

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи



**Зыонг Тьен Нгуен**

**Синтез и исследование функциональных  
олигоарилоксициклотрифосфазенов**

05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химической наук

Научный руководитель: Биличенко Юлия Викторовна  
к.х.н., доцент

Научный консультант: Киреев Вячеслав Васильевич  
д.х.н., профессор

Москва – 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

1. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
2. ВВЕДЕНИЕ.....	6
3. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	9
3.1. Общие сведения о фосфазенах .....	9
3. 1. 1 Циклические фосфазены .....	10
3. 1. 2 Линейные полифосфазены.....	11
3. 1. 3 Циклолинейные и сшитые цикломатричные полифосфазены.....	11
3. 2. Галогенфосфазены .....	12
3. 2.1 Получение хлорциклофосфазенов .....	12
3. 2. 2 Получение полидихлорфосфазенов .....	18
3. 2. 3 Основные реакции хлорфосфазенов .....	18
3. 2. 4 Гидролиз хлорфосфазенов .....	23
3. 3 Арилоксициклофосфазены.....	28
3. 3. 1 Получение гидроксиарилоксициклофосфазенов (ГАРФ) .....	28
3. 3. 2 Гидролиз арилоксихлорциклофосфазенов .....	34
3. 3. 3 Применение арилоксифосфазенов .....	35
3.4 Циклотрифосфазены в качестве модификаторов для синтетических и природных полимеров .....	36
3.5. Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры (ФЭО).....	45
3.5.1. Синтез ФЭО окислительной реакцией .....	45
3.5.2. Получение ФЭО реакцией функциональных органофосфазенов с эпихлоргидрином .....	49
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	56
4.1. Синтез гидроксиарилоксициклотрифосфазенов на основе резорцина .....	56

4.2. Эпоксидирование резорциновых гидроксиарилоксициклотрифосфазенов на основе ФХФ и АХФ .....	99
5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	112
5.1 Характеристики исходных соединений.....	112
5.2 Методики синтезов .....	114
5.3 Методы анализа.....	121
5.3.1. Методика определения эпоксидного числа.....	121
6. ВЫВОДЫ.....	123
7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	124

## 1. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

<b>ААФ</b>	– пара-ацетамидофенол
<b>АХФ</b>	– п-ацетамидофеноксихлорциклотрифосфазен
<b>ГАРФ</b>	– гидроксиарилоксициклотрифосфазен
<b>ГХФ</b>	– гексахлорциклотрифосфазен
<b>ДАК (AIBN)</b>	– динитрил азобисизомасляной кислоты
<b>ДСК</b>	– Дифференциальная Сканирующая Калориметрия
<b>ДФП</b>	– 4,4'-дигидроксиdifенил-2,2-пропана
<b>MALDI-TOF</b>	– Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization -Time Of Flight
<b>MMA</b>	– метилметакрилат
<b>МХНБК</b>	– м-хлорнадбензойная кислота
<b>ОХФ</b>	– октахлорциклотетрафосфазен
<b>ПДХФ</b>	– полидихлорциклофосфазен
<b>ПКМ</b>	– полимерные композиционные материалы
<b>ПУ</b>	– полиуретаны
<b>ТЭА</b>	– триэтиламин
<b>ТЕА</b>	– триэтилалюминий
<b>ФЭО</b>	– фосфазенсодержащий эпоксидный олигомер
<b>ФХФ</b>	– феноксихлорциклотрифосфазен
<b>ХЦФ</b>	– хлорциклофосфазен
<b>ЭХГ</b>	– эпихлоргидрин
<b>Эвгенол</b>	– 4-аллил-2-метоксифенол
<b>ЭО</b>	– эпоксидный олигомер
<b>ЯМР</b>	– ядерно-магнитный резонанс

<b>DBTDL</b>	– дилаурат дибутилолова
<b>НТРВ</b>	– полибутадиен с концевыми гидроксильными группами
<b>PEG</b>	– полиэтиленгликоль
<b>РОТМГ</b>	– полиокситетраметиленгликоль
<b>TDI</b>	– толуилендиизоцианат
<b>ТФХФ</b>	– трифеноксихлорциклотрифосфазен

## 2. ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В последние годы находится все больше областей применения олигомерных и полимерных фосфазенов и их производных. Высокая химическая универсальность и функциональность позволяют получать органофосфазены с заданными свойствами, отвечающими предъявляемым требованиям. Фосфазены могут быть использованы в различных областях науки и техники, начиная с создания модификаторов для промышленных смол и заканчивая компонентами для стоматологических пломбировочных композиций. Применение циклических фосфазенов в качестве модификаторов для полимерных композиционных материалов (ПКМ) становится актуальным направлением.

Продукты поликонденсации хлорциклофосфазенов (ХЦФ) с двухатомными фенолами – гидроксиарилоксициклофосфазены (ГАРФ) – представляют интерес как для синтеза различного типа фосфазеносодержащих полимеров (полиэфиров, фенолоформальдегидных и эпоксидных смол), так и для модификации обычных органических полимеров с целью улучшения их термо- и огнестойкости, а также и физико-механических характеристик.

Поэтому представляется актуальным усовершенствование методов синтеза гидрокси- и эпоксиарилоксициклофосфазенов, которые могут быть использованы в качестве модификаторов обычных полимеров, улучшающих термо- и огнестойкость последних.

**Цель работы:** Общей целью настоящей работы является синтез олигомерных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов (ГАРФ) пониженной функциональности, их эпоксидных производных и определение возможных путей использования полученных соединений. Для реализации этой цели необходимо было решить следующие задачи:

- оптимизировать методы синтеза частично замещенных арилоксихлорциклотрифосфазенов на основе гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) с выделением и идентификацией соответствующих производных фенола (ФХФ) или парацетамола (АХФ);

- разработать оптимальные методы получения смешанных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов на основе ФХФ или АХФ и резорцина;
- установить основные закономерности эпоксициклирования смешанных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов эпихлоргидрином, а также строение и состав образующихся на фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров.

### **Научная новизна.**

Синтезированы и с помощью ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии охарактеризованы феноксихлор- (ФХФ) и п-ацетамидофеноксихлорциклотрифосфазены (АХФ).

Разработаны два новых метода синтеза смешанных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов реакцией ФХФ или АХФ с резорцином в гетерогенной смеси циклогексан-пиридин и в среде ацетонитрила с акцептированием образующейся  $\text{HCl}$  карбонатом калия.

Установлены оптимальные условия эпоксициклирования ГАРФ на основе ФХФ реакцией с эпихлоргидрином в избытке последнего в присутствии  $\text{KOH}$ , получены и охарактеризованы эпоксициклотрифосфазены с эпоксидным числом от 6 до 11.

Выявлено протекание побочных реакций при эпоксициклировании смешанных гидрокси-м-фенокси-п-ацетамидофеноксициклотрифосфазенов, приводящих к сшиванию и деструкции образующихся продуктов.

### **Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации.**

Анализ влияния соотношения ФХФ (АХФ) : резорцин на состав и строение олигомеров образующихся при их взаимодействии – гидрокси-м-фениленоксициклотрифосфазенов показал отклонение указанной реакции от теории трехмерной полимеризации Флори. Это отклонение объяснено влиянием стерических факторов при замещении последних атомов хлора в трифосфазеновом цикле.

Синтезированные эпоксидные фосфазенсодержащие олигомеры на основе резорцина рекомендованы для получения ограниченно горючих или полностью негорючих полимерных композиционных материалов.

**Методология и методы исследования.** В работе использован комплекс современных методов для определения строения и состава синтезируемых олигомеров:  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, дифференциально-сканирующая калориметрия. Оценка свойств соединений осуществлена в соответствии с системой государственных и международных стандартов.

**Положения, выносимые на защиту:**

- методы синтеза гидроксиарилорксифосфазенов на основе смеси арилорксихлорциклофосфазенов и резорцина;
- синтез эпоксифосфазенов на основе смеси хлорциклофосфазенов, резорцина и фенола или п-ацетамидофенола;
- закономерности образования гидрокси- и эпоксифосфазеновых олигомеров.

**Степень достоверности и апробация результатов:** Методологии и методы исследования базируются на использовании как известных опробованных ранее методов синтеза арилорксихлорфосфазенов, так и разработанных лично автором и подтвержденных при изготовлении опытного образца гидроксиарилорксифосфазенов и фосфазенсодержащих эпоксидных смол на их основе. Основные результаты и положения диссертации опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, две из которых в Web of Science и Scopus обсуждены на I Коршаковской Всероссийской конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры» (ИНЭОС, Москва, Россия, 2019), 15 Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019» (Москва, Россия, 2019), 14 Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018» (Москва, Россия, 2018), 13 Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017» (Москва, Россия, 2017) и 24 Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017» (Москва, Россия, 2017).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения №05.604.21.0231, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60419X0231.

### 3. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

#### 3.1. Общие сведения о фосфазенах

Фосфазены – фосфоразотистые элементооргано-неорганические олигомеры или полимеры, содержащие повторяющиеся  $[-P(R)_2=N-]_n$  звенья с диапазоном значений  $n$  от 3 до более 1000, соответствующие циклическим (до 24 звеньев) и линейным структурам (Рис. 1). Заместители  $R$  у атома фосфора могут быть неорганическим или органическим радикалами, такими как галогены ( $-Cl$ ,  $-F$ ) или алифатические и ароматические радикалы.

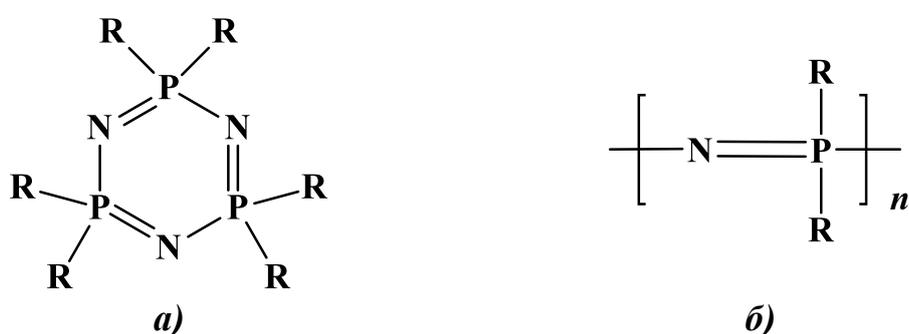


Рисунок 1 – Общая структура циклических (а) и полифосфазенов (б)

Некоторое формальное сходство фосфазенов может усмотреть с другими гетероатомными системами, такими как полиоксиметилены, поли- или циклосилоксаны (Рис. 2). Однако отличительная двойная связь фосфор – азот в фосфазене вносит больше важный вклад, чем внешнее структурное подобие [2].

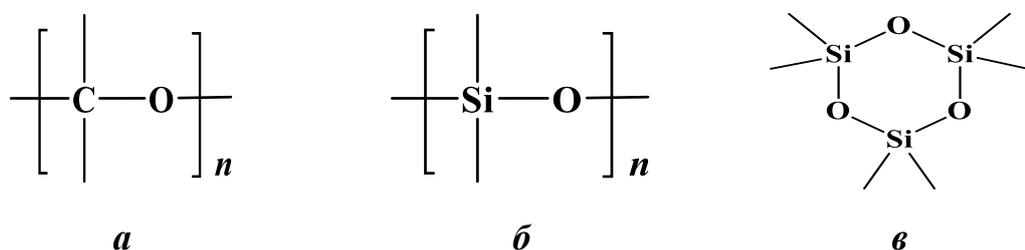


Рисунок 2 – Структурные виды полиоксиметиленов (а), полисилоксаны (б), циклотрисилоксаны (в)

### 3. 1. 1 Циклические фосфазены

Циклофосфазены – циклические олигомерные материалы, содержащие, как правило, от 3 до 24 звеньев. Наименьшим теоретически нестабильным возможным циклическим фосфазеном является димер  $[N=PR_2]_2$ . В некоторых случаях могут быть более высокомолекулярными гомологами, такими как фторциклофосфазены  $[NPF_2]_n$ ,  $n = 3 - 40$ . Типичными объектами исследований среди циклофосфазенов могут служить трех- и четырехзвеньевые циклы (Рис. 3).

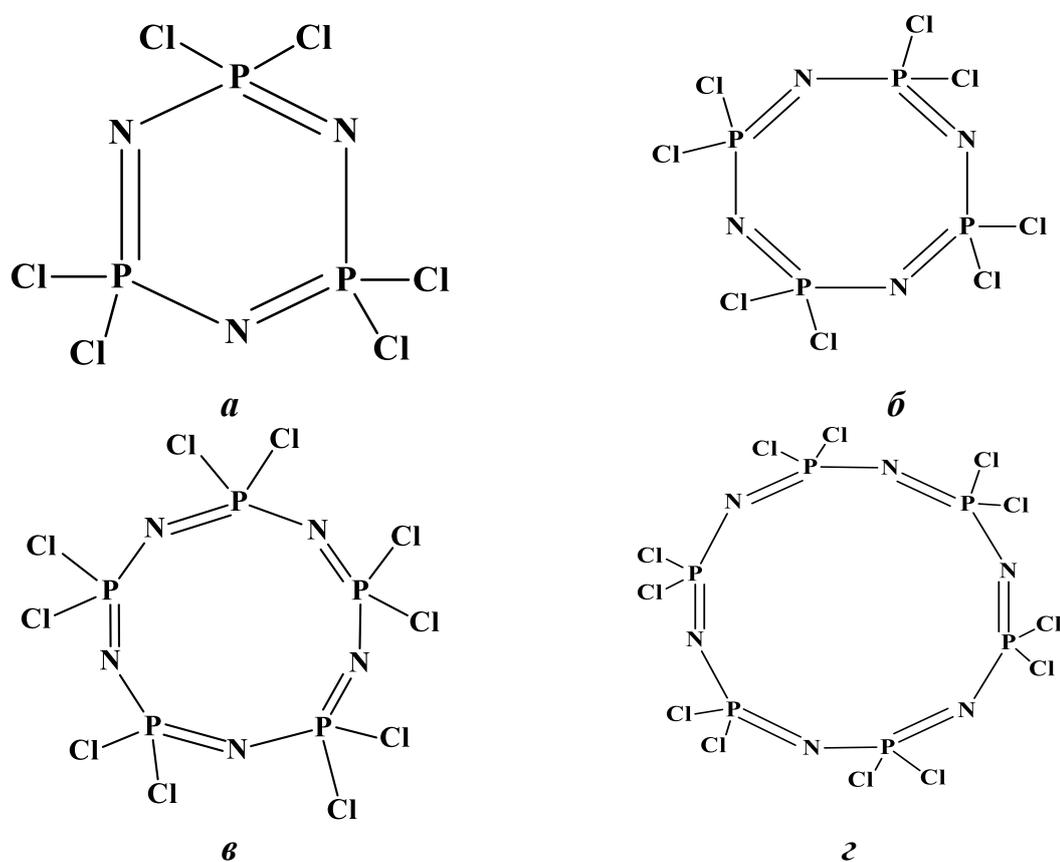


Рисунок 3 – Примеры циклофосфазенов: *a* – ГХФ, *б* – ОХФ, *в* – декахлорциклопентафосфазен, *г* – додекахлорциклогексафосфазен.

Циклофосфазены растворяются в много полярных и даже неполярных растворителях и отличаются различной химической стабильностью [5].

### 3. 1. 2 Линейные полифосфазены

Полифосфазены – класс элементоорганических полимеров, имеющих чередующиеся атомы азота и фосфора в цепи, которая характеризуется повторяющимися двойными и одинарными связями. Следует отметить, что  $\pi$ -электроны двойных связей не полностью делокализованных и делокализация прерывается атомами фосфора приводя к системе блоков P–N=P. Благодаря этому линейные полифосфазены не являются электронно-проводящим и считаются хорошими кандидатами на композиционные материалы [25].

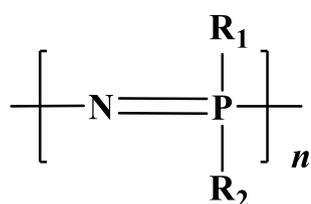
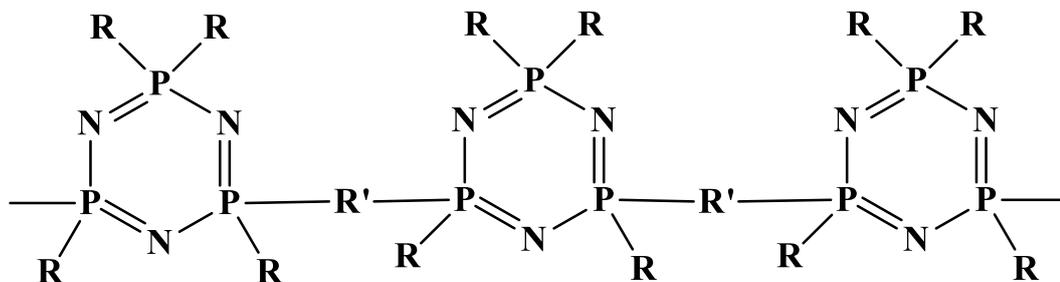


Рисунок 4 – Молекулярная структура линейных фосфазенов

Боковые группы  $R_1$ ,  $R_2$  у атома фосфора линейных полифосфазенов могут быть органическими, неорганическими или металлоорганическими. При этом макромолекула может содержать от 100 до 15000 и более звеньев, что соответствует молекулярной массе полифосфазена составляющей от 2 до 10 млн [6].

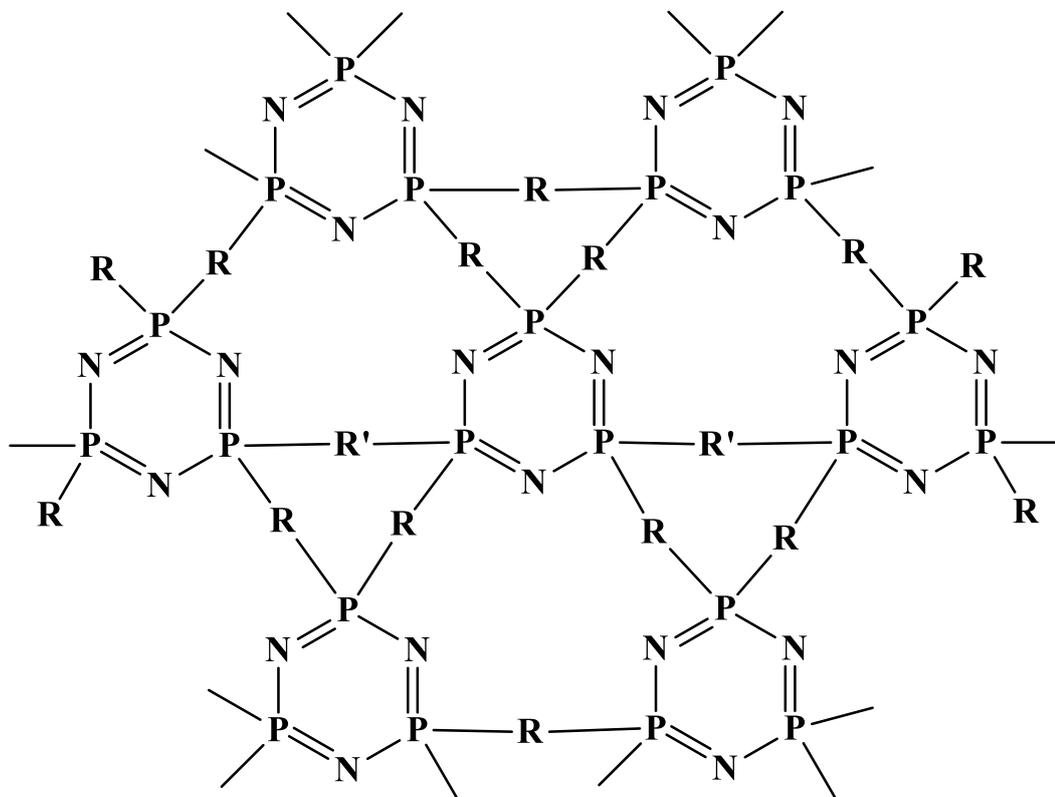
### 3. 1. 3 Циклолинейные и сшитые цикломатричные полифосфазены

Путем сшивки негеминальными бифункциональными реагентами циклических олигомеров можно получить циклолинейные полифосфазены [2].



Сшитые цикломатричные полимеры обладают жесткой трехмерной структурой, образующиеся в результате взаимодействия циклофосфазена с

бифункциональными реагентами, такими как диамины или диолы. Для понижения молекулярных масс таких полимеров, можно использовать частичное замещение атомов хлора на монофункциональный заместитель, например фенол.



В отличие от разветвленных и линейных фосфазеновых полимеров, которые способны растворяться в органических веществах, слабосшитые полимеры не растворяются, а только набухают в них.

## 3. 2. Галогенфосфазены

### 3. 2.1 Получение хлорциклофосфазенов

В 1895 году [8] Стокс впервые детально исследовал реакцию частичного аммонолиза пентахлорида фосфора хлористым аммонием и установил факт образования при этом циклических гомологов  $[PNCl_2]_{3-8}$ , разделил и охарактеризовал эти гомологи, а также установил способность их к термической полимеризации при температуре выше  $900^{\circ}C$  (1) :



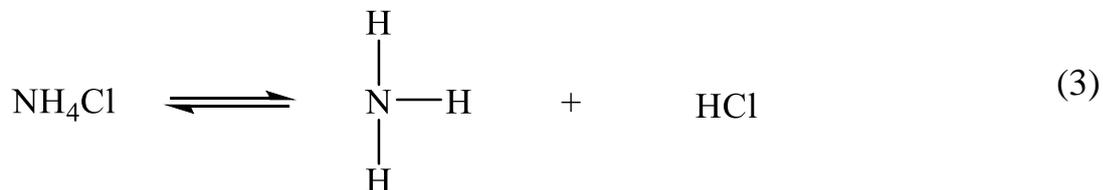
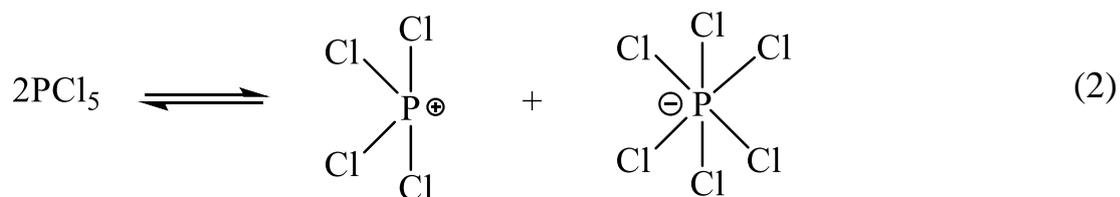
Состав и выход гомологов менялся в зависимости ряда условий, таких как природа растворителя, соотношение исходных реагентов и реакционная температура [9-15]. Реакция частичного аммонолиза может происходить в среде растворителя или без него [7, 16], но температура должна быть выше 120°C. Высококипящие растворители могут быть *симм*-тетрахлорэтан (высокотоксичен,  $T_{\text{кип}}=146^\circ\text{C}$ ) [2, 9], нитробензол (токсичен,  $T_{\text{кип}}=211^\circ\text{C}$ ) [11, 20, 21], особенно хлорбензол (малотоксичен,  $T_{\text{кип}}=131^\circ\text{C}$ ) [17-19].

Для увеличения выхода циклических или линейных гомологов, также ускорения скорости реакции использованы различные катализаторы. Известны три вида катализаторов: третичные и ароматические амины (в роли и катализатора и растворителя), такие как пиридин, хинолин, триэтиламин [14]; кислоты Льюиса  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ...[11, 12, 15, 17]; соли переходных металлов, а также их порошки  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ...[14, 16, 22].

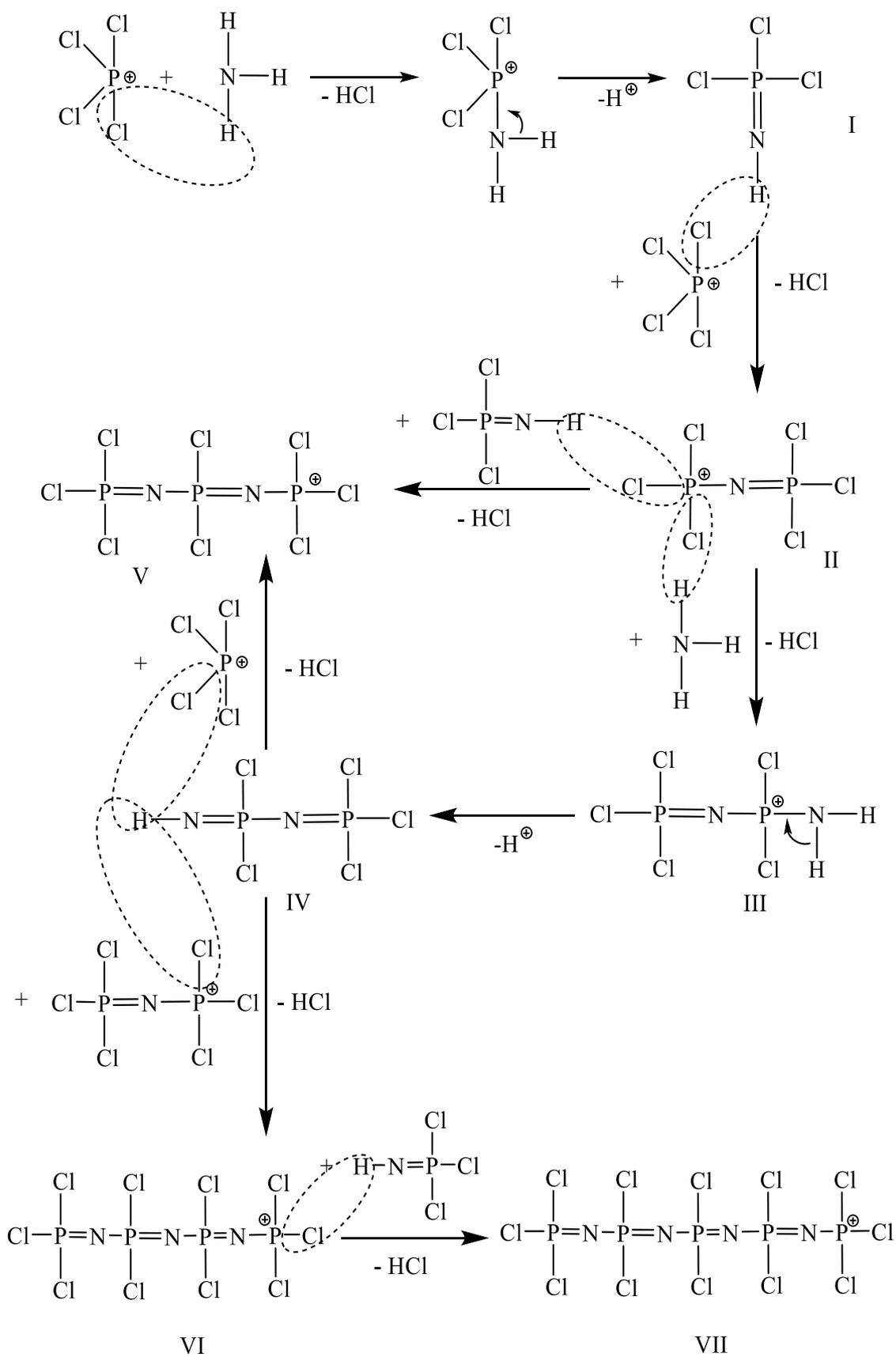
Соотношение хлористого аммония к пентахлориду фосфора решает преимущественный продукт реакции. Так хлорциклофосфазены получены при избытке первого, иначе – линейные соединения. При этом варьирование количества катализатора также приводит к изменению составного выхода фосфазеновых гомологов [17].

Объяснение о механизме процесса образования хлорциклофосфазена из пентахлорида фосфора и хлорида аммония, предложенные М. Бекке-Геренг и Э. Флуком [20, 23, 24], описывается по некоторым этапам.

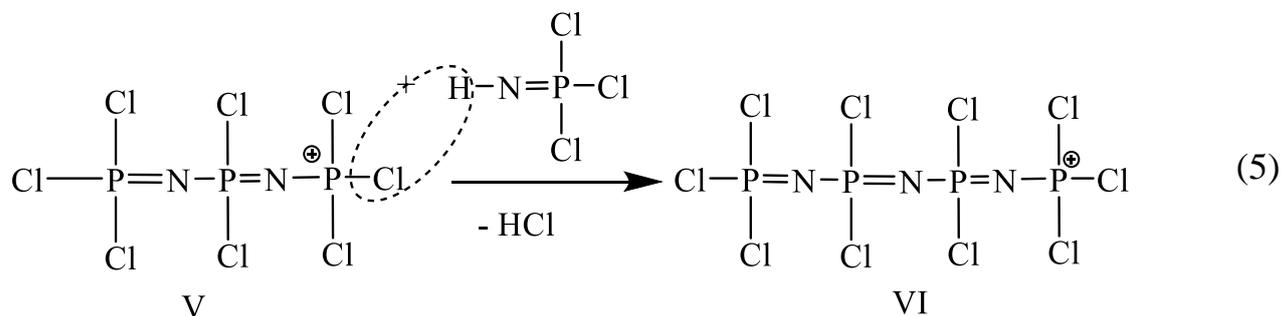
В начале реакции протекают диссоциации  $\text{PCl}_5$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на ионы и молекулы, соответственно (2, 3).



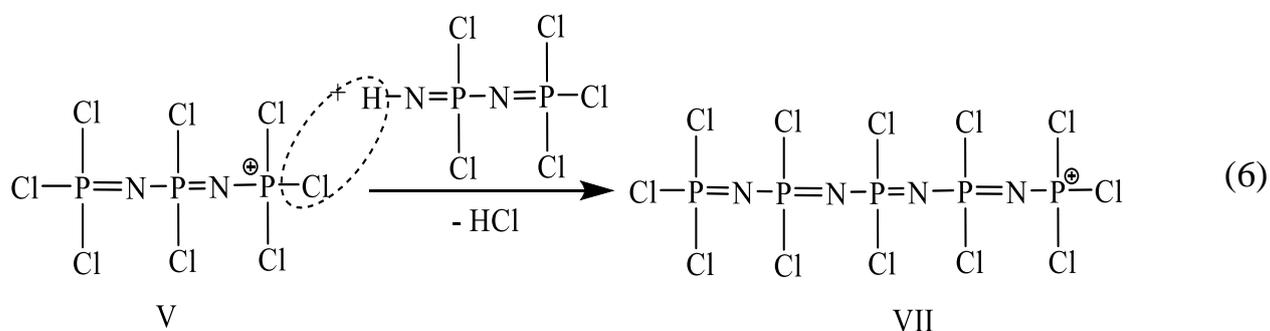
Образующийся ион  $[\text{PCl}_4]^+$  взаимодействует с молекулой  $\text{NH}_3$  с последующими отрывами  $\text{HCl}$  и  $\text{H}^+$ . В результате образуется высокоактивный монофосфазен (I). За счет группы  $-\text{NH}$  он ещё реагирует с  $[\text{PCl}_4]^+$  с образованием нового катиона (II). Свойства иона (II) похожие на свойства у  $[\text{PCl}_4]^+$ , поэтому происходит дальнейший рост цепи до соединения (V) путём очередного взаимодействия (II) с  $\text{NH}_3$  и  $[\text{PCl}_4]^+$ . При этом также возникают промежуточный ион (III) и дифосфазен (IV) (4).



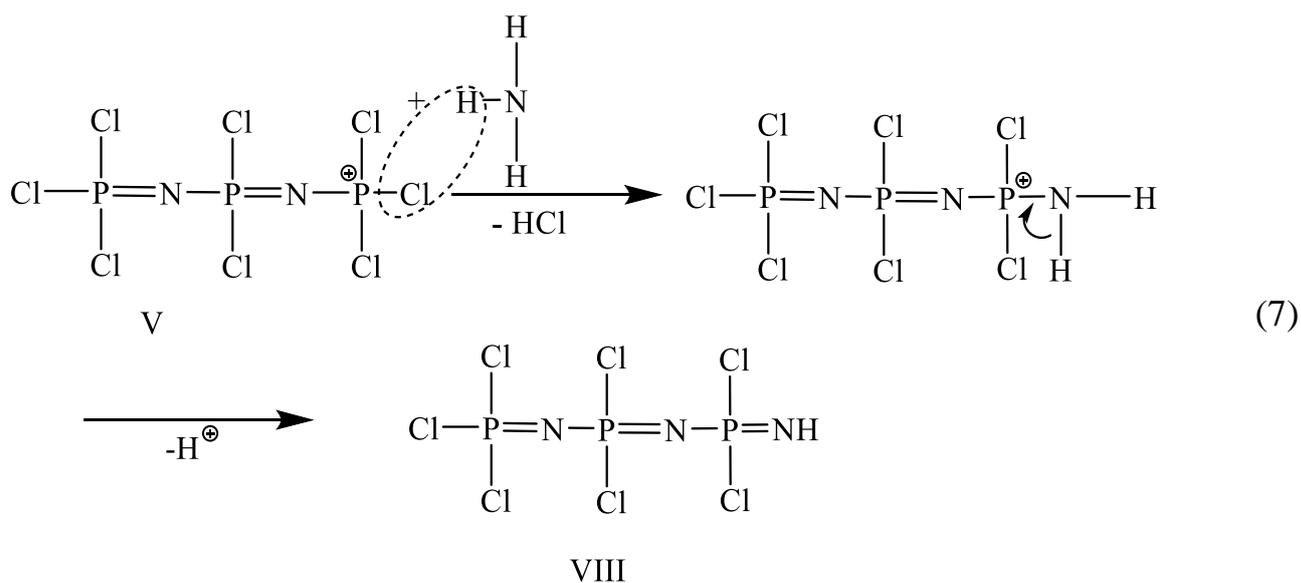
Ион (VI) может образоваться по реакции как дифосфазена (IV) с (II), так и монофосфазена (I) с (V) по схеме (5).

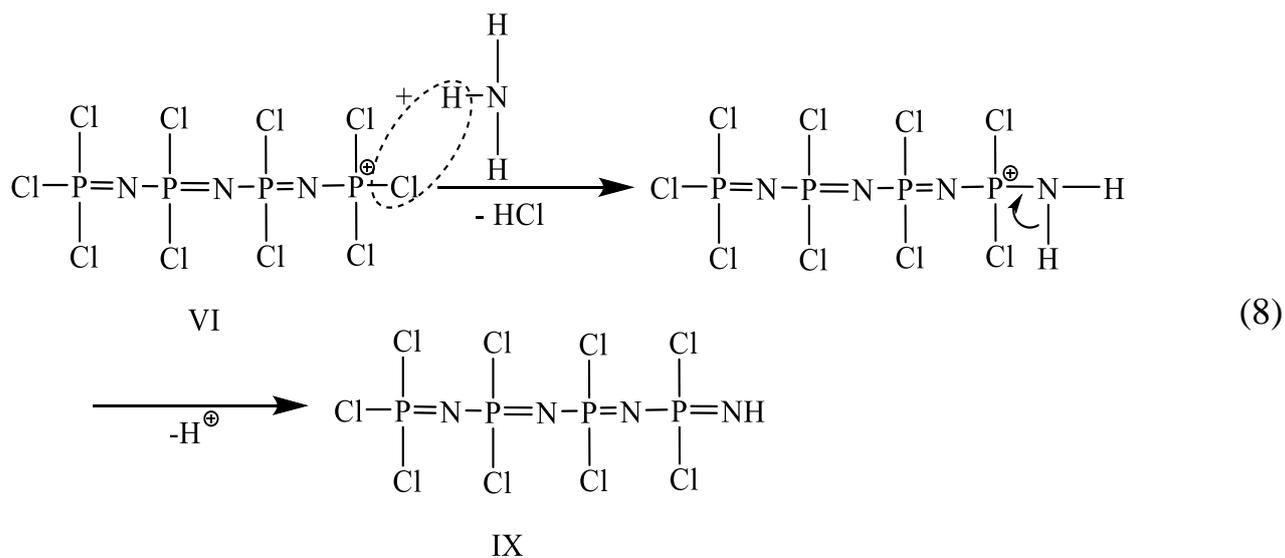


Катион (VII) также образуется соответствующими присоединениями моно- (I) и дифосфазена (IV) к (VI) и (V) по схеме (6).

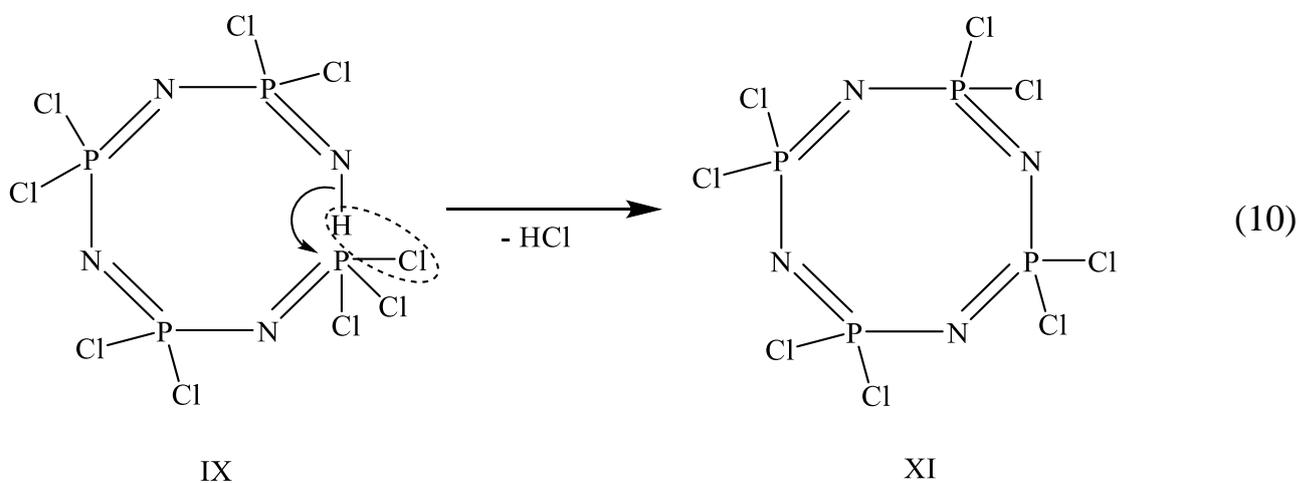
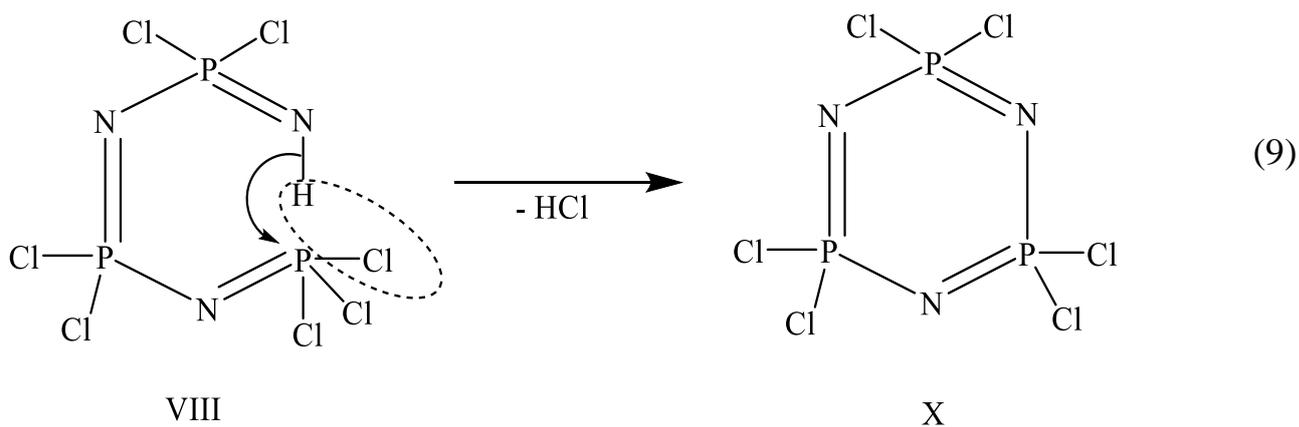


Два соединения (V) и (VI) могут реагировать с  $\text{NH}_3$  по схеме (7, 8).



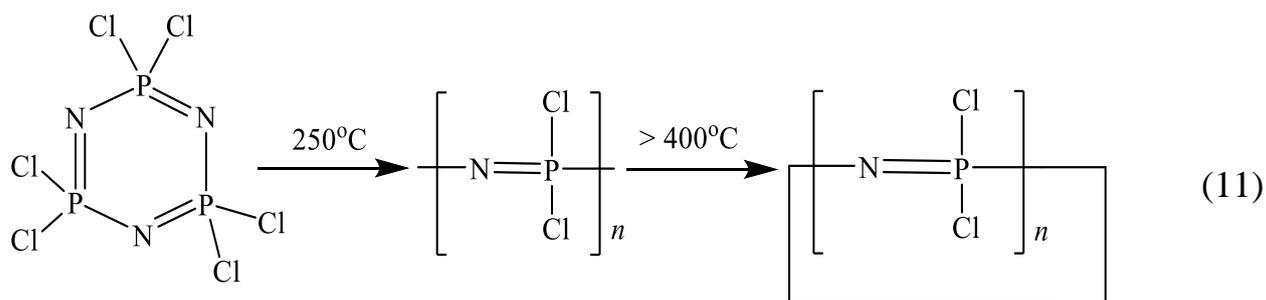


Трифосфазен (VIII) и тетрафосфазен (IX) циклизуются с образованием шестичленного гексахлорциклотрифосфазена (X) и восьмичленного октахлорциклотетрафосфазена (XI) по схемам (9, 10).



### 3. 2. 2 Получение полидихлорфосфазенов

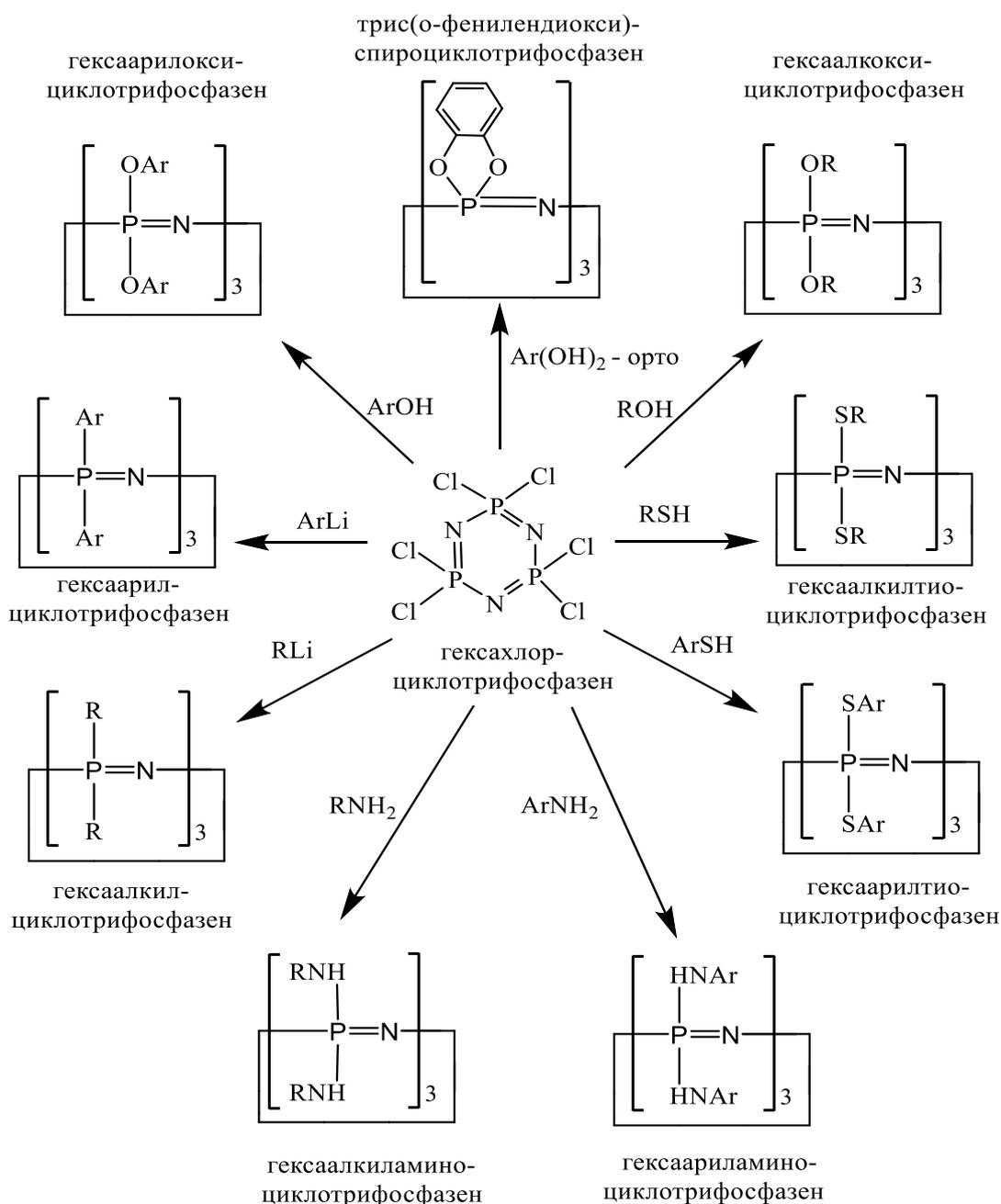
По работам Стокса [4, 26] и Олкока [27, 28] синтез полидихлорфосфазенов может быть осуществлен термической полимеризацией ГХФ при выше 250°C. Дальнейшее нагревание образовавшегося полидихлорфосфазена выше 400°C приводит к деполимеризации цепи и образованию смеси хлорциклофосфазенов, преимущественно тример ГХФ (11).



В качестве катализаторов полимеризации ГХФ используют кислоты Льюиса, фосфорную кислоту, хлориды металлов [29].

