

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

**На правах рукописи**



**Фам Ван Тхуан**

**ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ  
АРИЛОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВ СО  
СМЕШАНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ  
ГРУППАМИ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и  
КОМПОЗИТОВ

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
к.х.н., доцент Биличенко Ю.В.

**Москва – 2024**

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ОБЗОР НАУЧНОЙ И ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	8
1.1 Циклические фосфазены.....	9
1.1.1 Циклогалогенфосфазены.....	10
1.1.2 Синтез циклических хлорфосфазенов .....	11
1.1.3 Химические превращения цикло-галогенфосфазены .....	16
1.2 Функциональные арилоксициклофосфазены .....	25
1.2.1 Гидроксиарилоксициклофосфазены .....	26
1.2.2 Арилоксициклофосфазены, содержащие двойные связи .....	29
1.2.3 Функциональные арилоксициклофосфазены с карбоксильными группами .....	33
1.2.4 Функциональные арилоксициклофосфазены с эпоксидными группами .....	38
1.2.5 Метакрилат-фосфазеновых олигомеров.....	43
1.2.6 Смешанные функциональные арилоксициклофосфазены .....	46
1.3 Применение функциональных арилоксициклофосфазенов.....	50
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	52
2.1 Синтез смешанных функциональных олигоарилоксициклотрифосфазенов .....	52
2.2 Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры на основе дифенилолпропана .....	70
2.3 Свойства синтезированных олигоэпоксифосфазенов.....	81
2.4 Оптимизация процесса синтеза эпоксифосфазенов со смешанными функциональными группами.....	92
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	94

3.1 Характеристика исходных соединений .....	94
3.2 Методики синтеза.....	96
3.3 Методы анализа .....	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	103
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы исследования**

Развитие современной техники требует создания более совершенных полимеров и материалов на их основе, обладающих повышенными механическими, физико-химическими, диэлектрическими, оптическими и другими свойствами. Среди таких полимеров большое значение имеют эпоксидные олигомеры, которые широко применяют в качестве связующих для получения конструкционных материалов различного назначения, лакокрасочных покрытий, заливочных компаундов, диэлектриков и для других целей. Однако, основными недостатками эпоксидных смол является невысокая термостабильность изделий на их основе и горючесть. В настоящее время для устранения этих недостатков используют два основных подхода: введение различных модификаторов (наполнителей антипиренов) и синтез более термостойких и негорючих эпоксидных связующих.

### **Степень разработанности темы**

В последнее время на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева разработаны простые и эффективные методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО) отличающихся повышенными термостойкостью и ограниченной горючестью. Однако, для регулирования этих и других свойств, в частности, достижения полной негорючести олигомеров необходимо было усовершенствовать существующие методы синтеза как олигомеров, так и новых полимеров на их основе.

### **Цель работы**

Целью настоящей диссертации явилось усовершенствование методов синтеза фосфазеновых олигомеров, содержащих в связанных с атомами фосфора арилоксирадикалах комбинации различных функциональных групп –

аллильных, метилкарбоксилатных, карбоксильных, эпоксидных, а также установление оптимальных путей получения на их основе огнестойких или полностью негорючих полимеров с повышенной термостойкостью.

### **Задачи работы**

Для достижения указанной цели было необходимо решить следующие задачи:

Установление возможности использования ранее разработанного однореакторного метода синтеза олигофосфазенэпоксидов для получения олигомеров со смешанными функциональными группами;

Выявление влияния различных факторов на выход и состав образующихся смешанных гидроксикарбонилтрифосфазенов;

Нахождение оптимальных условий эпоксидирования промежуточных фосфазенсодержащих полифенолов;

Установление состава фосфазенэпоксидов и выявление оптимальных условий их отверждения методами ДСК и термогравиметрии.

### **Научная новизна**

1. Синтезированы и охарактеризованы ранее неописанные смешанные арилоксициклотрифосфазены, содержащие арилоксирадикалы присоединенные к фосфазеновым циклам аллильные, эпоксидные, 4-метилкарбоксилатные и карбоксильные группы. Установлено, что гидролиз 4-метилкарбоксилатных и окисление аллильных групп в указанных соединениях протекают без разрушения фосфазенового цикла.

2. Разработан метод синтеза олигомеров с эвгенольными и эпоксидиановыми заместителями, содержащих индивидуальные соединения с одной, двумя и тремя эпоксидными группами.

3. Показана эффективность карбоксилсодержащих арилоксифосфазенов в качестве отвердителей как обычных эпоксидных олигомеров (ЭД-20), так и

фосазеновых, причем в последнем случае образуются полностью негорючие композиции, содержащие не менее 8 % фосфора.

### **Теоретическая и практическая значимость результатов**

Обнаружен представляющий теоретический интерес необычный факт инверсии теплового эффекта отверждения фосфазенсодержащих эпоксидов карбоксифеноксциклотрифосфазенами.

Синтезированные фосфазенсодержащие олигомеры обладают пониженной горючестью или являются полностью негорючими и могут быть использованы для получения композиционных материалов различного назначения.

### **Методология и методы исследования**

В настоящей работе синтезируемые фосфазеновые мономеры, олигомеры были идентифицированы с помощью  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$ -ЯМР спектроскопии, а их состав подтвержден MALDI-TOF и химическими методами.

Физико-механические свойства олигомеров и отвержденных композиционных материалов были изучены с помощью современных измерительных приборов, в соответствии ГОСТ 25271-93, ГОСТ 4648-2014, ГОСТ 31574-2012 и ГОСТ Р 56924-2016 (ИСО 4049:2009).

### **Положения, выносимые на защиту**

- Синтез смешанных функциональных олигоарилоксициклотрифосфазенов;
- Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры на основе дифенилолпропана;
- Свойства синтезированных олигоэпоксифосфазенов;
- Оптимизация технологии синтеза эпоксифосфазенов со смешанными функциональными группами.

### **Достоверность и апробация полученных результатов.**

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на XVIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2022» (Москва, Россия, 2022 г); II Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров» (Москва, Россия, 2022 г); XXVI всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, Россия, 2023 г); XI Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» (Волгоград, Москва, Россия, 2023 г); XVIII и XIX международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения» (Нальчик, Россия, 2022 г и 2023 г).

**Публикации.** По результатам диссертационной работы опубликовано 10 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 1 статья в рецензируемом журнале из перечня ВАК РФ. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 6 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 119 страниц, включая 26 рисунков, 12 таблиц, 60 схем и библиографию из 128 наименований.

