов \*

Полимер, №	Звено полифосфазена (R=CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H)	Элементный состав (найдено/вычислено), %							Выхон, %	[η] <sub>D, 25°</sub> , dl/g	T. пл., (по термомеха- ническим кривым), °C	Температура 5%-ной по-**, °C	Коксовый остаток, %	
		C	H	B	P	N	S	Cl					на воз- духе при 500°	в гелии при 900°
1	$\begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}-\text{CH} \\   \qquad \diagdown \\ -\text{N}=\text{P}- \qquad \text{B}_{10}\text{H}_{10} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	31,69 30,76	5,60 5,40	31,53 32,80	9,26 9,39	4,23 4,24	—	10,68 10,74	60	0,15	200	200	75	100
2	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH} \\   \qquad \diagdown \\ -\text{N}=\text{P} \qquad \text{B}_{10}\text{H}_{10} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	—	—	46,64 45,98	—	5,09 5,94	—	Следы	70	1,70	270	270	80	70
3	$\begin{array}{c} \text{SCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH} \\   \\ -\text{N}=\text{P}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	—	—	37,72 42,27	—	—	12,75 12,51	11,24 13,89	75	0,80	90	125	35	26
4	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{C}-\text{CH} \\   \qquad \diagdown \\ -\text{N}=\text{P} \qquad \text{B}_{10}\text{H}_{10} \\   \\ \text{OR} \end{array}$	21,70 20,62	5,29 4,61	31,04 30,97	8,72 8,86	4,17 4,00	—	Следы	98	3,00	220	250	50	57
5	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2\text{CO} \qquad \text{OR} \\   \qquad \diagdown \qquad   \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \qquad -(\text{N}=\text{P})_s-(\text{N}=\text{P})_s- \\   \qquad \diagup \qquad   \\ \text{OR} \qquad \text{OR} \end{array}$	22,64 21,95	3,46 3,37	17,91 16,48	10,56 9,43	4,26 4,26	—	Следы	79	1,20	250	250	37	Не опре- деляли

\* Условия синтеза приведены в экспериментальной части.

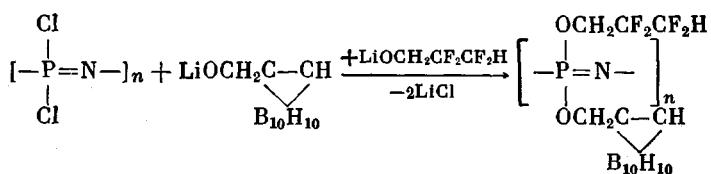
\*\* По данным динамического ТГА при нагревании на воздухе со скоростью 4,5 град/мин.

В результате взаимодействия ПХФ с *o*-карборанилметилатом лития образующийся продукт реакции практически не содержит хлора. По-видимому, в процессе выделения происходит его гидролиз и образуется полимер, в котором наряду с *o*-карборанилметоксигруппами содержатся гидроксильные группы, о чем свидетельствуют данные элементного анализа (табл. 2, полимер 2).

При проведении указанных реакций при мольном соотношении исходных веществ 1 : 1 выход карборанилзамещенного полифосфазена возрастает почти до количественного, однако степень замещения хлора в исходном ПХФ на соответствующие карборанильные группы не превышает 20%.

Оставшиеся атомы хлора в полихлор(карборанил)фосфазенах способны замещаться на органические или элементоорганические заместители, что было показано на примере синтеза поли-(*o*-карборанилметокси) (тетрафторпропокси) фосфазенов (табл. 2, полимеры 4 и 5).

Такие полимеры были получены нами последовательным замещением атомов хлора в ПХФ на *o*-карборанилметокси- и тетрафторпропоксигруппы без предварительного выделения продукта первой стадии замещения в растворе ТГФ при 20–22°.



Полученные полимеры, свойства и элементный состав которых приведен в табл. 2, представляют собой белые или окрашенные в светло-желтый цвет порошкообразные вещества с характеристической вязкостью в ТГФ, достигающей для некоторых образцов 3 дл/г.

Химическая и термическая устойчивость карборансодержащих полифосфазенов определяется характером групп, обрамляющих основную полимерную цепь. В полихлорфосфазенах с меркапто-*m*-карборанильными или *o*-карборанилметоксильными группами в боковой цепи оставшиеся незамещенными атомы хлора гидролитически нестабильны. В процессе выделения этих полимеров содержащиеся в них атомы хлора частично или полностью гидролизуются (табл. 2, полимер 2). В аналогичных условиях атомы хлора в полихлор(*o*-карборанилметилфенокси)фосфазене гидролитически устойчивы, о чем можно судить исходя из данных элементного анализа этих полимеров (табл. 2).