### 3. 2. 3 Основные реакции хлорфосфазенов

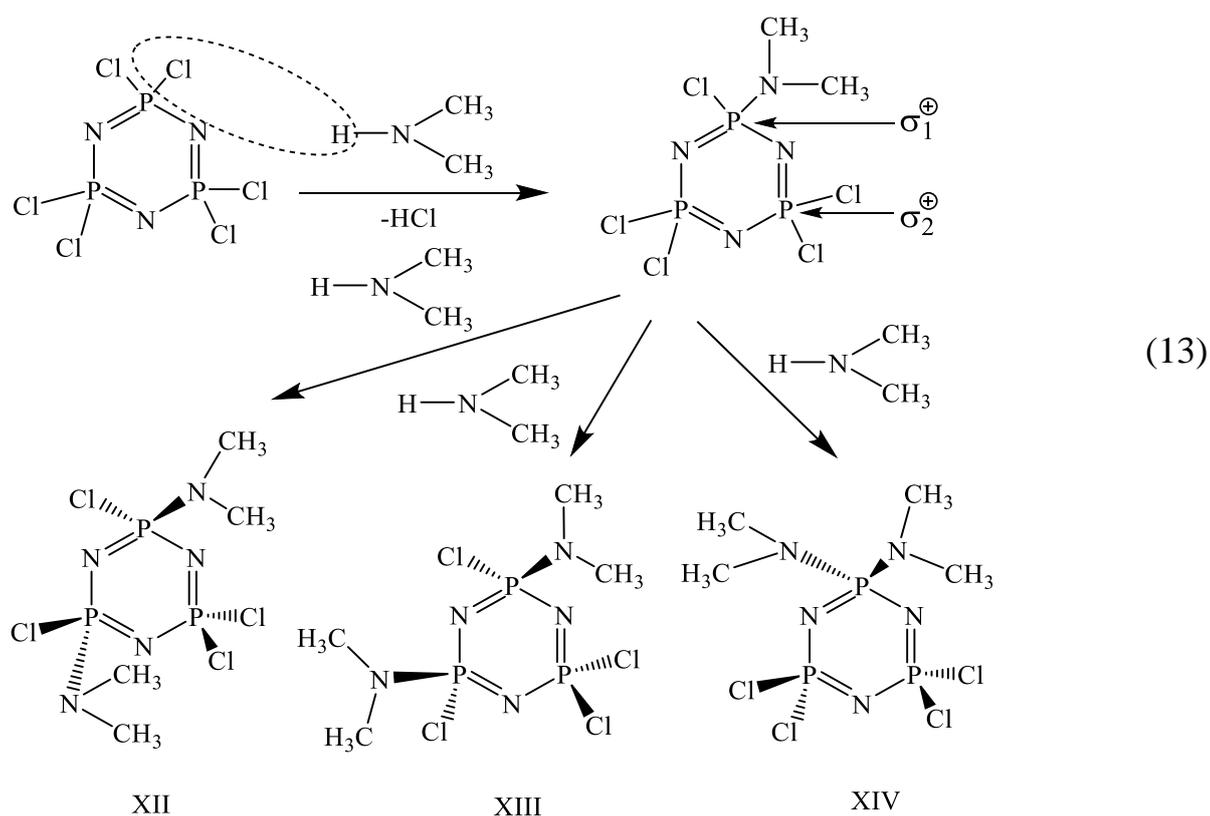
Циклические хлорфосфазены и полихлорфосфазены обладают подобными химическими свойствами за счет связи фосфор – хлор в повторяющемся звене ( $-\text{PCl}_2 = \text{N}-$ ). При этом атом хлора может заменяться различными органическими функциональными группами по нуклеофильным реакциям. Однако меньшие стерические затруднения проявляются в полидихлорфосфазене и в высших циклофосфазенах более активными к нуклеофильному замещению по сравнению с гексахлорциклотрифосфазеном [32]. Простейшие из реакций ГХФ с разными классами соединений на схеме (12), а именно: фенолиз, алкоголиз, арилирование, меркаптолиз, алкилирование, аминализ.



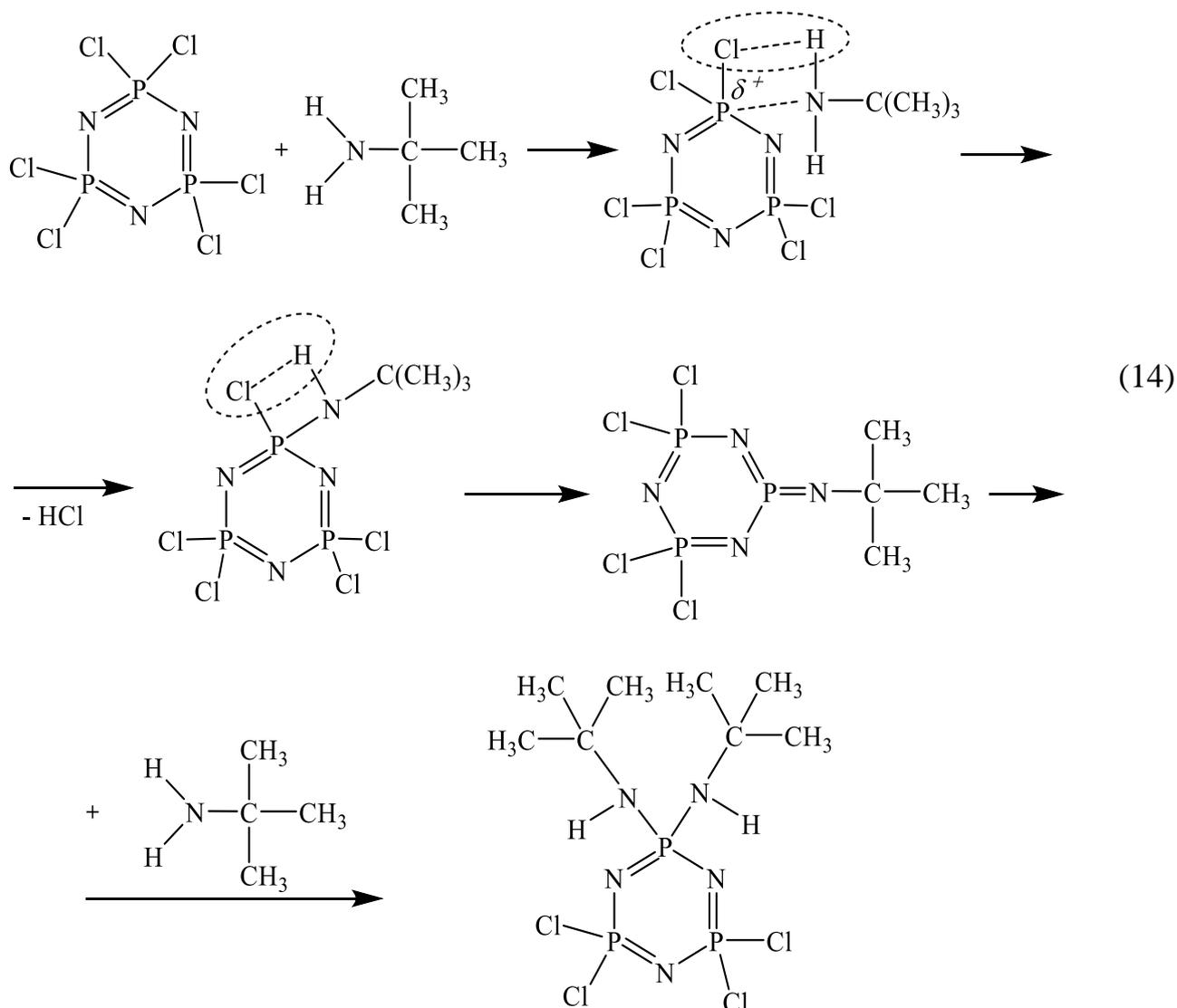
Молекула ГХФ содержит шесть атомов хлора, поэтому в принципе она может реагировать с нуклеофильными агентами в разных соотношениях, в результате можно получить как полные (гекса-), так и частично (моно-, ди-, три-, тетра-, пента-) замещенные индивидуальные или смешанные производные. При этом ди-, три-, тетра-замещённые хлорциклотрифосфазены могут быть геминальными (замещение двух атомов хлора у одного атома фосфора) и негеминальными (замещение двух или трёх атомов хлора на разных атомах фосфора). В зависимости от относительного стереорасположения заместителей негеминальные производные имеют цис – и транс – изомеры. Составы и

структуры образующихся продуктов замещения определяются природой и количеством нуклеофильного реагента, а также условиями проведения реакции.

Рассмотрим образование региоизомера при замещении хлора на аминогруппы в реакции ГХФ с диметиламином (13). Замещение первого атома хлора приводит к уменьшению величины частичного положительного заряда на этом атоме фосфора по сравнению с соседним атомом фосфора ( $\sigma_1^+ < \sigma_2^+$ ). Этим обусловлено преимущественное дальнейшее замещение атома хлора на последнем. В результате реакции возможные продукты могут включать транс-негеминальный (XII), цис-негеминальный (XIII) и геминальный (XIV) изомеры.

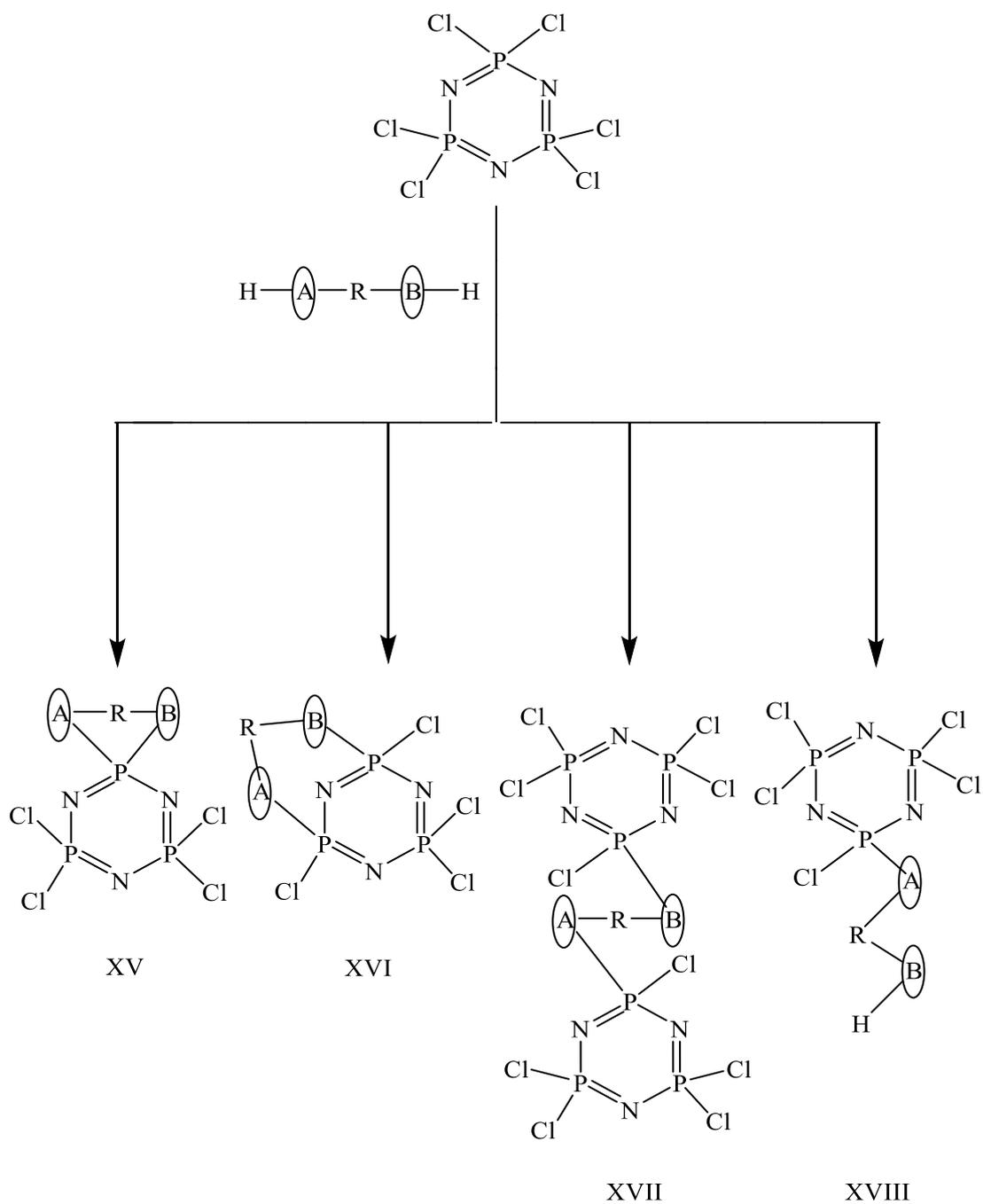


Геминальный механизм реализуется при замещении хлоров ГХФ третбутиламином, это связано с нуклеофильной реакцией типа  $S_N1$ , а именно образованием промежуточного комплекса, к которому подвергается атаке следующей молекулой амина (14).

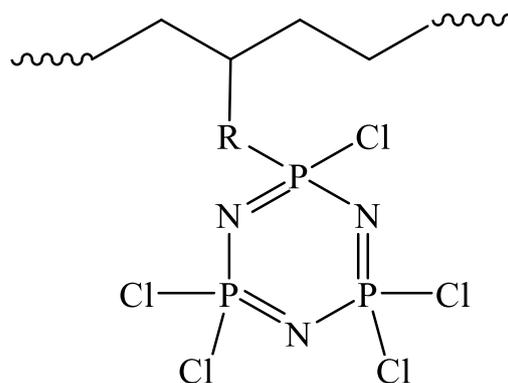


К геминальному преимуществу часто относятся амино-, фенилтио-, этилтиофосфазены [26], а к негеминальному – арилокси-, алкоксифосфазены [33].

В реакции ГХФ с бифункциональными агентами могут образоваться несколько производных продуктов (15), таких как спиро- (геминальное замещение двух атомов хлора – XV), анса- (негеминальное замещение двух атомов хлора – XVI), мостовое (замещение двух атомов хлора отдельных молекул ГХФ – XVII) и открытое (замещение только одного атома хлора – XVIII) соединений [8].



В зависимости от условий реакции ГХФ с полифункциональными реагентами образуются продукты с различной степенью сшивки: трехмерные, цикломатричные или разветвленные (XIX) [1, 31].



XIX

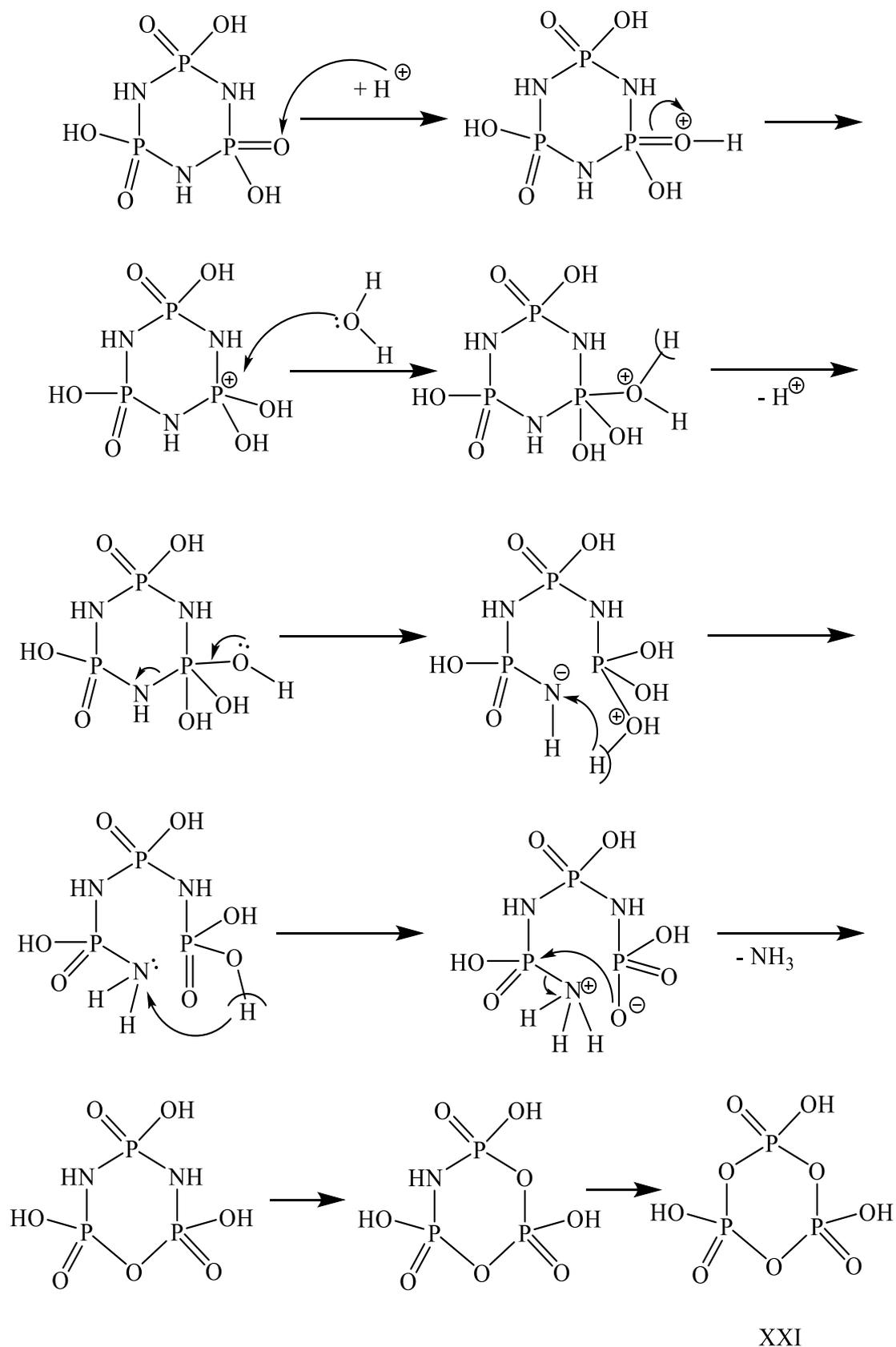
### 3. 2. 4 Гидролиз хлорфосфазенов

ГХФ в твердом состоянии не гидролизуется водой и влагой воздуха, и даже при перегонке с водяным паром. Однако под действием кислотного, щелочного катализа или органического растворителя он превращается в другие соединения линейного типа и фосфазаны [1].

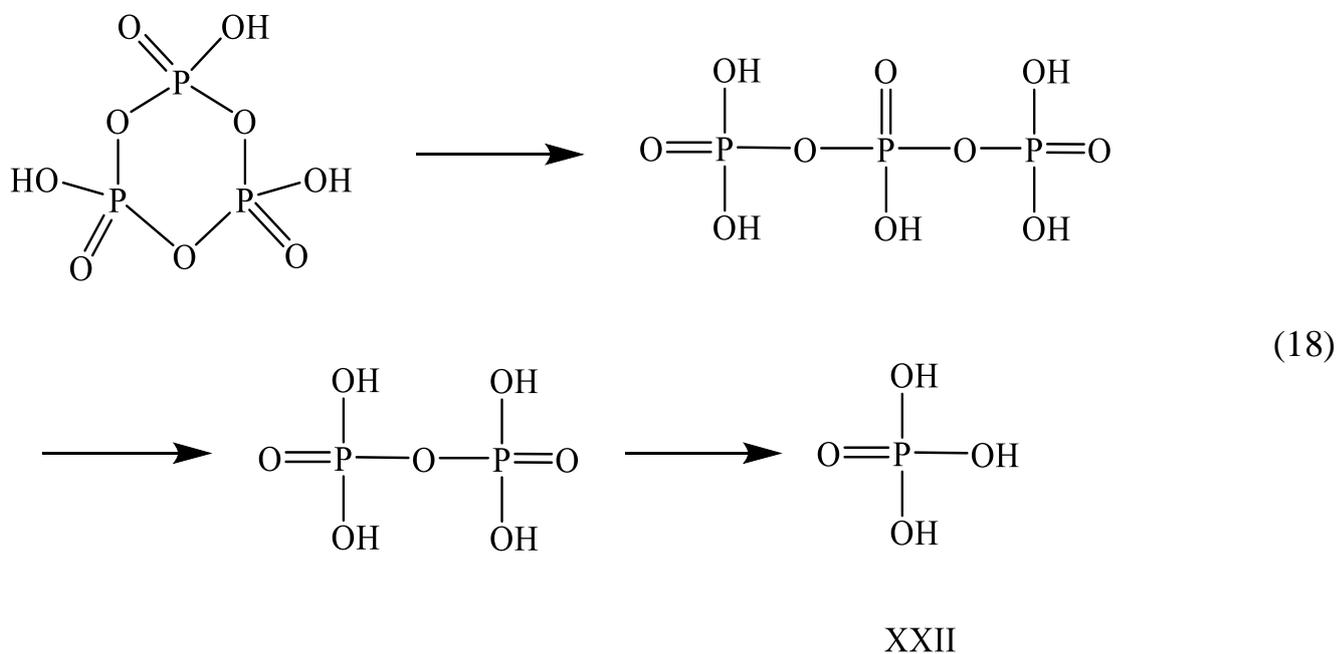
Гидролиз ГХФ проходит по следующей схеме (16):



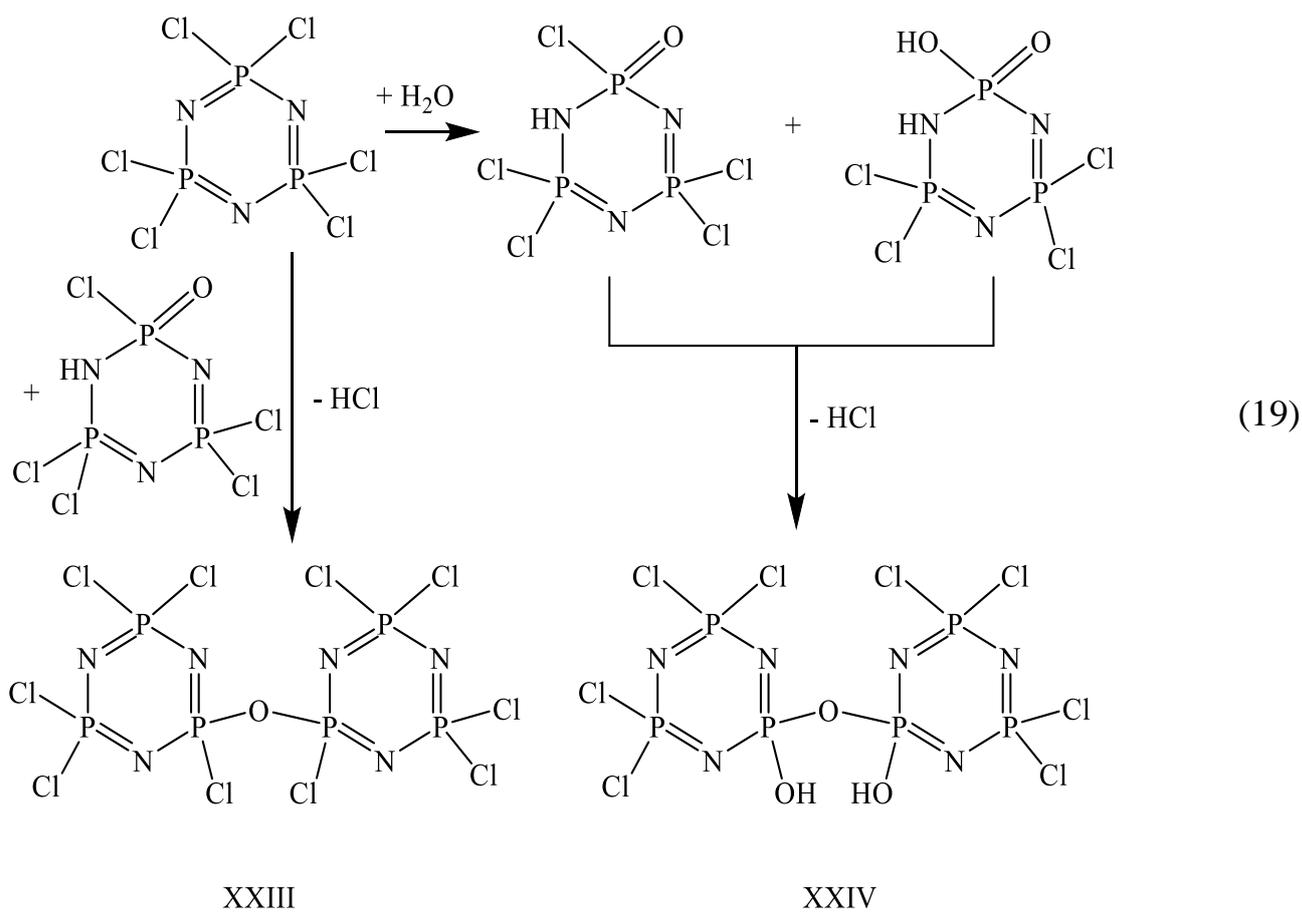
Фосфазан (XX) в присутствии кислоты продолжает гидролизироваться по схеме (17):



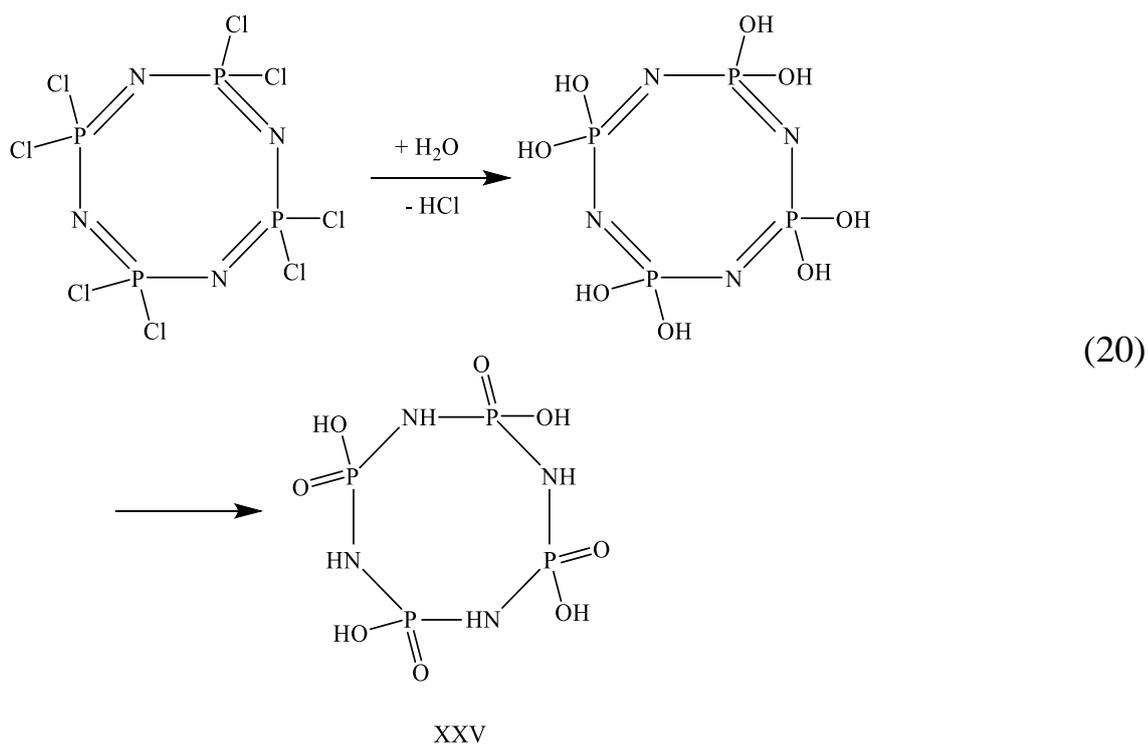
Образующая триметафорная кислота (XXI) раскрывается и в итоге превращается в ортофосфорную кислоту (XXII), которая в присутствии аммония образует кислый аммонийфосфат (18):



В случае щелочного гидролиза ГХФ происходят те же реакции, что описаны выше, но еще быстрее. Гидролиз ГХФ в нейтральной среде (19), например в тетрагидрофуране с небольшим количеством  $\text{H}_2\text{O}$ , приводит к образованию димеров циклофосфазена XXIII и XXIV, которые могут далее гидролизироваться до образования сшитых полициклофосфазенов [30, 34].



По сравнению с ГХФ, гидролиз октахлорциклотетрафосфазена (ОХФ) останавливается на стадии тетрагидрокситетраоксофосфазаном XXV, или тетраметафосфиновой кислоты.



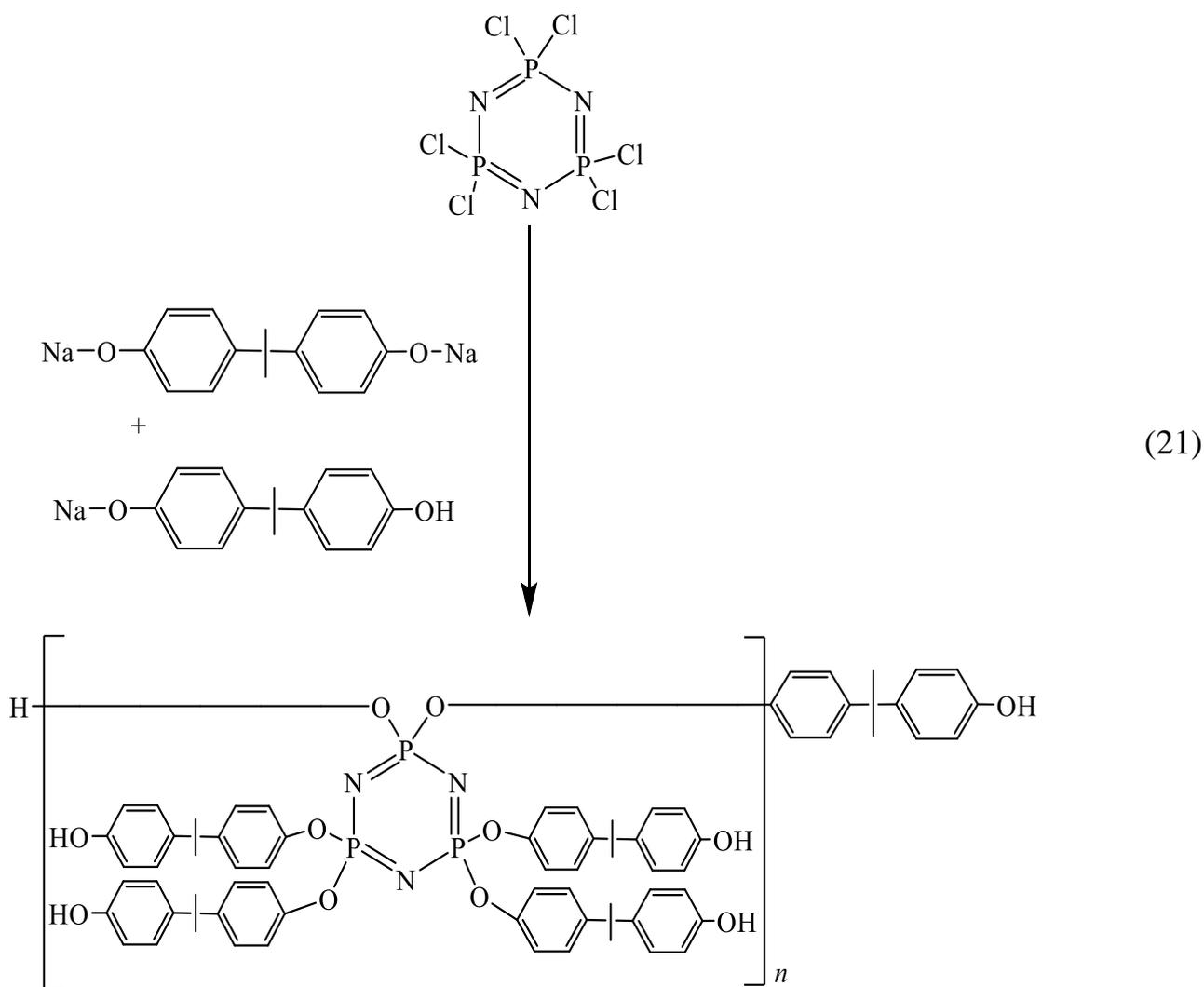
### **3.3 Арилоксициклофосфазены**

В отличие от хлорциклофосфазена, арилоксициклофосфазены обладают более гидролитической устойчивостью. Они обладают комплексом необходимых свойств для синтеза различных фосфазенсодержащих производных благодаря высокой химической активности функциональных групп, таких как больше всего гидроксид-, метакрилокси-, эпокси-, амино- и другие [35, 36]. Данные соединения представляют интерес в качестве модификаторов полимерных композитов, улучшающих термостойкость и механические свойства последних [36].

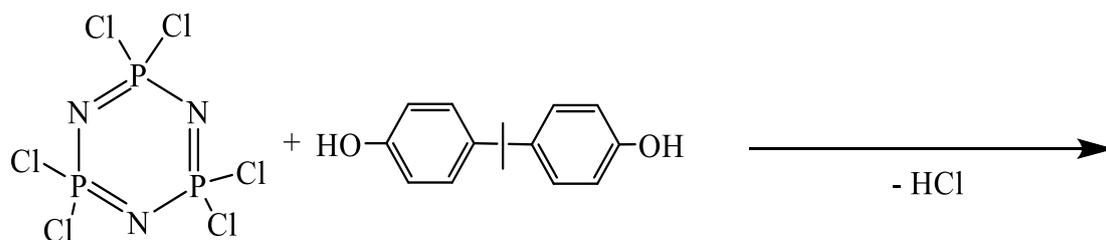
#### **3.3.1 Получение гидроксиарилоксициклофосфазенов (ГАРФ)**

Существует два подхода к получению гидроксиарилоксициклофосфазенов (ГАРФ): ввод избытка гидроксиарилокси-реагента [37, 38, 39] и использование защитных групп [40-43]. Последний метод носит преимущество за счет присоединения монофункционального реагента с фосфазеном.

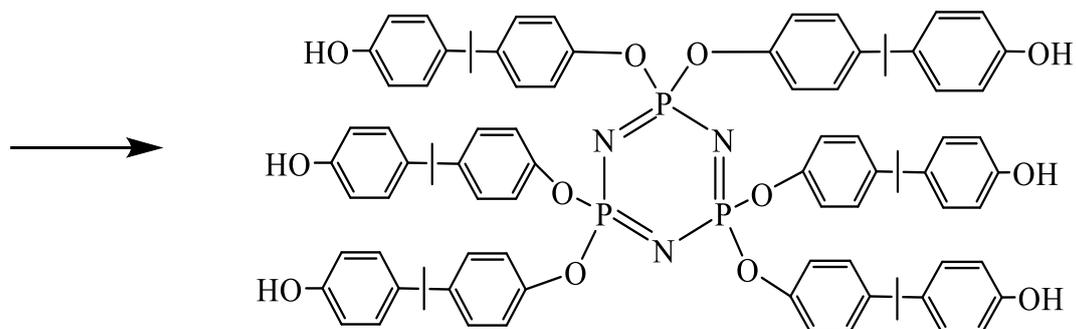
Одним из самых простых способов синтеза ГАРФ это реакции натриевых производных дифенилпропана (ДФП) с ГХФ, приводящие к образованию частично-сшитых олигомеров [37] (21):



При взаимодействии ГХФ сДФП при мольном соотношении 1:24 по акцепторному методу, например, в хлорбензоле в присутствии гетерогенного ( $K_2CO_3$ ) или гомогенного (пиридин) акцепторов  $HCl$ , можно получить индивидуальный гидроксиариллоксифосфазен с повышенным выходом [39] (22):

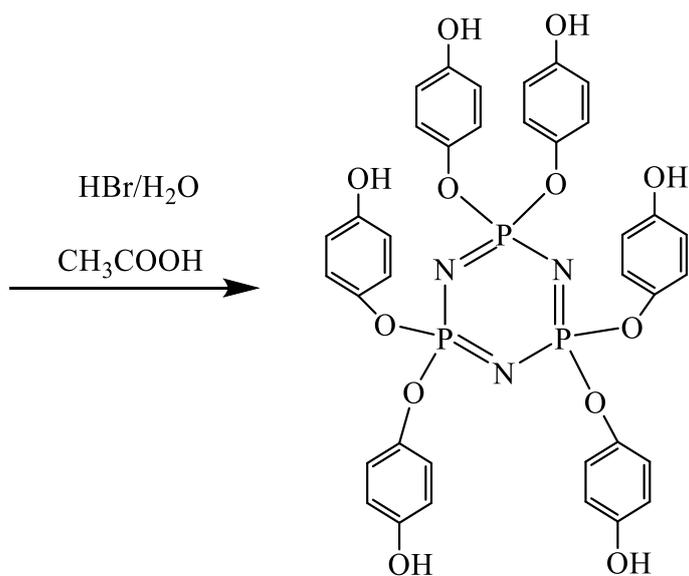
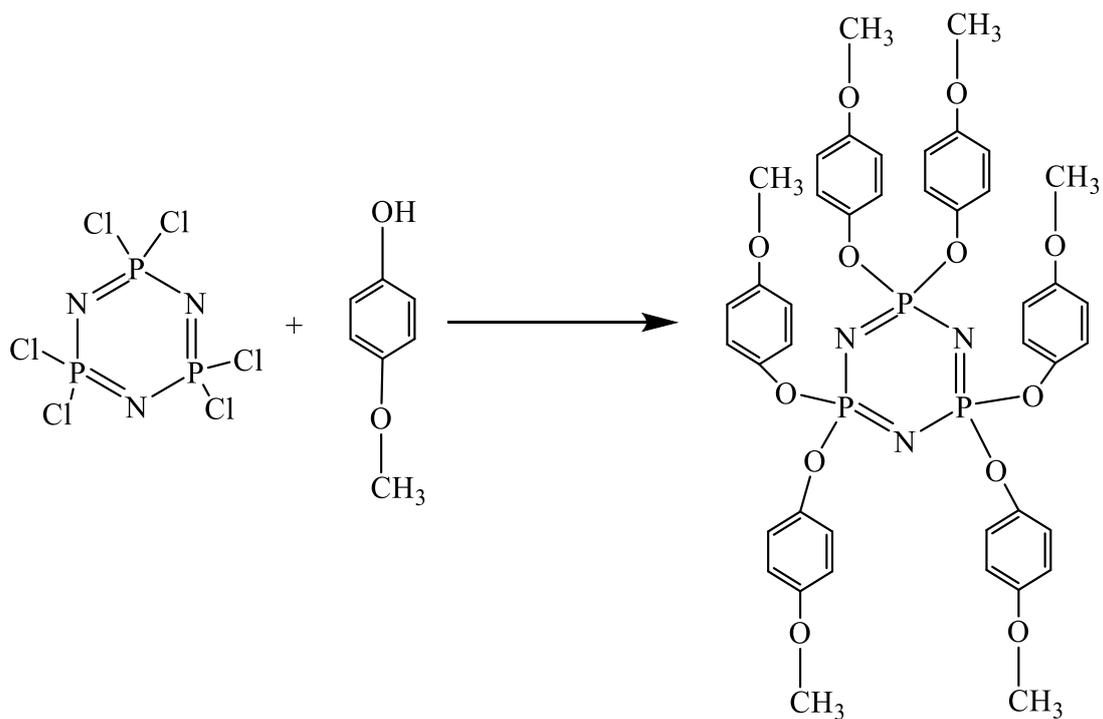


(22)

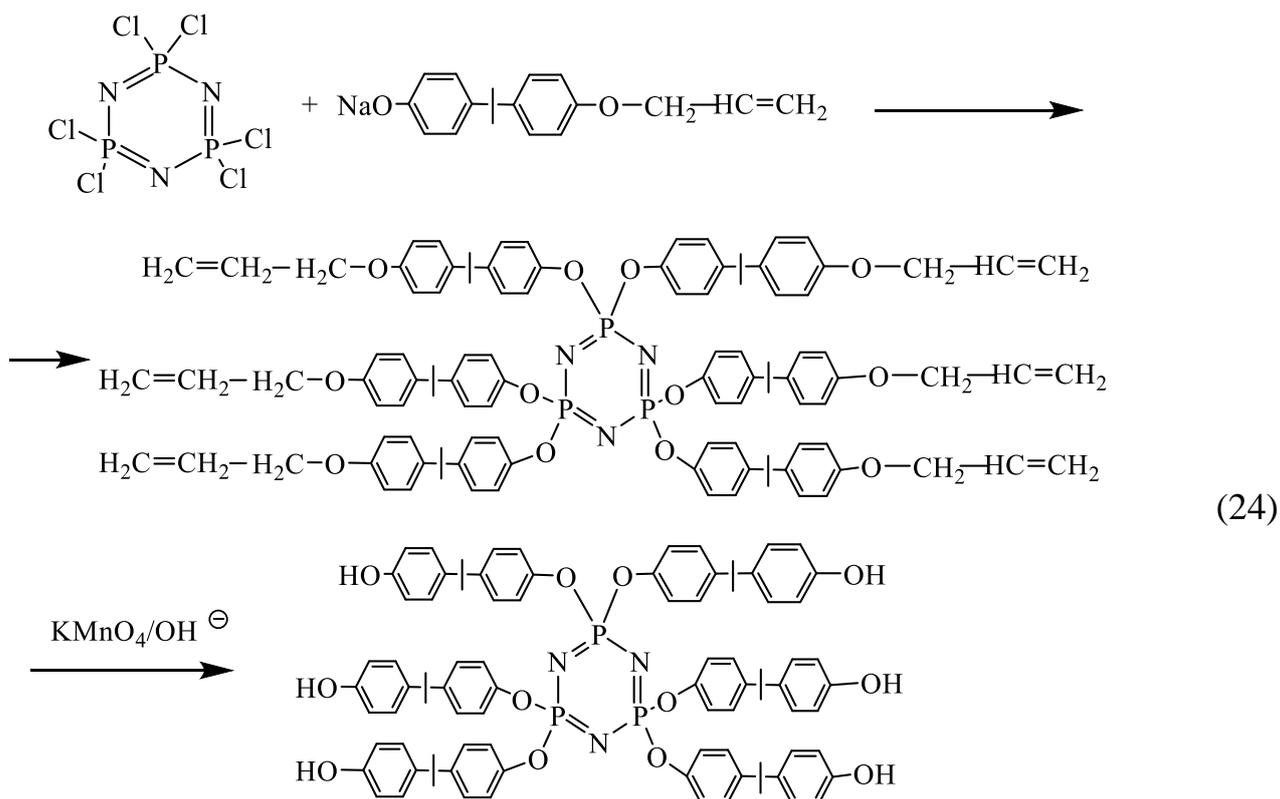


Аналогично протекает реакция и для других полифункциональных фенолов, таких как гидрохинон.