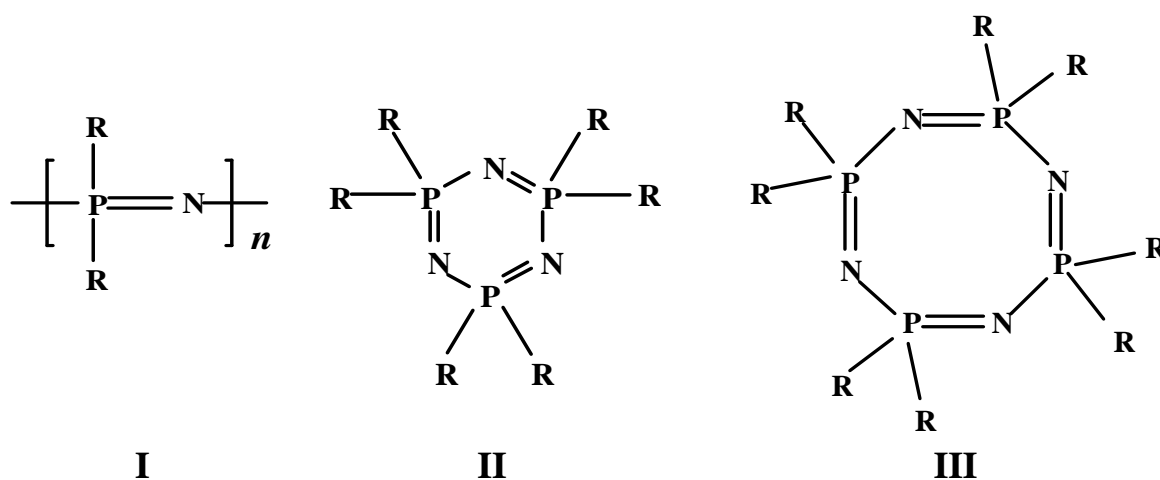
Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2024-0009.

## 1 ОБЗОР НАУЧНОЙ И ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Фосфазены – фосфор-азотистые соединения, по структуре представляющие собой устойчивый валентно-ненасыщенный скелет неорганической природы, состоящий из чередующихся атомов четырехкоординационного фосфора и атомов азота. Одним из преимуществ фосфазенов является наличие у атома фосфора двух заместителей, которые могут отличаться по природе, что ведет к созданию производных с комплексом необходимых свойств.

Фосфазены  $(-P=N-)_n$  могут быть низкомолекулярными, олигомерными или полимерными соединениями с  $n$  от трех до нескольких десятков тысяч. Минимальное значение  $n$  для низкомолекулярных циклофосфазенов – три, а максимальное может достигать нескольких десятков тысяч [1]. Наиболее известными среди данного класса соединений являются полифосфазеновые (I), циклотрифосфазеновые (II) и циклотетрафосфазеновые производные (III) (рисунок 1).

Гибкость цепи, устойчивость при нормальных условиях, увеличенный интервал высокоэластичности, высокие термостабильность и квадратичный электрооптический эффект делают линейные полифосфазены интересным объектом для исследований [2].



где  $R$  – галогеновые, алкокси-, арилокси-, amino- и многие другие группы.

Рисунок 1 – Общие структурные формулы фосфазенов



Не менее важными для изучения являются циклофосфазены. Интерес к этим соединениям обусловлен широким спектром областей применения, например, в сельском хозяйстве или горнодобывающей промышленности [3]. Наиболее известными представителями циклофосфазенов являются тримерные (II) и тетрамерные (III) циклические соединения. Циклотрифосфазен и циклотетрафосфазены при обычных условиях – белые вещества кристаллической структуры, которые растворяются в органических растворителях.

Однако фосфазены не единственные соединения такой структуры, есть и их аналоги, например, силоксаны, силтианы, силозаны. Каждый из этих классов соединений отличается характерными свойствами, которые им придает уникальная гетероатомная связь [4].

### 1.1 Циклические фосфазены

Циклофосфазены представляют собой низкомолекулярные соединения, циклы которых отличаются стабильностью. Представители данного класса содержат в среднем от 3 до 20 составных звеньев. Однако в некоторых случаях могут быть и более крупные циклы с количеством звеньев, достигающих 40. Примером могут служить фторсодержащие циклофосфазены  $[\text{NPF}_2]_n$ . Теоретически наименьшее значение  $n$  для циклического фосфазена –  $(\text{N}=\text{PR}_2)_n$  – составляет два. Однако циклических димер представляет собой нестабильный цикл ввиду наличия пространственных затруднений. Наиболее распространенными и устойчивыми циклофосфазенами являются циклические тримеры, тетрамеры и пентамеры, представленные на рисунке 2.



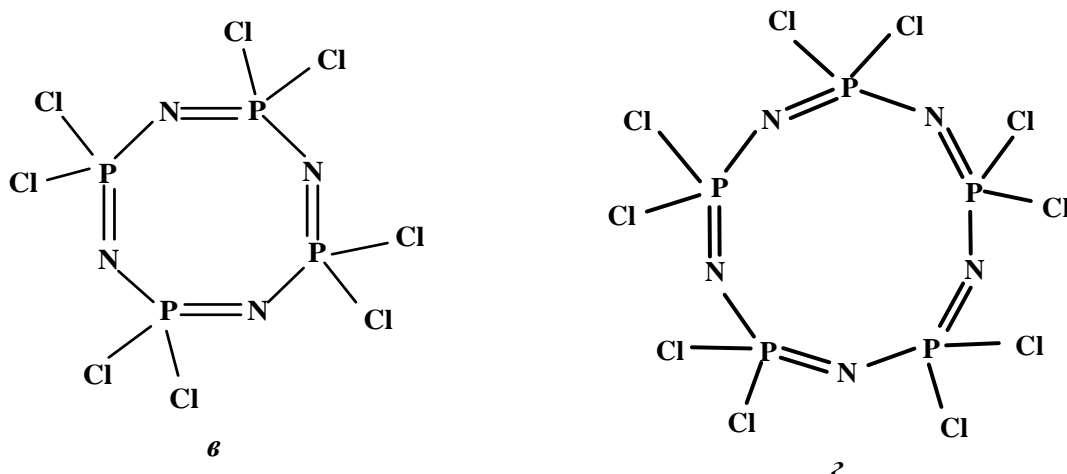


Рисунок 2 – Структурная формула циклофосфазенов: *a* – гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ), *б* – гексафторциклотрифосфазен (ГФФ), *в* – октахлорциклотетрафосфазен (ОХФ), *г* – декахлорциклопентафосфазен.