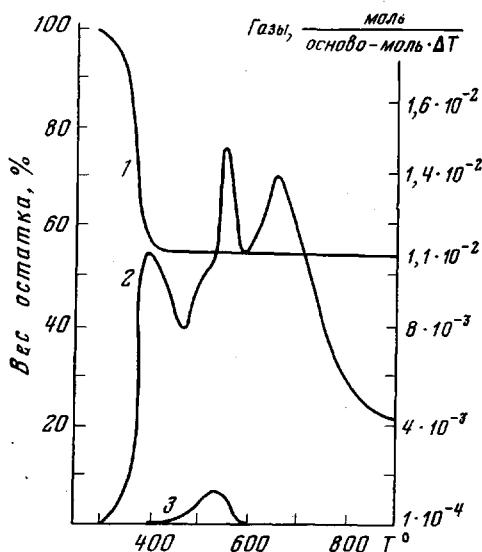
Более высокая гидролитическая стабильность полихлор(*o*-карборанилметилфенокси)фосфазена по сравнению с меркапто-*m*-карборанил- и *o*-карборанилметоксизамещенными полихлорфосфазенами обусловлена, по-видимому, большим удалением от атома фосфора электроноакцепторной карборанильной группировки в случае первого полимера.

Полиоргано(карборанил)фосфазены характеризуются повышенной гидролитической устойчивостью по сравнению с полихлор(карборанил)фосфазенами. Однако и для них наблюдалось некоторое изменение свойств при хранении на воздухе. Так, значение  $[\eta]$  поли-(тетрафторпропокси)-*o*-карборанилметоксифосфазена изменилось после его экспозиции на воздухе в течение 5 месяцев от 3,0 до 2,2 дл/г, при этом количество полимера в течение указанного времени оставалось постоянным.

Изменение вязкостных характеристик происходит и в растворах этого полимера, но с большей скоростью, причем в разных растворителях наблюдается различная скорость их уменьшения. Например, характеристические вязкости поли-(тетрафторпропокси)-(*o*-карборанилметокси)фосфазена, равные в ТГФ 3,0 дл/г, ацетоне – 4,3 дл/г, этаноле – 7,4 дл/г, после хранения растворов этого полимера в течение недели уменьшились

соответственно до 2,2,2,8 и 4,4 дл/г. Характеристическая вязкость поли-(*o*-карборанилметокси)фосфазена после хранения его спиртового раствора в течение недели изменилась от 1,7 до 0,32 дл/г.

Исследование полученных полимеров методом динамического ТГА показало, что 5%-ное уменьшение их веса на воздухе наблюдается при сравнительно невысоких температурах (табл. 2). Однако с точки зрения устойчивости к термическому и термоокислительному воздействию положительный вклад карбоновых группировок проявляется в области высоких температур. Как видно из табл. 2, коксовый остаток при нагревании карбонсодержащих полифосфазенов на воздухе в интервале температур 500–600° составляет 35–80%, а в атмосфере гелия даже при температуре 900° достигает в некоторых случаях 100%, в то время как исходный ПХФ и некоторые органозамещенные полифосфазены уже при температуре 500–570° полностью разлагаются [5].



Кривые термогравиметрического (1) и газового анализа (2, 3) (2 – H<sub>2</sub>, 3 – CH<sub>4</sub>) полифосфазена



в аргоне. Скорость нагревания 5 град/мин

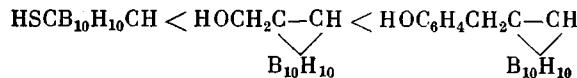
При термогравиметрическом анализе поли-(тетрафторпропокси) (*o*-карборанилметокси)фосфазена (табл. 2, полимер 4) в атмосфере аргона в интервале температур 300–400° с одновременным хроматографированием выделяющихся летучих продуктов (рисунок) было обнаружено, что практически единственным газообразным продуктом является водород. Как видно из рисунка, выделение водорода характеризуется тремя максимумами и при 310–400° сопровождается интенсивным уменьшением веса полимера. За выделение водорода в этом температурном интервале ответственным, по-видимому, является *o*-карбоновое ядро.

При 400° вес полимера стабилизируется и остается на уровне 47% до 900°. В температурном интервале 400–900° кроме основного газообразного продукта – водорода – с максимумами выделения при 520 и 550° при температуре 400–660° происходит образование и небольшого количества метана. Выделение газообразных продуктов в последних случаях обусловлено, вероятно, более глубокими превращениями *o*-карборанилметоксигруппы. Очевидно, при термообработке в результате этих вторичных реакций в карбонсодержащих полифосфазенах протекают процессы структурирования, приводящие в конечном итоге к образованию более термостойких спицых структур.