С целью понижения избытка полифункционального реагента, используют защитные группы, которые затем снимают и получают индивидуальные гидроксиарилоксициклофосфазены. В качестве монофункционального реагента с защитной группой можно применять моноаллиловый эфир дифенилолпропана [40] и 4 – метоксифенол [45, 46]. В случае производных п-метоксифенола снятие защитных метилольных групп осуществляют системой  $\text{HBr-H}_2\text{O-CH}_3\text{COOH}$  (23):

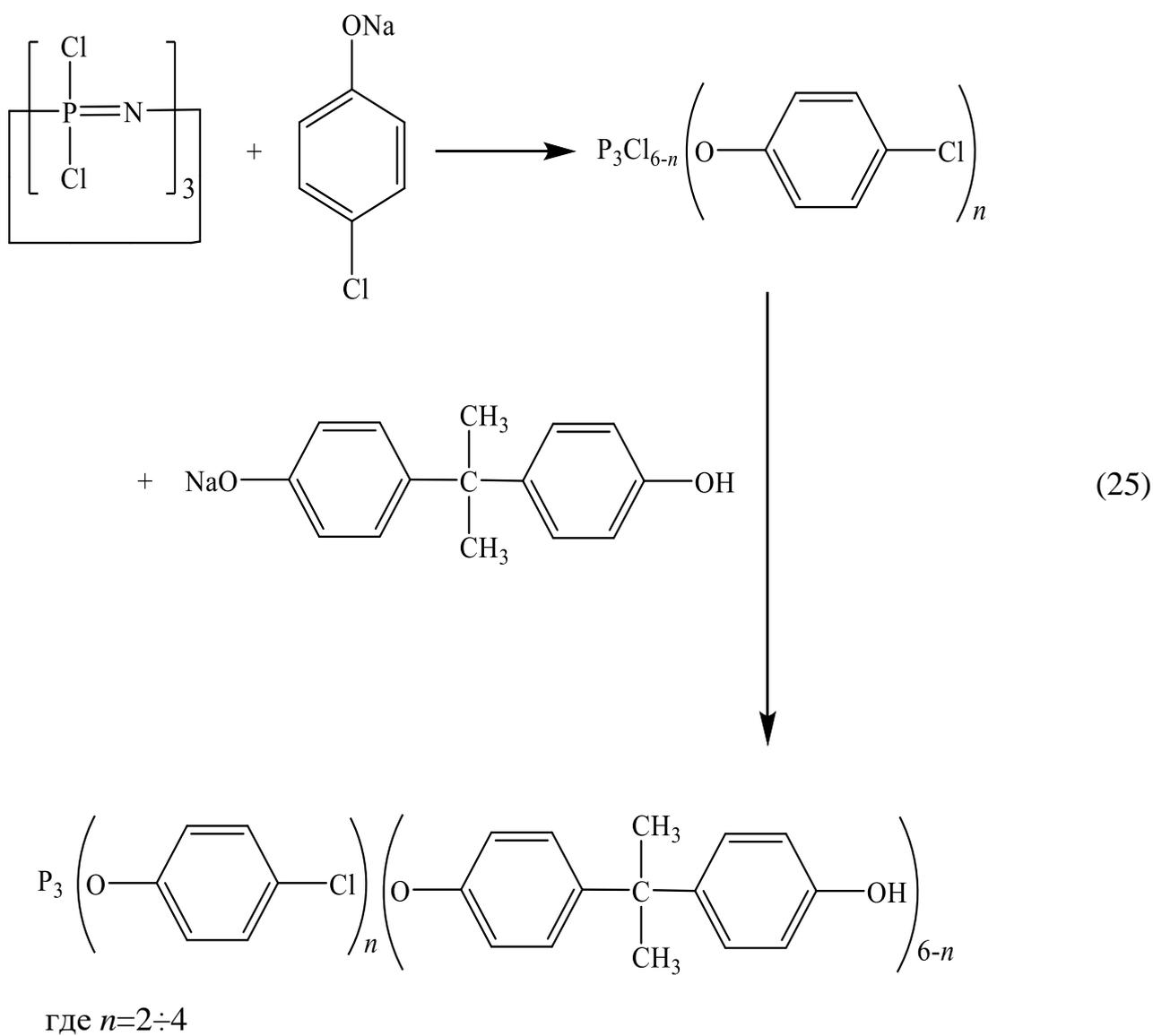


Снятие аллильной группы производных ГХФ с моноаллиловым эфиром диана осуществляют системой Na-изобутират-перманганат калия (24):

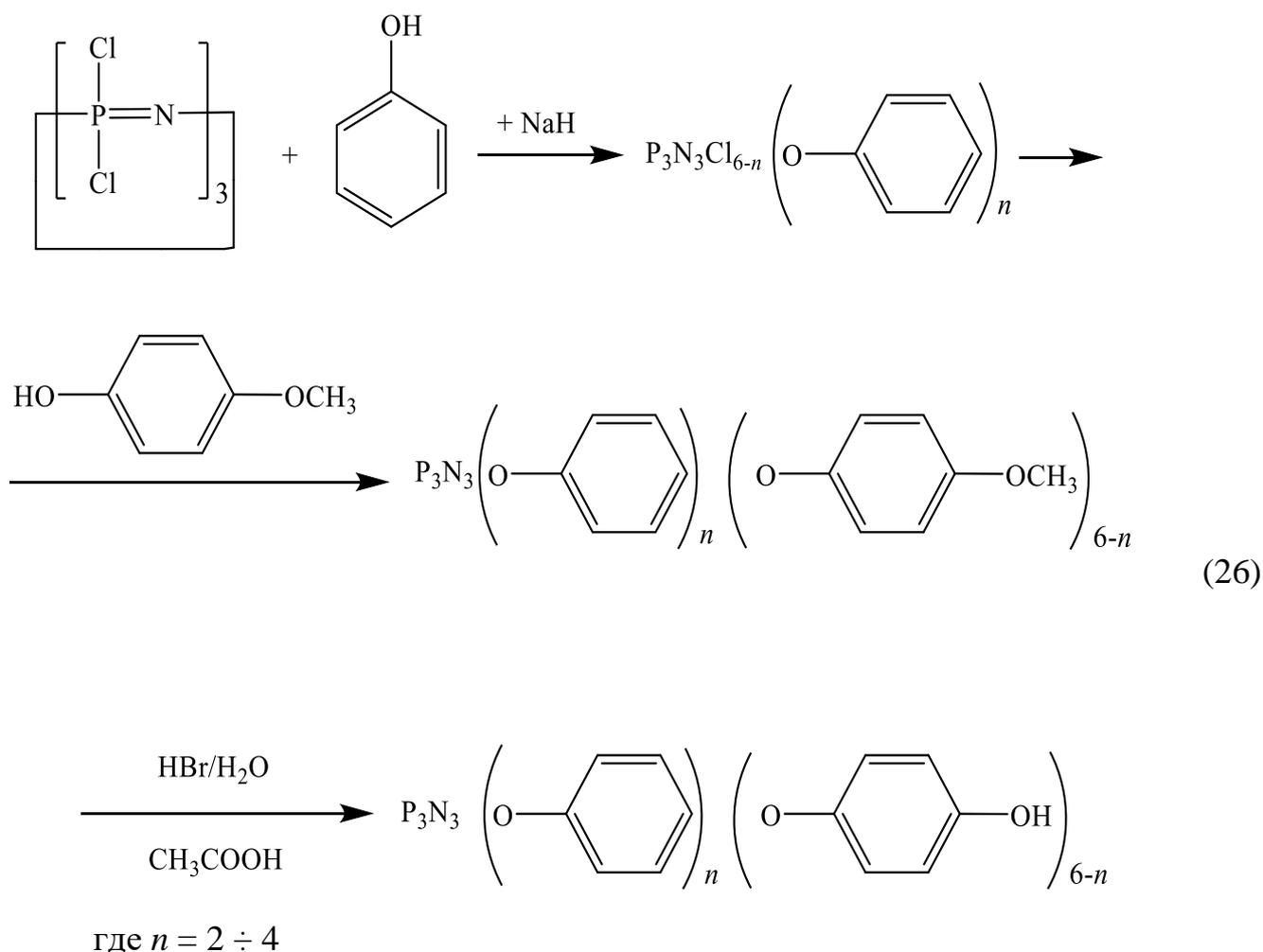


Высокая функциональность и гидроксарилоксициклофосфазенов может затруднять нуклеофильное замещение и приводить к образованию не полностью замещенных продуктов, а также способствовать сшиванию полимеров. Данную проблему решают получением смешанных арилоксифосфазенов, которые содержат и гидроксарилокси- и простые арилокси- группы [40, 41].

Например, это могут быть смеси моно- и дифенолов. Последовательное замещение хлоров ГХФ, например, на хлорфенол и наДФП минимизирует образование сшитых олигомеров (25).



Аналогичный ход реакций для получения смешанного феноксигидроксиарилоксициклофосфазена реализован на основе ГХФ, фенола и 4-метоксифенола, только на последнем этапе необходимо снять защитную метокси- группу (26).

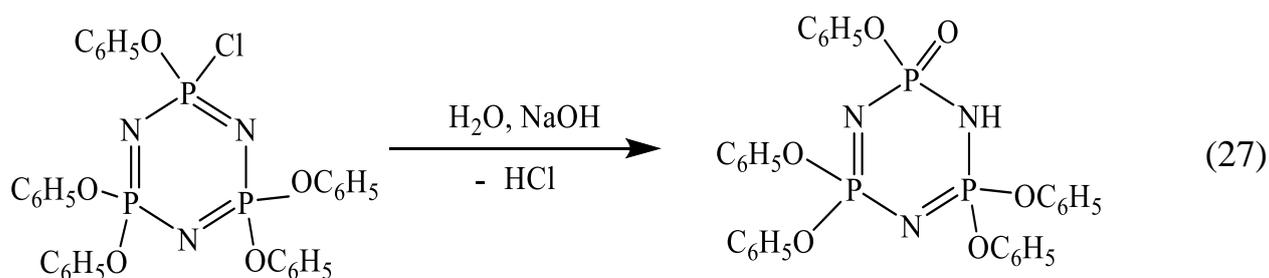


### 3.3.2 Гидролиз арилоксихлорциклофосфазенов

Арилоксициклофосфазены обладают наибольшей гидролитической устойчивостью среди всех органоциклофосфазенов. При гидролизе они сохраняют свои циклические скелеты [1]. Гидролиз в арилоксихлорциклофосфазенах протекает по оставшемуся атому хлора в фосфазене.

Гидролитическая стабильность арилокси-заместителей при атоме фосфора циклофосфазена увеличивается по следующему ряду:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-$ ,  $\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{O}-$ ,  $\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{O}-$ ,  $\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$ ,  $\text{m-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$ .

Гидролиз пентафеноксихлорциклотрифосфазена в спиртовой растворе щелочи приводит к образованию циклофосфазана в результате атаки  $\text{OH}$ -группы на атом хлора и последующей фосфазен-фосфазановой перегруппировки [2] (27).



### 3.3.3 Применение арилоксифосфазенов

За счет высокой функциональности арилоксициклотрифосфазены могут образовать дендримерные [47-50], звездообразные и сшитые полимеры, которые могут быть использованы как антипиренты [51, 52], ионной жидкости, в авиационной и космической техниках из-за хороших трибологической и термической характеристик [53].

Арилоксициклофосфазены – это эффективные химические модификаторы, которые вводят в полимерные цепи посредством химического связывания, что приводит к улучшению не только огнестойкости, но и механических свойств полимерных композиций [54-59].

Огнестабильность арилоксициклофосфазенов может определяться наличием чередующихся атомов фосфора и азота в цикле фосфазена, они придают взаимное усиление эффектов, препятствующих горению [60]. Кроме того в молекуле арилоксифосфазена присутствуют атомы азота, которые при горении способствуют выделению инертных газов, а также образованию кокса, который затрудняет теплопередачу и горение.

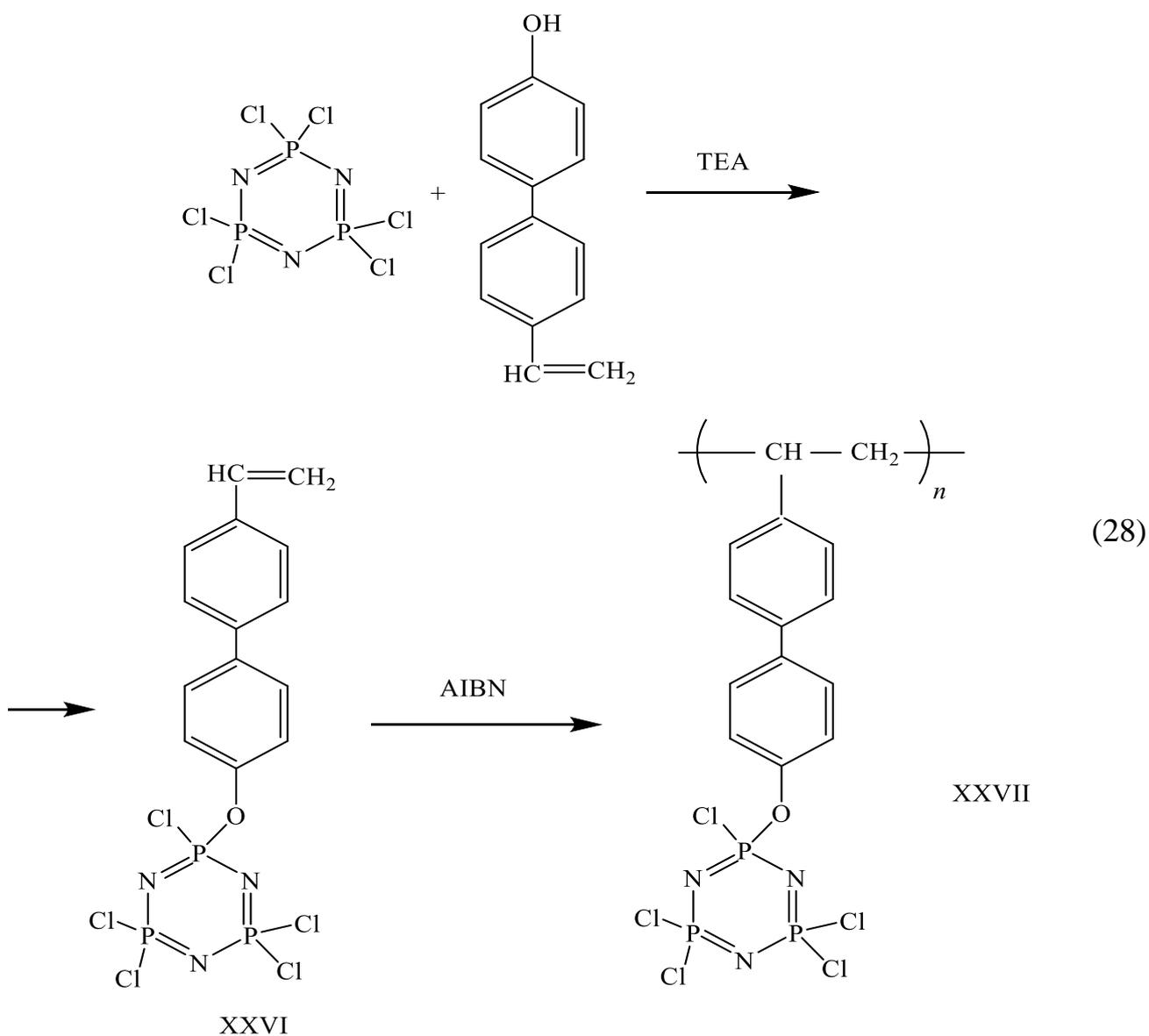
Арилоксициклофосфазеносодержащие композиции используют в аэрокосмической промышленности благодаря превосходной стойкости к атомарному кислороду и созданию топливного элемента [58, 59].

Таким образом, функциональные арилоксициклофосфазены применяются в широких разных областях материальной технологии и техники. Поэтому установление новых оптимальных путей их получения и использования становится перспективным направлением современной химической технологии.

### 3.4 Циклотрифосфазены в качестве модификаторов для синтетических и природных полимеров

Органофосфазены могут быть использованы в качестве химических модификаторов обычных промышленных полимеров, например, при синтезе последних реакциями сополимеризации.

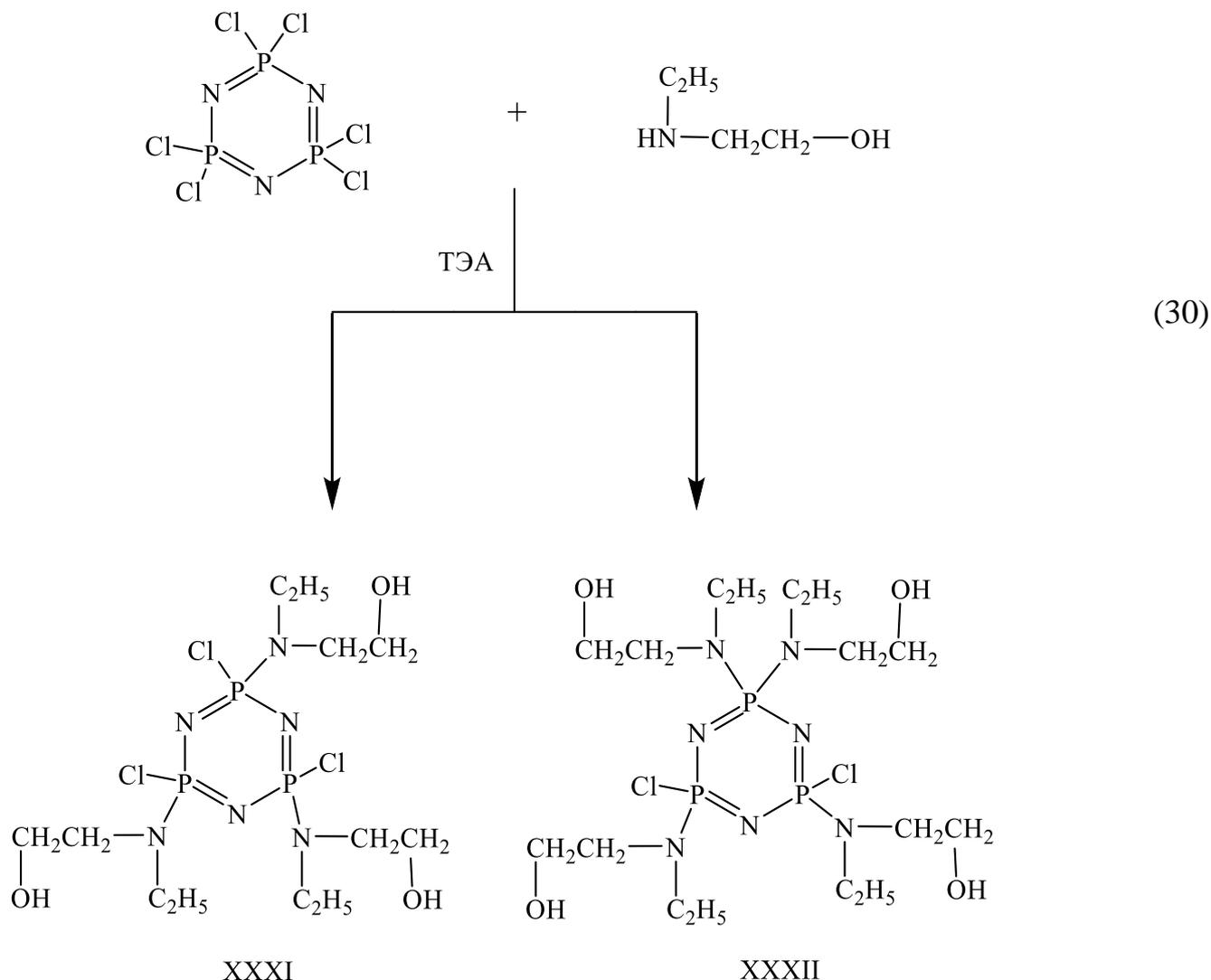
В литературе [61] проводили синтез (4 – винил – 4' – дифенил)пентахлорциклотрифосфазена (XXVI) из ГХФ и продукта его взаимодействия с ГХФ в присутствии триэтилалюминий (TEA). Мономер (XXVI) поступает в полимеризацию в 1,2 – дихлорэтане (ДХЭ) с инициатором динитрилом азобисизомасляной кислоты ДАК (AIBN) при 70°C. Процесс протекает по радикальному механизму, на который не влияет циклофосфазен (28). В результате получен белый полимер (XXVII) с  $M_n = 110000$ , который растворяется в ряде растворителей и не изменяет свой вид в течение длительного периода и обладает огнестойкостью и высокой теплостойкостью.



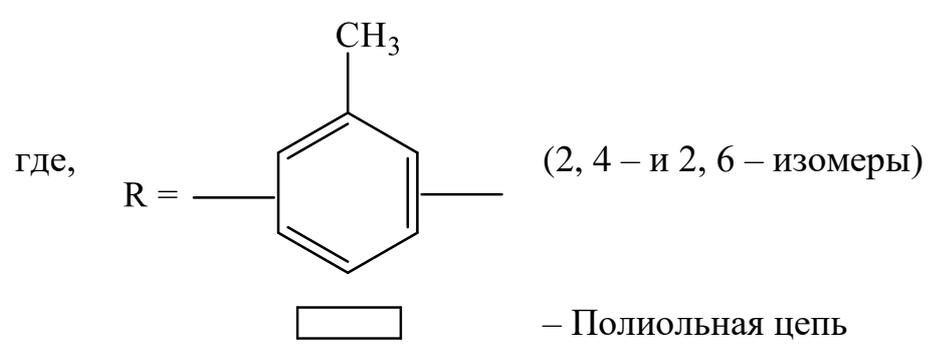
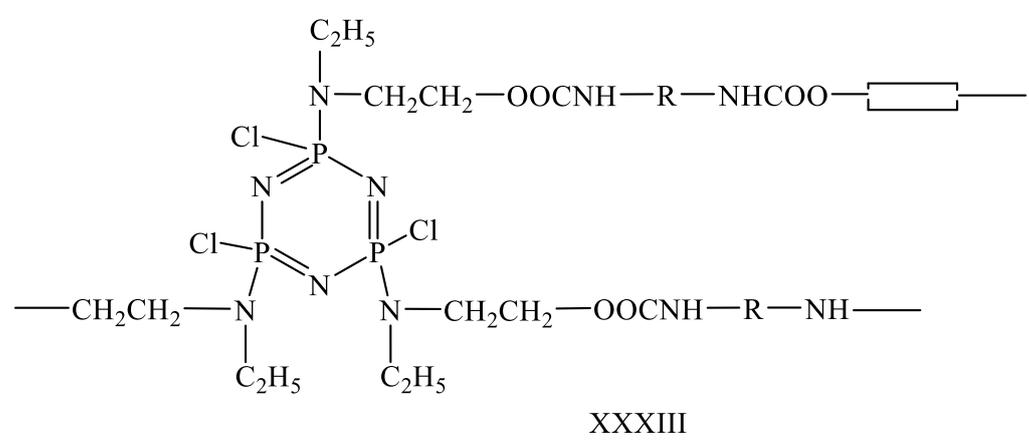
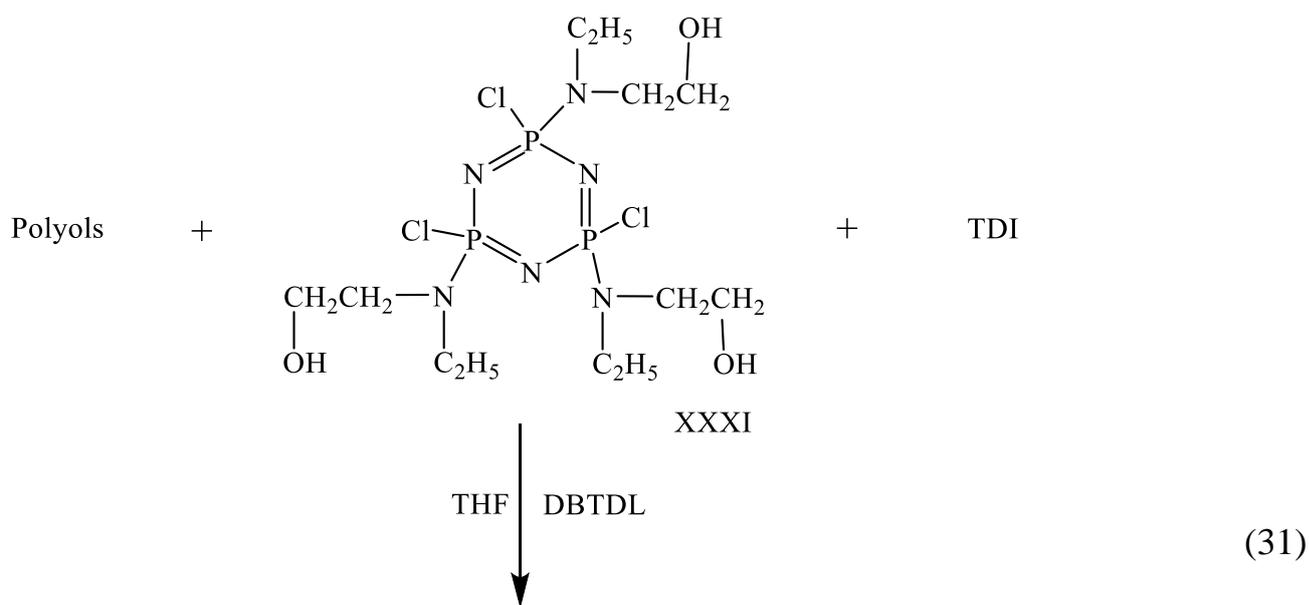
В работе [62] приведены методики синтеза (метакрилоилэтилендиокси)пентахлорциклотрифосфазена (XXVIII), также его гомополимеризации и сополимеризация с метилметакрилатом (ММА) (29).



этого свойства ПУ были использованы три – и тетрагидроксисодержащие циклотрифосфазены в качестве сшивающих агентов [76].



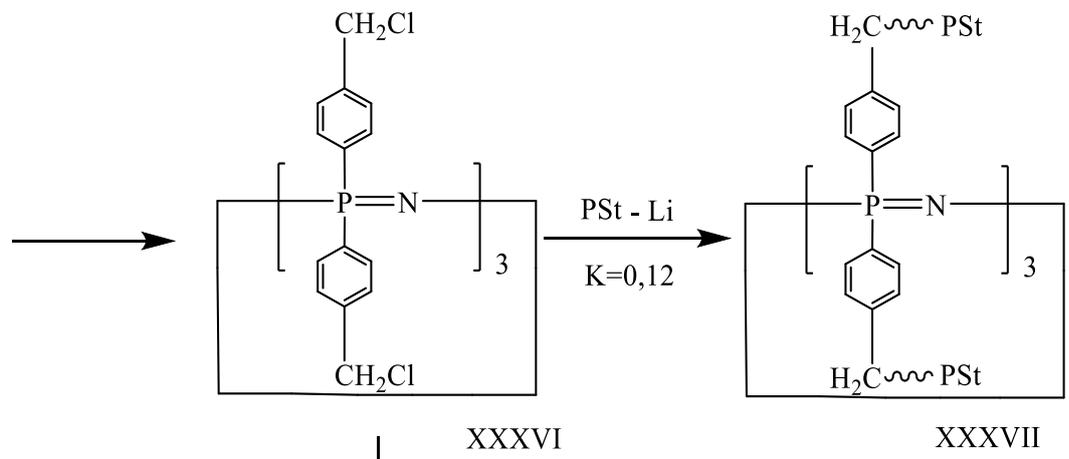
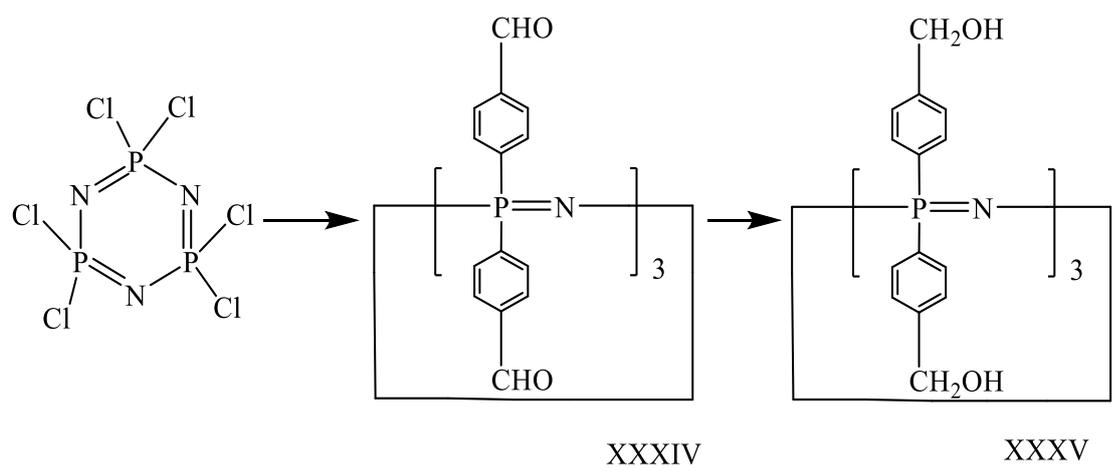
Три – (XXXI) и тетрагидроксифункциональный (XXXII) фосфазены получены взаимодействием ГХФ и 2 – этиламиноэтанола в среде хлорформа и присутствии триэтиламина (ТЭА) (30). Полученные продукты могут вступать в реакцию с полиолами (полиокситетраметилэтиленгликоль – РОТМГ, полибутадиеи с концевыми гидроксильными группами – НТРВ, или полиэтиленгликоль – РЕГ) и толуилендиизоцианатом (TDI – смесь 2, 4 – и 2, 6 – изомеров). Синтез проводили в среде тетрагидрофурана (ТНФ) с катализатором дилаурата дибутилолова (DBTDL) (31).



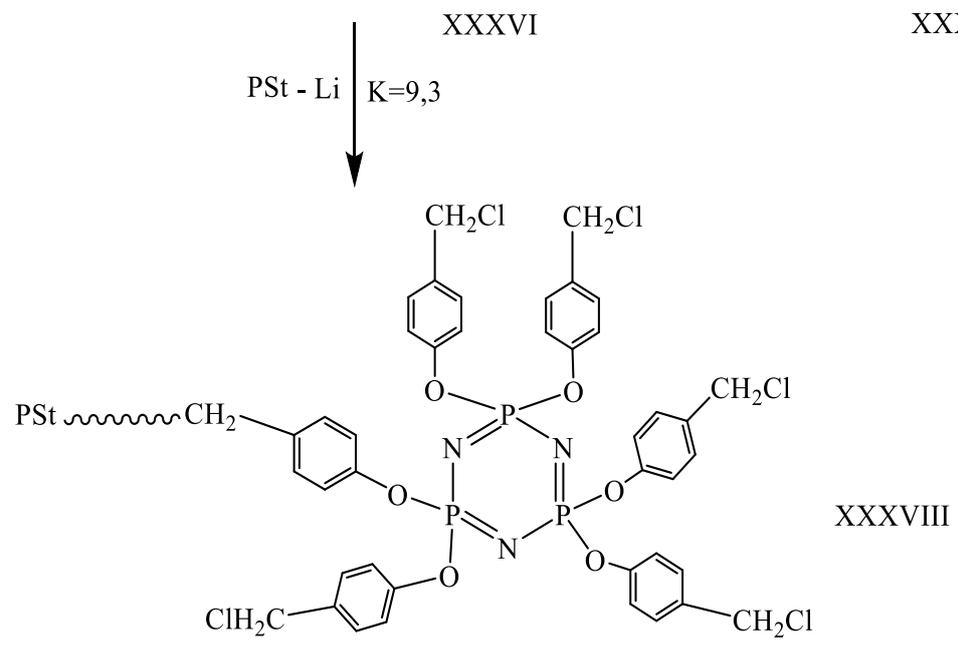
По сравнению с ПУ на основе триметилпропана фосфазенсодержащий полиуретан (XXXIII) обладает повышенными прочностью на растяжение, температурой стеклования, и особенно термостабильностью (температуры начала и конца разложения могут достигать соответственно 215°C и 700°C для ПУ на основе НТРВ).

Также фосфазены можно использовать в качестве модификатора для полистирола [77]. Полистирол получается по анионной живой полимеризации,

которая является привлекательным методом получения конечных функциональных полимеров с контролируемой молекулярной массой [78]. Гекса-4-хлорметилфеноксциклотрифосфазен (XXXVI) содержит бензилхлоридные фрагменты, которые участвуют в реакции полимеризации [79]. Соединение XXXVI получено через промежуточные производные фосфазены: гекса-4-формилфеноксциклотрифосфазен (XXXIV) и гекса-4-гидроксиметилфеноксциклотрифосфазен (XXXV). Полистириллитий (PSt-Li), полученный в среде бензола с втор-BuLi (*sec*-BuLi), присоединяется с XXXVI в смеси бензол-ТГФ (объемное соотношение 7:3). В зависимости от мольного соотношения XXXVI на *sec*-BuLi образующийся продукт может быть звездообразным полистиролом с фосфазеновым ядром (XXXVII) или полистиролом с концевыми фосфазеновыми фрагментами, содержащим 5 бензилхлоридных остатков (XXXVIII) (32).

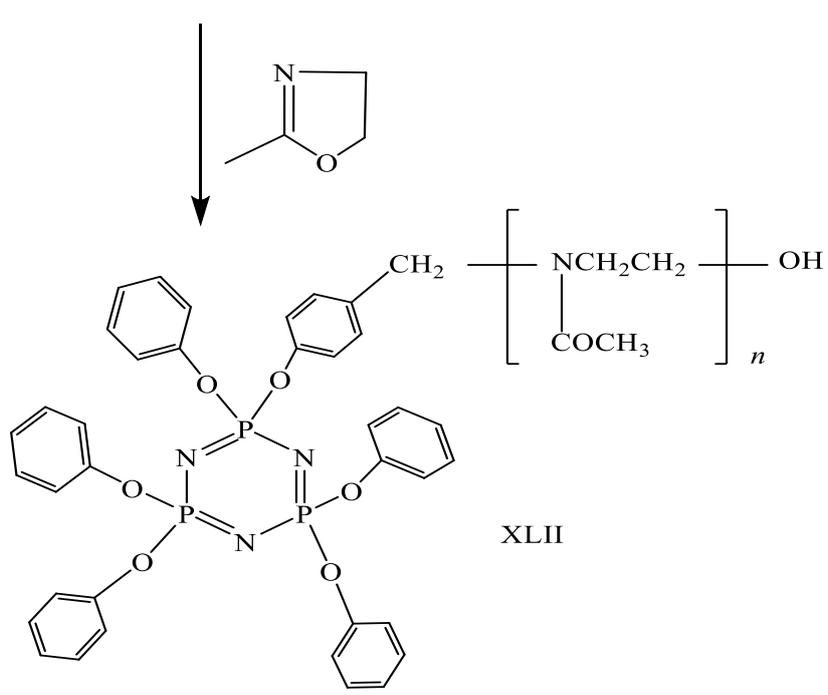
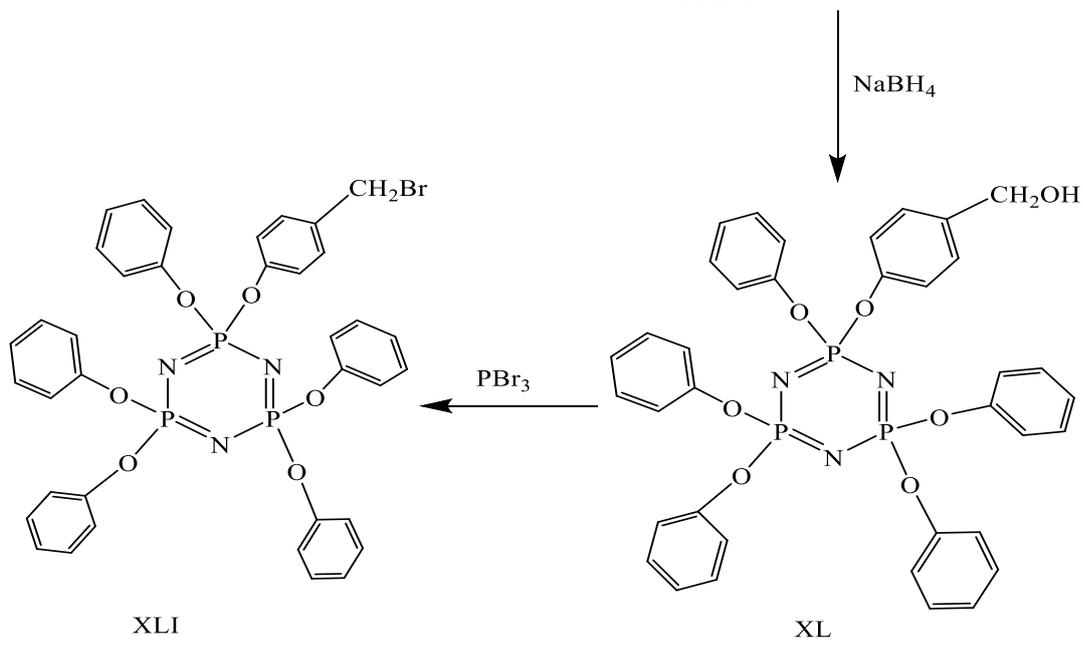
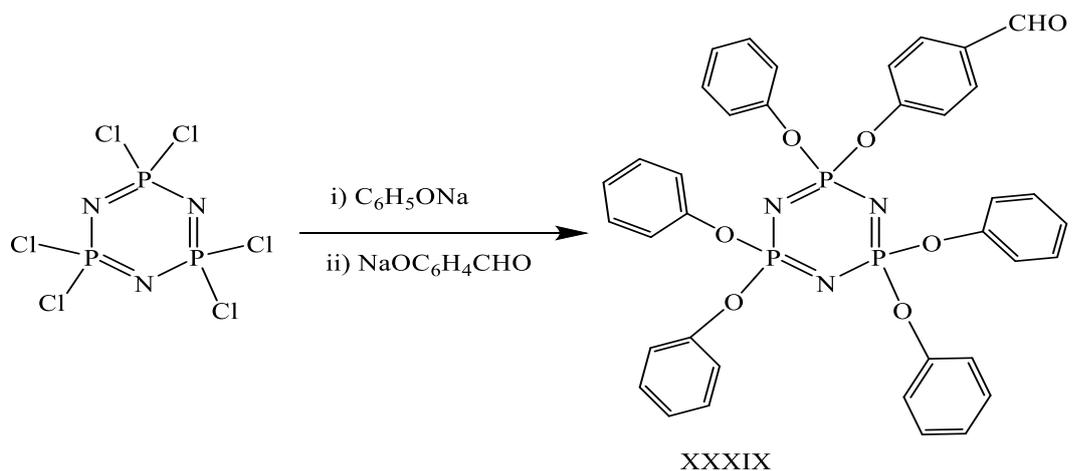


(32)



где, 
$$K = \frac{[XXXVI]}{[sec-BuLi]}$$

Циклотрифосфазеновый производный также был использован для инициирования полимеризации 2-метил-2-оксазолина с образованием линейных полимеров [90]. В качестве монофункционального инициатора входит пентафенокси-п-(бромометил)феноксциклотрифосфазен  $N_3P_3(OC_6H_5)_5(OC_6H_4-p-CH_2Br)$  (XLI), который образуется по схеме (33). Соединение XXXIX получено путем очередного взаимодействия ГХФ с фенолятом натрия и натриевой солью п-гидроксibenзальдегида. С помощью боргидрида натрия альдегидная группа соединения XXXIX восстанавливается до спиртовой группы. Полученный продукт XL бромировали с использованием  $PBr_3$  в диоксане. Полимеризация 2-метил-2-оксазолина осуществляли вместе с инициатором XXXIX в объёмном состоянии при  $80^\circ C$ . Образующий полимер растворим в воде, ацетоне, хлорформе. Он обладает свойствами неионогенного поверхностно-активного вещества из-за объёмной гидрофобной головки и гидрофильной цепи.



(33)

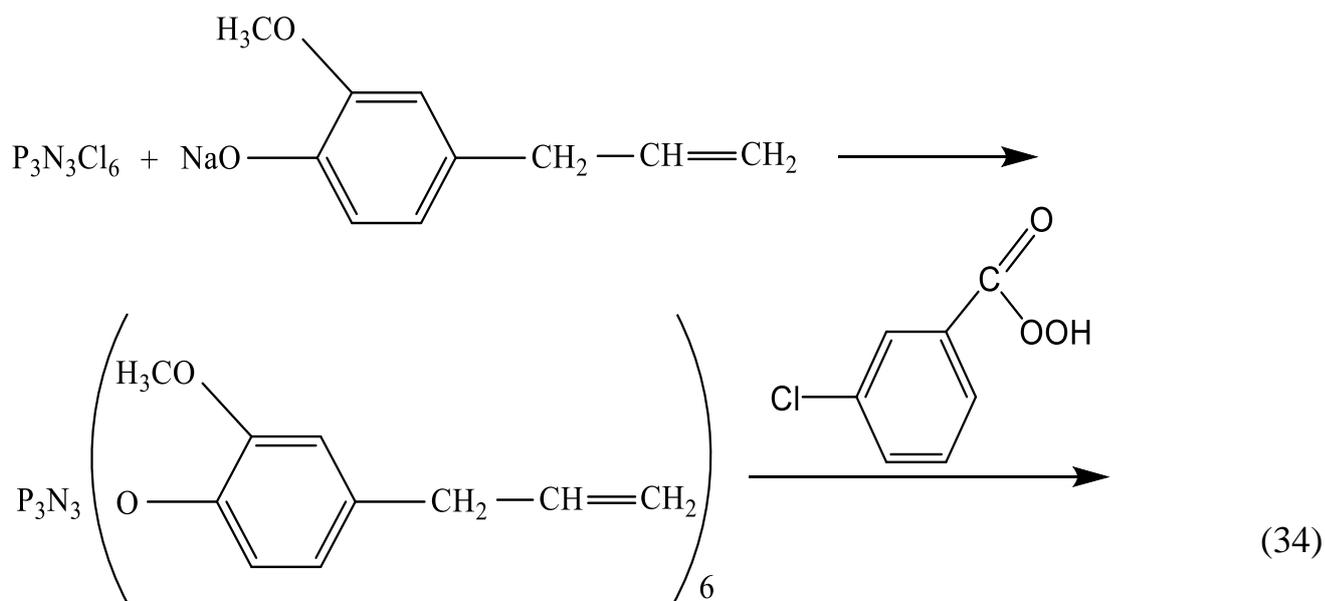
### 3.5. Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры (ФЭО)

Функциональные эпоксиорганофосфазены в качестве модифицирующих добавок к эпоксидным олигомерам (ЭО) придают композиционным материалам на основе последних: повышенную стойкость к горению, улучшенные механические характеристики, увеличивает термическую устойчивость. На данный момент существуют три метода введения ЭО в эпоксидную смолу: в виде фосфазенсодержащего ЭО [60, 80]; в роли их активного модификатора и в качестве отвердителя [80].

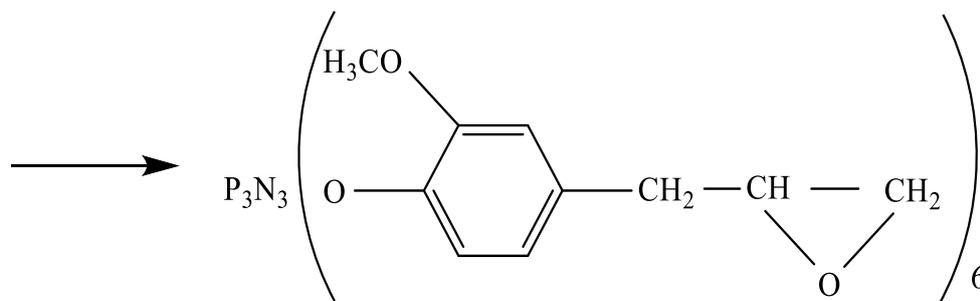
В настоящее время можно получить фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры (ФЭО) по двум основным методам: по реакции окисления ненасыщенных органических заместителей у органофосфазена; по реакции функциональных замещенных органофосфазенов с гомологами эпихлоргидрина [37]. В работах [36, 45, 91, 92] исследованы различные функциональные производные ГХФ для получения ФЭО.

#### 3.5.1. Синтез ФЭО окислительной реакцией

Ненасыщенные функциональные производные хлорциклофосфазенов и способны к окислению различными реагентами с образованием эпоксифосфазенов. В работе [91] дана методика синтеза ФЭО на основе эвгенола (4-аллил-2-метоксифенол) и ГХФ (34). Гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазен (XLIII), полученный конденсацией ГХФ с фенолятом эвгенола, окисляется м-хлорнадбензойной кислотой (МХНБК) с образованием гексакис(2-метокси-4-метиленоксиран-фенокси)циклотрифосфазена (XLIV).

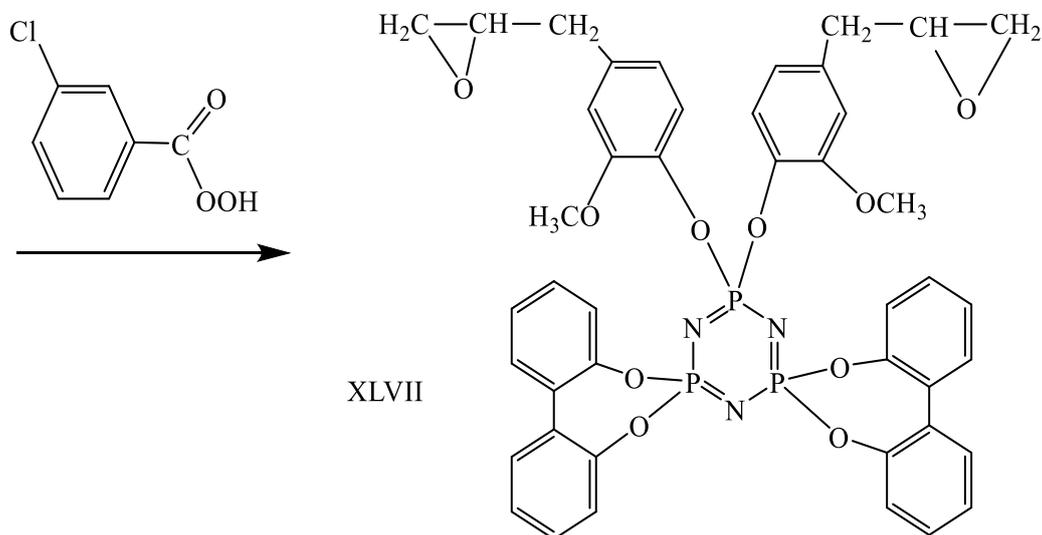
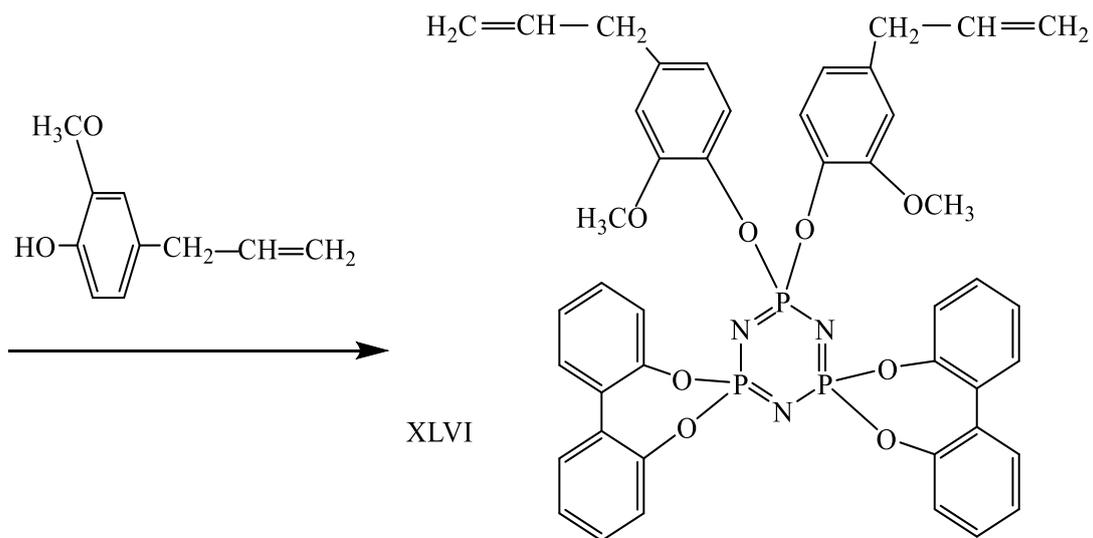
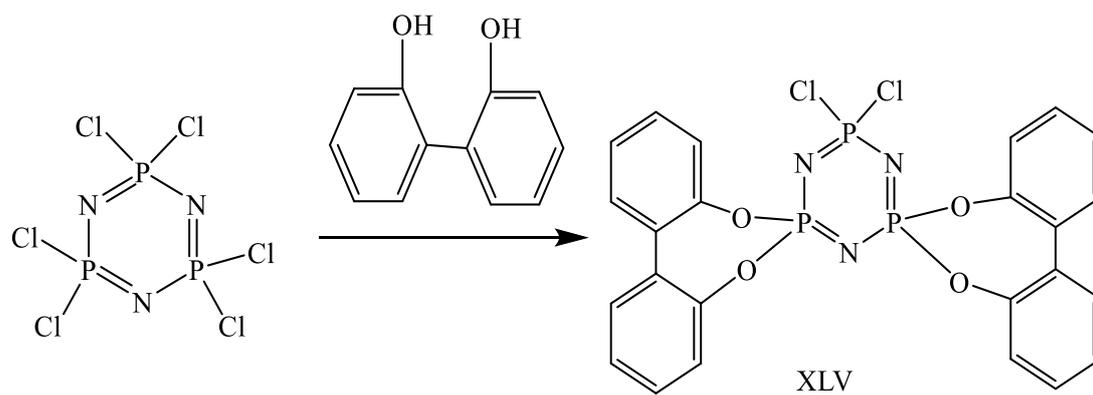


XLIII



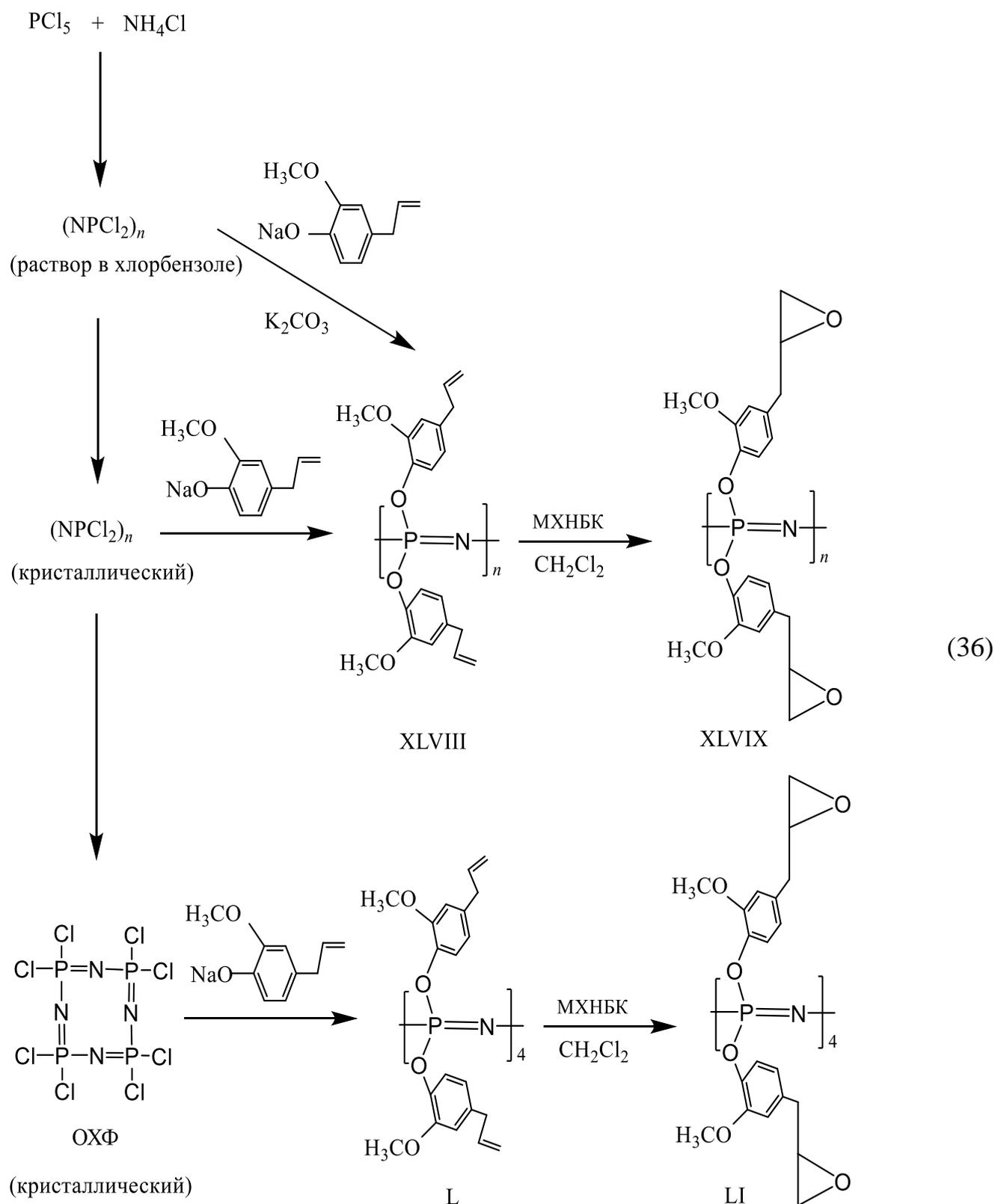
XLIV

Для снижения функциональности образующихся ЭО используют различные инертные заместители. Сначала получают бис-спироциклический дихлорид XLV, затем его реакцией с Na-фенолятом эвгенола синтезируют эвгенольные производные XLVI, при окислении которого м-хлорнадбензойной кислотой образуется соответствующий диэпоксид XLVII, применяемый в качестве сшивающего агента для промышленной полиуретановой смолы [91].