Высокая химическая стабильность тримеров связана с циклическим строением, а хорошее сродство к растворителям даже неполярной природы – низким значением дипольного момента [5].

Повышенный интерес к циклофосфазенам обусловлен широкими возможностями, их значимостью в синтезе новых органоциклофосфазенов и полифосфазенов.

### 1.1.1 Циклогалогенфосфазены

Начало XX века стало отправной точкой работ по синтезу фосфазенов и их производных. Весомую часть в области изучения хлорфосфазенов составляют исследования Шенка и Рёмера. Предложенная ими схема синтеза актуальна и по сей день (схема 1) [6]:



Наиболее подробно данная реакция была рассмотрена в 60-х годах. В это время появились первые работы, посвященные бром- и фторпроизводным фосфазенам [7]. Эти исследования показали многогранность химии фосфазенов.

Вторая половина XX века характеризуется прорывом в химии фосфазенов, поскольку были изучены химические модификации данного класса. Большое внимание было уделено реакциям замещения галогенов в фосфазенах различными органическими заместителями, о чем свидетельствует великое множество работ, часть из которых продолжают даже в наши дни.

### 1.1.2 Синтез циклических хлорфосфазенов

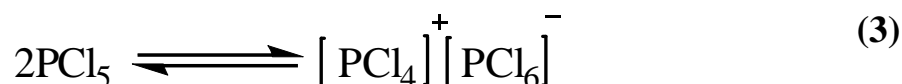
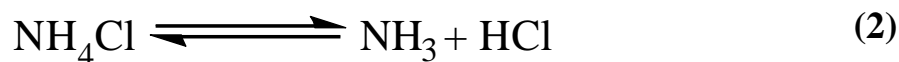
Перспективность галогенциклофосфазенов обусловлена возможностью получения на их основе различных циклоорганосфосфазенов или полимерных фосфазенов [4]. В связи с этим стоит уделить должное внимание синтезу рассматриваемых циклических фосфазенов. Основу получения хлорфосфазенов составляет метод, предложенный Шенком и Рёмером – частичный аммонолиз пентахлорида фосфора (схема 1) [8].

Было доказано, что в результате реакции частичного аммонолиза  $\text{PCl}_5$  образуется смесь циклических и линейных гомологов. Качественный и количественный состав готового продукта может быть различен и варьируется путем изменения таких условий протекания реакции, как температура, количество и природа растворителя, наличие катализатора, соотношение исходных реагентов [9]. Циклические соединения преобладают в случае избытка хлористого аммония [7]. Частичный аммонолиз проводится при температуре превышающей  $120^\circ\text{C}$  [10]. Наличие растворителя в проводимой реакции необязательно, но наиболее подходящим является хлорбензол с температурой кипения равной  $131^\circ\text{C}$  [11]. Использование катализаторов, таких как кислоты Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и др.) и три-замещенные амины (пиридин, хинолин и др.), положительно влияет на скорость реакции и способствует повышению выходов продуктов [6], [12].

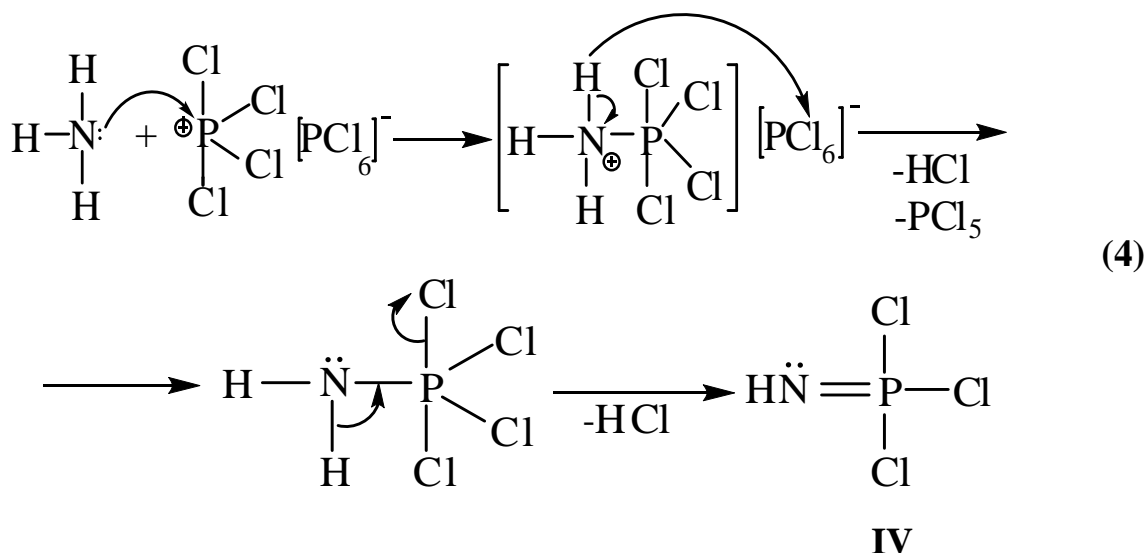
Таким образом, соотношение исходных компонентов и изменение количества катализатора определяет основной продукт реакции. Циклические

хлорфосфазены получают при избытке хлористого аммония, линейные – при избытке пентахлорида фосфора [13].

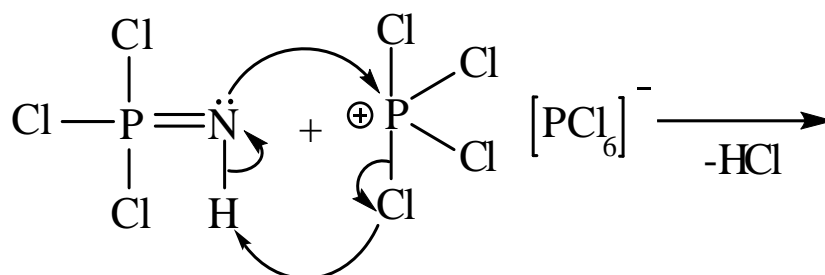
Механизм реакции синтеза циклохлорфосфазенов полностью был изучен Бекке-Гёринг, которая предложила ниже приведенную схему реакций [2]:



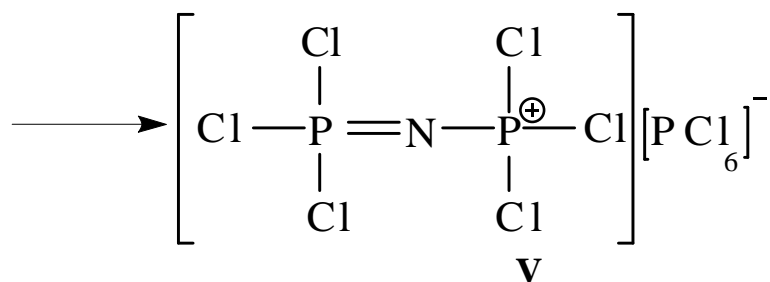
Нейтральная молекула аммиака нуклеофильно атакует положительно заряженный катион  $^+\text{PCl}_4$  (схема 4).