На примере поли-(тетрафторпропокси) (*o*-карборанилметокси)фосфазена (табл. 2, полимер 5) показано, что уменьшение содержания бора, а следовательно, и карбоновых группировок, не оказывает влияния на температуру 5%-ной потери его веса, однако остаток кокса этого полимера при температуре 500–600° имеет более низкое значение по сравнению с аналогичным полифосфазеном, содержащим большее количество *o*-карборанилметоксильных групп (табл. 2, полимер 4).

Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что с точки зрения положительного влияния на устойчивость полифосфазенов к действию высоких температур исследованные карбоновые реагенты

можно расположить в следующий ряд:



**Исходные вещества.** Гексахлорциклотрифосфазен очищали перекристаллизацией из петролейного эфира с последующей сублимацией в вакууме, т. пл. 111–112,5° (лит. данные [6]: т. пл. 112–114°).

Синтез ПХФ осуществляли по описанной ранее методике [3].

Мономеркарбо-*m*-карборан синтезировали из монолитий-*m*-карборана и серы; т. пл. 207–208° (лит. данные [7]: т. пл. 201–202°).

*o*-Карборанилметанол и *o*-карборанилметилфенол получали по известным методикам [8, 9].

Триэтиламин очищали обработкой хлористым бензоилом с последующей перегонкой над натрием в атмосфере аргона, т. кип. 89° [10], а ТГФ – обработкой KOH с последующей перегонкой) сначала над KOH и затем над натрием; т. кип. 63,5° (лит. данные [11]: т. кип. 65°/751 тор).

**Триэтиламино-мономеркарбо-*m*-карборан.** HCCB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>CSH·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. К 1,6 г HCB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>CH (0,0090 моля), растворенному в 20 мл бензола, добавили 0,92 г (0,0090 моля) триэтиламина. Реакционную смесь кипятили 3 час, после чего растворитель отогнали на водоструйном насосе при температуре 40–50°. Получено 2,38 г белого кристаллического вещества с т. пл. 117°. Выход 95% от теоретич. Найдено, %: S 12,45; В 38,83. C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>B<sub>10</sub>NS. Вычислено, %: S 11,55, В 38,98.

**Гекса-(меркарбо-*m*-карборанил)циклотрифосфазен.** К раствору 3,98 г (0,0143 моля) HCCB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>CSH·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в 15 мл ТГФ прикапали при перемешивании при 20° 0,8 г (0,0023 моля) ГХФ, растворенного в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при 20° 4,5 час. Образовавшийся (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N·HCl отфильтровали, раствор упарили, твердый остаток промыли 4 раза петролейным эфиром с целью удаления непреагировавших исходных веществ и высушили до постоянного веса при 110–130°/1 тор; выход 97% от теоретич. Полученный продукт – белый порошок, хорошо растворимый во многих органических растворителях (ТГФ, ацетон, бензол, хлороформ и др.) – дополнительно очищали переосаждением из раствора в ТГФ водой; выход продукта реакции после переосаждения 73%; т. пл. 114°.

**Гекса-(*m*-карборанил)циклотрифосфазен.** К суспензии 18,9 г (0,1257 моля) LiCB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>CH в 150 мл *o*-ксилола прикапали при температуре 60° 7 г (0,0201 моля) ГХФ в 40 мл *o*-ксилола. Затем постепенно в течение 1 час температуру довели до 100° и нагревали при этой температуре 4 час. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли 3 раза абсолютным этианолом. Высаживанием из раствора в этианоле водой и последующим высушиванием при 100°/1 тор до постоянного веса получено 7,4 г белого порошкообразного вещества. Выход 37% от теоретич. для соединения формулы [NP(CB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>CH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>; т. пл. 62–63°.

Синтез карборансодержащих полифосфазенов проводили в круглодонной четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой, холодильником и трубкой для ввода аргона.

**Полихлор-(меркарбо-*m*-карборанил)fosфазен.** К 1,0 г (0,0085 моля) ПХФ в 50 мл ТГФ при 20° добавили по каплям при перемешивании 5,5 г (0,0191 моля) комплекса мономеркарбо-*m*-карборана с триэтиламином и смесь перемешивали 4 час. Образовавшийся солянокислый триэтиламин отфильтровали, а фильтрат вылили в воду. Выпавший полимер переосаждали сначала из раствора в ТГФ в воду, а затем из раствора в ТГФ в петролейный эфир. Полимер сушили в вакууме при 30–40° до постоянного веса; выход 1,72 г, что составляет 75% от теоретич. для соединения формулы [-N=PCl(SCB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>CH)]<sub>n</sub>. Характеристика полимера приведена в табл. 2 (полимер 3).