(35)

В статье [93] рассмотрен синтез ФЭО на основе эвгенола и смесей ГХФ с ОХФ и другими высшими циклическими хлорфосфазенами (36).

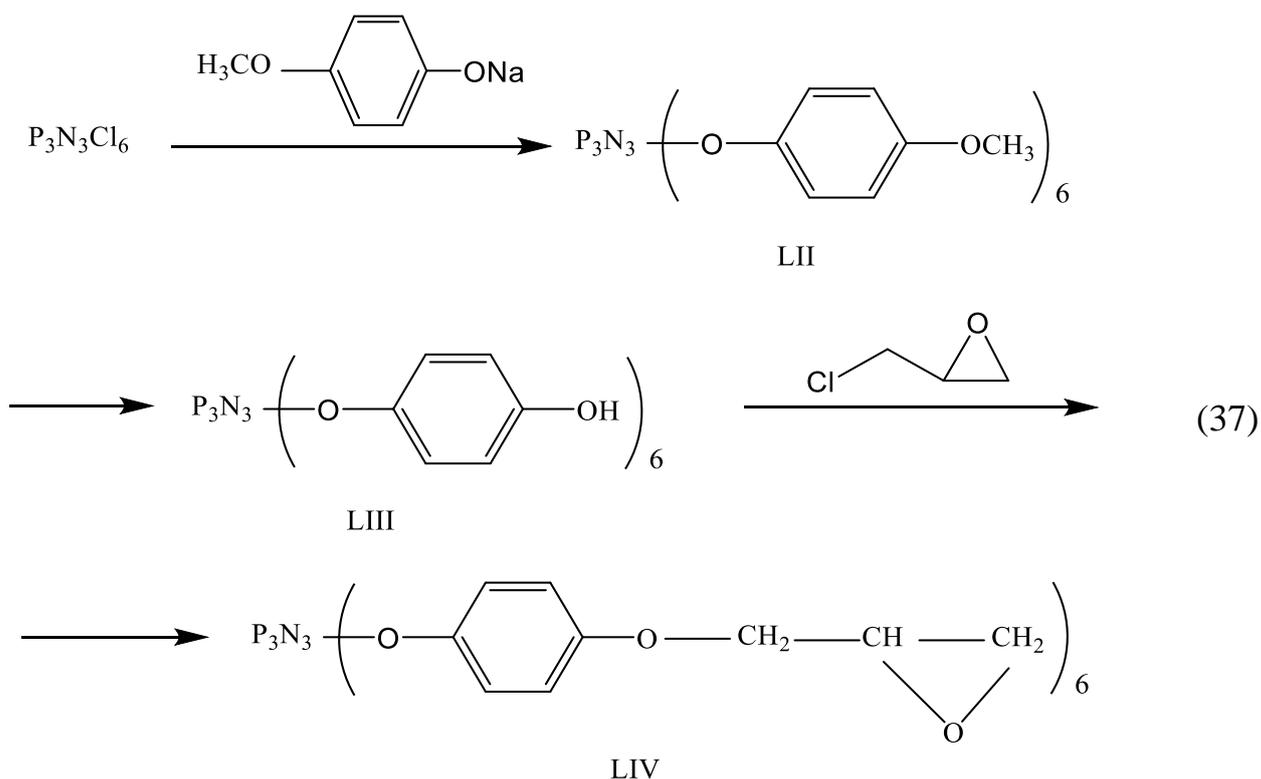


Основной эпокси фосфазен (LI) на основе эвгенола и ОХФ содержит 8 эпоксидных групп, а на основе смеси хлорциклофосфазенов относится к частичному эпоксированию промежуточных органофосфазенов из-за протекающих побочных реакций.

### 3.5.2. Получение ФЭО реакцией функциональных органофосфазенов с эпихлоргидрином

Второй способ получения ФЭО основан на взаимодействии гидроксиариллоксифосфазенов с эпихлоргидрином. Он представляет собой технологичный за счет более доступных в сравнении с эвгенолом и МХНБК реагентов и простоты очистки полученных продуктов.

Различные гидроксиариллоксициклотрифосфазены легко реагируют с ЭХГ и с высоким выходом образуются ФЭО. Например гексакис(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазен (LIII) [94], полученный после снятия защитной метокси-группы в промежуточном соединении (LII), атакует ЭХГ и формирует ЭО (LIV) (37).





Синтез ФЭО (LVII) на основе фенолятов натрия олигоарилоксициклофосфазенов (LVI) и ЭХГ показан в работе [37]. Его проводили в большом избытке ЭХГ со спиртовым раствором щелочи.

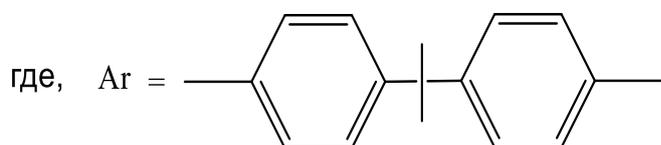
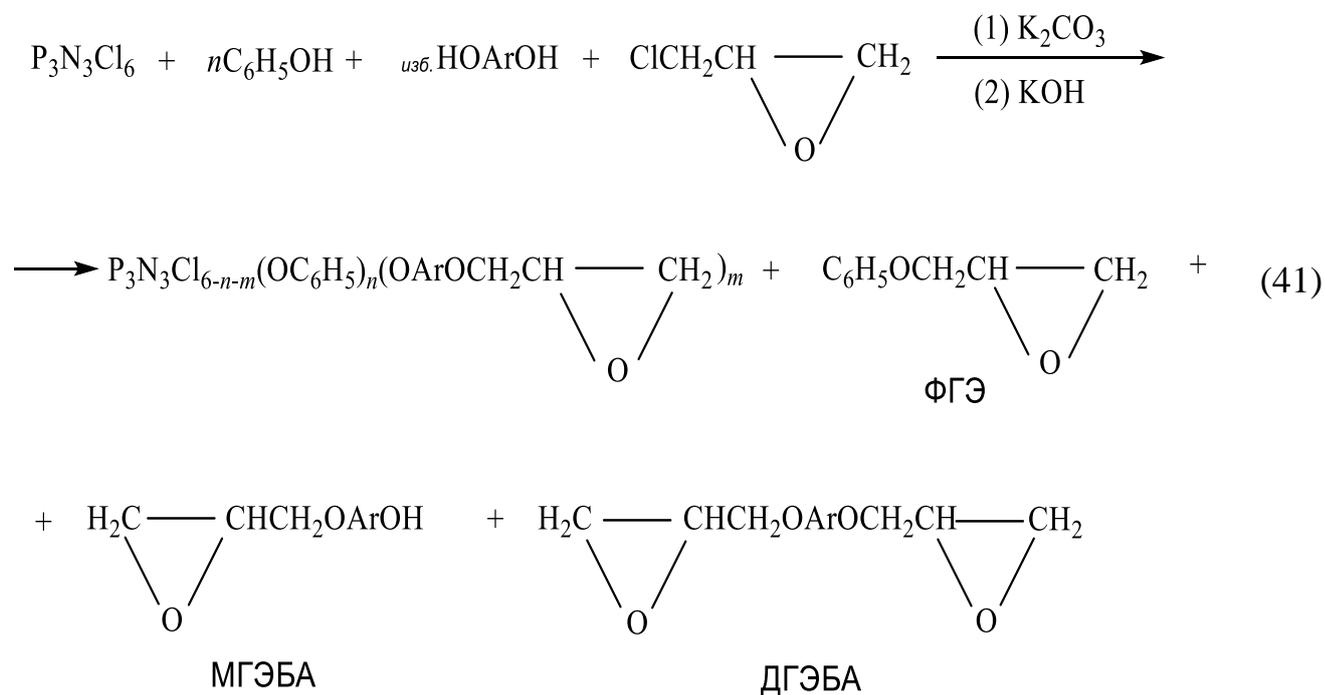
Одностадийный синтез ФЭО проводили в работе [95] при разных мольных соотношениях исходных реагентов ГХФ,ДФП в среде ЭХГ в присутствии твердого КОН в результате происходит образование двух основных продуктов – тетразамещенный  $P_3N_3Cl_2(OArOGly)_4$  и пентазамещенный  $P_3N_3Cl(OArOGly)_5$  производные ФЭО (LVIII), также незначительное количество ЭО (LIX) и ФЭО (LX) (39). Одновременно протекание реакции формирования ФЭО и ЭО приводит к неполному замещению атомов хлора в ГХФ.

В случае двухстадийного метода получения ФЭО [96] продукт имеет низкую растворимость, что с более вероятным образованием сшитых структур из-за многофункциональности исходных реагентов (40).





включали от 5 фенольных до 5 эпоксидиановых групп. Содержание фосфазеновой фракции составило порядка 50 мас. % от всего продукта.

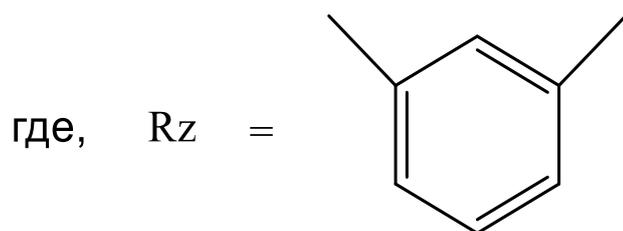
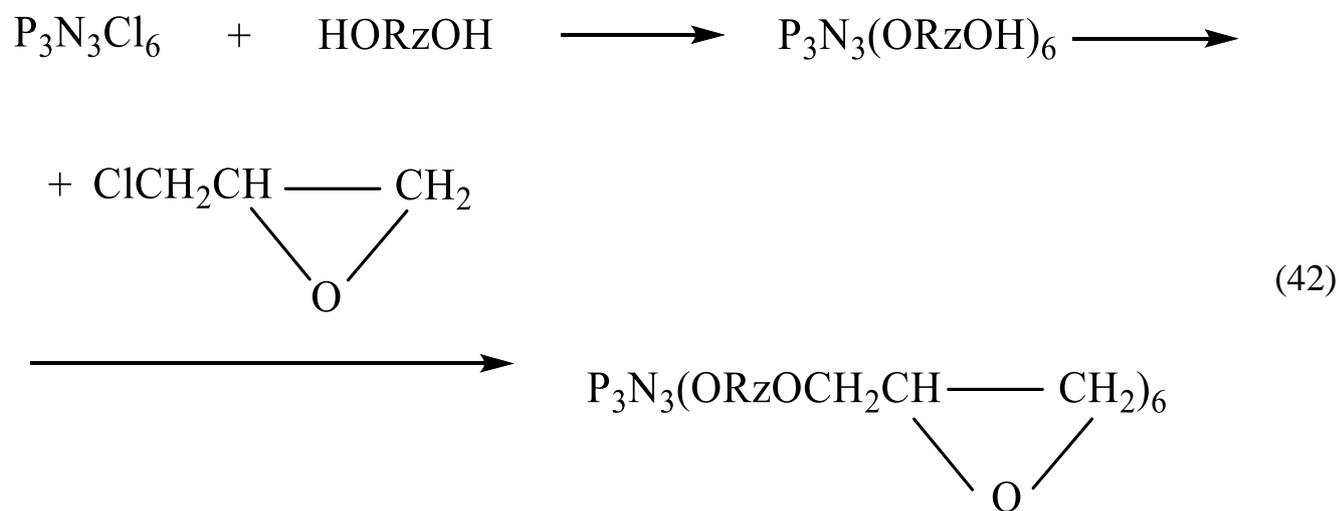


Для увеличения доли эпоксидных групп и атомов фосфора в эпоксифосфазенах, при синтезе ФЭО вместо ДФП можно использовать дифункциональный фенол с малой молекулярной массой – резорцин [100]. Резорциновая фосфазенсодержащая эпоксидная смола получена в две стадии (42):

1. образование конденсацией ГХФ и резорцина в смеси циклогексана и пиридина полностью замещенного производного – гексакис(м-гидроксифеноксид)циклотрифосфазена;
2. эпоксидование последнего в среде ЭХГ в присутствии спиртового раствора щелочи калия.

В результате получается смесь состоящая из пентаэпоксида  $P_3N_3(ORzOH)(ORzOGly)_5$  и гексаэпоксида  $P_3N_3(ORzOGly)_6$ . Полученный ФЭО

имеет эпоксидное число 19,5, содержит около 8 мас. % фосфора и отверждается с обычными отвердителями (амины, ангидриды) с образованием полностью негорючих веществ.



## 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 4.1. Синтез гидроксиарилоксициклотрифосфазенов на основе резорцина

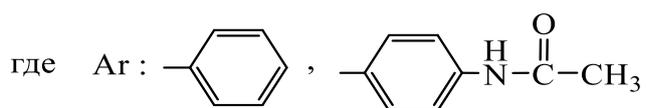
Особенностью процессов синтеза гидроксиарилоксициклотрифосфазенов (ГАРФ) является высокая функциональность хлорциклофосфазенов (ХЦФ), даже в случае низшего гомолога гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) равная шести. Для исключения гелеобразования при взаимодействии ГХФ с дифенолами в соответствии с теорией гелеобразования Флори необходимо использование не менее чем 15-кратного избытка дифенола [87]. Однако последующее удаление избытка дифенола является многостадийным трудозатратным процессом.

Использование для реакции с ХЦФ монофенолятов дифенолов позволяет уменьшить их избыток, но из-за наличия в монофеноляте равновесного количества дифенолята образующиеся ГАРФ содержат в составе олигомеры, молекулы которых построены из соединенных диоксиароматическими радикалами двух или более частично или полностью замещенных фосфазеновых циклов [97].

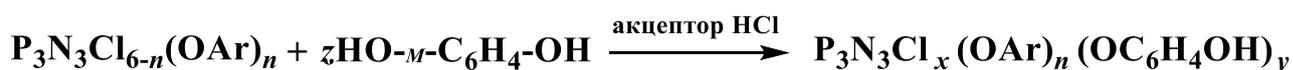
Другая особенность реакции дифенолов с ХЦФ – необходимость полного замещения атомов хлора в циклах, особенно актуальная для ГХФ, в котором полное замещение достигается или в более жестких условиях (высокие температуры и продолжительность) или, опять же, при большом избытке дифенола [98].

Уменьшить избыток дифенола удалось понижением функциональности ГХФ введением в состав его молекул инертных радикалов – чаще арилокси-групп [99]. Для повышения огнестойкости ГАРФ в последнее время при их синтезе все чаще вместо бисфенола А используют резорцин [100], осуществляя взаимодействие последнего с ХЦФ в гетерофазной системе циклогексан-пиридин [97].

Уменьшение функциональности образующихся ГАРФ в настоящей работе осуществляли заменой ГХФ на его частично замещенные производные – арилоксихлорфосфазены (АХФ):



Для замещения оставшихся атомов хлора в АХФ на остатки резорцина были использованы два акцепторных метода синтеза: система несмешивающихся растворителей циклогексан-пиридин, в которой последний являлся акцептором (метод 1), и в среде ацетонитрила с акцептором карбонатом калия (метод 2):



где  $(6-n) = x+y$ .

#### 4.1.1. Синтез феноксихлорциклотрифосфазенов

Существуют два основных метода синтеза феноксихлорфосфазенов (ФХФ): фенолятный и акцепторный ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ).

При соотношении ГХФ : фенол равном 1 : 3,1 в среде кипящего диоксана в течение 3 часов самый высокий выход продукта достигается при осуществлении синтеза по фенолятному методу и составляет 92%.



На рисунке 5 представлены  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектры ФХФ, полученных в кипящем диоксане при разных методах синтеза исходных фенолятов натрия: прямое взаимодействие фенола с натрием в диоксане (рис. 5а) и по реакции фенола с этилатом натрия в этаноле (рис. 5б). Спектры практически идентичны. В таблице 1 приведены химические сдвиги на ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектрах различных продуктов взаимодействия ГХФ с фенолом общей формулы  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_{6-n}(\text{OC}_6\text{H}_5)_n$ . Основным продуктом является трифенокситрихлорциклотрифосфазен (ТФХФ), имеющий негеминальное (синглет при  $\delta_p=18$  м.д.) и геминальное замещение. ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры ФХФ также содержат сигналы меньшей интенсивности, относящиеся к ди- и тетразамещенным производным ГХФ.

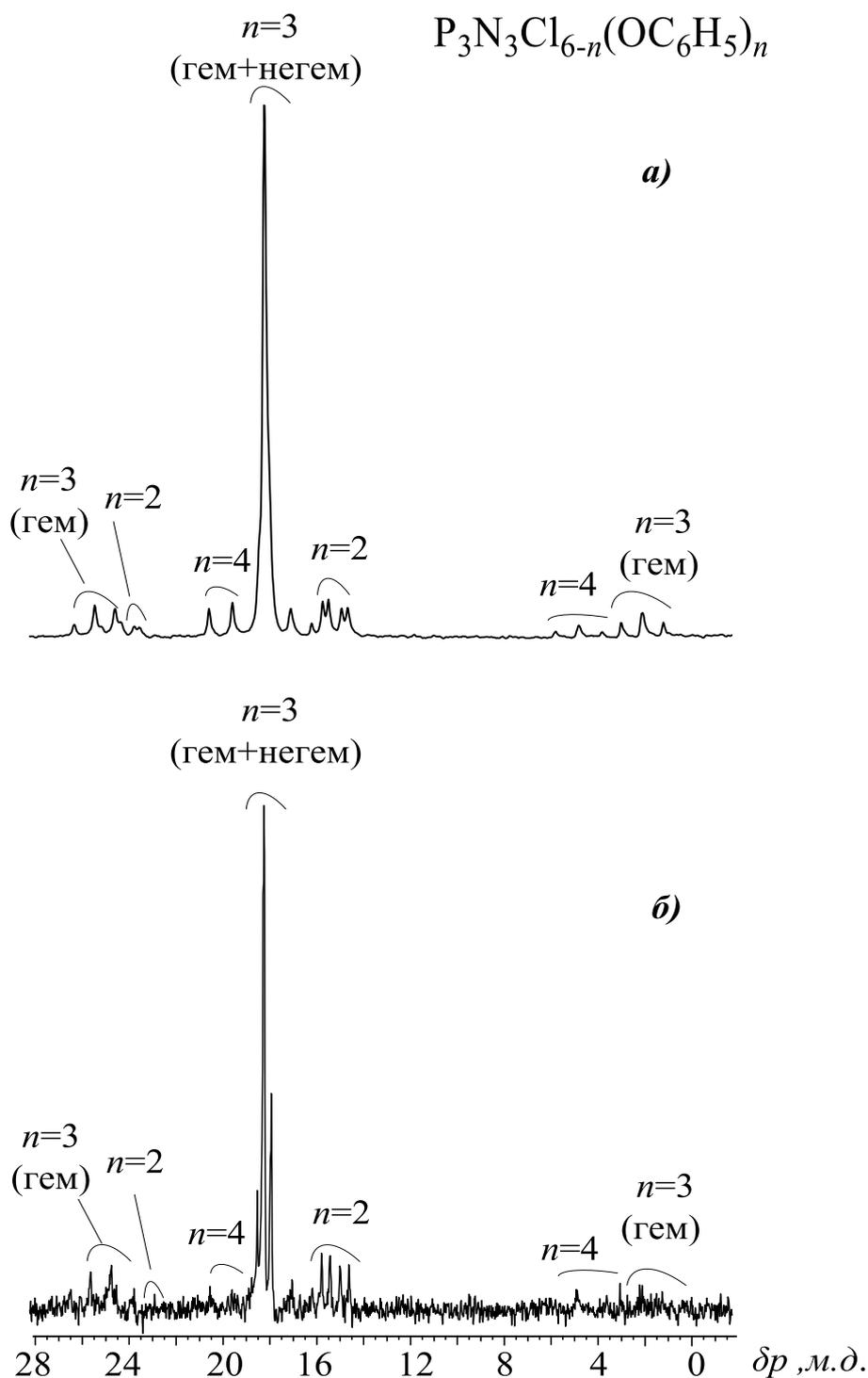
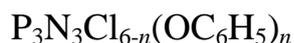


Рисунок 5 – ЯМР  $^{31}P$  спектр ФХФ-1, полученных при мольном соотношении ГХФ : фенолята натрия = 1 : 3,1 в кипящем диоксане (за 3 часа) Исходный фенолят натрия получен взаимодействием фенола с натрием в диоксане (**a**) или с этилатом натрия в этаноле (**б**).

Таблица 1 – Характерные химические сдвиги на ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектрах



$n$		Область $\delta_p$ , м.д.
1		11÷13 (триплет), 22÷23 (дуплет)
2		14÷16 (дуплет), 22÷24(дуплет)
3	(негем)	18 (синглет)
	(гем)	1÷3, 16÷18, 17÷20, 24÷26 (мультиплеты)
4		4÷6 (дуплет), 19,5÷20,5 (триплет)
5		6,5÷8 (триплет), 21,5÷23,5 (дуплет)
6		9,8 (синглет)

При проведении реакции ГХФ с фенолом акцепторным методом в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  приемлемые результаты удалось получить, только при продолжительности процесса 5 часов в среде ацетона (рис. 6в) при том же соотношении ГХФ:фенол=1:3,1. Так по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии (рис. 6) продукт, полученный в кипящем диоксане за 3 ч, содержит значительно количества моно- (триплет в области  $\delta_p=11\div13$  м.д., дуплет при  $\delta_p=22\div23$  м.д.) и дизамещенных производных, а также непрореагировавший исходный ГХФ (синглет при  $\delta_p=20$  м.д.) (рис. 6а). При осуществлении процесса в среде кипящего ацетона за то же время уже основными производными являются феноксихлорфосфазены  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_{6-n}(\text{OC}_6\text{H}_5)_n$  с  $n = 2-4$  (рис. 6б), а за 5 ч (рис. 6в) основной продукт – трифенокситрихлорциклотрифосфазен (75%) и при дальнейшем увеличении продолжительности реакции вид спектра не меняется (рис. 6г). Однако при этом выход продукта составляет только 80%.

По этому для дальнейших исследований был выбран фенолятный метод с получением  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$  непосредственно взаимодействием фенола и металлического натрия.

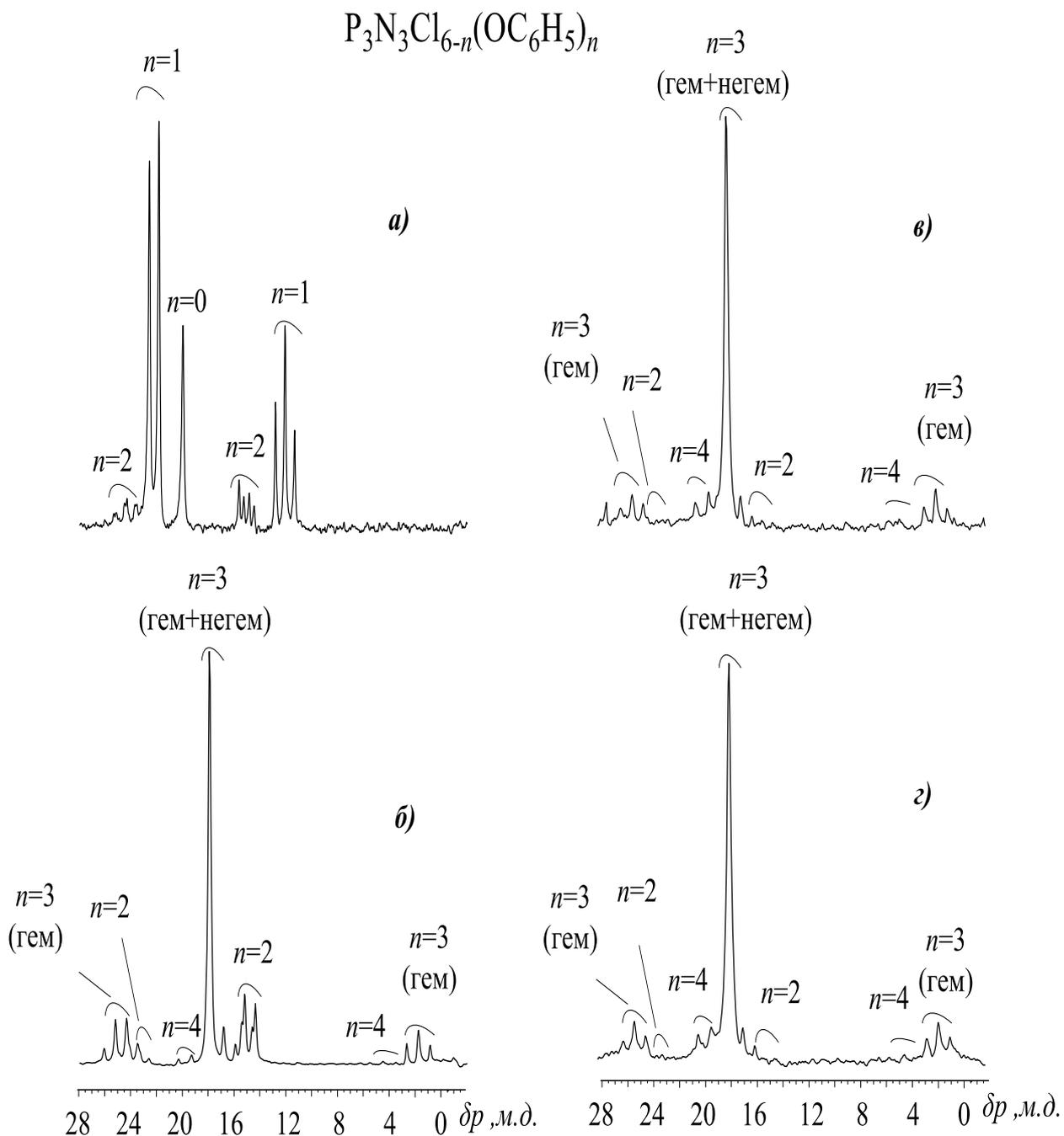


Рисунок 6 – ЯМР  $^{31}P$  спектры ФХФ, полученных взаимодействием ГХФ:фенол (1:3,1) в присутствии  $K_2CO_3$ . Синтез в кипящем диоксане (а) или в ацетоне (б, в, г) в течение 3 (а, б), 5 (в) и 7 часов (г)

Следующим этапом был поиск оптимальных соотношений исходных веществ для синтеза фосфазенов заданного состава по фенолятному методу.

В таблице 2 приведены суммарный выход и состав продуктов, полученных в кипящем диоксане в течение 3 часов при разных мольных соотношениях ГХФ : фенол, а на рисунке 7 представлены ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры соответствующих продуктов.

Таблица 2 – Выходы и состав продуктов, полученных по фенолятному методу в кипящем диоксане за 3 часа при разных мольных соотношениях ГХФ:фенолят Na

Мольное соотношение ГХФ : фенолят Na	Выход, %	Фенокси- производные ГХФ
1 : 2,1	86	Моно-, ди-, три-
1 : 3,0	89	Ди-, три-, тетра-
1 : 3,1	92	Ди-, три-, тетра-
1 : 3,2	75	Ди-, три-, тетра-
1 : 4,1	80	Три-, тетра-, пента-
1 : 4,5	85	Тетра-, пента-

Спектры ФХФ полученных при мольных соотношениях ГХФ : фенолят Na 1:3,0; 1:3,1; 1:3,2 (рис. 7 *а, б, в*) практически идентичны и содержат преимущественно трифенокситрихлорциклотрифосфазен (ТФХФ). Однако наибольший выход достигается при мольном соотношении ГХФ : фенолят Na 1:3,1 (92%) (табл. 2).

Из анализа ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров следует, что при мольном соотношении ГХФ : фенол = 1:2,1 ФХФ содержит преимущественно ди- и три- замещённые (рис. 7 *г*), при 1:4,1 основной продукт – тетра-замещённые (рис. 7 *д*), а при 1:4,5 – тетра- и пента-замещённые хлорциклофосфазены (рис. 7 *е*).

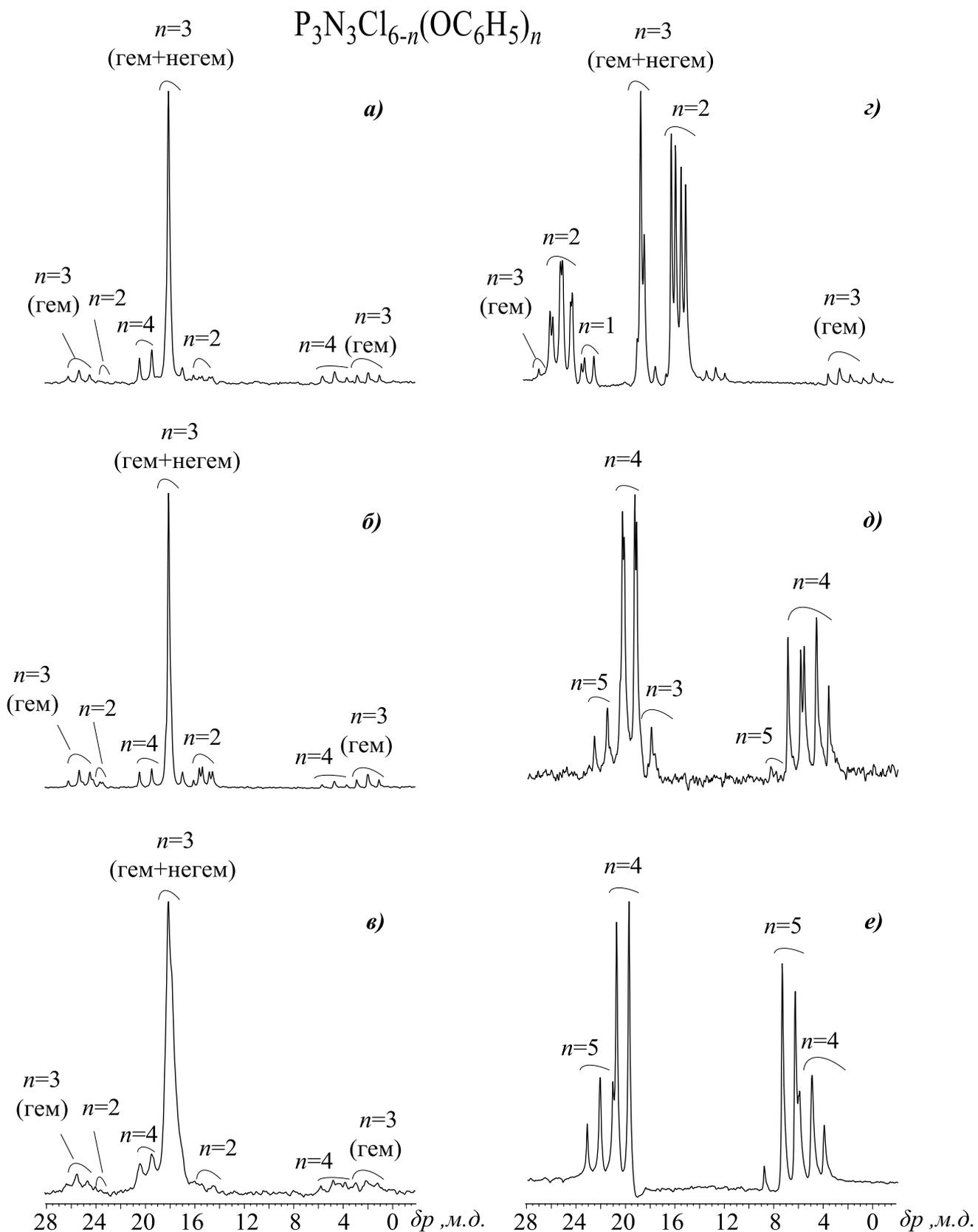


Рисунок 7 – ЯМР  $^{31}P$  спектры ФХФ, полученных по фенолятному методу в кипящем диоксане за 3 часа. Мольные соотношения ГХФ: фенолят Na: **a** - 3,0; **б** - 3,1; **в** - 3,2; **г** - 2,1; **д** - 4,1; **е** - 4,5

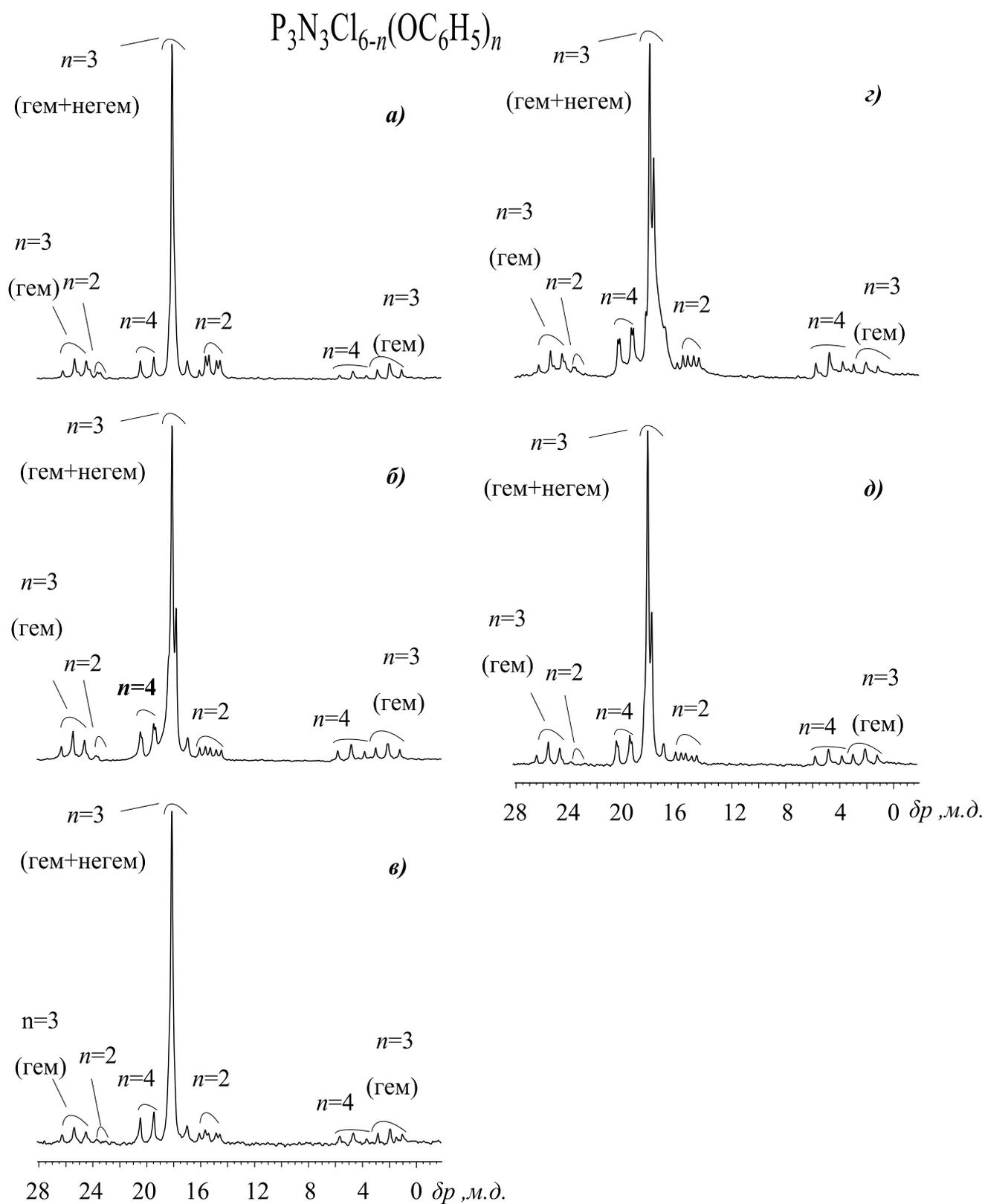


Рисунок 8 – ЯМР  $^{31}P$  спектры продуктов, полученных в кипящем диоксане за 3 часа при мольном соотношении ГХФ : фенолят Na = 1:3,1. Исходное количество ГХФ, грамм: *a* - 1 ; *б* - 5; *в* - 10; *г* - 15; *д* - 20

Интересно отметить, что на ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектрах наблюдаются дуплетные сигналы ди-, три- и тетра-производных ГХФ свидетельствующее о наличии цис- — транс- изомеров.

При масштабировании синтеза с изменением количества исходного ГХФ от 1 г до 20 г вид ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров продуктов, полученных в кипящем диоксане по фенолятному методу за 3 ч при мольном соотношении ГХФ : фенол=1:3,1, не изменяется (рис. 8).

ЯМР  $^1\text{H}$  спектры всех полученных ФХФ идентичны, содержат сигналы всех протонов ароматического кольца и имеют вид представленный на рисунке 9.

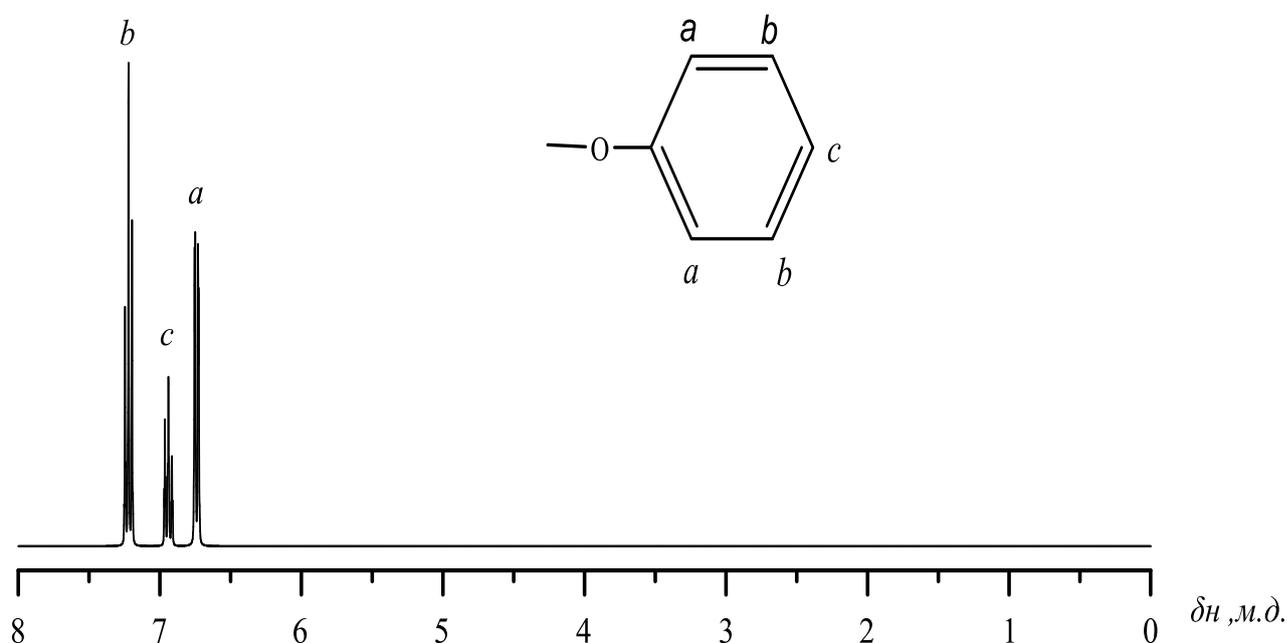


Рисунок 9 – ЯМР  $^1\text{H}$  спектры ФХФ, полученных при разных мольных соотношениях ГХФ: фенолят Na в кипящем диоксане за 3 часа.

Для дальнейшего использования в настоящей работе были выбраны мольные соотношения ГХФ: фенолят Na = 3,1 и 4,5, а образующиеся смеси индивидуальных соединений обозначены далее соответственно как **ФХФ-1** ( $n = 3,1$ ) и **ФХФ-2** ( $n = 4,5$ ); строение этих олигомеров подтверждают их ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектрами (рис. 7 *б, е*).

В соответствии со статистическим характером замещения в обоих случаях ФХФ содержат в преобладающем количестве соединения, задаваемые соотношением исходных веществ. Более точно состав ФХФ был установлен по их MALDI-TOF-масс-спектрам (рис. 10), результаты количественного анализа которых представлены в таблице 3. Как видно олигомер ФХФ-1 содержит преимущественно три- (56 %) и тетрафеноксихлорциклофосфазены (36 %), в то время как ФХФ-2 характеризуется более широким распределением гомологов со значением  $n$  от 2 до 6 с максимумами при  $n = 4$  (39 %) и  $n = 5$  (48 %).