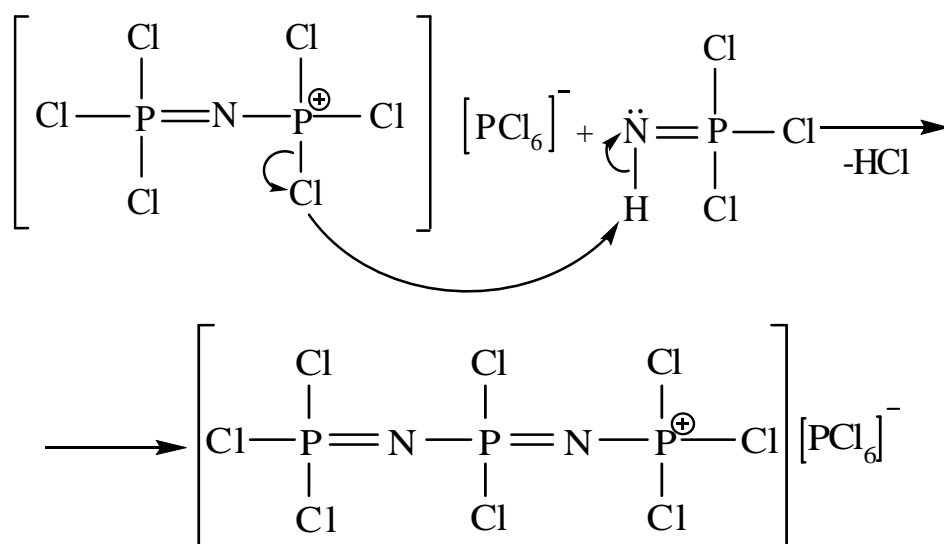
Структура (IV) – трихлорфосфазен, представляет собой высокореакционноспособное соединение, которое удается идентифицировать в реакционной смеси на начальных стадиях процесса методом  $^{31}\text{P}$  ЯМР – спектроскопии в виде синглетного сигнала со сдвигом  $\delta_{\text{P}} = 4$  м.д. Далее трихлорфосфазен взаимодействует с тем же положительным ионом (схема 5), в результате образуется соль фосфазена линейного строения (V).



(5)

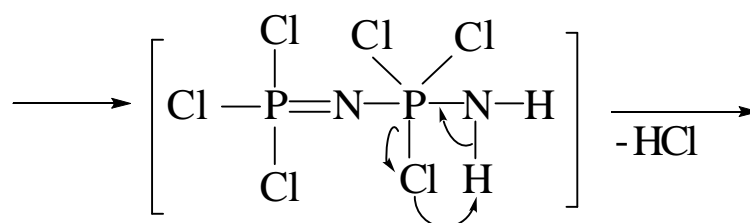
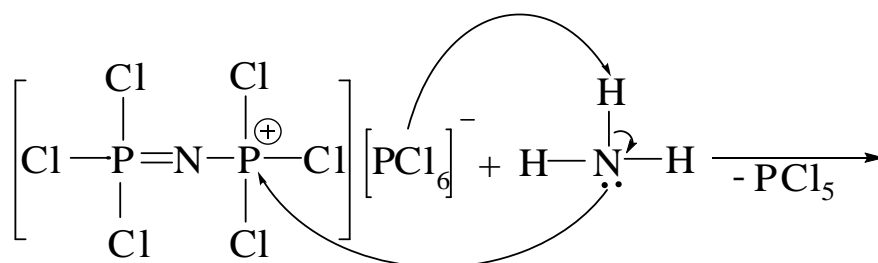


Гексахлордифосфазогексахлорфосфат V нерастворим в реакционной среде как хлористый аммоний, поэтому вследствие гетерогенности реакции начальные стадии протекают заметно медленней (схемы 6, 7).

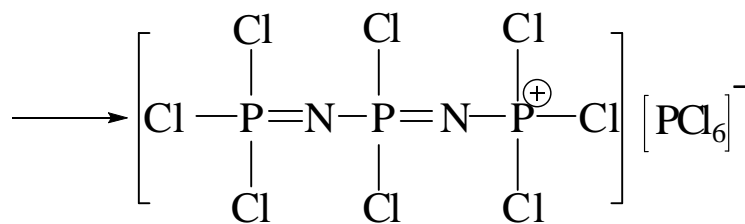
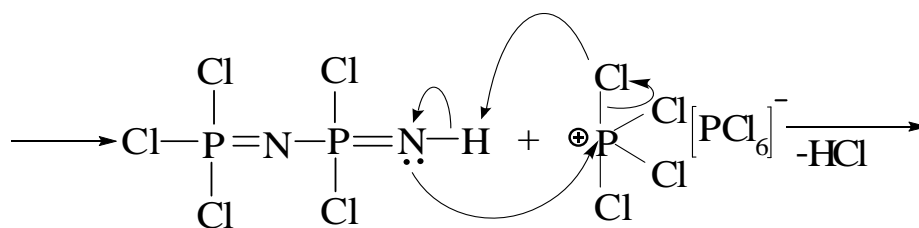


(6)