**Полихлор-(*o*-карборанилметилфенокси)fosфазен.** К раствору 0,29 г (0,0025 моля) ПХФ в 10 мл ТГФ добавили по каплям при 20° и перемешивании бензольный раствор LiOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>C—CH, приготовленный из 1,25 г (0,0050 моля)

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{cases} \diagdown \\ \diagup \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{cases} \text{CH}$  и 0,32 г (0,0050 моля) C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li. Смесь перемешивали при

20° 5 час. Образовавшийся в результате реакции осадок LiCl отфильтровали, растворители упарили в вакууме водоструйного насоса, а оставшийся остаток переосадили из раствора в ТГФ в воду, а затем из раствора в ТГФ в петролейный эфир. Получено 0,49 г белого порошкообразного вещества. Выход 60% от вычисленного для соединения формулы [-N=P(Cl)(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>—C—CH)]<sub>n</sub>. Характеристика полиме-

ра приведена в табл. 2 (полимер 1).

По аналогичной методике синтезировали и другие полихлор- и поли-(окси)карборанилфосфазены.

**Поли-(тетрафторпропокси) (o-карборанилметокси)фосфазен.** К раствору Li-алкоголята оксиметил-o-карборана в ТГФ, приготовленному из 2,1 г (0,0120 моля) оксиметил-o-карборана и 0,75 г (0,0117 моля)  $C_6H_5Li$ , при капали при  $20^\circ$  раствор 1,16 г (0,010 осново-моля) ПХФ в 20 мл ТГФ. Смесь перемешивали 2 час, затем к ней добавили 1,6 г (0,0120 моля)  $LiOCH_2CF_2CF_2H$  в 5 мл ТГФ и перемешивали при  $20^\circ$  еще 4 час. Выделение полимера и его очистку проводили аналогично предыдущим методикам. Получено 3,43 г светло-желтого порошкообразного вещества. Выход 98% от теоретич. для соединения формулы  $[-N=P(OCH_2CF_2CF_2H)(OCH_2C---CH)]_n$ . Характеристика полимера приведена в



табл. 2 (полимер 4). Термическую деструкцию изучали на электронных термовесах «Setaram» с одновременным анализом газообразных продуктов деструкции; эта работа приведена И. В. Журавлевой и Ю. И. Толчинским, которым авторы приносят благодарность.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18 VII 1979

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Struszczuk, Polimery — tworz wielkoczsteczk, 23, 77, 1978.
2. R. E. Singler, G. L. Hagnauer, N. S. Schneider, Polymer News, 5, 9, 1978.
3. M. A. Андреева, Е. Г. Булычева, Е. А. Любавская, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A21, 48, 1979.
4. H. R. Allcock, T. J. Fuller, K. Tatsumura, J. L. Schmutz, Polymer Preprints, 19, 92, 1978.
5. G. Allen, C. J. Lewis, S. M. Todd, Polymer, 11, 44, 1970.
6. С. М. Жиухин, В. В. Киреев, В. П. Попилин, Г. С. Колесников, Ж. неорганич. химии, 15, 1220, 1970.
7. Л. И. Захаркин, Г. Г. Жигарева, Ж. органич. химии, 36, 886, 1966.
8. Л. И. Захаркин, В. А. Братцев, В. И. Станко, Ж. органич. химии, 45, 789, 1975.
9. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, В. К. Шитиков, В. В. Коршак, Авт. свид. 445284, 1974; Бюлл. изобретений, 1976, № 7.
10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., A10, 1329, 1968.
11. H. Bohme, W. Schürhoff, Chem. Ber., 84, 28, 1951.

## SYNTHESIS AND STUDY OF CARBORANE-CONTAINING POLYPHOSPHAZENES

Korshak V. V., Solomatina A. I., Bekasova N. I.,  
Andreyeva M. A., Bulycheva Ye. G., Vinogradova S. V.,  
Kalinin V. N., Zakharkin L. I.

### Summary

The carborane-containing polyphosphazenes have been for the first time synthesized by polymeranalogous reaction of polydichlorophosphazene with various carborane-containing nucleophils. It has been shown that the maximum degree of the substitution of chlorine by carboranyl groups does not exceed 50%. It has been found that thermal and chemical properties of carborane-containing polyphosphazenes are determined by the type of groups bordering the main polymer chain. Carboranylcyclotriphosphazenes were first synthesized by the reaction of hexachlorocyclotriphosphazene with *m*-carborane derivatives.