Таблица 3 – Состав исходных феноксихлорциклотрифосфазенов (ФХФ) по данным MALDI-TOF (рис. 10).  $P_3N_3Cl_{(6-n)}(OC_6H_5)_n$

Значение $n$	Содержание соединений (масс.%) в составе ФХФ, полученных при мольном соотношениях ГХФ:фенолят натрия	
	1:3,1 (ФХФ-1)	1:4,5 (ФХФ-2)
2	7	2
3	56	8
4	36	39
5	1	48
6	-	3

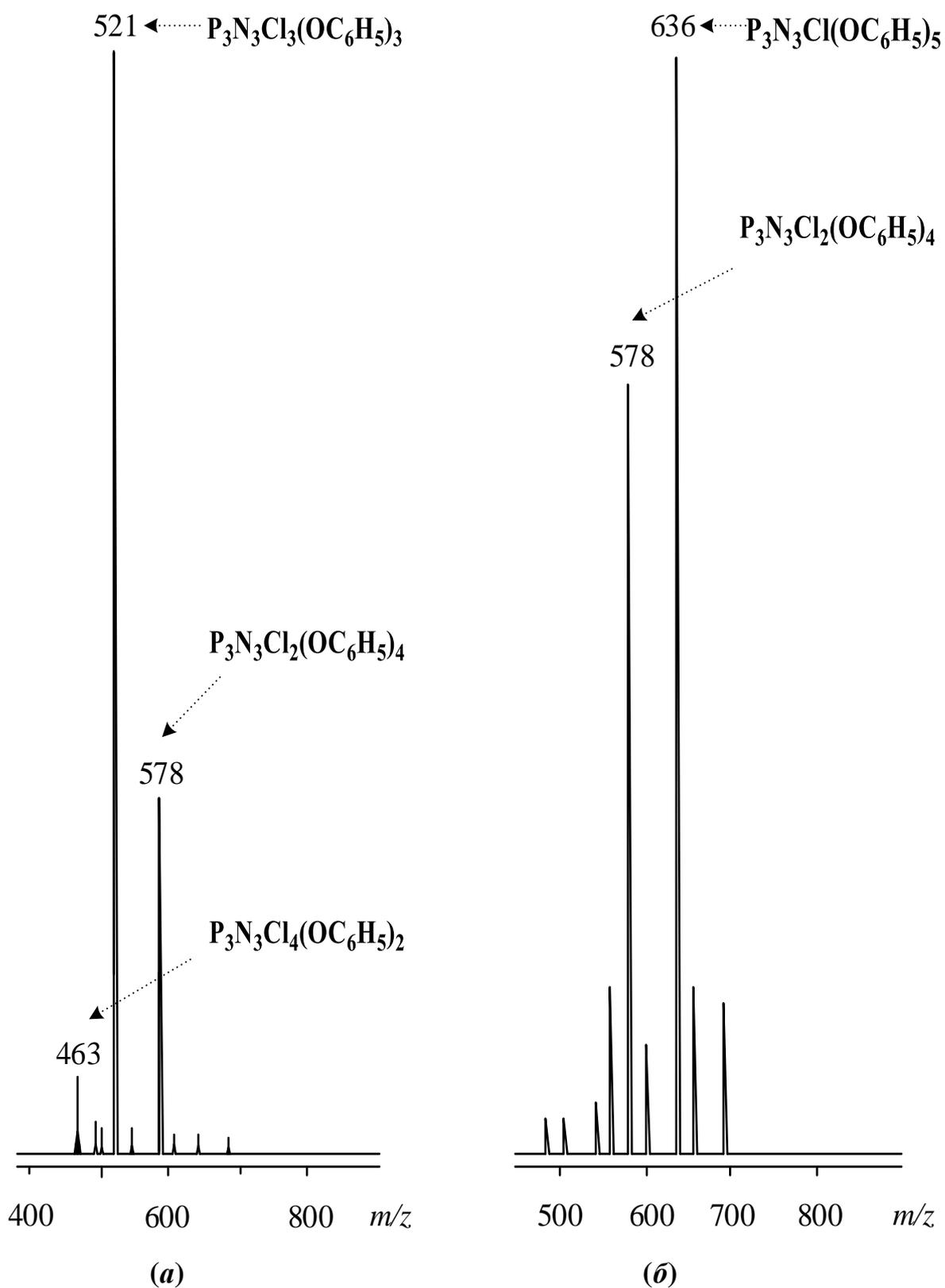
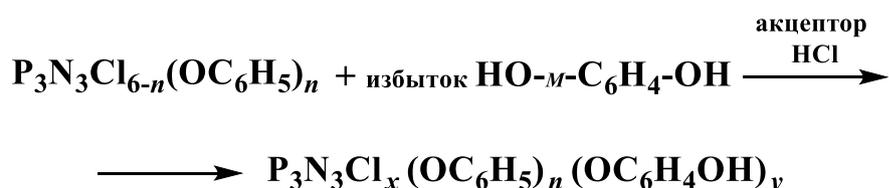


Рисунок 10 – MALDI-TOF масс-спектр продуктов, полученных в диоксане за 3 часа по фенолятному методу при мольных соотношениях ГХФ : фенолят Na = 1:3,1 (а), 1:4,5 (б).

#### 4.1.2. Гидроксиарилоксициклотрифосфазены на основе резорцина

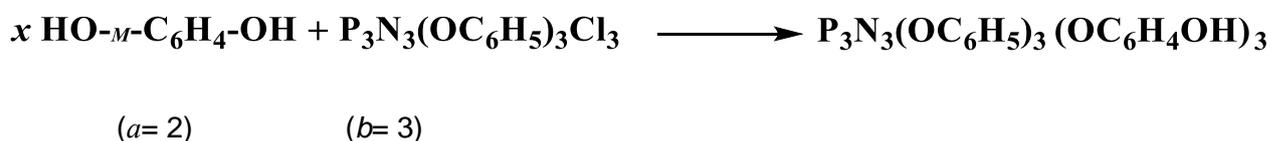
Для синтеза гидроксиарилоксициклотрифосфазенов на основе ФХФ и резорцина использованы два метода синтеза: система несмешивающихся растворителей циклогексан-пиридин, в которой последний являлся акцептором HCl (метод 1), и в среде ацетонитрила с акцептором карбонатом калия (метод 2):



В соответствии с теорией трехмерной поликонденсации Флори при взаимодействии полифункциональных мономеров A+B образование трехмерного полимера (геля) возможно при выполнении следующего условия

$$\frac{1}{(a-1)(b-1)} \leq r \leq (a-1)(b-1)$$

где  $a$  и  $b$  – функциональности исходных мономеров, а  $r = \frac{a \cdot x}{b}$  в нашем случае для трифенокситрихлорциклотрифосфазена



$$\frac{1}{(2-1)(3-1)} \leq r \leq (2-1)(3-1)$$

$$0,5 \leq \frac{2x}{3} \leq 2 \quad \text{или} \quad 0,75 \leq x \leq 3$$

Следовательно, возможность гелеобразования будет зависеть от избытка резорцина, т.е. от величины  $x$  (правая часть неравенства). Минимальный избыток резорцина, при котором гелеобразования нет соответствует  $x = 3$ .

Однако в указанной выше реакции для достижения полного замещения атомов хлора за приемлемую продолжительность необходимо было использовать  $x \geq 3$ .

Для исключения гелеобразования и уменьшения избытка резорцина в начале был использован метод 1 – систему двух растворителей, при котором реакционной фазой является пиридин, в котором растворимы все компоненты и постоянно поддерживается избыток резорцина, в то время как в циклогексане последний не растворим, но хорошо растворим ФХФ.

Оптимальным для полного замещения атомов хлора в ФХФ-1 на резорцин в двухфазной системе является равнообъемное соотношение циклогексан:пиридин и продолжительность реакции 6 часов (рис. 11 б и рис. 12 в). При увеличении или уменьшении доли пиридина в смеси растворителей образуются ГАРФ-1, ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектры которых свидетельствуют о неполном замещении атомов хлора и протекании его частичного гидролиза в фосфазеновых циклах (рис. 11, а, в, г). Аналогичная картина наблюдается при изменении времени процесса (рис. 12).

Анализ полученных ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров показал, что при проведении реакции ФХФ с резорцином в чистом пиридине (рис. 11а) или в избытке пиридина по отношению к циклогексану (рис. 11г) происходит образование преимущественно пентаарилоксипроизводных (54,9% и 66,1%) и немногим меньше гексазамещенного (33,1% и 7,2%), а так же можно заметить сигналы при 0 м.д. свидетельствующие о частичном протекании гидролиза связей P-Cl.

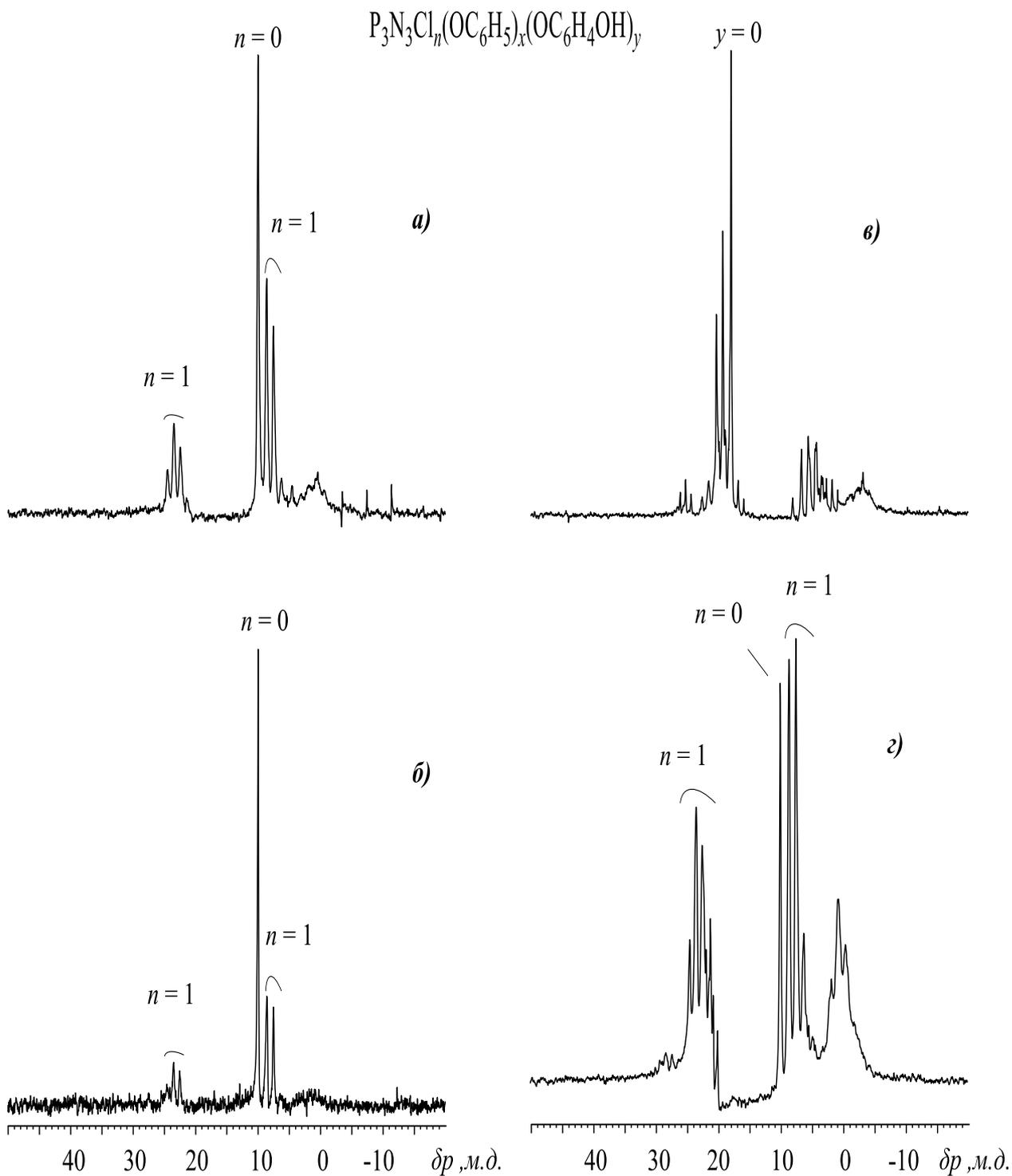


Рисунок 11 – ЯМР  $^{31}P$  спектры ГАРФ, полученных при мольном соотношении ФХФ-1 : резорцин = 1:6 за 6 часов при объёмных соотношениях циклогексан : пиридин: 0:1 (*a*), 1:1 (*б*), 2:1 (*в*) и 1:2 (*г*). Температура реакции, °С: 115° (*a*), 90° (*б-г*).

При осуществлении реакции при избытке в двухфазной системе циклогексана (рис. 11б) замещение атомов хлора в ФХФ-1 практически не наблюдается. Этот факт подтверждает предложение о том, что реакционной зоной является именно пиридиновая фаза, а циклогексан выступает в виде депо, из которого происходит постепенное диффузионное дозирование феноксихлорфосфазена в реакционной пиридиновый объём.

При равнообъемном соотношении фаз циклогексан:пиридин наблюдается более полное замещение в ФХФ-1 (рис. 11б), по интегральной интенсивности сигналов ЯМР  $^{31}\text{P}$  – спектров количество гексазамещённого производного составляет 66%.

Рассчитанное по ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектрам (рис. 12) содержание продуктов реакции ФХФ-1 с резорцином приведено в таблице 4. При изменении продолжительности реакции от 3 часа до 6 часов наблюдается увеличение содержания гексаариллоксифосфазена с 29 до 66%. Однако дальнейшее увеличение времени процесса до 12 часов, вместо повышения степени замещения приводит к почти полному разрушению образовавшихся ГАРФ под действием пиридина и образованию водорастворимых побочных соединений.

Таблица 4 – Изменение во времени степени замещения атомов хлора в продуктах реакции ФХФ-1 с резорцином. Равнообъемная смесь циклогексан : пиридин, 90°C, мольное соотношение ФХФ-1:резорцин = 1:6.  
 $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_n(\text{OC}_6\text{H}_5)_x(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_y$

Продолжительность реакции, часы	Содержание соединений (масс. %) по данным ЯМР $^{31}\text{P}$ - спектров		
	гексазамещенные производные ГХФ ( $n=0, x+y=6$ )	пентазамещенные производные ГХФ ( $n=1, x+y=5$ )	продукты побочных превращений
3	29	62	9
4	52	29	19
6	66	34	0
12	0	8	92

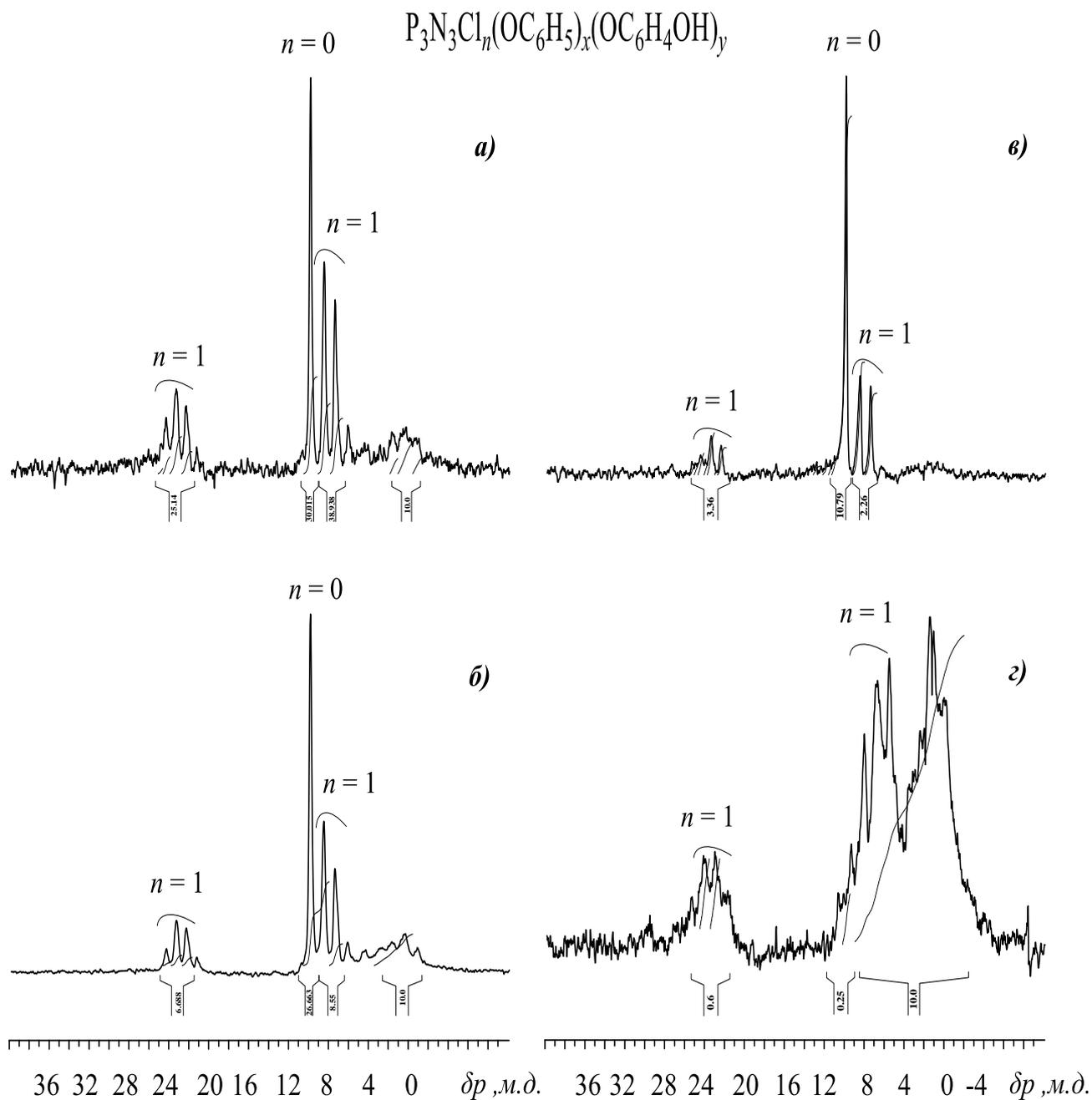


Рисунок 12 – ЯМР  $^{31}P$  спектры ГАРФ, полученных при мольном соотношении ФХФ-1 : резорцин = 1:6 в системе циклогексан : пиридин при объёмном соотношении 1:1 и температуре  $90^{\circ}C$ . Продолжительность реакции: 3 (**a**); 4 (**б**); 6 (**в**); 12 часов (**г**)

Исходное мольное соотношение ФХФ-1 : резорцин безусловно влияет на полноту замещения и выход продукта реакции. Чем больше избытка резорцина, тем выше степень замещения атомов хлора в ФХФ-1 (рис. 13). Выявлено, что лишь при повышении соотношения ФХФ-1 : резорцин до 1:12 образуются не содержащие хлора смешанные гидроксиарилоксифосфазены, о чём свидетельствует наличие на спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  только синглета при  $\delta_p = 10$  м.д. (рис. 13 д).

В таблице 5 приведены выходы и состав ГАРФ-1, полученных при разных мольных соотношениях ФХФ-1 : резорцин.

Таблица 5 – Выход продуктов, полученных в смеси циклогексан-пиридин (1:1) при 90°C за 6 часов при разных мольных соотношениях ФХФ-1 : резорцин

Мольное отношение ФХФ-1 : резорцин	Выход, %	Замещенные производные	Вид продукта
1:5	60	Пента-, гекса-	Жёлтое стеклообразное
1:6	80	Пента-, гекса-	Тёмно-жёлтое стеклообразное
1:8	82	Пента-, гекса-	Тёмно-жёлтое стеклообразное
1:10	82	Гекса-	Более тёмно-жёлтое стеклообразное
1:12	83	Гекса-	Более тёмно-жёлтое стеклообразное

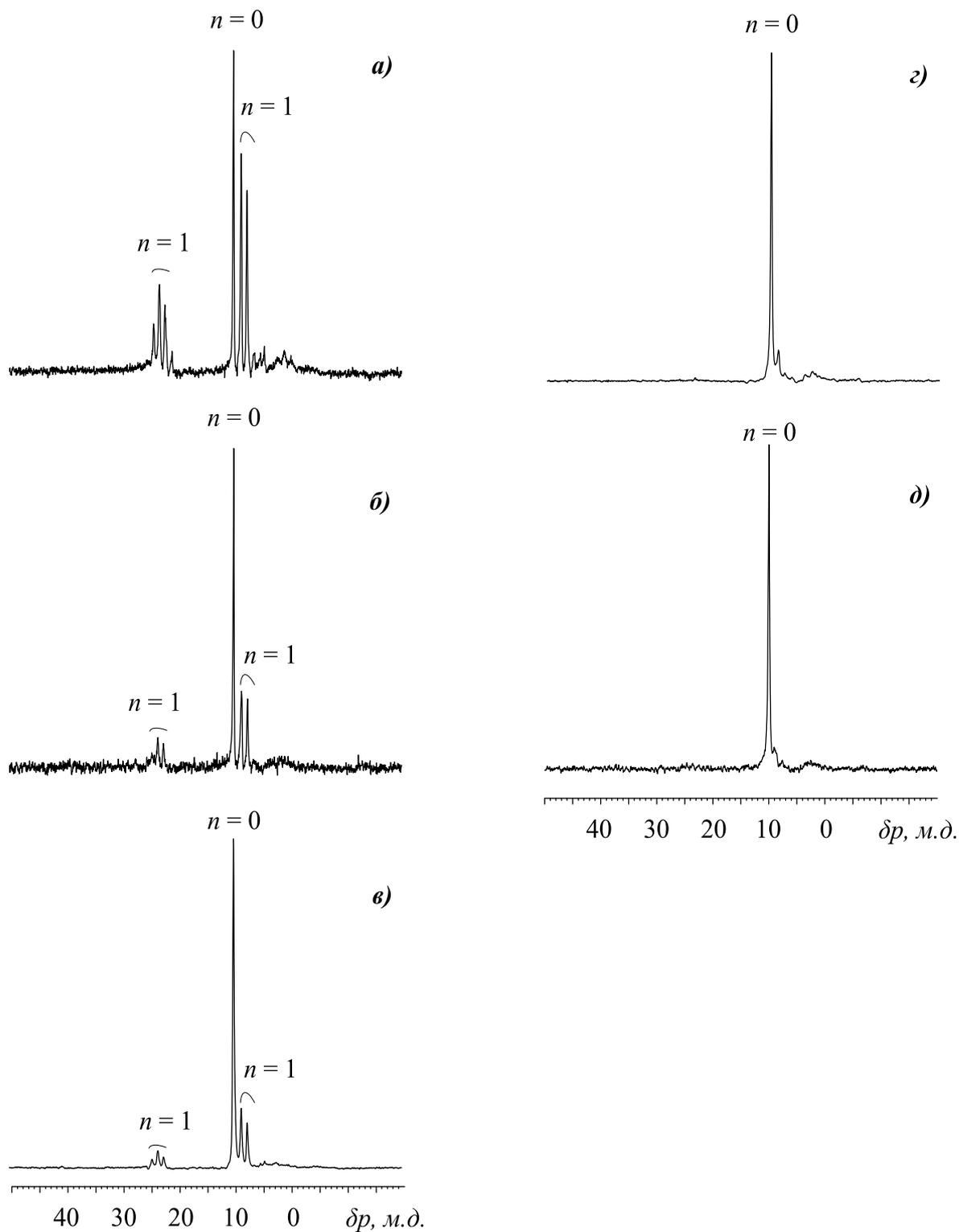
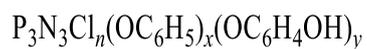


Рисунок 13 – ЯМР  $^{31}P$  спектры продуктов, полученных в системе растворителей циклогексан : пиридин (1:1) при  $90^{\circ}C$  за 6 часов. Мольные соотношения ФХФ-1 : резорцин 1:5 (a); 1:6 (б); 1:8 (в); 1:10 (г) и 1:12 (д)

Содержание индивидуальных соединений в ГАРФ-1, синтезируемых в смеси циклогексан:пиридин при мольных соотношениях ФХФ-1:резорцин = 1:6 (ГАРФ-1-6) и 1:12 (ГАРФ-1-12) было установлено с помощью MALDI-TOF-масс-спектров (табл. 6, рис. 14, 15).

Таблица 6 – Соединения, образующиеся при взаимодействии ФХФ-1 с резорцином по данным MALDI-TOF. Равнообъемная смесь циклогексан : пиридин, 90°C, 6 ч

<i>m/z</i>	Предполагаемая формула соединений	Содержание, масс.%	
		соединений	фосфора в соединениях (расчет)
Мольное соотношение ФХФ-1 : резорцин = 1:6 (ГАРФ-1-6)			
651	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)$	14	14,3
668	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)_2$	24	13,9
725	$P_3N_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)_2$	12	12,8
741	$P_3N_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)_3$	40	12,5
1172	$(P_3N_3)_2Cl(OC_6H_5)_7(OC_6H_4O)_2$	3	15,8
1299	$(P_3N_3)_2Cl(OC_6H_5)_6(OC_6H_4OH)_3(OC_6H_4O)$	4	14,3
1372	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_6(OC_6H_4OH)_4(OC_6H_4O)$	3	13,5
Мольное соотношение ФХФ-1 : резорцин = 1:12 (ГАРФ-1-12)			
726	$P_3N_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)_2$	18	12,8
741	$P_3N_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)_3$	63	12,5
757	$P_3N_3(OC_6H_5)_2(OC_6H_4OH)_4$	12	12,3
1372	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_6(OC_6H_4OH)_4(OC_6H_4O)$	7	13,5

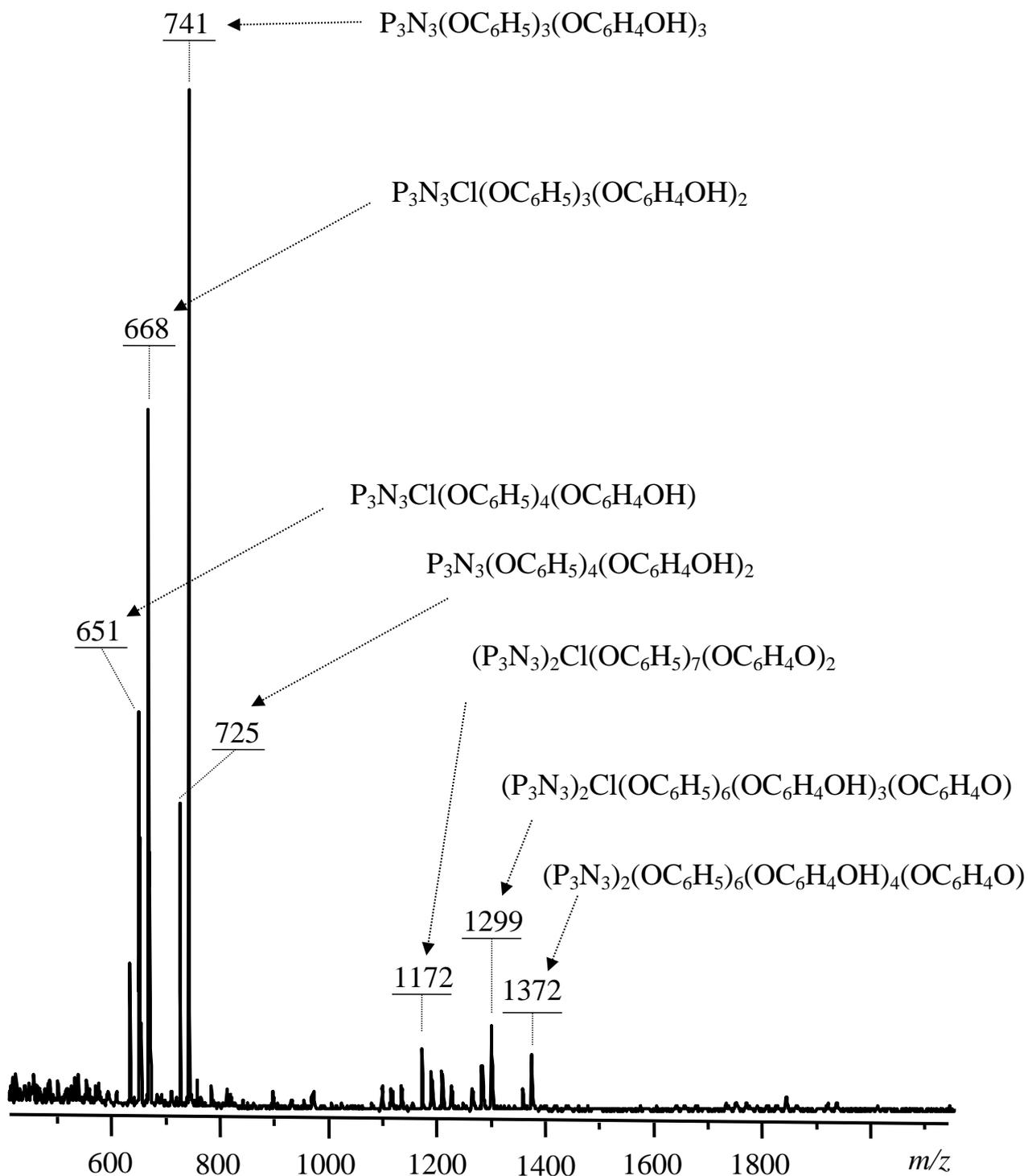


Рисунок 14 – MALDI-TOF масс-спектр ГАРФ-1-6, полученного в системе циклогексан : пиридин (1:1) при  $90^{\circ}C$  за 6 часов и мольном соотношении ФХФ-1 : резорцин = 1:6

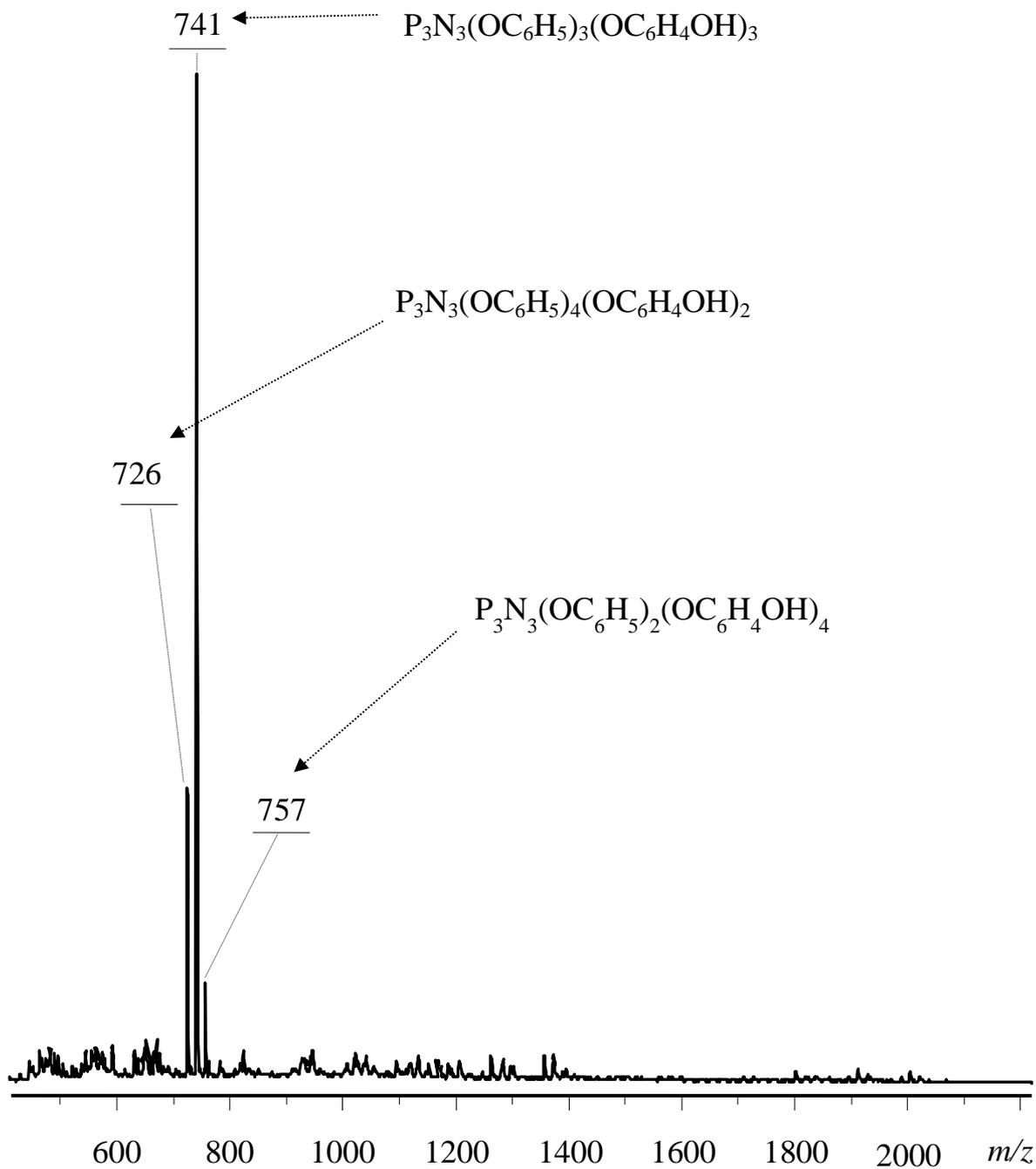


Рисунок 15 – MALDI-TOF масс-спектр ГАРФ-1-12, полученного в системе циклогексан : пиридин (1:1) при 90°C за 6 часов и мольном соотношении ФХФ-1 : резорцин = 1:12.

Как следует из таблицы 6 в составе олигомера, полученного при большом избытке дифенола (ГАРФ-1-12), содержится всего четыре соединения вместо семи в ГАРФ-1-6, за счет конвертации части из этих семи в полностью замещенные гексаарилоксициклотрифосфазены.

Другой особенностью ГАРФ-1-12 является содержание в них только одного соединения с  $m/z = 1372$ , молекулы которого построены из соединенных м-диоксифениленовым мостиком двух пентазамещенных тримерных фосфазеновых циклов с наиболее вероятной брутто-формулой



В ГАРФ-1-6 подобных соединений содержится три со значениями  $m/z$  1172, 1299 и 1372, суммарное содержание которых достигает 10 %.

По данным ДСК (рис. 16) ГАРФ-1-12 является аморфным соединением, обнаруживающим только один размытый эндотермический переход в области 333-349 °С, который, скорее всего, обусловлен окислительным разложением олигомера.

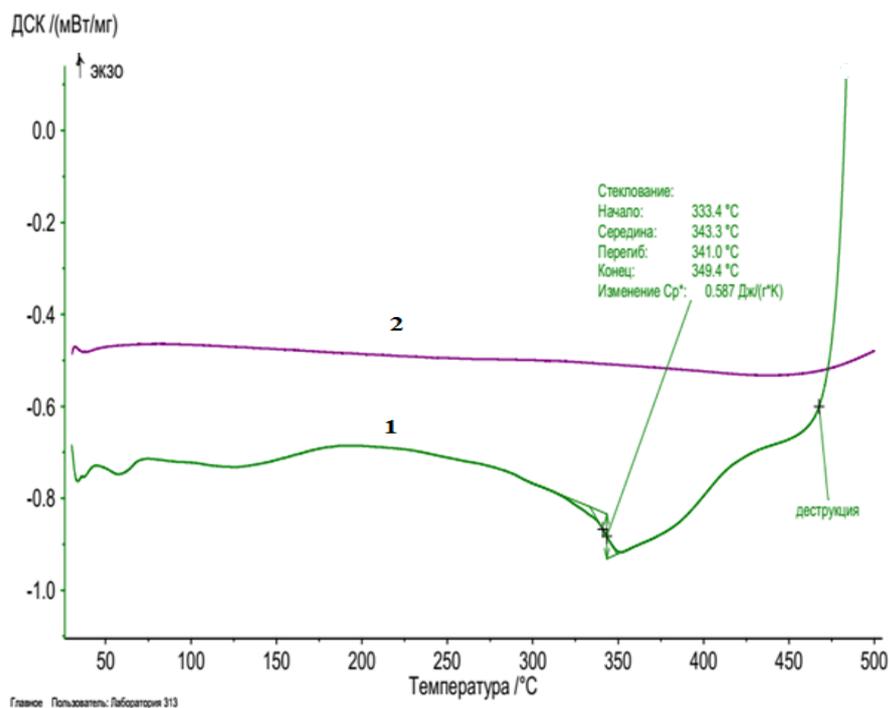


Рисунок 16 – Кривые ДСК ГАРФ-1-12, полученного в системе циклогексан : пиридин (1 : 1) при 90°С в течение 6 ч: 1 – первое нагревание; 2 – повторное нагревание после охлаждения.

С целью упрощения стадии выделения и очистки ГАРФ-1 их синтез был осуществлен по методу 2 в среде ацетонитрила в присутствии избытка карбоната калия в качестве акцептора HCl при температуре кипения растворителя (80 °C).

Как и при синтезе по методу 1, оптимальным соотношением ФХФ-1:резорцин для максимального замещения атомов хлора в хлорфосфазене при методе 2 оказалось соотношение 1:12 (рис. 17), однако продолжительность процесса составила 10 ч.

Продукты реакции ФХФ-1:резорцин полученные при мольном соотношении =1:12, кроме 48% гекса- (пики с  $m/z = 726$  и  $741$ ), содержат 11 % пента-производных (пики с  $m/z = 668$ ) и 41 % олигомеров образовавшихся вследствие сшивания одним или двумя м-диоксифениленовым мостиками двух пента- или тетра- замещенных тримерных фосфазеновых циклов (пики с  $m/z = 1262$ ;  $1372$  и  $1893$ ) (табл. 7, рис. 18).

Таблица 7 – Возможные соединения в составе ГАРФ, образующиеся по данным MALDI-TOF при взаимодействии ФХФ-1 с резорцином (1:12) в кипящем ацетонитриле в присутствии  $K_2CO_3$  за 10 часов

$m/z$	Формула	Содержание, масс.%	
		соединений	фосфора в соединении (расчет)
668	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)_2$	11	13,9
726	$P_3N_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)_2$	16	12,8
741	$P_3N_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)_3$	32	12,5
1262	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_6(OC_6H_4OH)_2(OC_6H_4O)_2$	27*	14,7
1372	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_6(OC_6H_4OH)_4(OC_6H_4O)$	4*	13,5
1893	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_6(OC_6H_4OH)_4(OC_6H_4O)$	10*	9,8

\*Суммарное содержание этих трех соединений 41%

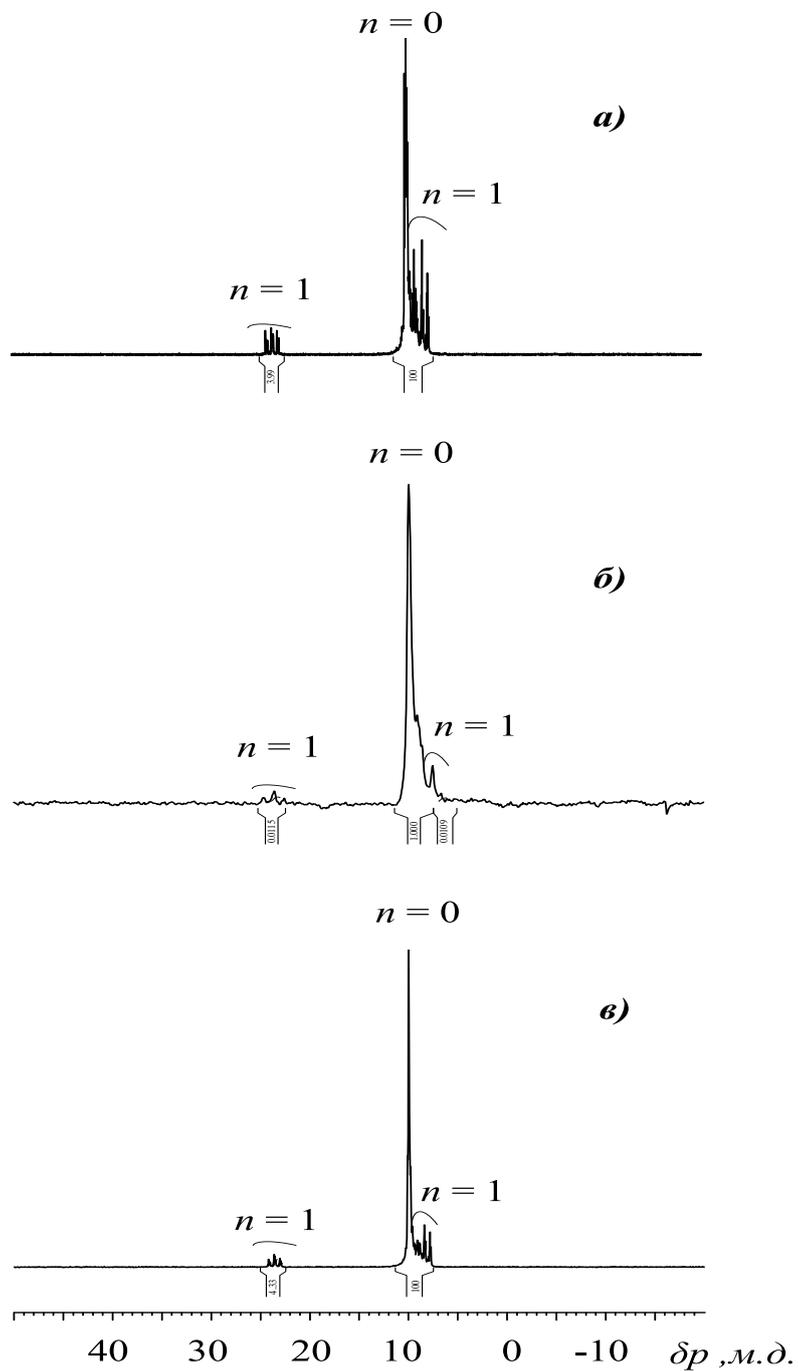
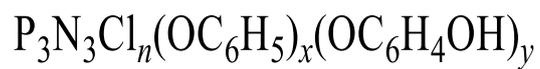


Рисунок 17 – ЯМР  $^{31}P$  спектры ГАРФ-1, синтезированных в кипящем ацетонитриле в присутствии  $K_2CO_3$  за 10 часов. Мольное соотношение ФХФ-1:резорцин 1:6 (а); 1:10 (б); 1:12 (в)

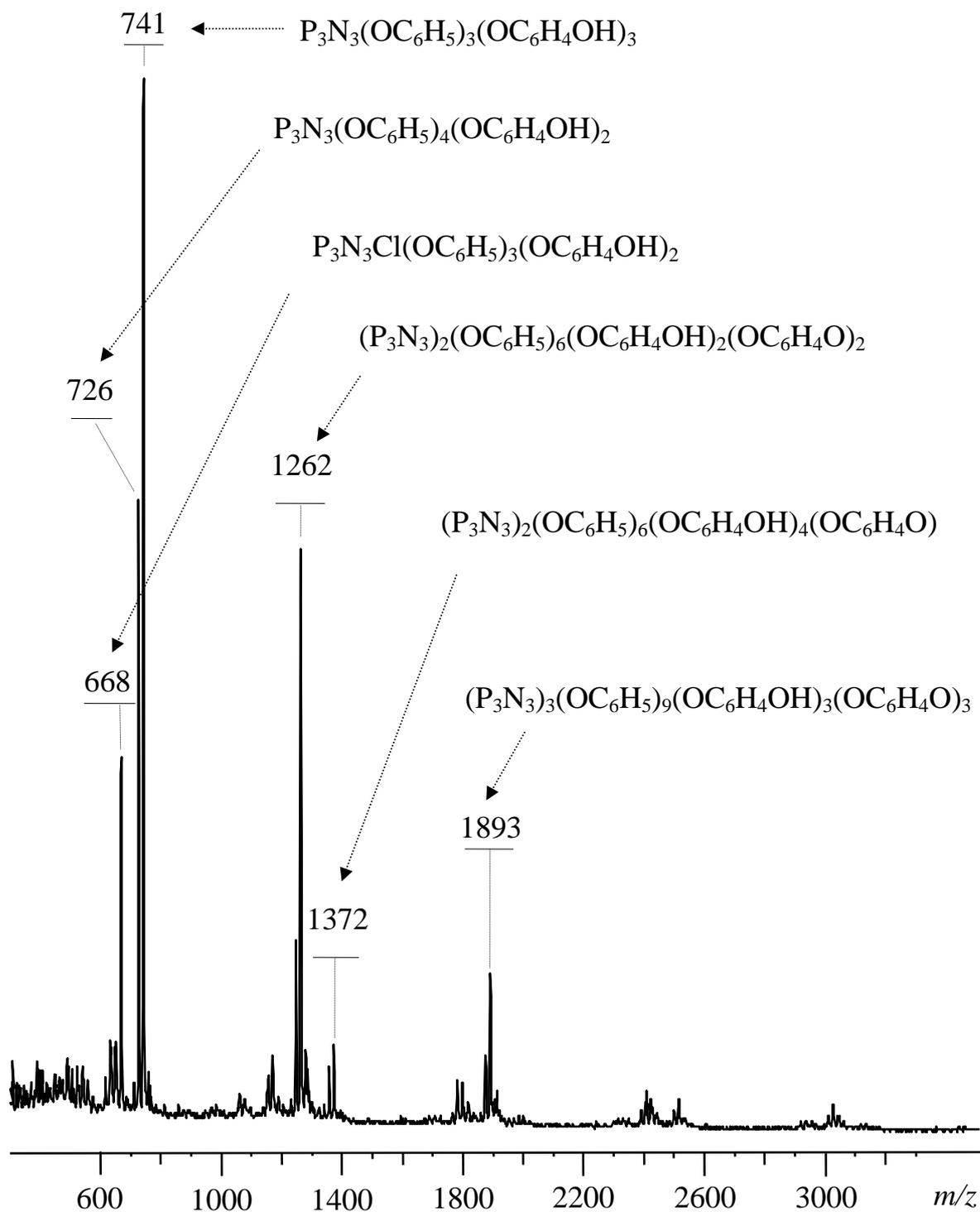


Рисунок 18 – MALDI-TOF масс-спектр ГАРФ-1, полученного в кипящем ацетонитриле в присутствии  $K_2CO_3$  за 10 часов при мольном соотношении ФХФ-1:резорцин = 1:12