VI

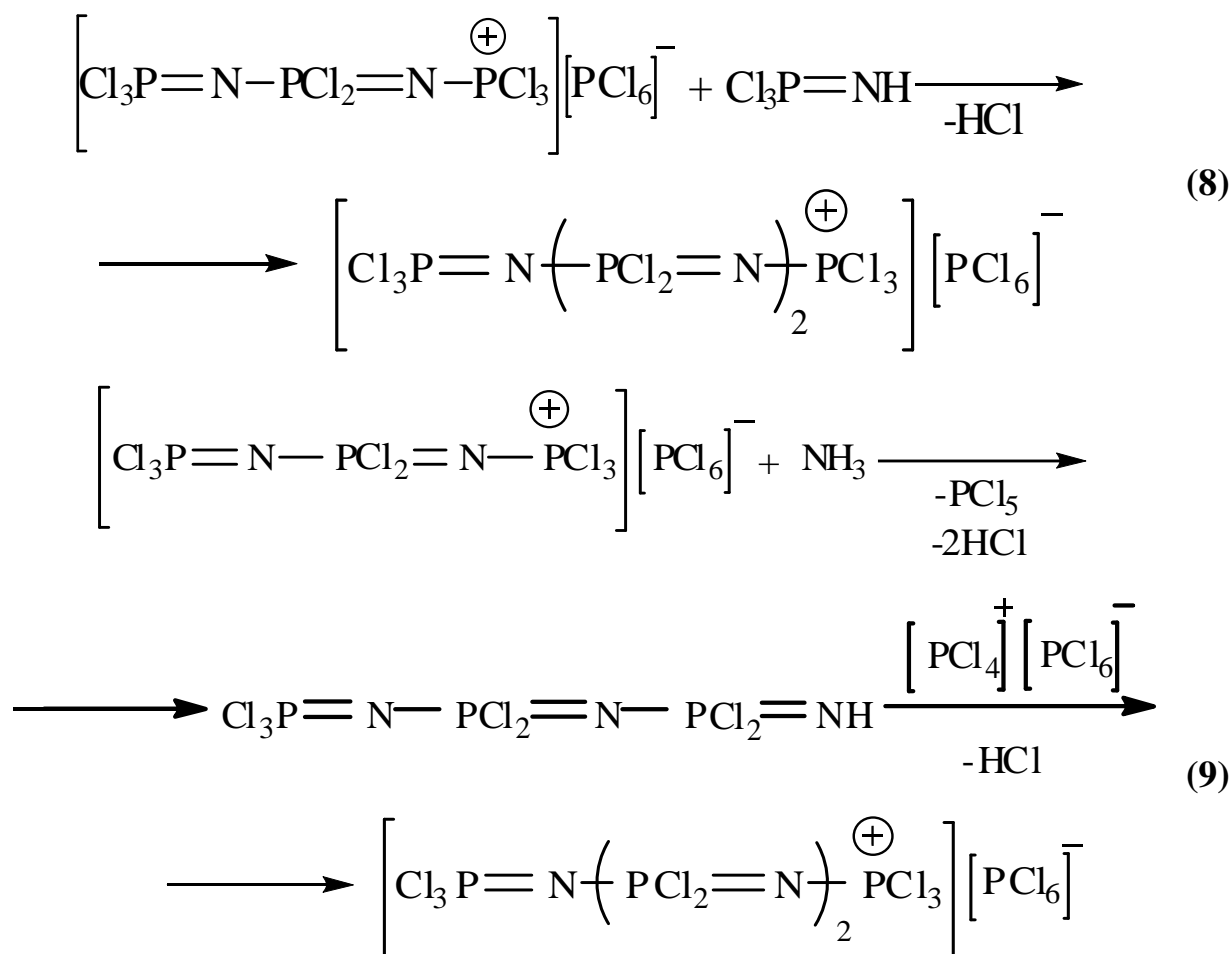


(7)



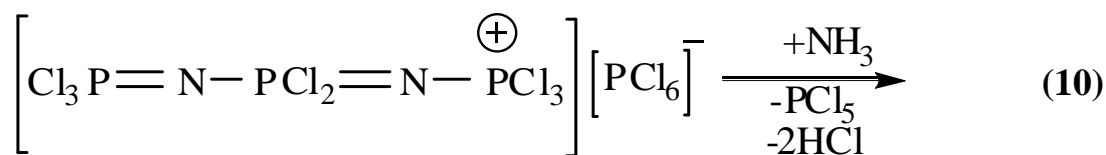
VI

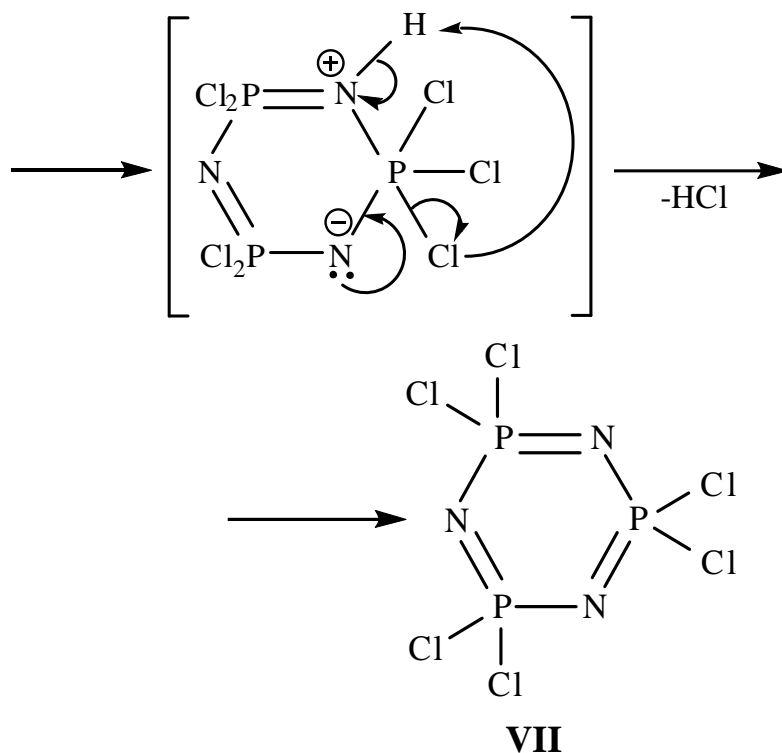
Оба способа приводят к образованию соли (VI). Дальнейший рост цепи (VI), проходит так же по двум направлениям (схемы 8, 9).