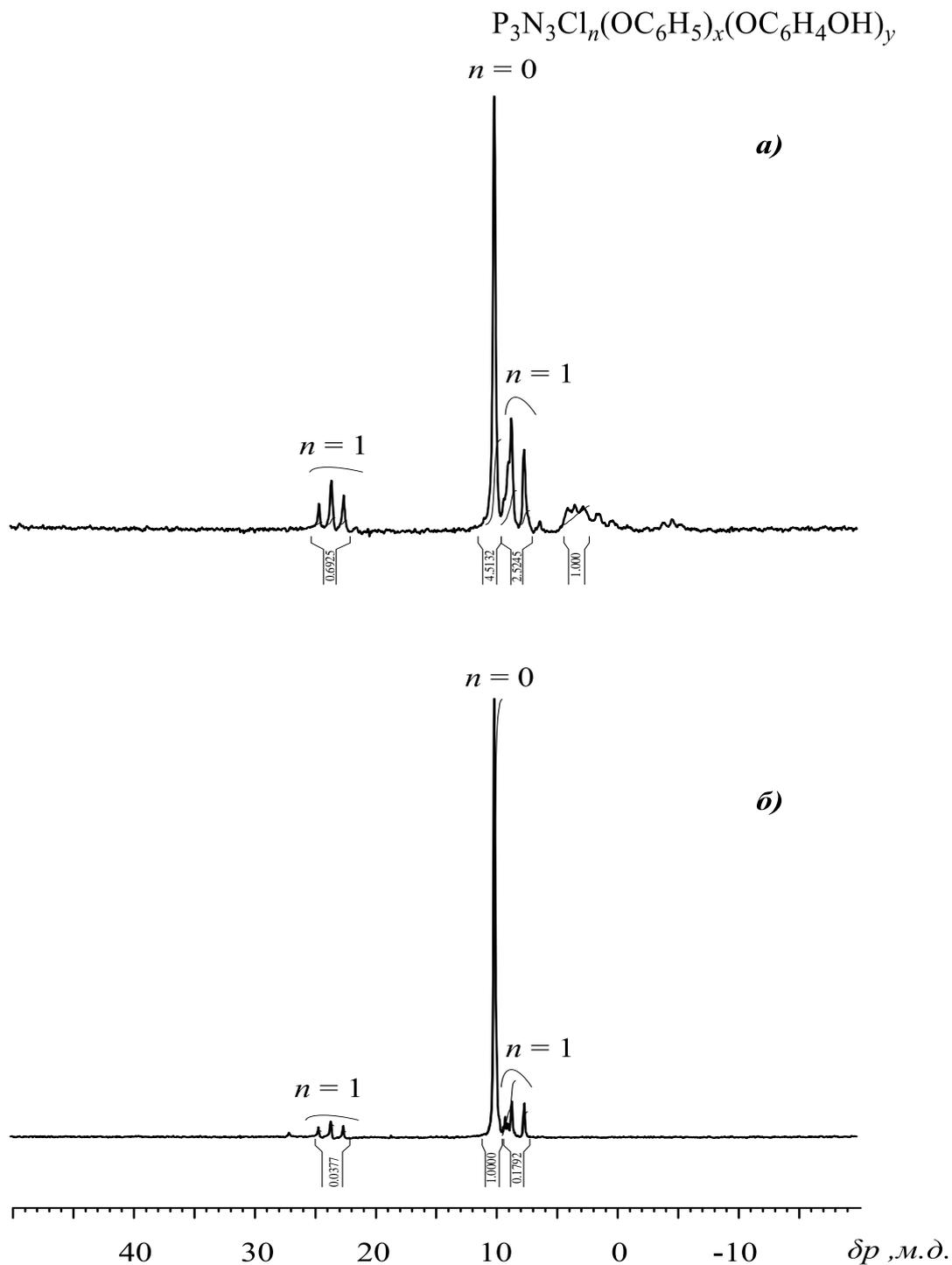


Рисунок 19 – ЯМР  $^{31}P$  спектры ГАРФ-2. **a** - в равнообъемной смеси циклогексан:пиридин и  $90^\circ C$  при мольном соотношении ФХФ-2:резорцин = 1:12 (6 ч); **б** - в ацетонитриле в присутствии  $K_2CO_3$  при  $80^\circ C$  и мольном соотношении ФХФ-2:резорцин: $K_2CO_3$  = 1:6:12 (10 ч)

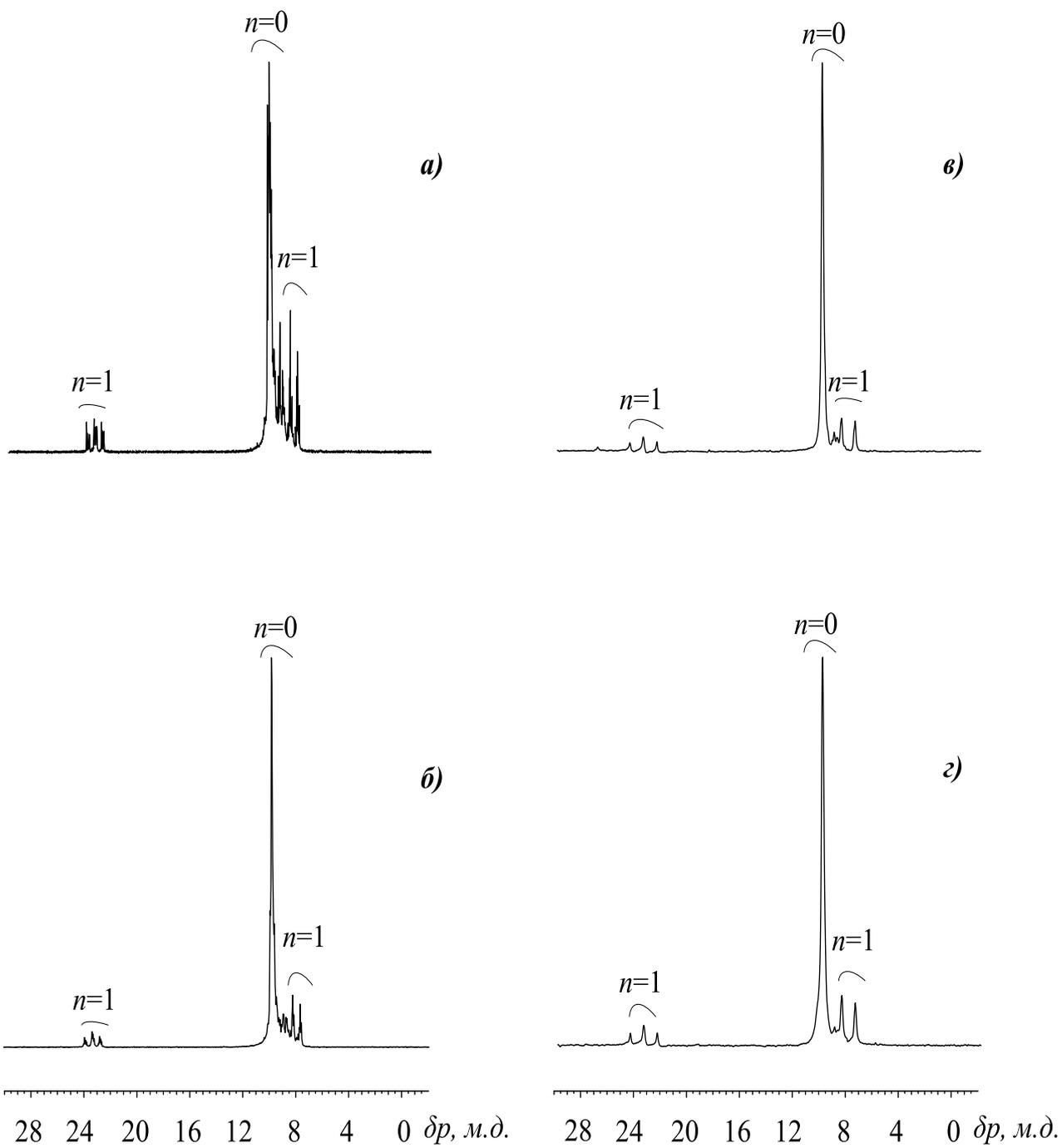
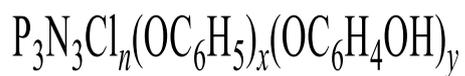


Рисунок 20 – ЯМР  $^{31}P$  спектры ГАРФ-2, полученных в кипящем ацетонитриле в присутствии  $K_2CO_3$  за 10 часов. Мольные соотношения ФХФ-2 : резорцин: 1:6 (а); 1:8 (б); 1:10 (в); 1:12 (г)

Таким образом оптимальным методом получения гидрокси-м-феноксифеноксциклотрифосфазен (ГАРФ-1-12) является конденсация ФХФ-1 и резорцина при мольном соотношении ФХФ-1:резорцин = 1 : 12, в смеси циклогексан : пиридин объемного соотношения 1 : 1 при 90°С за 6 часов. В случае ФХФ-2 добиться полного замещения атомов хлора не удалось даже при мольном соотношении фосфазен:резорцин равном 1:12 (рис. 19 и 20).

ЯМР <sup>31</sup>P-спектры полученных по второму методу ГАРФ-2 (рис. 20) подобны спектрам олигомеров ГАРФ-1 (рис. 17). Изменение мольных соотношений ФХФ-2 : резорцин выше 8 практически не изменяет состав ГАРФ-2. Единственным отличием является невозможность достижения полного замещения атомов хлора в исходных ФХФ-2 – его содержание в образующихся из них ГАРФ-2 составляет около 5 % независимо от использованного избытка резорцина. Причиной этого может быть гетерогенность процесса и недостаточная для этого метода температура реакции (80 °С) ограниченная температурой кипения ацетонитрила.

Таблица 8 – Основные соединения в составе олигомера ГАРФ-2-6, полученного из ФХФ-2 и резорцина по данным MALDI-TOF. Синтез в ацетонитриле, 10 ч, мольное соотношение ФХФ-2 : резорцин = 1:6

m/z	Формулы соединений	Содержание, масс.%	
		соединений	фосфора в соединениях
651	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)$	10	14,3
710	$P_3N_3(OC_6H_5)_5(OC_6H_4OH)$	37	13,1
726	$P_3N_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)_2$	16	12,8
1232	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_9(OC_6H_4OH)(-O-)$	18*	15,1
1324	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_9(OC_6H_4OH)(OC_6H_4O)$	14*	14,0
1939	$(P_3N_3)_3(OC_6H_5)_{13}(OC_6H_4OH)(OC_6H_4O)_2$	5*	14,3

\*Суммарное содержание этих трех соединений составляет 37 %

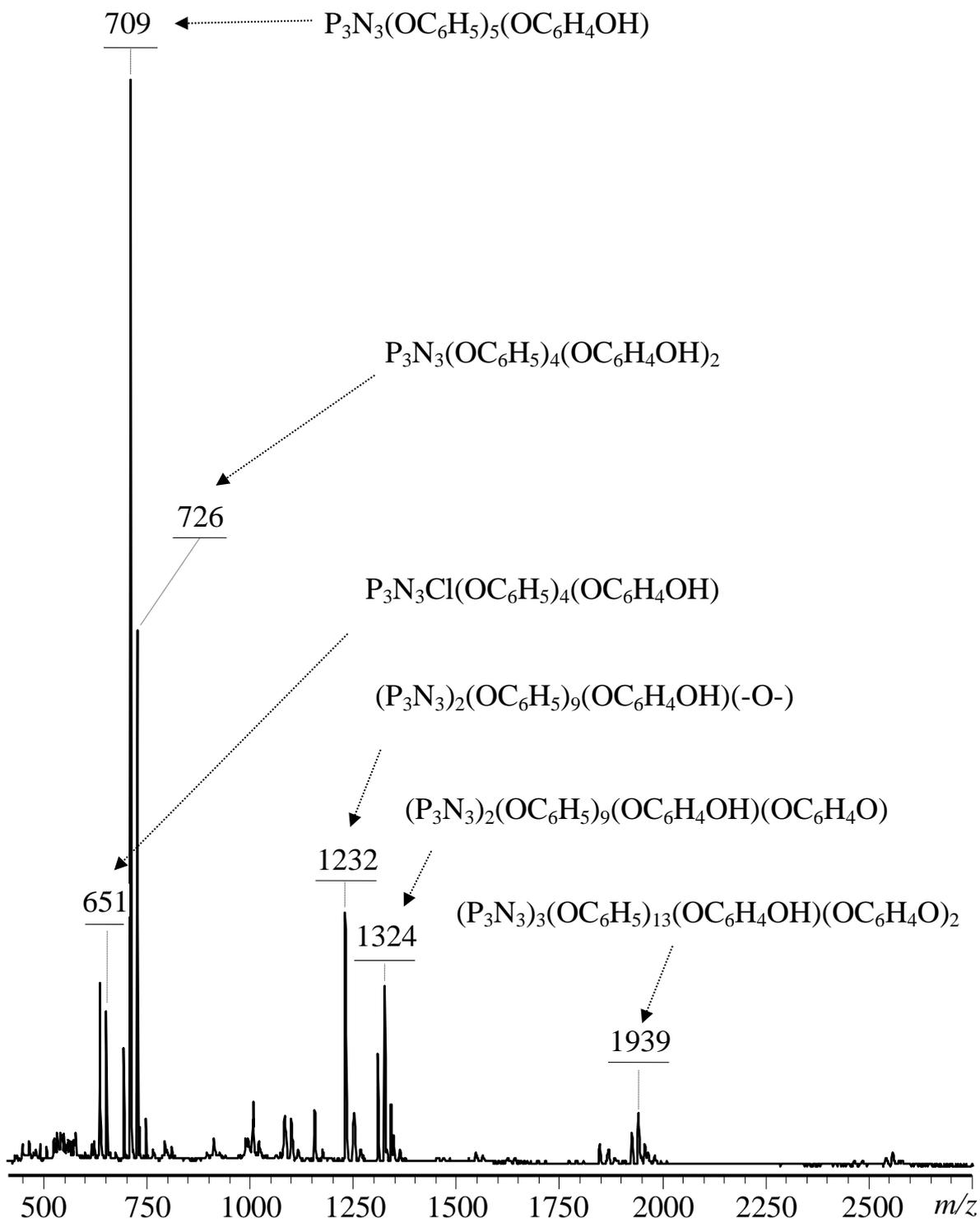


Рисунок 21 – MALDI-TOF гидроксидарилоксихлорциклотрифосфазенов (ГАРФ-2-б) на основе феноксихлорциклотрифосфазена ФХФ-2 и резорцина. Синтез в кипящем ацетонитриле в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при мольном соотношении ФХФ-2 : резорцин = 1 : 6 в течение 10 ч.

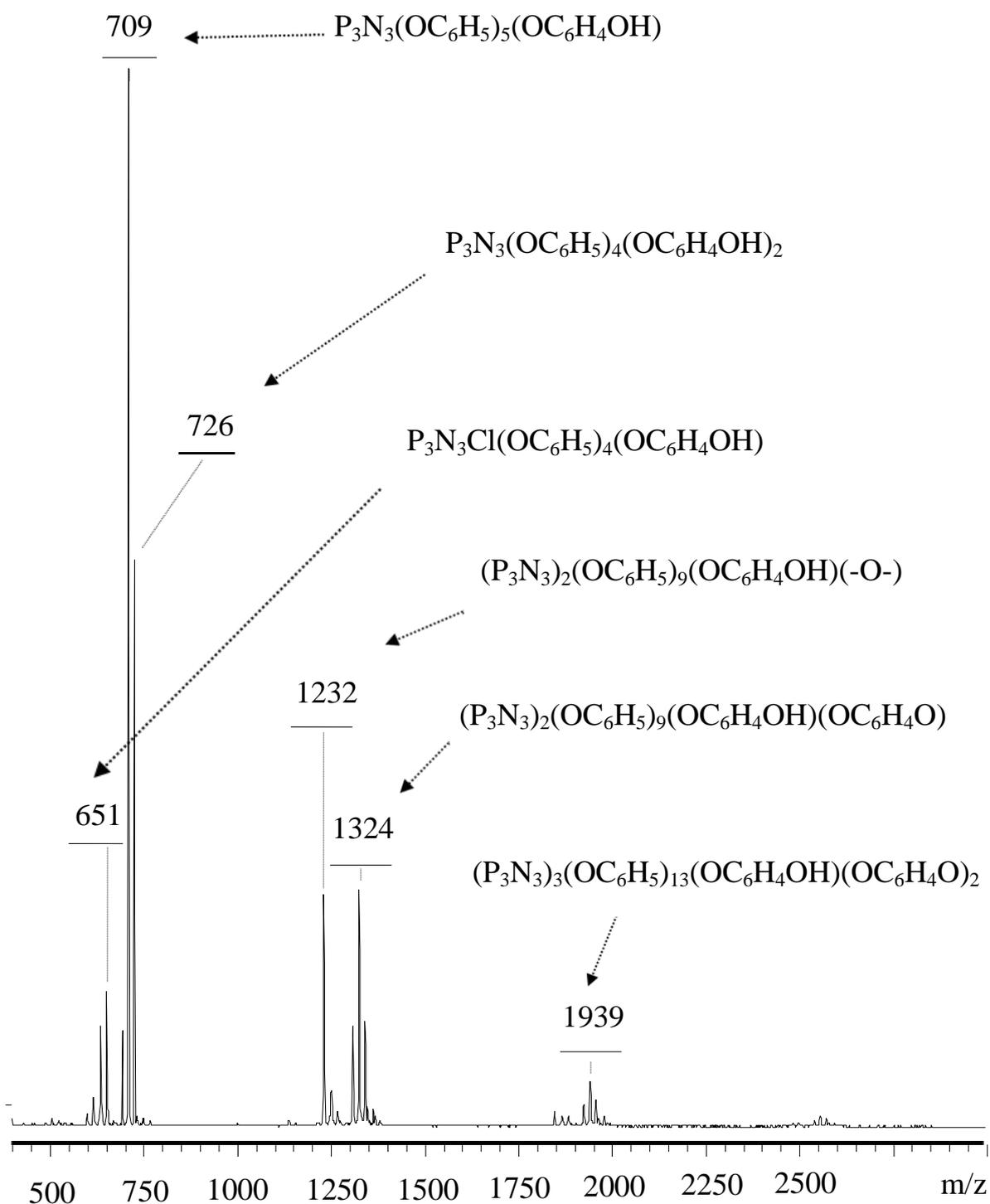
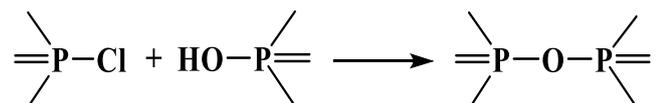


Рисунок 22 – MALDI-TOF масс-спектр гидроксиарилоксихлорциклотрифосфазенов (ГАРФ-2-12) на основе ФХФ-2 и резорцина. Синтез в кипящем ацетонитриле в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при мольном соотношении ФХФ-2 : резорцин = 1 : 12 в течение 10 ч.

Что касается содержания индивидуальных соединений в ГАРФ-2 синтезируемых методом 2 (табл. 8), то по данным MALDI-TOF (рис. 21 и 22) он близок к таковому для олигомеров, полученных методом 1. Пока остается непонятной причина появления в составе ГАРФ-2 молекул со связью Р-О-Р между двумя фосфазеновыми циклами (соединение  $m/z = 1232$ ). Видимо, они образуются вследствие побочных реакций гидролиза связи Р-Сl и последующих взаимодействий по схеме



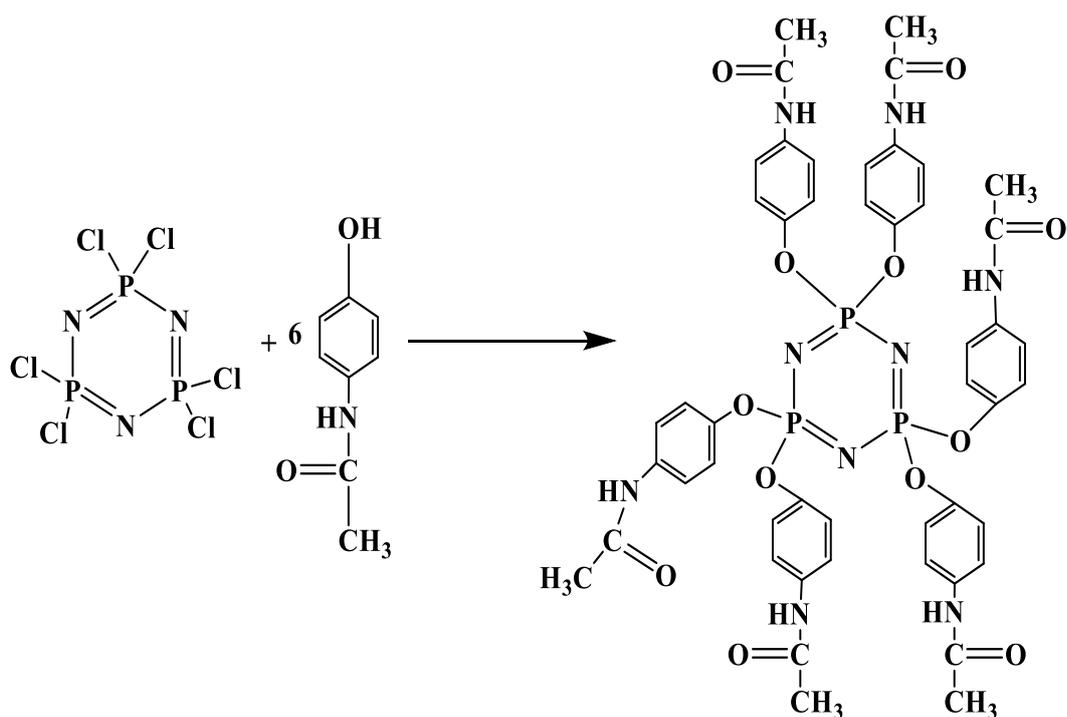
Увеличение избытка резорцина по отношению к ФХФ-2 практически не приводит к повышению выхода гексазамещённого производного циклотрифосфазена и следовательно оптимальным является мольное соотношение ФХФ-2 : резорцин = 1:6.

Все полученные на основе феноксихлорфосфазенов ГАРФ – растворимые в ацетоне, ТГФ, хлороформе и ДМСО порошкообразные аморфные вещества с температурой размягчения 80-120 °С. Они содержат 11-13 % фосфора, являются полностью негорючими веществами и могут быть использованы для модификации органических полимеров с целью повышения их огнестойкости и для синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров.

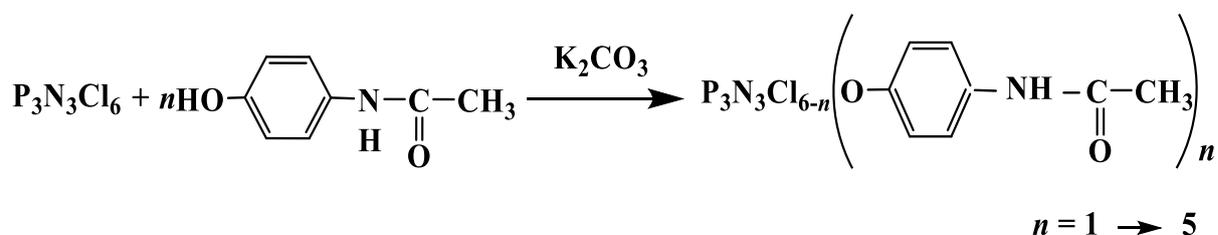
### 4.1.3. Синтез п-ацетиамидофеноксихлорциклотрифосфазенов

Интересным представлялось использование в качестве понижающего функциональность ГХФ реагента – п-ацетиамидофенол, содержащего помимо гидроксильной группы ацетамидную, которая в дальнейшем может участвовать в химических реакциях.

Ранее в работах кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева были предложены методы получения гекса-п-ацетиамидофеноксидоциклотрифосфазена реакцией ГХФ с 4-ацетиамидофеноксом натрия в ТГФ при 55°C [69, 70, 71] или в кипящем диглиме [72], а также взаимодействием ГХФ и пара-ацетиамидофенола (ААФ) в присутствии карбоната калия в ацетоне [73, 74, 75].



В настоящее время в литературе отсутствуют описания методов синтеза частично замещенных производных ГХФ и ААФ. Поэтому мы исследовали реакции образования п-ацетиамидофеноксихлорциклотрифосфазенов (АХФ) по акцепторному методу в присутствии карбоната калия в среде кипящих растворителей – диоксана или ацетонитрила.



Продукты частичного замещения атомов хлора в ГХФ на остатки п-ацетаминофенола полученные за 20 часов в среде кипящего диоксана в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при соотношениях ГХФ:ААФ 1:2, 1:3, 1, 1:4 содержат по три гомолога с преобладающим количеством соединения, задаваемого соотношением исходных веществ (рис. 23).

Анализ ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров (рис. 23 *а, б, в*), также показал, что ди-, три- и тетра-производные ГХФ содержат четко выраженные дублетные сигналы, которые свидетельствуют о присутствии в продуктах *цис-, транс-* изомеров.

Подробно состав АХФ был определен по их MALDI-TOF-масс-спектрам (рис. 23 *г, д, е*), результаты количественного анализа которых представлены в табл. 9. У каждого пика присутствуют сателлиты, с массами, больше на 23 единицы, которые соответствуют ионизированной форме молекул фосфазенов с ионами  $\text{Na}^+$ .

Продукт полученный при мольном соотношении ГХФ : ААФ = 1:3,1 содержит порядка 55 % три-, 35% тетра- и 10% ди-производных; он представляет собой белый порошок. На рисунке 24 приведена кривая ДСК этого продукта, которая свидетельствует о его аморфной структуре, а экзотермические пики – о протекании химических реакций. Так пик при  $195^\circ\text{C}$  вероятно относится к процессам сшивания по ацетамидной группе, при взаимодействии типа



а при  $280^\circ\text{C}$  обусловлен деструкцией ацетаминофенокси-фрагментов АХФ.

Проведение синтеза при указанном мольном соотношении и различной загрузке исходных компонентов дают хорошую воспроизводимость данных (рис. 25), что указывает на возможность его масштабирования.

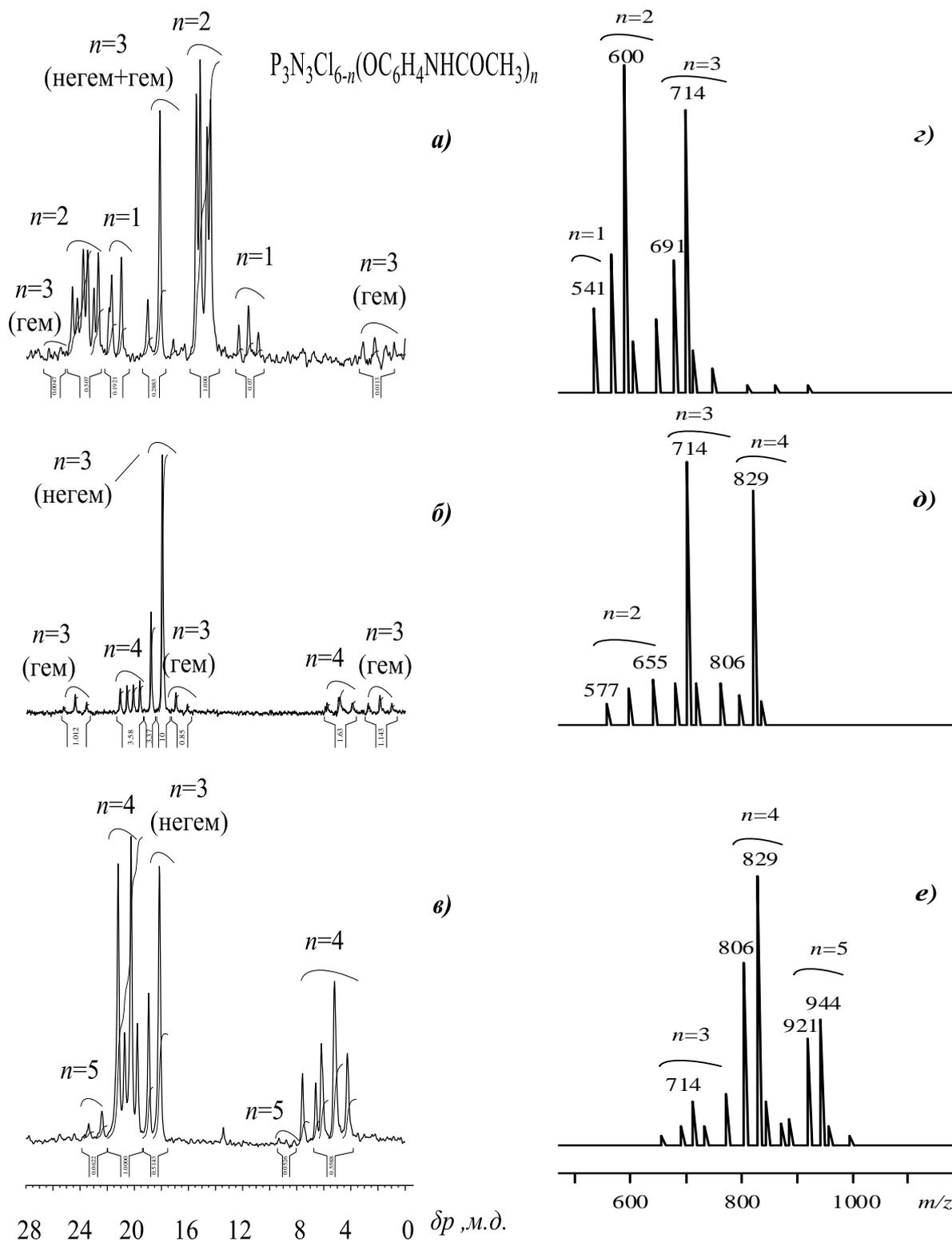


Рисунок 23 - ЯМР  $^{31}P$  спектры (**а**, **б**, **в**) и MALDI-TOF масс-спектры (**з**, **д**, **е**) продуктов, полученных в присутствии  $K_2CO_3$  в среде кипящего диоксана за 20 часов при мольных соотношениях ГХФ: ААФ 1 : 2 (**а**, **з**); 1 : 3,1 (**б**, **д**); 1 : 4 (**в**, **е**)

Таблица 9 – Соединения, образующиеся по данным MALDI-TOF при взаимодействии ГХФ с ААФ. Синтез в кипящем диоксане в присутствии  $K_2CO_3$  за 20 часов

<i>m/z</i>	Предполагаемые формулы соединений	Содержание соединений (мас.%) в продуктах, синтезированных при мольных соотношениях ГХФ:п-ацетаминофенол					
		1:2		1:3,1		1:4	
		соединений	фосфора в соединениях (расчет)	соединений	фосфора в соединениях (расчет)	соединений	фосфора в соединениях (расчет)
463	$P_3N_3Cl_5(OC_6H_4NHCOCH_3)$	8	20,0	-	-	-	-
577	$P_3N_3Cl_4(OC_6H_4NHCOCH_3)_2$	47	16,1	10	16,1	-	-
600	$P_3N_3Cl_4(OC_6H_4NHCOCH_3)_2 Na^+$						
691	$P_3N_3Cl_3(OC_6H_4NHCOCH_3)_3$	45	13,4	55	13,4	6	13,4
714	$P_3N_3Cl_3(OC_6H_4NHCOCH_3)_3 Na^+$						
806	$P_3N_3Cl_2(OC_6H_4NHCOCH_3)_4$	-	-	35	11,5	68	11,5
829	$P_3N_3Cl_2(OC_6H_4NHCOCH_3)_4 Na^+$						
921	$P_3N_3Cl(OC_6H_4NHCOCH_3)_5$	-	-	-	-	26	10,1
944	$P_3N_3Cl(OC_6H_4NHCOCH_3)_5 Na^+$						

В среде кипящего ацетонитрила в присутствии карбоната калия при мольном соотношении ГХФ:ААФ = 1:3,1 за 3 ч реакции образуются в основном частичные замещенные продукты, о чем свидетельствует приведенный на рисунке 25 ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектр, который имеет характерные сигналы для ди-, три- и тетразамещенных соединений. При увеличении продолжительности реакции негеминальный синглетный сигнал тризамещенного соединения расщепляется на соответствующие дублетные сигналы цис- и транс- изомеров ( $\delta_p = 18,05$  и  $18,86$  м.д.) аналогичные наблюдаемым на рис. 23.

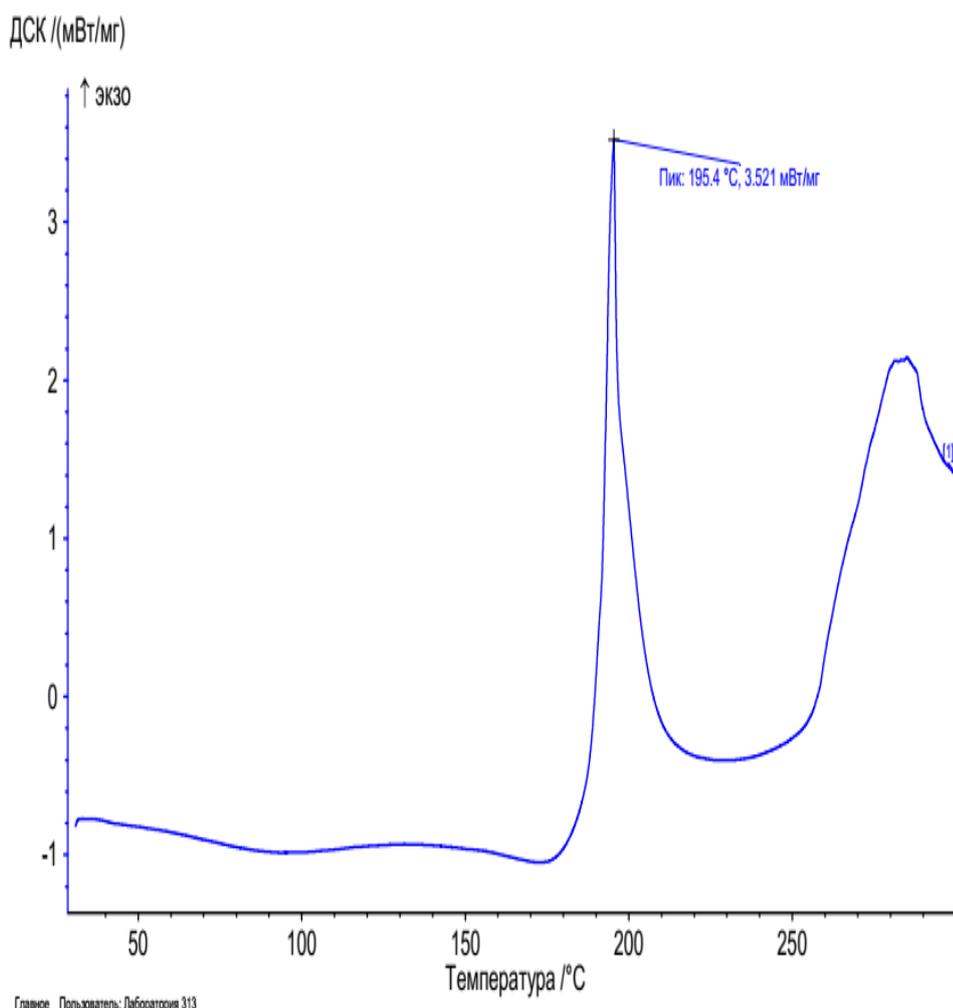


Рисунок 24 – Термограмма АХФ, полученного за 20 часов в среде кипящего диоксана в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при мольном соотношении ГХФ: ААФ = 1 : 3,1

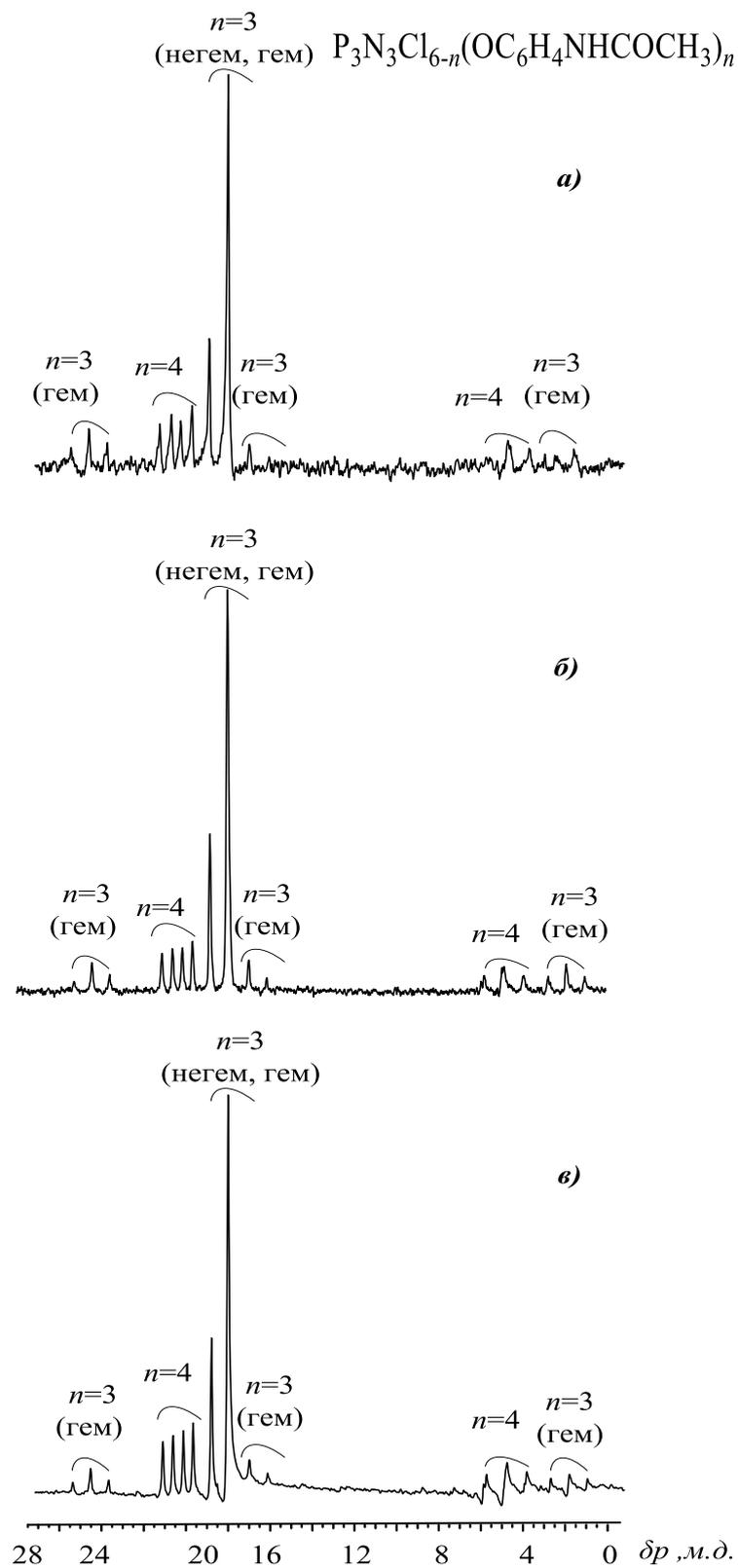


Рисунок 25 – ЯМР  $^{31}P$  спектры продуктов, полученных акцепторным способом в присутствии  $K_2CO_3$  в кипящем диоксане за 20 ч при мольном соотношении ГХФ : ААФ=1: 3,1. Загрузка ГХФ: 0,5 г (*a*); 1 г (*б*) и 5 г (*в*)

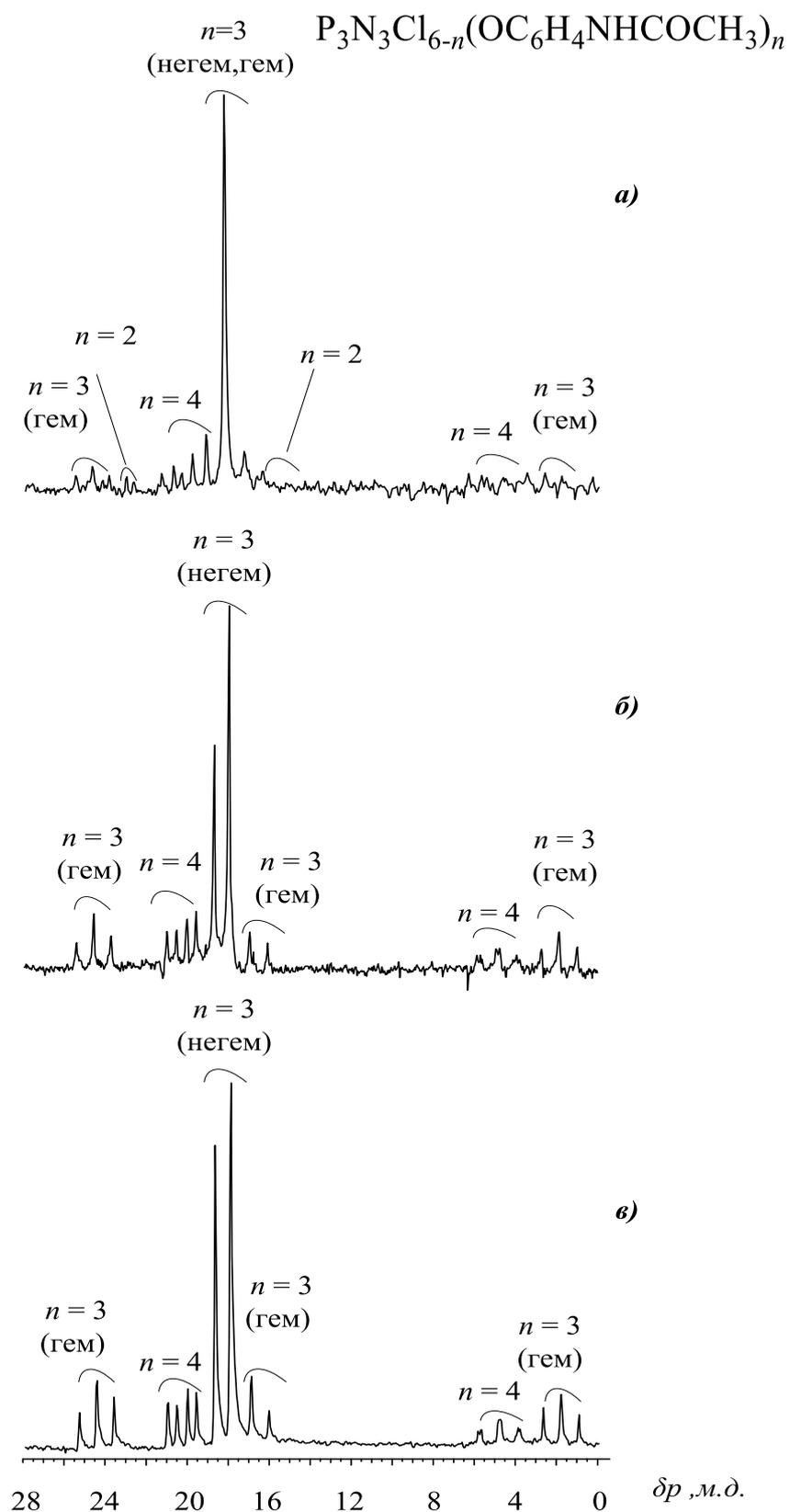


Рисунок 26 - ЯМР  $^{31}P$  спектры АФА, полученных в присутствии  $K_2CO_3$  в среде кипящего ацетонитрила при мольном соотношении ГХФ:п-ацетаминофенол = 1:3,1. Продолжительность реакции: 3 (**а**); 5 (**б**); 9 часов (**в**).

#### 4.1.4. Смешанные гидрокси-м-фенокси(п-ацетамидофенокси)циклотрифосфазены

Синтез гидрокси-м-фенокси(п-ацетамидофенокси)циклотрифосфазенов (ГАРФ-3) на основе резорцина осуществляли по методике аналогичной ГАРФ-1 и ГАРФ-2: в среде кипящего ацетонитрила в присутствии карбоната калия в течении 10 ч. В качестве исходного соединения был выбран АХФ-1, полученный при мольном соотношении ГХФ:ААФ = 1:3,1. ГАРФ-3, очищенный от избытка резорцина кипячением в воде, представляет собой белый аморфный порошок, растворимый в большинстве полярных растворителей.

ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектр ГАРФ-3 (рис. 27а) содержит уширенный синглетный сигнал при 10 м.д. относящийся к гексазамещенному производному фосфазена и малоинтенсивные сигналы в области 8 м.д., соответствующие пока не установленным соединениям. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр продукта содержит все необходимые для предполагаемой формулы сигналы протонов (рис. 27 б).

Анализ MALDI-TOF масс-спектров ГАРФ-3 (рис. 28) показал, что наряду с пиками соответствующих пента- ( $m/z = 798, 839, 880$ ) и гексазамещенным соединениям ( $m/z = 912$  и  $953$ ) в указанном продукте содержится соединение, молекулы которых построены из соединенных м-диоксифениленовыми «мостиками» двух или трех фосфазеновых циклов. Состав ГАРФ более подробно представлен в таблице 10.

Сопоставление лазерных масс-спектров ГАРФ-3-6 со спектром ГАРФ-1 (рис. 15, 18 и 28), а также данных таблицы 7, 8 и 10, позволяют сделать следующие заключения.

- 1) Замещение оставшихся в ФХФ-1 или АХФ-1 на остатки резорцина наиболее полно протекают в смеси пиридин:циклогексан, в которой образующийся ГАРФ-1-12 не содержит остаточного хлора, а производные ААФ – продукт ГАРФ-3-6 включает три соединения с одним незамещенным хлором в количестве  $\sim 9\%$  (общее содержание хлора при этом не превышает  $3\%$ ).

2) Образование димерных и тримерных соединений, содержащих два или три фосфазеновых цикла, мало зависит от соотношения ФХФ (АХФ) : резорцин, а, в основном определяется условиями реакции. В смеси пиридин:циклогексан указанных олигомеров образуется не более 10% (табл. 6), в то время как в среде кипящего ацетонитрила в случае ФХФ-1 их доля составляет 41% (табл. 7). И далее в случае ФХФ-2 с минимальным содержанием остаточного хлора, олигомерных соединений в ставе ГАРФ-2 обнаружено 37%.

Неудивительно, что при взаимодействии резорцина с п-ацетаминофеноксихлорциклотрифосфазеном в составе образующейся растворимой фракции содержится 55% олигомеров с двумя и тремя циклами в молекулах (соответственно 43 и 12%), возможно, образующихся с участием ацетамидной связи.

Приведенные в табл. 10 предполагаемые индивидуальные соединения составляют только 68% от общей массы ГАРФ-3-6; остальные более высокомолекулярные продукты сложного состава на приведенном масс-спектре не фиксируются. Доля соединений с одним фосфазеновым циклом ( $m/z = 798-953$ ) составляет всего 15%.

Как видно замещение атомов хлора в п-ацетаминохлорциклофосфазенах протекает не столь однозначно как в случае их фенокси-аналогов, при этом существенных возрастает доля межмолекулярных взаимодействий, приводящих к увеличению содержания ди- и трициклических соединений до 53% (41% для реакции ФХФ-1 с резорцином).

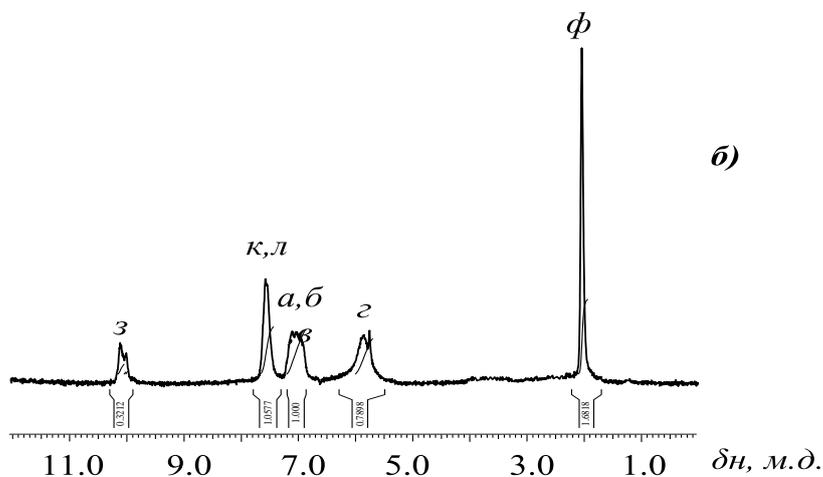
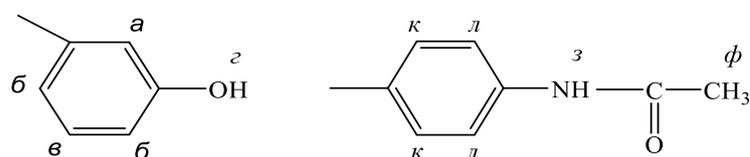
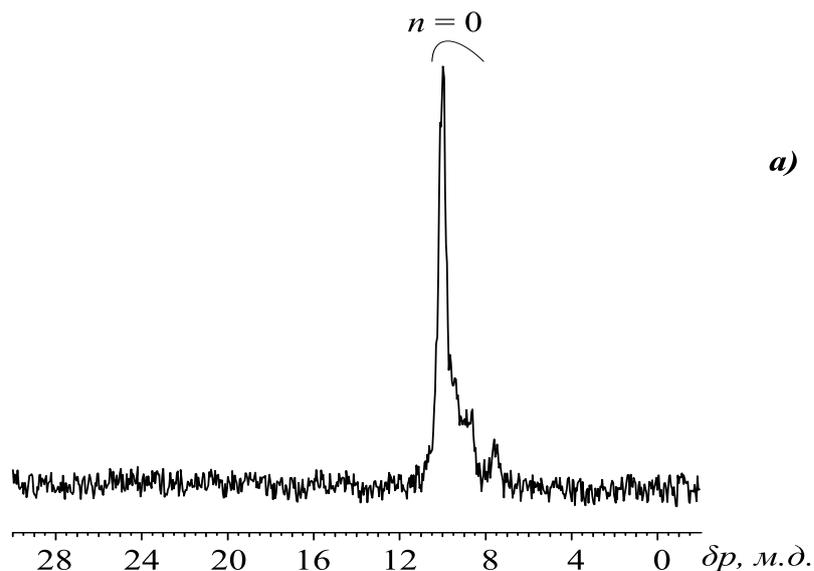


Рисунок 27 – ЯМР  $^{31}P$  (**a**) и  $^1H$  (**б**) спектры ГАРФ-3-б, полученного в кипящем ацетонитриле в присутствии  $K_2CO_3$  за 10 часов при мольном соотношении АХФ : резорцин = 1:6

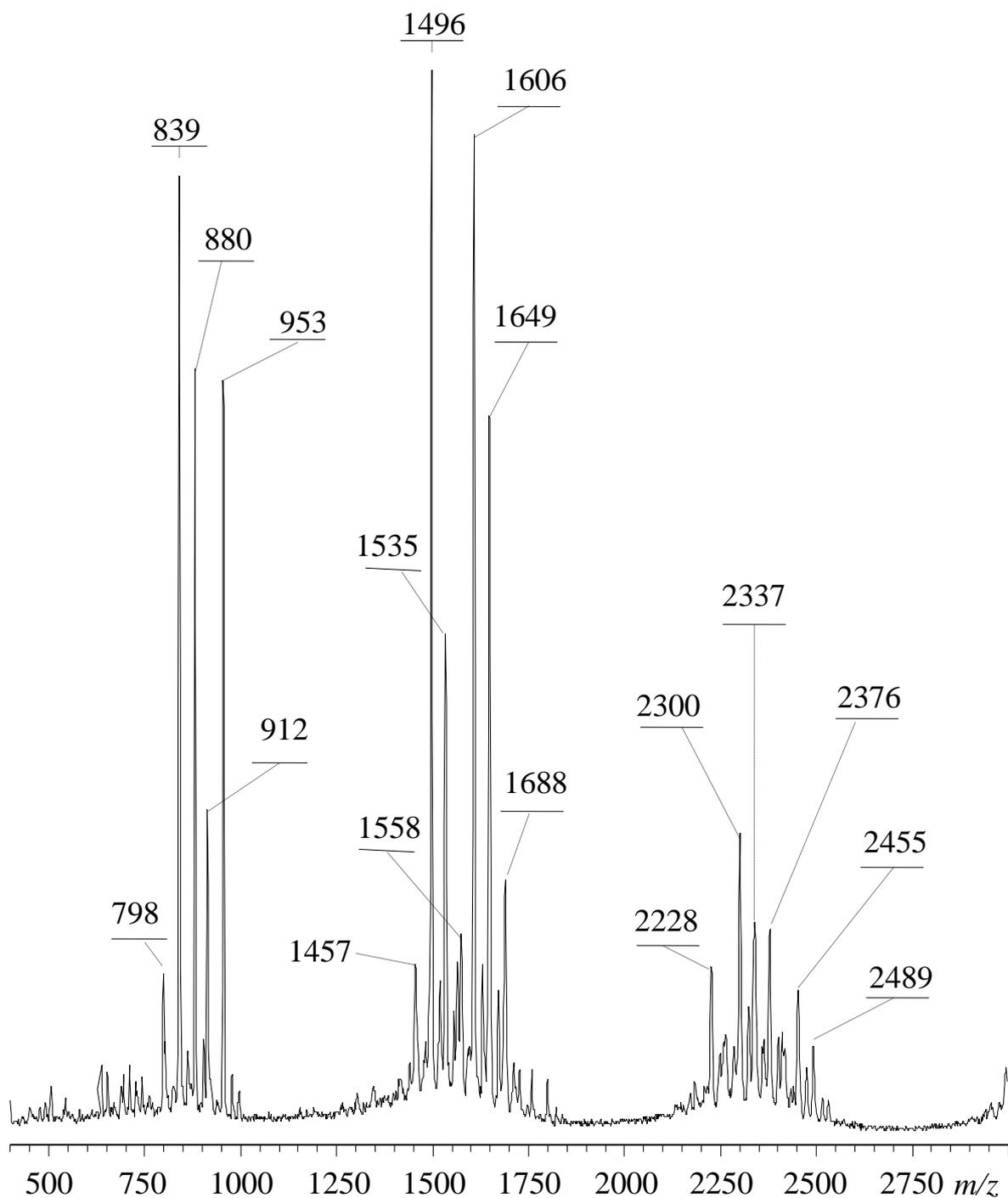


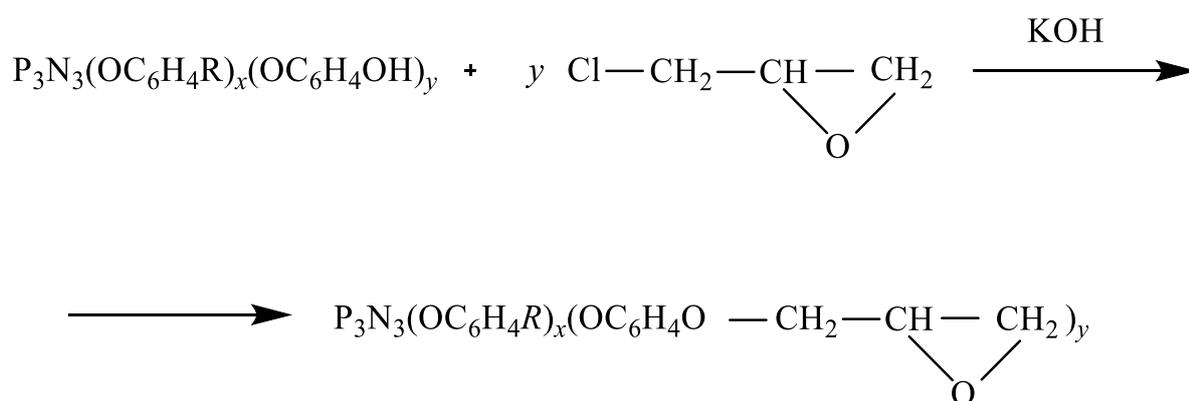
Рисунок 28 – MALDI-TOF продукта ГАРФ-3-6 на основе п-ацетаминофенокси-хлорциклотрифосфазена (АХФ-1) и резорцина, полученных за 10 ч в кипящем ацетонитриле в присутствии  $K_2CO_3$ . Мольное соотношение АХФ : резорцин = 1 : 6. У основных пиков с указанными значениями  $m/z$  содержатся сателлитные пики с ионами  $Na^+$  АХФ-1 синтезирован при мольном соотношении ГХФ:ААФ = 1:3,1

Таблица 10 - Возможные соединения, образующиеся в кипящем ацетонитриле за 10 ч в присутствии  $K_2CO_3$  при мольном соотношении АХФ-1 : резорцин = 1:6 (ГАРФ-3-6). Данные MALDI-TOF

<i>m/z</i>	Формула	Содержание, масс. %	
		Соединений	Фосфора в соединениях (расчет)
798	$P_3N_3Cl(OC_6H_4NHCOCH_3)_2(OC_6H_4OH)_3$	1	11,6
839	$P_3N_3Cl(OC_6H_4NHCOCH_3)_3(OC_6H_4OH)_2$	7	11,1
880	$P_3N_3Cl(OC_6H_4NHCOCH_3)_4(OC_6H_4OH)$	1	10,5
912	$P_3N_3(OC_6H_4NHCOCH_3)_3(OC_6H_4OH)_3$	2	10,2
953	$P_3N_3(OC_6H_4NHCOCH_3)_4(OC_6H_4OH)_2$	4	9,7
1457 1496 1535	$(P_3N_3)_2Cl_2(OC_6H_4NHCOCH_3)_6(OC_6H_4O)_2$ $(P_3N_3)_2(OC_6H_4NHCOCH_3)_6(OC_6H_4OH)_2(OC_6H_4O)$ $(P_3N_3)_2(OC_6H_4NHCOCH_3)_6(OC_6H_4OH)_2(OC_6H_4O)K^+$	19	12,7
1558	$(P_3N_3)_2Cl(OC_6H_4NHCOCH_3)_4(OC_6H_4OH)_5(OC_6H_4O)$	2	11,9
1606 1608	$(P_3N_3)_2Cl_2(OC_6H_4NHCOCH_3)_6(OC_6H_4OH)_2(OC_6H_4O)K^+$ $(P_3N_3)_2Cl_2(OC_6H_4NHCOCH_3)_7(OC_6H_4OH)(OC_6H_4O)$	10	11,8
1649 1688	$(P_3N_3)_2Cl_2(OC_6H_4NHCOCH_3)_8(OC_6H_4O)$ $(P_3N_3)_2Cl_2(OC_6H_4NHCOCH_3)_8(OC_6H_4O). K^+$	10	11,3
2228	$(P_3N_3)_3Cl_2(OC_6H_4NHCOCH_3)_5(OC_6H_4OH)_7(OC_6H_4O)_2Na^+$	2	12,6
2300	$(P_3N_3)_3Cl_3(OC_6H_4NHCOCH_3)_8(OC_6H_4OH)_3(OC_6H_4O)_2Na^+Na^+$	4	12,4
2337 2376	$(P_3N_3)_3Cl_3(OC_6H_4NHCOCH_3)_{10}(OC_6H_4OH)(OC_6H_4O)_2$ $(P_3N_3)_3Cl_3(OC_6H_4NHCOCH_3)_{10}(OC_6H_4OH)(OC_6H_4O)_2. K^+$	6	11,9
>2400	Неидентифицируемые соединения	32	-

## 4.2. Эпоксидирование резорциновых гидроксиарилоксициклотрифосфазенов на основе ФХФ и АХФ

Синтез эпоксидных олигомеров на основе смешанных резорциновых гидроксиарилоксициклотрифосфазенов проводили в течение 1 часа в избытке эпохлоргидрина при порционном добавлении мелко измельченного КОН по следующей схеме:



где R = H или  $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$

### 4.2.1 Эпоксидирование смешанных гидрокси-м-феноксиарилоксициклотрифосфазенов

Для эпоксидирования ГАРФ-1-12 кроме эпихлоргидрина (как реагента и растворителя) использовали также в качестве среды ацетонитрил.

В процессе эпоксидирования, как следует из рисунка 29, фосфазеновый цикл, остается неизменным, о чем свидетельствует сохранение синглетных сигналов при  $\delta_p = 9,8$  м.д. Однако при использовании более полярного ацетонитрила на спектре наблюдаем расщепление указанного синглета на два равных по интенсивности сигнала при  $\delta_p = 9,5$  и  $10,5$  м.д. Причина этого расщепления пока не ясна и требует отдельного исследования.

$^1\text{H}$  ЯМР спектры продуктов, полученных в разных средах практически одинаковы (рис. 30) и содержат сигналы эпоксидных групп в области  $\delta_H = 2,3 \div 4,2$  м.д. и ароматических колец при  $6,5 - 7,5$  м.д.

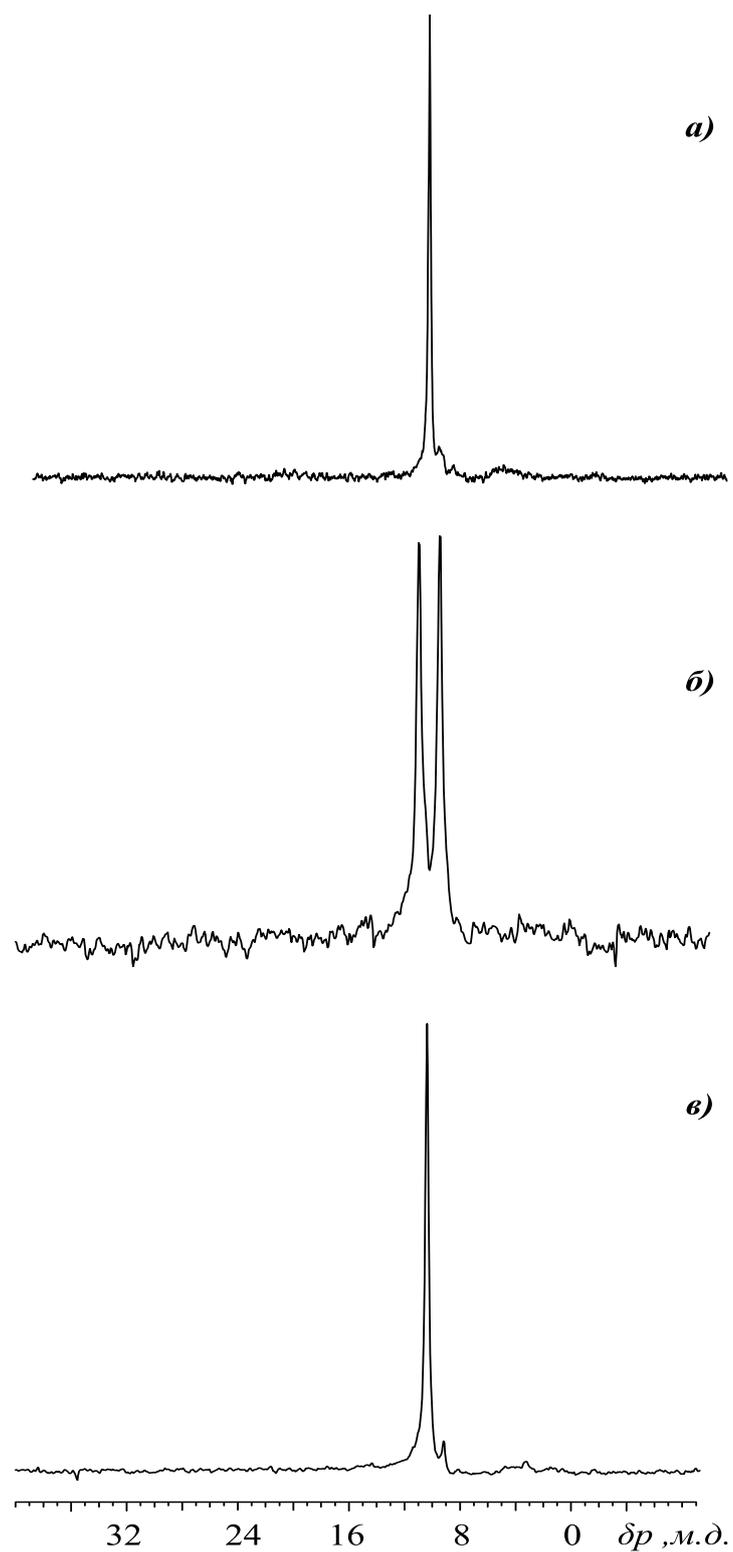


Рисунок 29 –  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектры исходного ГАРФ-1-12 (а) и эпоксидных олигомеров на его основе, полученных в присутствии КОН за 1 ч в кипящем ацетонитриле (б) и в ЭХГ при  $110^\circ\text{C}$  (в)

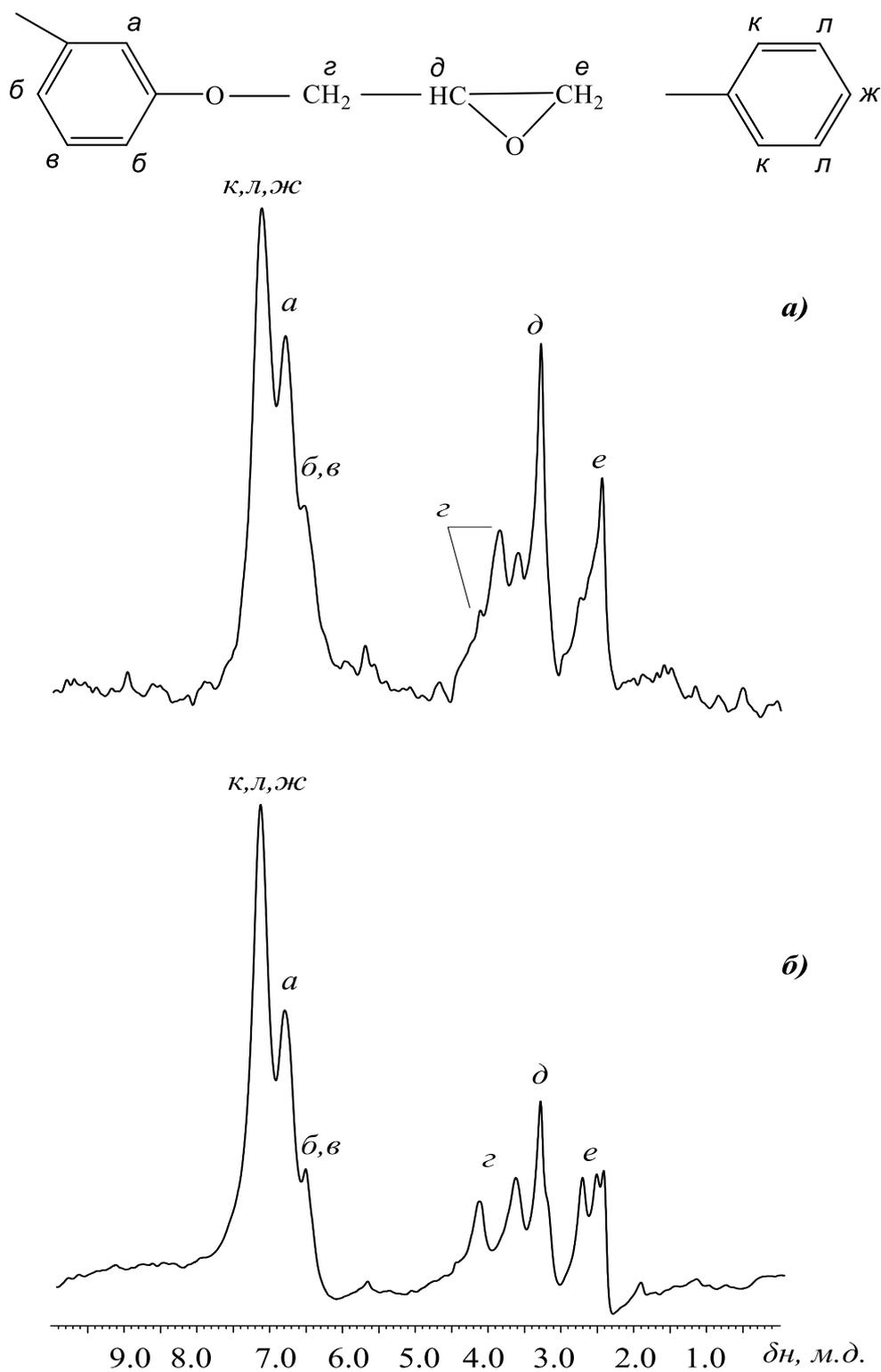


Рисунок 30 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектры эпоксидных олигомеров на основе ГАРФ-1-12, полученных в присутствии КОН за 1 ч в кипящем ацетонитриле (**а**) и в ЭХГ при  $110^\circ\text{C}$  (**б**)

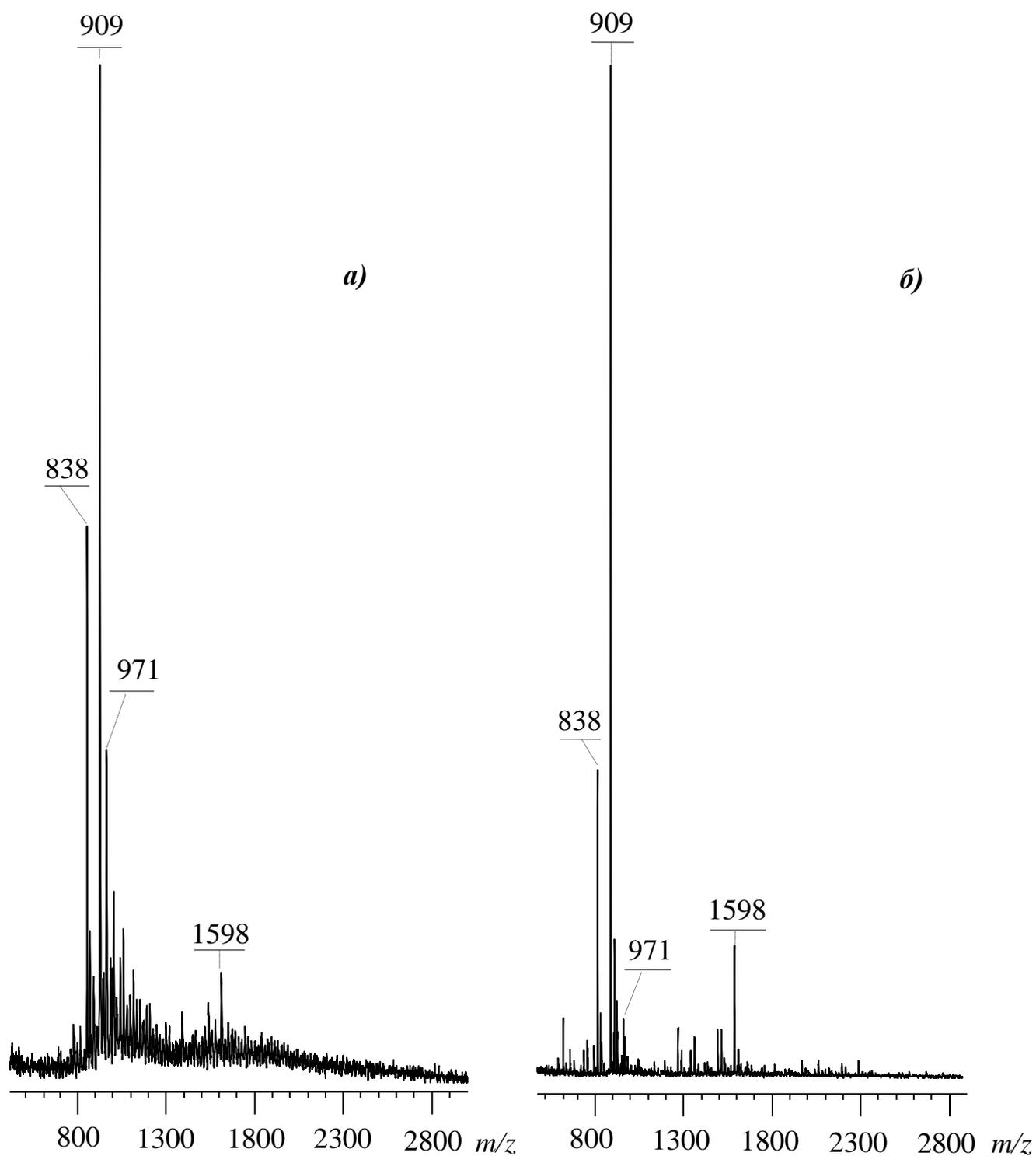


Рисунок 31 – MALDI-TOF масс-спектр эпоксидного олигомера на основе ГАРФ-1-12: *a* – синтез в кипящем ацетонитриле за 1 часа при мольном соотношении ГАРФ-1-12:ЭХГ = 1:18 в присутствии КОН; *б* – в ЭХГ в присутствии КОН за 1 ч при 110°C

ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектры эпоксифосфазенов согласуются с MALDI-TOF масс-спектрами, которые идентичны для каждого способа эпоксидирования и содержат пики гексазамещенных производных ГХФ содержащих три ( $m/z = 909$ ) и две ( $m/z = 838$ ) эпоксидные группы, а также незначительные по интенсивности пики при  $m/z=1598$ , которые можно отнести к соединениям, молекулы которых построены из двух тримерных фосфазеновых циклов, соединенных одним диоксифениленовым радикалом (рис. 31). В таблице 11 представлены наиболее вероятные олигомеры и их количество в эпоксидных продуктах.

Эпоксидные продукты на основе ГАРФ-1-12, полученных в кипящих ацетонитриле и в ЭХГ, имеют эпоксидные числа 8,71 и 11,4, соответственно, при рассчитанных значениях 9,10 и 11,7 (табл. 11).

В связи с полной идентичностью строения молекул индивидуальных соединений и их содержания в олигомерной смеси для дальнейшего исследования эпоксидирования гидроксифосфазенов был использован более простой метод синтеза в среде эпихлоргидрина.

Таблица 11 – Возможные соединения, образующиеся за 1 ч при взаимодействии ГАРФ-1-12 с ЭХГ в присутствии КОН. Данные MALDI-TOF

$m/z$	Предполагаемая формула соединения	Содержание, масс.%		
		соединений	расчет по формуле	
			фосфора	эпоксидное число
Синтез в ацетонитриле при 80 °С и мольном соотношении ГАРФ-1-12:ЭХГ = 1:18				
838	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_2$	13	11,1	10,2
853	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_2$	8	10,9	10,0
909	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_3$	51	10,2	14,2
981	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_4$	15	9,5	17,5
1598	$(\text{P}_3\text{N}_3)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_6(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})$	6	11,6	10,7
	неидентифицируемые вещества	7	-	
Синтез в избытке ЭХГ при 110°С				
838	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_2$	14	11,1	10,2
909	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_3$	55	10,2	14,2
981	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_4$	5	9,5	17,5
1598	$(\text{P}_3\text{N}_3)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_6(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})$	16	11,6	10,7
	неидентифицируемые вещества	10	-	

При синтезе эпокси фосфазена на основе ГАРФ-2-6 (продукта полученного при взаимодействии феноксилорфосфазена ФХФ-2 и резорцина при их мольном соотношении 1:6) в среде ЭХГ присутствии КОН в течение 1 часа, исходя из анализа  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  ЯМР спектров можно утверждать о протекании эпоксирирования с сохранением фосфазенового цикла (рис. 32).

Однако, MALDI-TOF масс-спектр (рис. 33), кроме сигналов индивидуальных и димерных эпокси фосфазенов (табл. 12), содержит малоинтенсивные пики, соответствующие исходным гидроксифосфазенам с  $m/z = 709$  и  $1232$ . Вероятно эпоксирирование происходит не полностью вследствие недостаточной продолжительности реакции.

Эпоксириное число эпокси фосфазена на основе ГАРФ-2-6 составляет 4-6 %.

Таблица 12 – Возможные олигомеры на основе ГАРФ-2-6, полученные в ЭХГ при  $110^\circ\text{C}$  в присутствии КОН за 1 ч (по данным MALDI-TOF)

$m/z$	Формула	Содержание, масс. %		
		соединений	расчетное содержание	
			фосфора	эпоксириных групп
693	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_6$	1	13,4	-
709	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	4	13,1	-
765	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_5(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})$	20	12,2	5,6
838	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_2$	12	11,1	10,9
909	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_3$	2	10,2	14,2
1232	$(\text{P}_3\text{N}_3)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_9(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})(-\text{O}-)$	18	15,1	-
1381	$(\text{P}_3\text{N}_3)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_9(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})$	14	13,4	3,1
	неидентифицируемые вещества	29	-	-

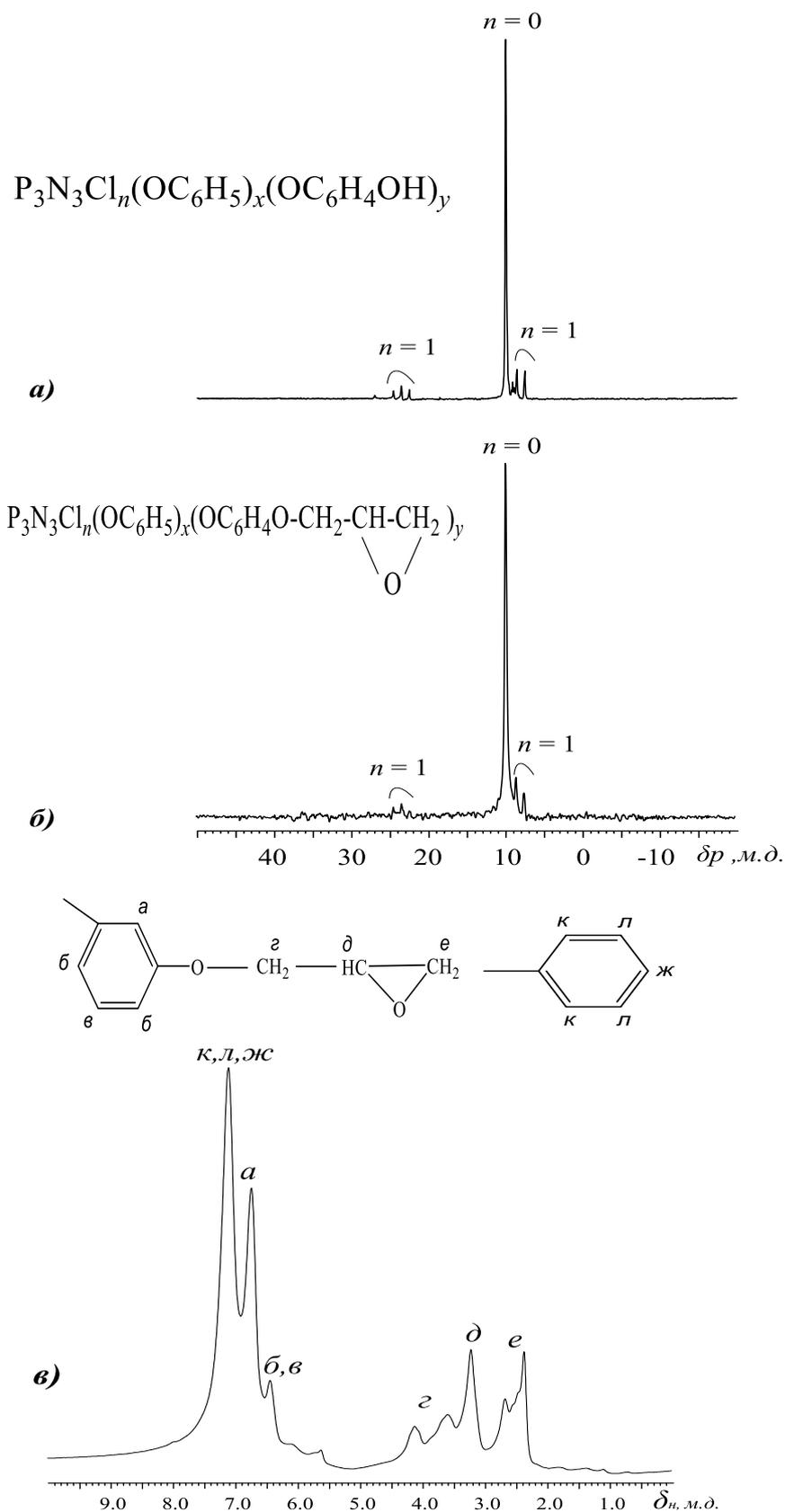


Рисунок 32 –  $^{31}P$  ЯМР (**а**, **б**) и  $^1H$  (**в**) ЯМР спектры исходного ГАРФ-2-б (**а**) и эпоксидного олигомера на его основе (**б**, **в**), полученного в ЭХГ в присутствии КОН за 1 ч при  $110^\circ C$

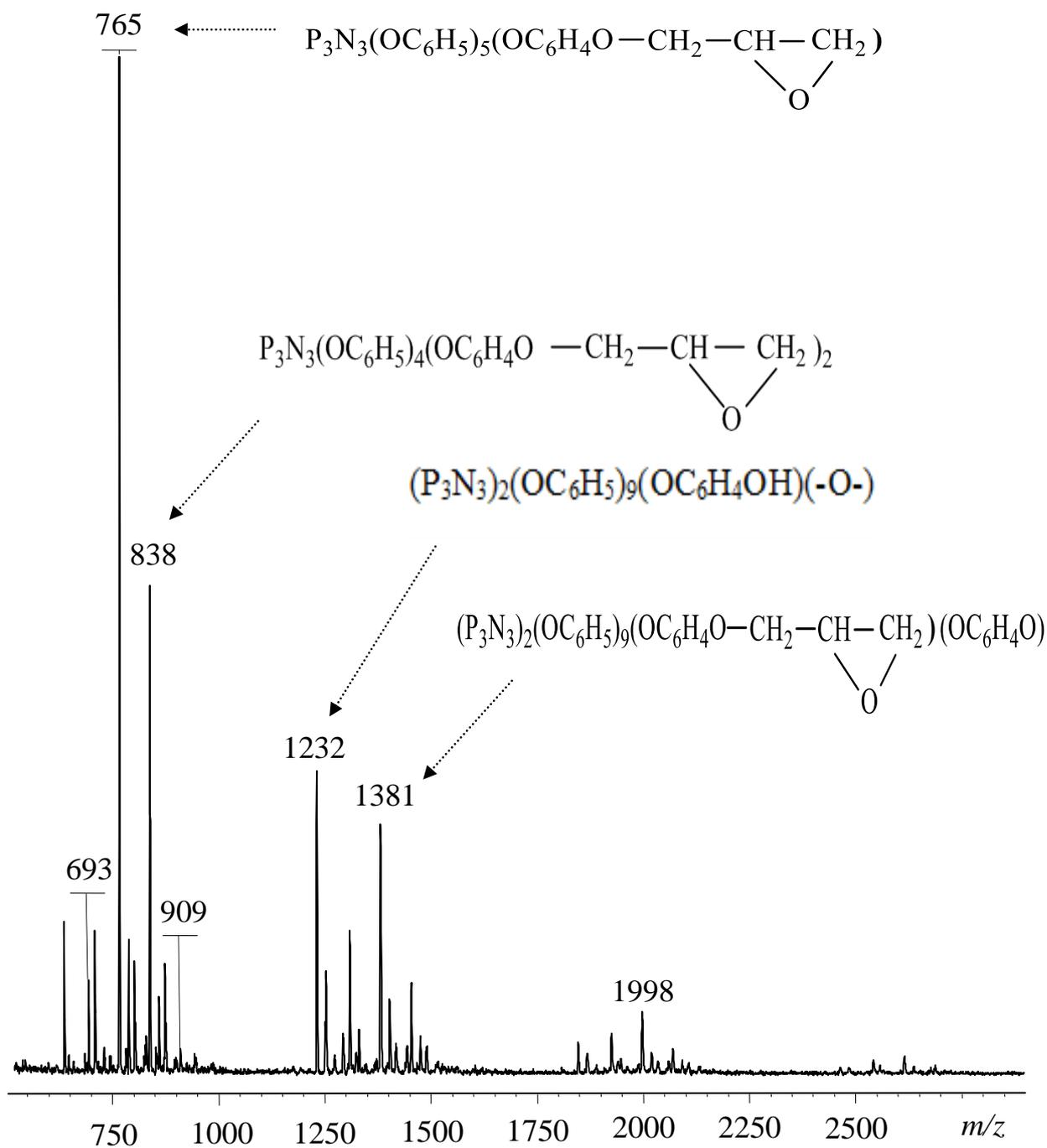


Рисунок 33 – MALDI-TOF масс-спектр эпоксидного олигомера на основе ГАРФ-2-6, полученного в избытке ЭХГ в присутствии КОН за 1 ч при 110°C

#### 4.2.2. Эпоксидирование смешанных м-фенокси-п-ацетамидофеноксициклофосфазенов

При получении олигомеров эпоксидированием гидроксиарилоксифосфазенов содержащих одновременно остатки резорцина и п-ацетамидофенола (ГАРФ-3-6) в условиях оптимальных для ГАРФ-1 или ГАРФ-2 (избыток эпихлоргидрина КОН, 1 час) происходит образование частично растворимых продуктов в ТГФ, диоксане и полностью растворимых в ДМСО. Вероятно, в ходе реакции происходят межмолекулярные взаимодействия с участием амидных связей.

При этом на ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектрах снятых в d-ДМСО продуктов эпоксидирования ГАРФ-3-6 (рис. 34а) присутствует синглетный сигнал полностью идентичный исходному фосфазену (рис. 27), что свидетельствует о сохранении неизменного фосфазенового цикла.

ЯМР  $^1\text{H}$  спектры эпоксифосфазенов на основе ГАРФ-3-6 содержат сигналы протонов п-ацетамидных, резорциновых групп и оксиранового цикла (рис. 34 б).

Расшифровка MALDI-TOF масс-спектров (рис. 35) растворимой в ТГФ фракции синтезированных эпоксифосфазенов представляется трудной задачей, однако с уверенностью можно утверждать, что в состав продукта входят исходные гидроксипроизводные, эпоксифосфазены, соединения, содержащие раскрытые оксирановые циклы, а также димерные и тримерные олигомеры. Подробно предполагаемые формулы образующихся соединений представлены в таблице 13.

Следует отметить, прежде всего, неполную конверсию гидроксифенокси-групп в эпоксидные: соединение с  $m/z = 953$  и  $976$  ( $\text{Na}^+$ ) содержащее две ОН-группы (табл. 13), превращается в соответствующий моноэпоксид с  $m/z = 1010$ .

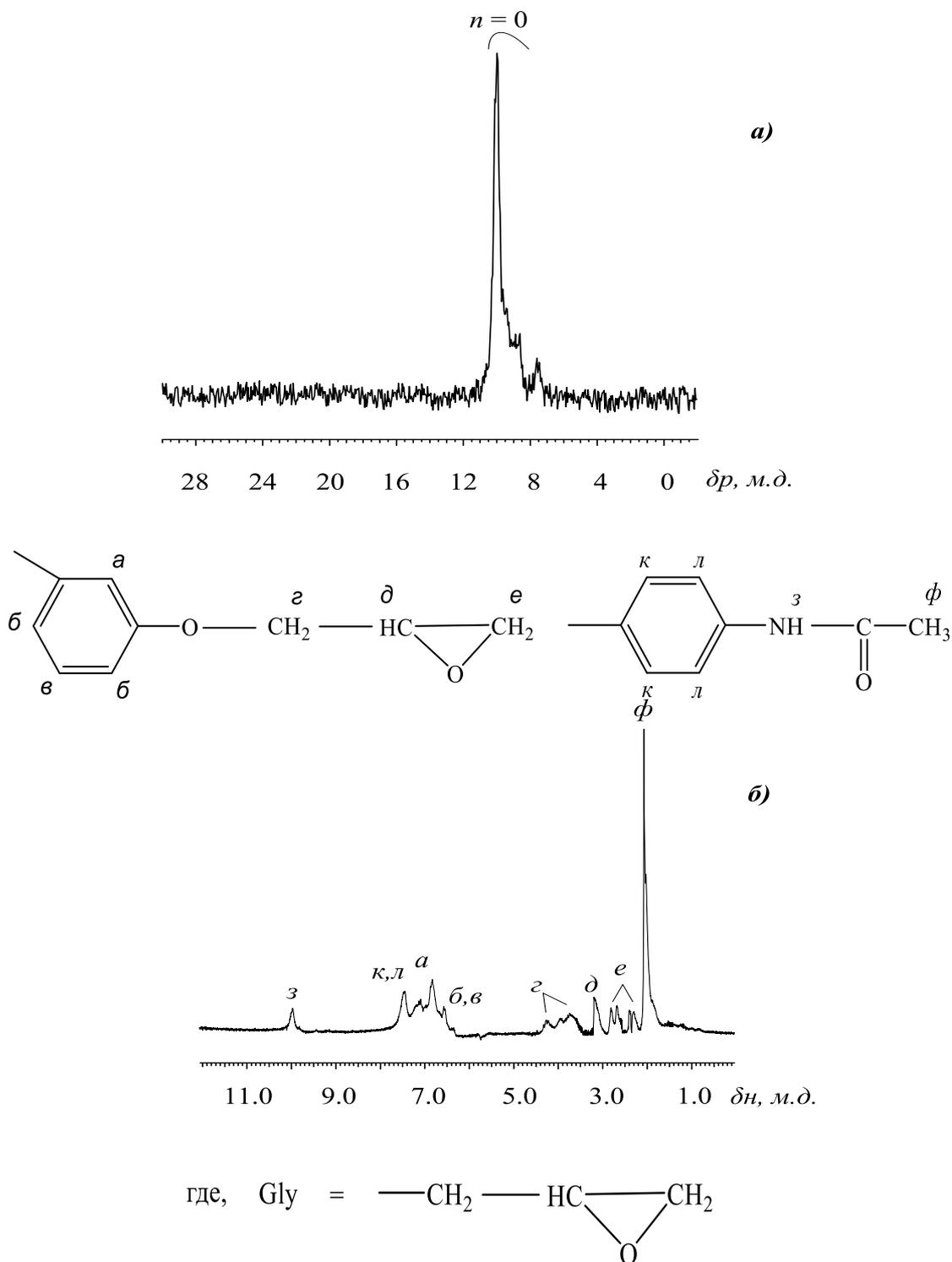


Рисунок 34 – ЯМР  $^{31}\text{P}$  (**a**) и  $^1\text{H}$  (**б**) спектры продукта эпексидирования ГАРФ-3-б, полученного в среде ЭХГ в присутствии КОН при  $110^\circ\text{C}$  в течение 1 ч

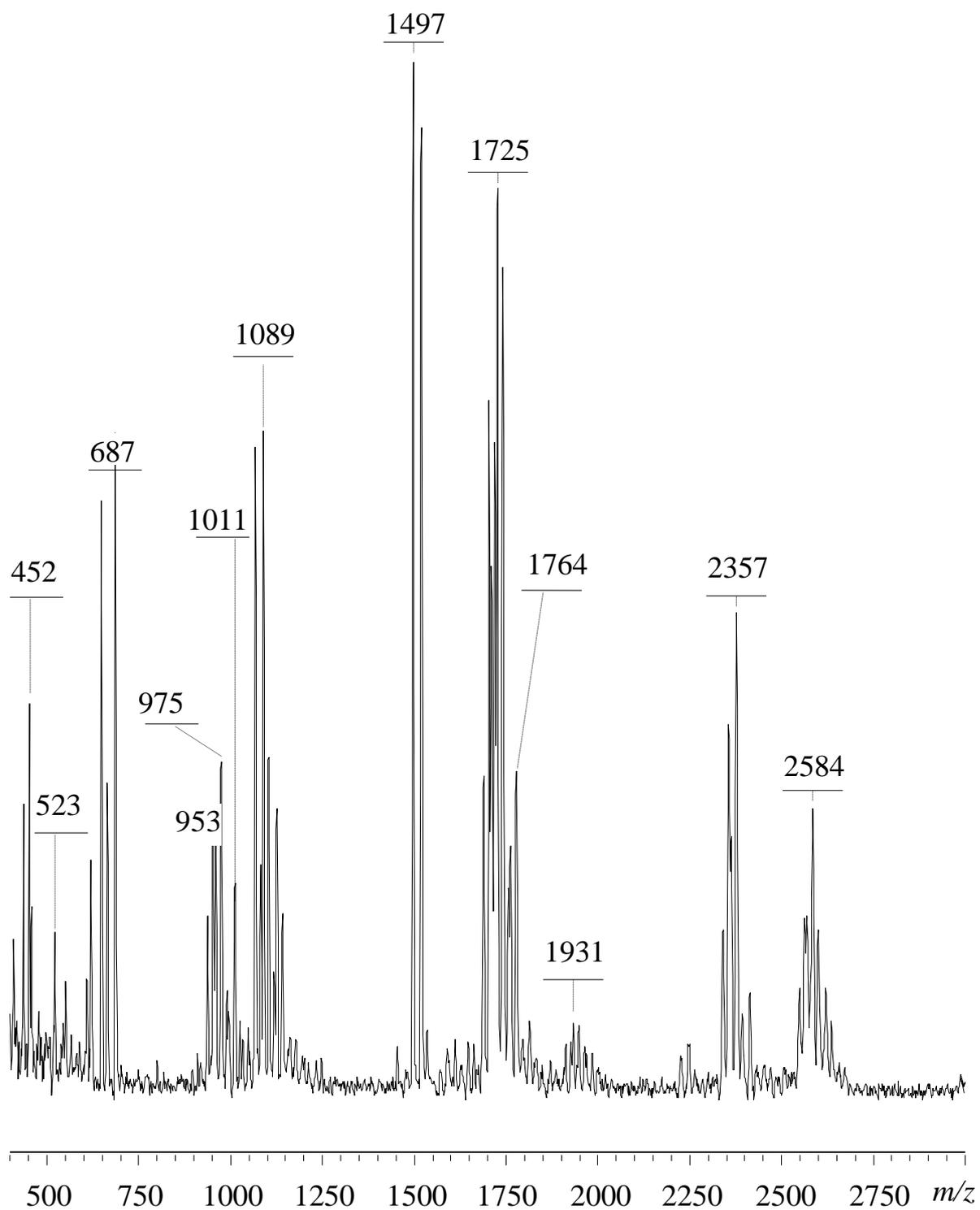
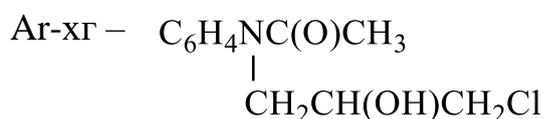


Рисунок 35 – MALDI-TOF продукта окислирования ГАРФ-3-6, полученного в ЭХГ в присутствии КОН при 110°C в течение 1 ч.