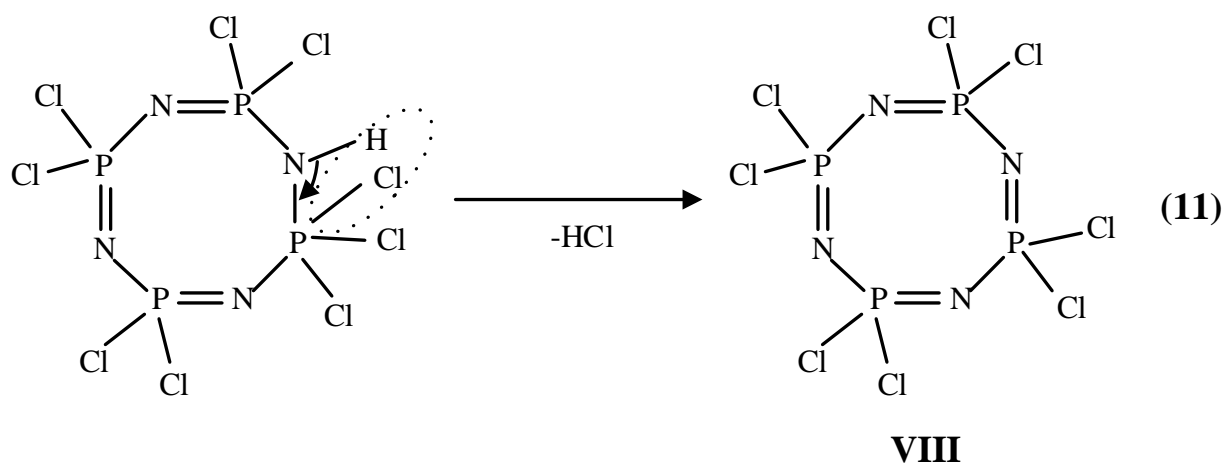
Увеличение количества составных повторяющихся звеньев приводит к лучшей растворимости соли, а, следовательно, и к однофазности процесса и его резкому ускорению.

Линейный фосфазен, содержащий в своей молекуле три атома фосфора и три атома азота, способен к циклизации с образованием гексахлорциклотрифосфазена (VII) (схема 10).





Линейный предшественник ГХФ способен к удлинению за счёт взаимодействия с катионом  $\text{PCl}_4^+$  и формированию способного к циклизации линейного тетрамера и с образованием октахлорциклотетрафосфазена VIII (схема 11).



### 1.1.3 Химические превращения галогенциклофосфазенов

#### *Нуклеофильное замещение галогенциклофосфазенов*

Хлорциклофосфазены имеют большое значение, поскольку из них может быть синтезировано большое количество разнообразных органических

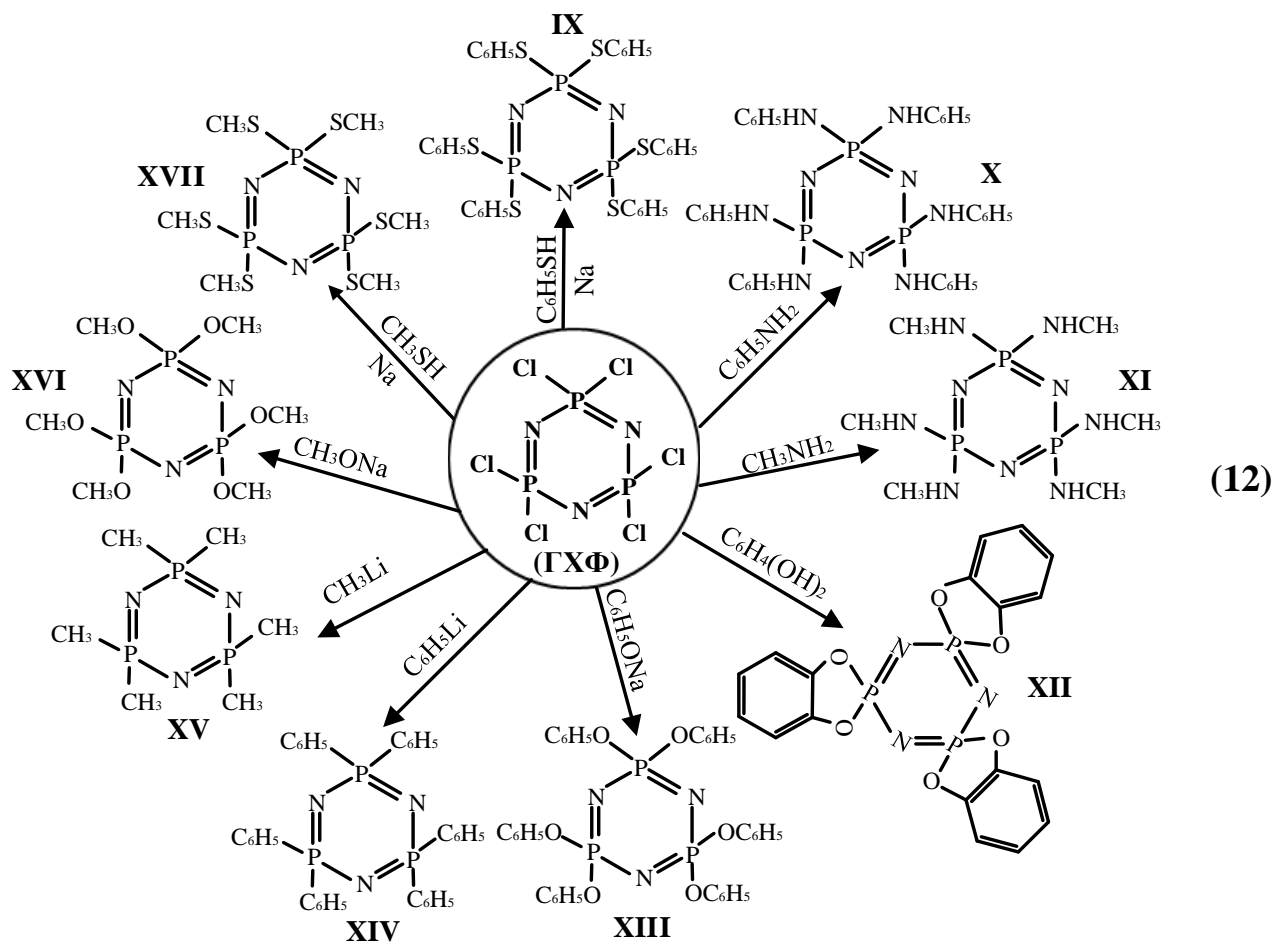


и неорганических соединений с широким спектром свойств. Более пяти тысяч видов линейных и циклических фосфазеновых производных были синтезированы к настоящему моменту и с годами количество данных соединений становится все больше [14]. Из-за того, что атомы хлора, содержащиеся в хлорциклофосфазенах, обладают большим заместительным потенциалом, на их основе можно синтезировать различные органоциклофосфазены, которые считают одним из перспективных направлений в химии фосфазенов. Поэтому важно рассмотреть, как протекают реакции нуклеофильного замещения в галогенциклофосфазенах. Нуклеофилами могут быть металлоорганические, неорганические и органические соединения [15]. Основные типы заместителей можно показаны на примере реакций нуклеофильного замещения атомов хлора в молекуле ГХФ (схема 12).