Таблица 13 – Некоторые из возможных соединений в составе продуктов эпексидирования ГАРФ-3-6 эпихлоргидрином по данным MALDI-TOF. Условия: 110°C, KOH, 1 час.

Найдено <i>m/z</i>	Предполагаемая формула*	Молекулярная масса (расчет)
953 976	$P_3N_3(OAr)_4(OC_6H_4OH)_2$ то же $+Na^+$	953 976
1009- 1011	$P_3N_3(OAr)_4(OC_6H_4OH)(OGly)$	989
1084	$P_3N_3(OAr)_3(OC_6H_4OH)(OGly)(OAr-хг)$	1071
1497 1520	$(P_3N_3)_2Cl(OAr)_6(OC_6H_4OH)_2(OAr-хг)(OC_6H_4O)$ то же $+Na^+$	1476 1499
1726 1762	$(P_3N_3)_2Cl(OAr)_6(OC_6H_4OH)_2(OAr-хг)(OC_6H_4O)$ то же $+K^+$	1735 1774
2369 2392	$(P_3N_3)_3Cl_2(OAr)_9(OC_6H_4OH)_3(OC_6H_4O)_2$ то же $+Na^+$	2333 2356

\* Значения радикалов



На MALDI-TOF масс-спектре продукта эпексидирования ГАРФ-3-6 кроме указанных пиков четко проявляются еще три области со значением  $m/z = 1497$  и  $1520$  ( $1497 + Na^+$ ),  $1720$  и  $1764$  ( $1720 + K^+$ ) и  $2367$ . Ориентировочное отношение этих пиков к индивидуальным соединениям дано в таблице 13, из которой



## 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 5.1 Характеристики исходных соединений

Гексахлорциклотрифосфазен: Бесцветные кристаллы;  $T_{пл.} = 113^{\circ}\text{C}$ ,  $M = 347,7$  г/моль. Хорошо растворим в органических растворителях. Выделяли из смеси хлорциклофосфазенов сублимацией при пониженном давлении ( $T_{суб.} = 55^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{суб.} < 3259$  Па).

Карбонат калия: Белые гигроскопичные кристаллы;  $T_{пл.} = 891^{\circ}\text{C}$ . Растворим в воде.  $M = 138$  г/моль. Очищали прокаливанием.

Фенол: Белое кристаллическое, гигроскопичное вещество. Токсичен.  $T_{пл.} = 69^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{кип.} = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $M = 94,1$  г/моль. Практически нерастворим в воде, образует азеотропную смесь, хорошо растворим в органических растворителях. Очищали перегонкой при атмосферном давлении.

Резорцин: Бесцветные кристаллы с характерным ароматическим запахом.  $M = 110,1$  г/моль,  $T_{пл.} = 110^{\circ}\text{C}$ . Легко растворим в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, воде. Очищали перекристаллизацией из толуола.

Диоксан – 1,4: Бесцветная подвижная жидкость с эфирным запахом, смешивается с водой, спиртом, эфиром, образует с водой азеотропную смесь. Продукт компании «Acros», CAS 123-91-1. Метод очистки – кипячение с металлическим натрием и перегонка.  $M = 88,11$  г/моль  $T_{пл.} = 11,8^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{кип.} = 101,3^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho = 1,0338$  г/см<sup>3</sup> (20 °C),  $n_D^{20} = 1,4224$ .

Тетрагидрофуран (ТГФ) : Продукт фирмы «Химмед» категории ХЧ:  $\rho = 0,889$  г/см<sup>3</sup>;  $T_{пл.} = -108,5^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{кип.} = 65,6^{\circ}\text{C}$ .

Этанол: бесцветная летучая жидкость с характерным запахом и жгучим вкусом. Является хорошим растворителем многих органических веществ. Продукт компании ОАО «МедХимПром», CAS 64-17-5, чистота 95% использовали без дополнительной очистки.  $M = 46$  г/моль,  $T_{пл.} = -114,15^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{кип.} = 78,4^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho = 0,7893$  г/см<sup>3</sup> (20 °C),  $n_D^{20} = 1,3611$ .

Ацетон (диметилкетон), продукт фирмы «Компонент-реактив» категории ХЧ,  $\rho = 0,8045 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} = -95 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 56 \text{ }^\circ\text{C}$ .

N-(4-гидроксифенил)ацетамид: Белый или белый с кремоватым оттенком кристаллический порошок. Легко растворим в спирте, не растворим в воде.  $M = 151 \text{ г/моль}$ ,  $T_{\text{пл}} = 168^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 1,293 \text{ г/см}^3 (20 \text{ }^\circ\text{C})$ .

Металлический натрий: Серебристо-белый металл, в тонких слоях с фиолетовым оттенком, пластичен (легко режется ножом), свежий срез натрия блестит. Продукт компании «НеваРеактив», CAS 7440-23-5.  $M = 23 \text{ г/моль}$ ,  $T_{\text{пл}} = 97,86 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 0,9684 \text{ г/см}^3 (20 \text{ }^\circ\text{C})$ .

Пиридин: Бесцветная жидкость с резким запахом. Смешивается во всех соотношениях с водой и большинством органических растворителей. С водой образует азеотропную смесь. Продукт компании «Компонент-Реактив», CAS: 110-86-1, категория «Тех», метод очистки: осушение над КОН, затем ГХФ и перегонка при атмосферном давлении.  $n_D^{20} = 1,5095$ ;  $MM = 79 \text{ г/моль}$ ;  $\rho = 0,9819 \text{ г/см}^3$ ;  $T_{\text{кип}} = 115,58 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{вос}} = 68 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Циклогексан: Бесцветная жидкость, смешивается с абсолютным спиртом, эфиром, ацетоном, бензолом. Образует бинарные азеотропные смеси с большинством растворителей. Продукт компании «Компонент-Реактив», CAS: 110-82-7, категория «Тех», метод очистки: перегонка при атмосферном давлении.  $n_D^{20} = 1,4262$ ;  $MM = 84 \text{ г/моль}$ ;  $\rho = 0,7786 \text{ г/см}^3$ ;  $T_{\text{кип}} = 81 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{вос}} = 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ацетонитрил: Бесцветная токсичная жидкость (впитывается через кожу). Имеет несильный, но неприятный эфирный запах. Может смешиваться с водой (растворимость 7,3%) и органическими растворителями (ацетоном, этиловым спиртом и пр.) в том числе и с образованием азеотропных смесей.  $n_D^{20} = 1,3441$ ;  $MM = 41,05 \text{ г/моль}$ ;  $\rho = 0,787515 \text{ г/см}^3$ ;  $T_{\text{кип}} = 81,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{вос}} = 6 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Эпихлоргидрин (1-хлор-2,3-эпоксипропан) – бесцветная жидкость с резким запахом. Смешивается с органическими растворителями и водой. Очищали перегонкой при пониженном давлении.  $T_{\text{кип}} = 116,11^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4381$ ;  $M = 92,5 \text{ г/моль}$ .

Гидроксид калия – белые гигроскопические кристаллы; Растворим в воде. Использовали без очистки.  $T_{пл} = 404^{\circ}\text{C}$ .  $M=56,110$  г/моль.

## 5.2 Методики синтезов

### *Синтез арилоксихлорциклотрифосфазенов на основе гексахлорциклотрифосфазена и фенолята натрия в диоксане-1,4*

В круглодонной колбе, оснащенной обратным холодильником и мешалкой, растворяли фенол в диоксане-1,4, затем к раствору добавляли металлический натрий. Смесь нагревали до температуры кипения растворителя ( $101^{\circ}\text{C}$ ). Реакцию проводили при постоянной перемешивании в инертной атмосфере в течении 2 ч.

После извлечения избытка натрия в колбу загружали заранее растворенный в диоксане-1,4 ГХФ. Синтез вели в течении 3 ч при перемешивании и температуре  $101^{\circ}\text{C}$ . После окончания реакции раствор отфильтровывали от NaCl и избытка фенолята, растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу при  $85^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы. Загрузки исходных компонентов и выходы приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Загрузки исходных компонентов с учетом соотношения ГХФ и фенола

Мольное соотношение ГФХ: фенол	ГХФ		Фенол		Натрий		Диоксан	Выход продукта, %
	Масса, г	ммоль	Масса, г	ммоль	Масса, г	ммоль	Объём, мл	
1:2,1	1	2,9	0,567	6	0,165	7,1	40	86,5
1:3,0	0,5	1,45	0,405	4,3	0,115	5	40	89,3
1:3,1	1	2,9	0,8374	8,9	0,2313	10	40	92,6
	5	14,4	4,1868	44,5	1,1236	48,9	140	77,5
	10	29	8,36	89	2,24	100	170	75,2
	15	43,5	12,56	133	3,36	146	220	73,1
	20	58	16,747	178	4,49	195	310	72,3
1:3,2	1	2,9	0,864	9,2	0,23	10	40	75,3
1:4,1	1	2,9	1,1	11,7	0,3	13	40	79,5
1:4,5	5	14,4	6,0776	64,6	1,6193	70,4	140	78,9

***Синтез арилоксихлорциклотрифосфазенов на основе ГХФ и фенола спиртовым способом***

К 30 мл этанола в круглодонной колбе с магнитной мешалкой и обратным холодильником вводят 0,205 г металлического Na (8,9 ммоль) в виде тонких пластинок. Реакция протекает при температуре 78°C до полностью растворения натрия.

К раствору этилата натрия приливают раствор 0,8374 г фенола (8,9 ммоль) в этаноле (10 мл) и выдерживают при 78°C 3 часа. После окончания реакции отгоняют этанол на вакуумно-роторном испарителе. Полученный продукт сушат в вакуум-сушильном шкафу при 70°C до постоянной массы.

К суспензии фенолята в диоксане-1,4 (10 мл) приливают при перемешивании раствор 1 г ГХФ (2,87 ммоль) в диоксане-1,4 (20 мл). Синтез проводят в течение 3 часа при температуре 101°C.

Охлажденный раствор отфильтровывают от хлорида натрия и избытка фенолята и отгоняли диоксан-1,4. Полученный продукт сушат в вакуум-сушильном шкафу при 85°C в течение 5 ч. Выход 79 %.

***Синтез арилоксихлорциклотрифосфазенов на основе ГХФ и фенола акцепторным способом в присутствии  $K_2CO_3$  в диоксане (или в ацетоне)***

В круглодонной колбе, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником, растворяли 0,837 г (8,9 ммоль) фенола в 30 мл диоксана (ацетона), затем загружали раствор 1 г (2,87 ммоль) ГХФ в 10 мл диоксана (ацетона), после этого в колбу засыпали 2,77 г карбоната калия (0,02 моль). Смесь нагревали до кипения растворителя и при перемешивании в инертной атмосфере в течение 3 часов.

Полученную реакционную смесь отфильтровывали от KCl,  $KHSO_3$  и избытка  $K_2CO_3$ . Конечный раствор отгоняли диоксан (ацетон), остаток растворяли в хлороформе и многократно промывали раствором сначала 15%-ным водным раствором NaOH, затем водой. Продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу при 85°C в течение 5 часов. Выход количественный.

***Синтез арилоксихлорциклотрифосфазенов на основе ГХФ и ААФ акцепторным способом в присутствии  $K_2CO_3$  в диоксане (в ацетонитриле)***

В круглодонной колбе, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником, растворяли парацетамол в диоксане (ацетонитриле), затем вводили раствор ГХФ в диоксане (ацетонитриле), после этого в колбу засыпали карбоната калия. Смесь нагревали до температуры кипения растворителя. Реакцию проводили при перемешивании в инертной атмосфере в течение 20 часов (3 ч).

Полученную реакционную смесь отфильтровывали от хлорида калия KCl,  $KHSO_3$ , избытка  $K_2CO_3$ . Из раствора отгоняли диоксан (ацетонитрил), остаток сушили в вакуум-сушильном шкафу при 85°C (65°C) до постоянной массы. Загрузки исходных компонентов и выходы приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Загрузки исходных компонентов с учетом соотношения ГХФ и ААФ

Мольное соотношения ГФХ: ААФ	ГХФ		ААФ		Диоксан	Выход продукта, %
	Масса, г	ммоль	Масса, г	ммоль	Объём, мл	
1:2,0	0,5	1,45	0,43	2,8	50	86,7
1:3,1	0,5	1,45	0,67	4,45	50	70,7
	1	2,9	1,34	8,8	60	66,7
	5	14,5	6,72	44,5	170	54,7
1:4,0	0,5	1,45	0,867	5,7	50	73,0

***Синтез смешанных гидроксарилоксисодержащих циклотрифосфазенов (ГАРФ-1) на основе феноксихлорциклотрифосфазенов (ФХФ-1) и резорцина в смеси пиридина и циклогексана***

В круглодонную колбу с обратным холодильником и мешалкой, загружали циклогексан и ФХФ-1; после полного растворения последнего в колбу добавляли раствор резорцина в пиридине. Синтез вели в течении 6 часов при постоянном перемешивании и температуре 90°С. После окончания реакции растворители отгоняли в вакууме на роторном испарителе. Остаток растворяли в ледяной уксусной кислоте, раствор осаждали в 10-кратный избыток воды, выпавший осадок многократно промывали, отфильтровывали и высушивали. Загрузки компонентов и выход продуктов приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Загрузки исходных компонентов и выход ГАРФ-1

Мольное соотношение ФХФ-1: резорцин	Количество, ммоль		Объём, мл		Выход ГАРФ-1, %
	ФХФ-1	резорцин	циклогексан	пиридин	
1:5	1,9	9,5	15	15	60
1:6		11,5	0	30	64
			15	15	80
			20	10	60
			10	20	78
1:8		15,4	15	15	82
1:10	19,2	25	25	82	
1:12	1,9	23,1	15	15	83
			25	25	76
	5,7	69	30	30	83

***Синтез смешанных гидроксарилоксисодержащих циклотрифосфазенов (ГАРФ-2) на основе феноксихлорциклотрифосфазенов (ФХФ-2) и резорцина в ацетонитриле в присутствии  $K_2CO_3$***

В круглодонную колбу с мешалкой и обратным холодильником загружали ФХФ-2, резорцина и растворили в ацетонитриле. В образовавшийся раствор добавляли избыток карбоната калия и при кипении ацетонитрила перемешивали реакционную смесь 10 ч.

По окончании реакции и охлаждения раствор отфильтровывали от солей и отгоняли растворитель на роторном испарителе. К остатку добавляли хлороформ, в котором растворим продукт реакции, но не растворяется избыток резорцина; для растворения последнего добавляли 10-кратное количество воды. После

разделения образовавшейся двухфазной системы из органического слоя отгоняли на роторном испарителе хлороформ, а остаток высушивали. Загрузки компонентов и выход продуктов приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Загрузки исходных компонентов и выход ГАРФ-2. Ацетонитрил 50 мл, ФХФ-2 1,6 ммоль,  $K_2CO_3$  19,7 ммоль

Количество резорцина, ммоль	Мольное соотношение ФХФ-2: резорцин	Выход ГАРФ-2, %
9,6	1:6	73
12,8	1:8	72
16	1:10	77
19,2	1:12	74

***Синтез смешанных гидроксиарилокси содержащих циклотрифосфазенов на основе АХФ и резорцина в ацетонитриле в присутствии  $K_2CO_3$***

В круглодонную трёхгорлую колбу объёмом 100 мл с магнитной мешалкой и обратным холодильником загружали 1 г п-ацетамидофеноксихлорциклотрифосфазена, 0,9389 г резорцина и растворили в 70 мл ацетонитриле. После растворения веществ в полученный раствор загружали 2,35 г карбоната калия. Синтез проводили в токе аргона при кипении ацетонитрила и постоянном перемешивании в течение 10 ч.

После окончания реакции отфильтровывали раствор от солей и избытка карбоната калия. Растворитель отгоняли на роторном испарителе, полученный продукт обрабатывали водой (50 мл), в которой растворяется избыток резорцин. Остаток отфильтровали и сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

***Синтез эпоксидных олигомеров на основе ГАРФ-1 в ацетонитриле в присутствии КОН***

В трехгорлую колбу, снабжённую магнитной мешалкой, опущенным в реакционную среду, загружали 1 г (1,35 ммоль) ГАРФ-1, 2 мл эпихлоргидрина (25,53 ммоль) и при перемешивании растворяют в 40 мл ацетонитрила. После полного растворения ГАРФ реакционную массу нагревают до 81° С и засыпают 0,324 г (4,28 моль) едкого калия. Реакцию проводили в 1 ч.

По окончании реакции образовавшуюся смесь фильтровали и отгоняли растворитель и избыток ЭХГ при пониженном давлении. Продукт сушат при пониженном давлении до постоянной массы.

Полученное соединение представляет собой вязкую окрашенную массу; выход составляет 1 г (82 %).

***Синтез эпоксидных олигомеров на основе ГАРФ-1 в избытке эпихлоргидрина при 110°С в присутствии КОН***

В трехгорлую колбу, снабжённую магнитной мешалкой, опущенным в реакционную среду, загружали 1 г (1,35 ммоль) ГАРФ-1 и 20 мл эпихлоргидрина. Реакционную массу нагревают до 110° С и засыпают 0,324 г едкого калия. Реакцию проводили в 1 ч.

По окончании реакции горячую смесь фильтровали и отгоняли растворители при пониженном давлении. Продукт сушат при пониженном давлении до постоянной массы.

Полученное соединение представляет собой вязкие окрашенные эпоксидные олигомеры. Выход составляет 1,1 г (90 %).

***Синтез эпоксидных олигомеров на основе ГАРФ-3 в избытке эпихлоргидрина при 110°С в присутствии КОН***

В трехгорлую колбу, снабжённую магнитной мешалкой, опущенным в реакционную среду, загружали 1 г ГАРФ-3 и 20 мл эпихлоргидрина. Реакционную массу нагревают до 110° С и засыпают 0,324 г (4,28 моль) едкого калия. Реакцию проводили в 1 ч.

По окончании реакции горячую смесь фильтровали и отгоняли ЭХГ при пониженном давлении. Продукт сушат при пониженном давлении до постоянной массы. Полученное соединение представляет собой розовое аморфнообразное вещество.

### 5.3 Методы анализа

ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  спектры снимали при  $25^\circ\text{C}$  на спектрометрах: «Bruker CXP – 200» на частотах 81 и 200 МГц соответственно; «Bruker AVANCE™ 300» на частотах 121,5 и 300 МГц соответственно; «Bruker AM-360» на частотах 146 и 360 МГц соответственно.

Масс-спектрометрический анализ (MALDI-TOF) проводили на приборе Bruker Auto Flex II. Сбор данных осуществляли в режиме SCAN (сканирование по полному ионному току).

#### 5.3.1. Методика определения эпоксидного числа

Эпоксидное число определяли кислотно-основным титрованием.

Пробы готовили следующим образом: в колбу с притертой пробкой помещали навеску эпоксида (~ 0,2 г), добавляли к ней 10 мл приготовленного раствора концентрированной соляной кислоты в 100 мл диоксан и выдерживали 2 ч при  $25^\circ\text{C}$ .

Затем избыток соляной кислоты оттитровывали 0,089 н раствором КОН в присутствии фенолфталеина до фиолетовой окраски (V). Параллельно ставляли холостую пробу ( $V_0$ ), т.е. без исследуемого эпоксида.

Содержание эпоксидных групп Э.Ч. (в %) вычисляли по формуле:

$$\text{Э. Ч.} = \frac{(V_0 - V) \cdot 0,0043 \cdot F \cdot 100}{g}$$

где:  $V_0$  – объём 0,089 н раствора гидроксида калия, израсходованного на титрование холостой пробы, мл;

$V$  – объём 0,089 н раствора КОН, израсходованного на титрование пробы с навеской эпоксида, мл;

$F$  – поправочный коэффициент к титру 0,089 н раствора КОН;

$g$  - навеска эпоксида, г;

0,0043 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,089 н раствора КОН.

## 6. ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена с Na-фенолятом фенола и п-ацетаминофенола синтезированы и охарактеризованы арилоксихлорциклотрифосфазены  $P_3N_3(OAr)_nCl_{6-n}$ , в которых  $Ar = C_6H_5$  или  $C_6H_4NHC(O)CH_3$ , а  $n = 3-4$ .
2. Установлены оптимальные условия реакции феноксихлорциклотрифосфазенов с резорцином в двухфазной системе пиридин-циклогексан и в среде ацетонитрила с акцептированием HCl карбонатом калия. Синтезированы и с использованием ЯМР  $^1H$ ,  $^{31}P$ -спектроскопии и матрично-активированной лазерной десорбционно-ионизационной масс-спектроскопии установлен состав образующихся м-гидроксифеноксидциклотрифосфазенов.
3. Эпоксидированием гидроксифеноксифеноксидциклотрифосфазенов избытком эпихлоргидрина в присутствии КОН синтезированы олигомерные эпокси фосфазены, содержащие в составе 4-6 индивидуальных соединений с молекулярной массой в пределах 700-1900 и содержанием эпоксидных групп от 10 до 17 %.
4. Замещение атомов хлора на остатки резорцина в п-ацетаминофеноксидциклотрифосфазенах в ацетонитриле и диоксане в присутствии  $K_2CO_3$  протекает, как и в случае их феноксихлорфосфазеновых аналогов, однако приводит к образованию большого количества соединений, молекулы которых построены из соединенных диоксифениленовыми радикалами двух или трех фосфазеновых циклов.
5. В отличие от гидроксифеноксидциклотрифосфазенов эпоксидирование п-ацетамидных аналогов протекает с невысокой скоростью с сохранением значительной части фенольных OH-групп и сопровождается побочными превращениями с участием ацетамидных групп и эпоксидных групп как исходного эпихлоргидрина, так образующихся эпокси фосфазенов.
6. Синтезированные олигомерные эпокси фосфазены отверждаются обычными для органических эпоксидов отвердителями (полиамины, ангидриды) с образованием самозатухающих или полностью негорючих композиций.

## 7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Gleria, M. Aspects of Phosphazene Research / M. Gleria, R.D. Jaeger // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. - 2001. - V.11. - №1. - P.1-45.
2. Оллок, Г. Фосфоразотистые соединения [Текст] / Г. Оллок. – Изд. Мир, 1976.
3. Сулковски, В. Об изменении размера циклов в процессе термической полимеризации смесей  $P_3N_3Cl_6$  и  $P_4N_4Cl_8$  / В. Сулковски, В.В. Киреев, В.В. Коршак // Высокомолек. соед. Б. — 1976. — Т. 18. — С. 220-221.
4. Stokes, H. On the chloronitrides of phosphorus / H. Stokes // Journal of the American Chemical Society. - 1897. - V. 19. - P. 782-796.
5. Chandrasekhar, V. Inorganic and organometallic polymers / V. Chandrasekhar. – Springer, 2005.
6. Mark, J.E. Inorganic polymers / J.E. Mark, H.R. Allcock, R. West. – Oxford University Press New York, 2005.- V. 312.
7. Steinman, R. The Preparation and Physical Properties of Trimeric Phosphonitrilic Chloride / R. Steinman, Jr F. Schirmer, L. Audrieth // Journal of the American Chemical Society. - 1942. - V. 64. - № 10. - P. 2377-2378.
8. Schenck, R. Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.) / R. Schenck, G. Römer // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). - 1924. - V. 57. - № 8. - P. 1343-1355.
9. Heston, A.J. NMR characterization of the higher molecular weight byproducts formed during the synthesis of  $[PCl_2N]_3$  / A.J. Heston, D. Banerjee, P.L. Rinaldi et al. // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. - 2007. - V.17. - № 2. - P. 477-481.
10. Roesky, H.W. Lineare und cyclische Chlorphosphazene / H.W. Roesky // European Journal of Inorganic Chemistry. - 1972. - V. 105. - № 4. - P. 1439-1445.

11. Emsley, J. Factors influencing the preparation of the cyclic phosphonitrilic chlorides / J. Emsley, P.B. Udy // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. - 1971. - P. 768-772.
12. Живухин, С.М. Аммонолиз пятихлористого фосфора хлористым аммонием в присутствии пиридина / С.М. Живухин, В.В. Киреев, В.П. Попилин и др. // Журнал органической химии. 1970. V. 5. P. 1229-1233.
13. Emsley, J. Elucidation of the reaction of phosphorus pentachloride and ammonium chloride by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy / J. Emsley, P.B. Udy // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. - 1970. - P. 3025.
14. Живухин С.М., Киреев В.В., Колесников Г.С., Попилин В.П., Филиппов Е.А. Синтез фосфонитрилхлоридов в присутствии катализаторов // Журнал органической химии. 1969. Т. 4. С. 1051-1056.
15. Yuan, F. A modified method for preparation of a pure octachlorocyclotetraphosphazene / F. Yuan, Y. Zhu, J. Zhao et al. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. - 2001. - V. 176. - № 1. - P. 77-81.
16. Живухин, С.М. Синтез фосфонитрилхлоридов / С.М. Живухин, В.Б. Толстогузов, В.В. Киреев и др. // Журнал неорганической химии. - 1965. - Т. 10. - № 2. - С. 332-334.
17. Sirotnin, I.S. Synthesis of oligomeric chlorophosphazenes in the presence of  $ZnCl_2$  / I.S. Sirotnin, Y.V. Bilichenko, O.V. Suraeva et al. // Polymer Science Series B. - 2013. - V. 55. - № 1-2. - P. 63-68.
18. Wang, L. The Synthesis and  $^{31}P$  NMR Spectral Studies of Cyclophosphazenes / L. Wang, Y. Ye, Z. Ju et al. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. - 2009. - V. 184. - № 8. - P. 1958-1963.
19. Патент US3379510 A, Phosponitrilic chloride process / D.J. Jaszka заявл.23.05.1968.

20. Becke-Goehring, M. Phosphonitrilic Chlorides from Phosphorus Pentachloride / M. Becke-Goehring, E. Fluck // *Angewandte Chemie International Edition in English*. - 1962. - V.1. - № 6. - P. 281-285.
21. Глушкова, М.А. Синтез фосфонитрилхлорида в нитробензоле / М.А. Глушкова, М.М. Ершова, Ю.А. Буслаев // *Журнал неорганической химии*. - 1964. - Т. 10. - № 4. - С. 1943-1943.
22. Kinoshita T., Ogata Y., Suzue M. Process for preparing crystalline phosphonitrilic chloride oligomers. : Google Patents, 1981.
23. Becke- Goehring, M. Über Phosphor- Stickstoff- Verbindungen. XVI. Die Synthese der Phosphornitrid- dichloride / M. Becke- Goehring, W. Lehr // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. - 1964. - V. 327. - № 3- 4. - P. 128-138.
24. Becke-Goehring, M. Über Phosphorstickstoffverbindungen. XIV. Die Verbindungen mit der Zusammensetzung  $P_2NCl_7$  / M. Becke- Goehring, W. Lehr // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. - 1963. - V. 325. - № 5- 6. - P. 287-301.
25. Frederick, F. Phosphazene monomers from the regiospecific reaction of tert-butylhydroquinone with hexachlorocyclotriphosphazene: A new composite material precursor / F. Frederick, K. Mason // *Journal of Applied Polymer Science*. - 1999. - Vol. 72. - P. 1085-1090.
26. Allcock H. Phosphorus-nitrogen compounds: cyclic, linear, and high polymeric systems / H. Allcock. — Elsevier, 2012.
27. Gleria, M. Polyphosphazenes: A Review / M. Gleria, R.D. Jaeger // *New Aspects in Phosphorus Chemistry V*. - 2005. - V. 250. - P. 165-251.
28. KOÇAK, S.B. Studies on the mechanism of phosphazene ring-opening polymerization (ROP) / S.B. KOÇAK // *Turkish Journal of Chemistry*. - 2011. - V. 35. - № 5. - P.745-756.

29. Киреев, В.В. Полифосфазены / В.В. Киреев, Г.И. Митропольская, З.К. Зинович // Успехи химии. - 1982. - V. 51. - № 2. - P. 266-284.
30. Vapirov, V.V. Kinetic relationships of hexachlorocyclo-triphosphazatriene hydrolysis in aqueous acetonitrile in the presence of triethylamine / V.V. Vapirov, D.O. Zaitsev // Russian Journal of General Chemistry. - 2006. - Vol. 76. - № 8. - P.1232– 1235.
31. Allcock H. Recent advances in phosphazene (phosponitrilic) chemistry / H. Allcock // Chemical Reviews. - 1972. - V. 72. - № 4. - P. 315-356.
32. Shaw, R.A. The Phosphazenes (Phospho-nitrilic Compounds) / R.A. Shaw, B.W. Fitzsimmons, B.C. Smith // Chemical Reviews. - 1962. - V. 62. - № 3. - P. 247- 281.
33. Kılıç, A. The reactions of the hexachlorocyclo-triphosphazatriene / A. Kılıç // Journal of Qafqaz University. - 2000. - V. 3. - P. 133-139.
34. Gabler, D.G. Hydrolysis chemistry of the chlorophosphazene cyclic trimer / D.G. Gabler, J.F. Haw // Inorganic Chemistry. - 1990. - V. 29. - № 20. - P. 4018-4021.
35. Andrianov A.K. Polyphosphazenes for biomedical applications [Text] / Andrianov A.K. — John Wiley & Sons, 2009.
36. Terekhov, I.V. Halogenated hydroxyaryloxy phosphazenes and epoxy oligomers based on them / I.V. Terekhov, S.N. Filatov, E.M. Chistyakov et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2013. - V. 86. - № 10. - P. 1600- 1604.
37. Киреев, В.В. Синтез и модификация олигоарилоксициклотрифосфазенов на основе 4,4'- дигидроксиdifенил-2,2'-пропана / В.В. Киреев, Е. М. Чистяков, С. Н. Филатов и др. // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. - 2011. - Т. 53. - № 7. - С. 1142-1149.
38. Brandt, K. Syntheses and structures of precursors in the polycondensation of hexachlorocyclo-triphosphazene and hydroquinone / K. Brandt, A.P. Jekel, A. Meetsma et al. // Inorganica Chimica Acta. - 1989. - V. 157. - №2. - P. 251–258.

39. Sirotin, I.S. Oligomeric hydroxy-aryloxy phosphazene based on cyclic chlorophosphazenes / I.S. Sirotin, Y.V. Bilichenko, K.A. Brigadnov et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2014. - V. 86. - №12. - P. 1903-1912.
40. Terekhov, I.V. Synthesis of hexakis (hydroxyaryloxy) cyclotriphosphazene based on bisphenol A / I.V. Terekhov, E.M. Chistyakov, S.N. Filatov et al. // Mendeleev Communications. - 2014. - V. 24. - № 3. - P. 154-155.
41. Liu, J. Synthesis, characterization and curing properties of a novel cyclolinear phosphazene-based epoxy resin for halogenfree flame retardancy and high performance / J. Liu, J. Tang, X. Wang et al. // RSC Advances. - 2012. - V.2. - № 13. - P. 5789-5799.
42. Medici, A. Functionalization of phosphazenes. 1. Synthesis of phosphazene materials containing hydroxyl groups / A. Medici, G. Fantin, P. Pedrini et al. // Macromolecules. - 1992. - V. 25. - № 10. - P. 2569-2574.
43. Critchley, J.P. Heat-Resistant Polymers / J.P. Critchley, G.J. Knight, M.M. Wright // New York: Plenum Press. - 1983. - Chapter 8. - P. 389.
44. Сураева, О.В. Арилоксифосфазены на основе гексахлорциклотрифосфазена и гидрохинона / О.В. Сураева, К.А. Бригаднов, Е.М. Савинцева и др. // Успехи в химии и химической технологии. - 2013. - Т. 17. - № 3. - С. 108-112.
45. Fantin, G. Functionalization of poly(organophosphazenes)-III synthesis of phosphazene materials containing carbon-carbon double bonds and epoxide groups / G. Fantin, A. Medici, M. Fogagnolo et al. // European Polymer Journal. - 1993. - V. 29. - № 12. - P. 1571–1579.
46. Dirè, S. Hydroxylated Cyclophosphazene/Silica Hybrid Materials: Synthesis and Characterization / S. Dirè, G. Facchin, R. Ceccato // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers. - 2002. - V.12. - № 3-4. - P. 59-78.
47. Diaz, C. Monobranched and hyperbranched dendrimers based on cyclophosphazene containing nitrile and phosphine donors and their Fe and Ru organometallic

- derivatives / C. Diaz, M. Barbosa, Z. Godoy // *Polyhedron*. - 2004. - Vol. 23. - P.1027–1035.
48. Mitjaville, J. Facile syntheses of phosphorus containing multisite receptors / J. Mitjaville, A.M. Caminade, J. P. Majoral // *Tetrahed. Lett.* - 1994. - Vol. 35. - Iss. 37. - P. 6865–6866.
49. Okutan, E. Synthesis of a dendrimeric phenoxy-substituted cyclotriphosphazene and its non-covalent interactions with multiwalled carbon nanotubes / E. Okutan, B. Çosut, S. B. Kayıran et al. // *Polyhedron*. - 2014. - Vol. 67. - P. 344– 350.
50. Barbera, J. Cyclotriphosphazene as a dendritic core for the preparation of columnar supermolecular liquid crystals / J. Barbera, J. Jimenez, A. Laguna et al. // *Chem. Mater.* - 2006. - Vol. 18. - P. 5437–5445.
51. Yuan, W. Synthesis, characterization and degradation of hexa-armed star-shaped poly(L-lactide)s and poly(D,L-lactide)s initiated with hydroxyl-terminated cyclotriphosphazene / W. Yuan, L. Zhu, X. Huang et al. // *Polym. Deg. Stab.* - 2005. - Vol. 87. - P. 503–509.
52. Inoue, K. Preparation and conformation of hexaarmed star poly( $\beta$ -benzyl-L-aspartates) utilizing hexakis(4- aminophenoxy)cyclotriphosphazenes / K. Inoue, H. Sakai, S. Ochi et al. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1994. - Vol. 116. - P. 10783– 10784.
53. Omotowa, B.A. Phosphazene-based ionic liquids: synthesis, temperature-dependent viscosity, and effect as additives in water lubrication of silicon nitride ceramics / B.A. Omotowa, B.S. Phillips, J.S. Zabinski et al. // *Inorg. Chem.* - 2004. - Vol. 43. - P. 5466–5471.
54. Inoue, K. Radical polymerization of vinyl monomers containing cyclotriphosphazene and thermal behavior of their polymers / K. Inoue, M. Nakano, M. Takagi et al. // *Macromol.* - 1989. - Vol. 22. - Iss. 4. - P. 1530–1533.
55. Dez, I. Synthesis and radical polymerization of methacrylate monomers containing cyclotriphosphazene. Thin-layer grafts of their polymers on a poly(vinyl alcohol)

- surface / I. Dez, R. De Jaeger // *Macromol.* - 1997. - Vol. 30. - Iss. 26. - P. 8262-8269.
56. Selvaraj, I.I. Copolymerization of 2-(4'-vinyl-4- biphenyloxy)pentachlorocyclotriphosphazene with acrylate and methacrylate monomers / I.I. Selvaraj, V. Chandrasekhar // *Polymer.* - 1997. - Vol. 38. - Iss. 14. - P. 3617–3623.
57. Dez, I. Organic-inorganic polymers: synthesis and characterization of cyclophosphazene-substituted polyurethanes / I. Dez, R. De Jaeger // *J. Inorg. Organomet. Polym.* - 1996. - Vol. 6. - Iss. 2. - P. 111–121.
58. Devapal, D. Phosphazene-based polymers as atomic oxygen resistant materials / D. Devapal, S. Packirisamy, C.P. Reghunadhan Nair et al. // *J. Mater. Sci.* - 2006. - Vol. 41. - P. 5764–5766.
59. Fei, S.T. Inorganic–organic hybrid polymers with pendent sulfonated cyclic phosphazene side groups as potential proton conductive materials for direct methanol fuel cells / S.T. Fei, R.M. Wood, D.K. Lee et al. // *Jour. Memb. Sci.* - 2008. - Vol. 320. - P. 206 – 214.
60. Liu, H. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy / H. Liu, X. Wang, D. Wu // *Polym. Deg. Stab.* - 2014. - Vol. 103. - Iss. 1. - P. 96 – 112.
61. Kenzo, I. Radical polymerization of vinyl monomers containing cyclotriphosphazene and thermal behavior of their polymers / I. Kenzo, N. Masato, T. Masataka et al. // *Macromolecules.* - 1989. - Vol. 22. - P. 1530 – 1533.
62. Douglas, E.B. Homo- and Copolymerization of (Methacryloylethenedioxy)pentachlorocyclotriphosphazene / E. B. Douglas, W. A. Christopher // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers.* - 1991. - Vol. 1. - № 2.

63. Fitzsimmons, B.W. Phosphorus – Nitrogen Compounds. Part VII. Alkoxy- and Aryloxy-cyclophosphazenes / B.W. Fitzsimmons, R.A. Shaw // J. Chem. Soc. – 1964. - P. 1735 - 1741.
64. Yokoyama M., Yamaha F., J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sect., 66, 613 (1963).
65. McBee, E.T. Reactions of hexachloro- and 2,2,4,4-tetrachloro-6,6-diphenylcyclotriphosphazatrienes with sodium phenoxide / E.T. McBee, K. Okuhara, C.J. Morton // Inorg. Chem. – 1966. P. 450-457.
66. Dell, D. Phosphorus – Nitrogen Compounds. Part XIII. Phenoxy- and p-Bromophenoxy-chlorocyclotriphosphazatrienes / D. Dell, B.W. Fitzsimmons, R.A. Shaw // J. Chem. Soc. – 1965. – P. 4070-4073.
67. Dell D. Phosphorus–nitrogen compounds. Part XXIII. Dimethylaminophenoxy-cyclotriphosphazatrienes / D. Dell, B.W. Fitzsimmons, R. Keat et al. // J. Chem. Soc. (A) – 1966. – P. 1680-1686.
68. Толстогузов В.Б., Писаренко В.В., Киреев В.В., ЖХХ, 10, 712 (1965).
69. Joseph, B. Bergquist. Synthesis and melting behavior of certain (aryloxy)cyclotriphosphazene polymer precursors / B. Joseph, P. M. Domenic, R. Paul // Inorg. Chem. - 1985. - Vol. 24. - P. 625 – 628.
70. Патент US4691057, Process for making alkali metal aryloxides / Allan A. Eisenbraun, Baton Rouge. заявл.19.09.1984;
71. Suk-Ky, K. Synthesis of water-soluble methoxyethoxy-aminoaryloxy cosubstituted polyphosphazenes as carrier molecules for bioactive agents / K. Suk-Ky // Bull. Korean Chem. Soc. - 2000. - Vol. 21. - № 10. - P. 969 – 972.
72. Chistyakov, E. M. Synthesis and structure of hexa-p-acetamidophenoxy-cyclotriphosphazene / E. M. Chistyakov, S. N. Filatov, V. V. Kireev et al. // Russian Journal of General Chemistry. - 2012. - Vol. 82. - № 6. - P. 1065 – 1068.

73. Krishnadevi, K. Development of hexa(aminophenyl)cyclotriphosphazene-modified cyanate ester composites for high-temperature applications / K. Krishnadevi, A. Nirmala Grace, M. Alagar et al. // High Performance Polymers. - 2014. - Vol. 26. - №1. - P. 89 – 96.
74. Hava, O. Synthesis and characterization of novel urea and thiourea substitute cyclotriphosphazene compounds as naked-eye sensors for F<sup>-</sup> and CN<sup>-</sup> anions / O. Hava, Y. Mehmet, O. Ozgur // Turkish Journal of Chemistry. - 2015. - DOI: 10.3906 / KIM-1502-59.
75. Zhenke, L. One-pot synthesis of monodispersed phosphazene-containing microspheres with active amino groups / L. Zhenke, W. Guanghui, Z. Aiqing et al. // Journal of Applied Polymer Science. - 2016. - DOI: 10.1002 / App. 43336.
76. Radhakrishnan, N. P. Phosphazene – modified polyurethanes : synthesis, mechanical and thermal characteristics / N. P. Radhakrishnan, C.P. Reghunadhan Nair, D.J. Francis // Eur. Polym. J. - 1996. - Vol. 32. - №12. - P. 1415 – 1420.
77. Kenzo, I. Synthesis of well-defined polystyrene with multi-functional and groups utilizing cyclotriphosphazene / I. Kenzo, N. Sadao, I. Tomoyuki, S. Minoru // Macromol. Rapid Commun. - 1997. - Vol. 18, - P. 225 – 231.
78. Young, R.N. Anionic polymerizations of non-polar monomers involving lithium / R.N. Young, R.P. Quirk, L.J. Fetters // Adv. Polym. Sci. – 1984. – Vol. 56. – P. 1-90.
79. Asami, R. Preparation of (p-vinylbenzyl)polystyrene macromer / R. Asami, N. Takaki, H. Hanahata // Macromolecules. – 1983. – Vol. 16. – P. 628-631.
80. Xiaojun, G. Synthesis and characterization of a novel curing agent for epoxy resin based on phosphazene derivatives / G. Xiaojun, W. Hao, H. Xiaobin et al. // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. - 2010. - Vol. 47. - P. 828 – 832.

81. Патент SU 1113382, Способ получения моноарилоксипентахлорциклотрифосфазенов / Пётцш М., Коршак В. В., Киреев В. В., Митропольская Г. И. заявл.17.03.1983; опубл. 15.09.1984.
82. Devendra, K. High – Strength Fire- and Heat – Resistant Imide Resins Containing Cyclotriphosphazene and Hexafluoroisopropylidene Groups / K. Devendra, M. F. George, A. P. John // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. - 1984. - Vol. 22. - P. 927 – 943.
83. Патент SU 1482923, Способ получения диарилокситетрахлорциклотрифосфазенов / Бурин С. В., Володин А. А., Киреев В.В., Глубоков Ю. М., Зайцева Т. И. заявл.07.07.1987; опубл. 30.05.1989.
84. Патент SU 1225844, Способ получения ди и триарилоксизамещённых производных гексахлорциклотрифосфазена / Володин А. А., Бурин С. В., Киреев В. В., Исаев В. Б., Максимов А. С., Эрян М. А. заявл.25.10.1984; опубл. 23.04.1986.
85. Патент US 3459838, Partially blocked cyclic phosphonitrilic halides / Gerald J. Klender, Bloomingdale N. J. опубл.05.08.1969.
86. Ford, C. T. Substitution Pattern in Phenoxyphosphonitrilates / C. T. Ford, F. E. Dickson, I. I. Vezman // Inorganic Chemistry. - 1965. - Vol. 4. - № 3. - P. 419 – 420.
87. Бригаднов К. А. Синтез и свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров. дис... канд. Хим. Наук – М., 2017. – 159 с.
88. Barbarossa, V. The chemistry of resorcinol carboxylation and its possible application to the CO<sub>2</sub> removal from exhaust gases / V. Barbarossa, F. Barzagli, F. Mani et al. // Journal of CO<sub>2</sub> Utilization. - 2015. - Vol. 10. - P. 50 – 59.
89. Dressler H. Resorcinol: its uses and derivatives. – Springer Science & Business Media, 2013.

90. Ji, Y. C. Preparation of star-branched polymers with cyclotriphosphazene cores / Y. C. Ji, J. J. Heung, J. H. Man // *Macromolecules*. - 1994. - Vol. 27. - P. 1376 – 1380.
91. Bertani, R.B. New phosphazene-based chain extenders containing allyl and epoxide groups / R.B. Bertani, A. Boscolo-Boscoletto, N. Dintcheva // *Designed Monomers & Polymers*. - 2003. - V. 6. - № 3. - P. 245-266.
92. Lawson D.F. Chlorocyclophosphazene-epoxide reactions. Catalysis by lithium halides / D.F. Lawson // *The Journal of Organic Chemistry*. - 1974. - V. 39. - № 23. - P. 3357-3360.
93. Сиротин, И.С. Эвгенольные производные высших хлорциклофосфазенов и эпоксидные олигомеры на их основе / И.С. Сиротин, Ю.В. Биличенко, А.Н. Солодухин // *Высокомолекулярные соединения*. - 2013. - Т. 55. - № 5. - С. 551-561.
94. El Gouri, M. Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin / M. El Gouri, A. El Bachiri, S. Eddine Hegazi // *Polymer Degradation and Stability*. - 2009. - V. 94. - № 11. - P. 2101-2106.
95. Бригаднов, К.А. Эпоксидные олигомеры, модифицированные эпоксифосфазенами / К.А. Бригаднов, Ю.В. Биличенко, В.А. Поляков и др. // *Высокомолекулярные соединения, Серия Б*. - 2016. - Т. 58. - № 5. - С. 387-393.
96. Сиротин, И.С. Модификаторы эпоксидных олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена и дифенилолпропана / И.С. Сиротин, В.В. Киреев, Ю.В. Биличенко и др. // *Успехи в химии и химической технологии*. - 2011. - Т. 25. - № 3. - С. 34 – 40.
97. Kireev, V.V. Synthesis and modification of oligo(aryloxycyclotriphosphazenes) based on 4,4'-dihydroxydiphenyl-2,2-propane / V. V. Kireev, E.M. Chistyakov, S.N. Filatov et al. // *Polymer Science, Series B*. - 2011. - V. 53. - № 7-8. - P. 412 - 419.

98. Сиротин И.С. Циклические хлорфосфазены и эпоксидные олигомеры на их основе. дисс... канд. хим. Наук – М. 2013. – 129 с.
99. Kireev, V.V. Synthesis of Bisphenol A Based Phosphazene-Containing Epoxy Resin with Reduced Viscosity / V.V. Kireev, Y.V. Bilichenko, R.S. Borisov et al. // *Polymers*. - 2019. - V. 11. - №. 12. - P. 1914-1930.
100. Bilichenko, Y.V. Oligomeric Hydroxyaryloxyphosphate Based on Resorcinol / Y.V. Bilichenko, D.T. Nguyen, Y.V. Lobova et al. // *Polymer Science, Series B*. - 2019. - V.61. - №. 3. - P. 309-313.