Наиболее значимыми, с практической точки зрения, считают заместители, содержащие в своем составе кислород. Их частое применение весьма обоснованно, поскольку они устойчивы как к гидролизу, так и к высоким температурам, которые могут возникнуть в ходе реакции [4]. Процесс замещения может проходить как полностью, так и частично, это будет зависеть от соотношения исходных веществ. На основе частично замещенных органоциклохлорфосфазенов могут быть синтезированы смешанные фосфазеновые производные, обладающие свойствами сразу нескольких заместителей.

Результатом взаимодействия ГХФ с фенолятами, алкоголятами, алкантиолятами натрия, которое происходит в среде растворителя, используемого для сольватации ионов, являются арилокси-, алкокси-, алкилтио-производные хлорциклофосфазена. Итоговая смесь содержит растворенный продукт и соль, выпавшую в ходе реакции в осадок [4].

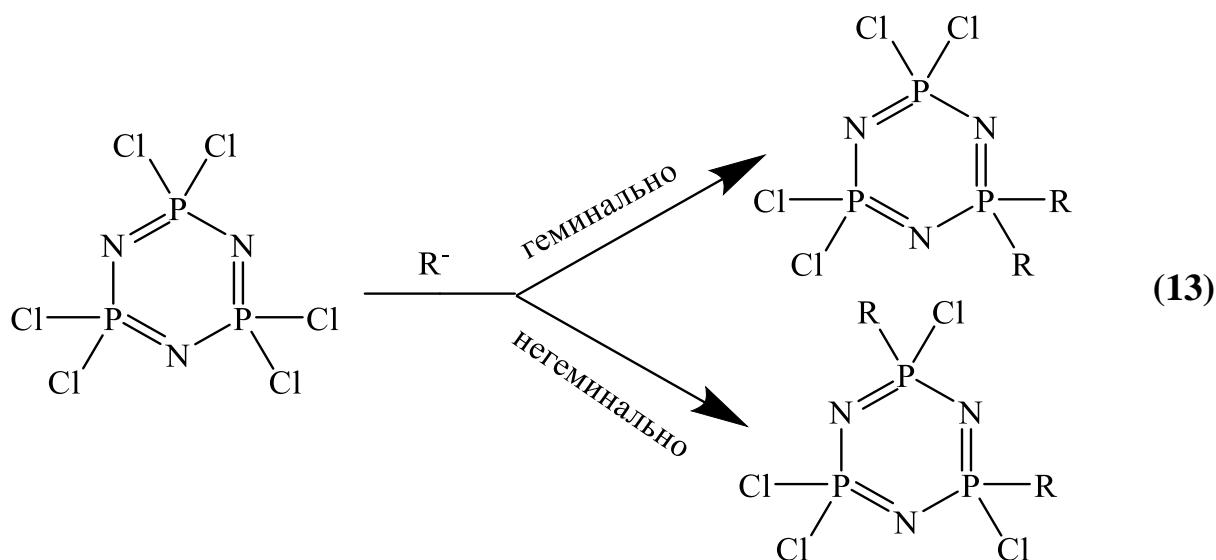
Структура IX – арилтио-, X– ариламино-, XI – алкиламино-, XII – (о-фенилендиокси)спиро-, XIII – арилокси-, XIV – арил, XV – алкил, XVI– алкокси, XVII – алкилтио-производное ГХФ.



Для получения частично замещенных алкиламинопроизводных ГХФ используют алифатические амины, которые являются одновременно сильными нуклеофильными реагентами и акцепторами HCl. В связи с этим для данного процесса характерны более мягкие условия и большие выходы продуктов [16]. Для получения полностью замещенного продукта реакцию необходимо проводить под давлением и при температуре около 180°C, а также при использовании бензола в качестве среды. Для получения фениламинопроизводных ГХФ необходимо применять избыток анилина, который в данном случае является одновременно исходным реагентом, средой и акцептором HCl. Нуклеофильное замещение в данном случае проводят в течение 15 часов при температуре 100°C [17].

Для того, чтобы ГХФ прореагировал со спиртами, фенолами, меркаптанами, прибегают к использованию третичных аминов (пиридина, триэтиламина), которые облегчают образование атакующей отрицательно заряженной частицы [18–20]. Третичные амины в данном процессе также являются акцепторами для образующегося в ходе реакции HCl.

Нуклеофильное замещение атомов хлора в ГХФ может идти по двум направлениям: геминальному и негеминальному (схема 13). Выбор того или иного направления будет зависеть от природы используемого заместителя.



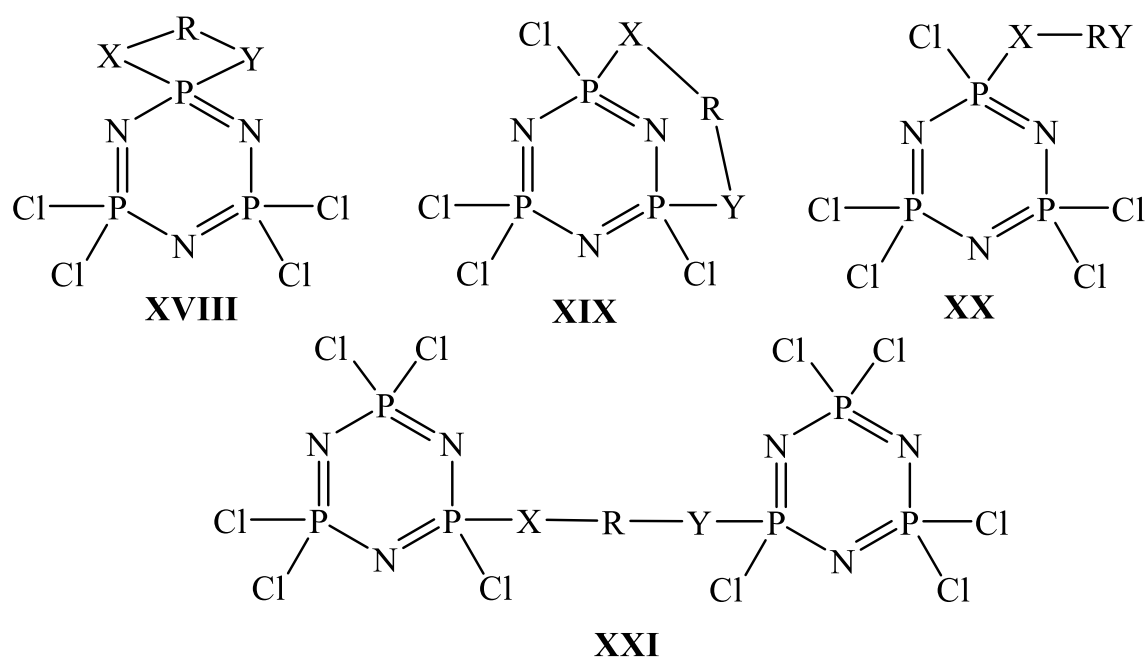
Таким образом при проведении реакции с использованием объемных арилокси- и некоторых алкокси-радикалов в связи со стерическими факторами будет происходить преимущественно негеминальное замещение.

При использовании тиосоединений нуклеофильное замещение будет иметь геминальный характер. Это можно объяснить тем, что атаке такого нуклеофильного агента будет подвержен именно монозамещенный атом фосфора в связи с большой поляризуемостью фрагмента RS-P-Cl [20].

Как геминальный, так и негеминальный характер может иметь нуклеофильное замещение атомов хлора в молекуле ГХФ на аминсоединения. Характер замещения в данном случае можно регулировать по соотношению исходных веществ и природой растворителя [21, 22].

Помимо монофункциональных агентов, нуклеофильное замещение атомов хлора в хлорциклофосфазенах может также проходить с использованием бифункциональных агентов.

Взаимодействие молекулы ГХФ с бифункциональным соединениям ведет к образованию ряда соединений: спироциклические (XVIII), анса-соединения (XIX), соединения с открытой цепью (XX), с межмолекулярным мостиком (XXI) (рисунок 3) [5]:



где  $X-R-Y$  – бифункциональный агент,  $R$  – ароматический или алифатический фрагмент,  $X$  и  $Y$  – функциональные группы.

Рисунок 3 – Общие структурные формулы соединений, образующихся при взаимодействии ГХФ с бифункциональными соединениями

В работе [23] было рассмотрено взаимодействие ГХФ с 2,2-дигидроксибифенилом в присутствии эпихлоргидрина в качестве среды. Итоговым продуктом реакции был фосфазен, имеющий спироциклическое строение.

Стоит отметить, что обычно замещение атомов хлора в хлорциклофосфазенах с использованием бифункциональных агентов влечет за собой образование смеси продуктов сложного состава. Так, например, при

использовании линейных алифатических первичных диаминов  $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-NH}_2$  ( $n=3, 5, 6, 8$ ) для замещения атомов хлора в молекулах ГХФ в присутствии пиридина,  $\text{NaN}$  или избытка используемого в качестве основания амина характерно образование 18 различных соединений, среди которых есть представители всех четырех структурных типов (XVIII, XIX, XX, XXI) [24].

Особенно сложно протекает получение анса-соединений. Этот факт объясняется необходимостью использования нетипичных реагентов, а также трудностью выделения их из конечной смеси, что непосредственно сказывается на выходе целевых продуктов реакции [25].

При использовании в качестве реагента бисфенола А, который является бифункциональным агентом, итоговым продуктом будет смесь сложного состава с широким молекулярно-массовым распределением [26].

При использовании дифенолов можно получить соединения цикломатричной архитектуры (XXII) и циклолинейные полифосфазены (XXIII) (рисунок 4). Образование тех или иных соединений будет зависеть от соотношения данного бифункционального агента и ГХФ [27–29].

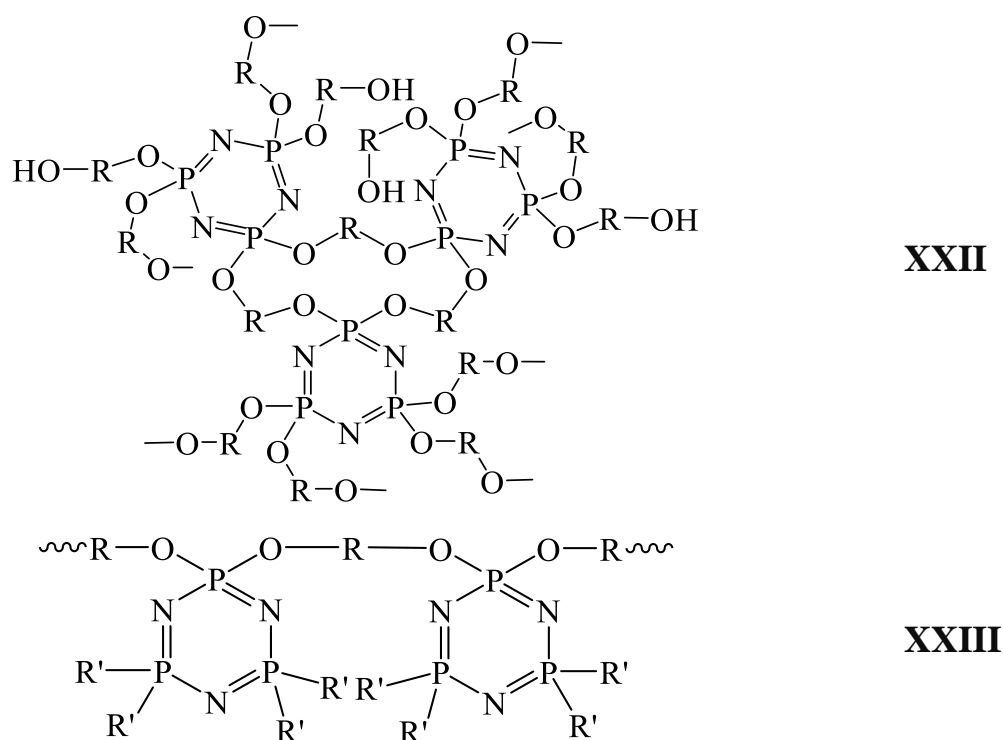


Рисунок 4 – Соединения цикло-матричной архитектуры (XXII) и циклолинейные полифосфазены (XXIII) на основе дифенолов и ГХФ

Рассмотрим данные соединения более подробно. Для циклолинейных полимеров характерна связь бифункциональных заместителей только с двумя из шести реакционных центров фосфазенового кольца. Если же подобной связью обладает большее количество реакционных центров, то взаимодействие ведет к образованию цикло-матричной высокосшитой структуры. Для того, чтобы получить олигомерный циклофосфазен, обладающий пониженной функциональностью, можно использовать как монофункциональные соединения, например, фенол [30] или бифункциональные заместители, например, 2,2-бифенол, которые приводят к образованию спиросоединений [31]. Итоговый олигомерный низкофункциональный циклофосфазен может быть использован для получения циклолинейных полифосфазенов.

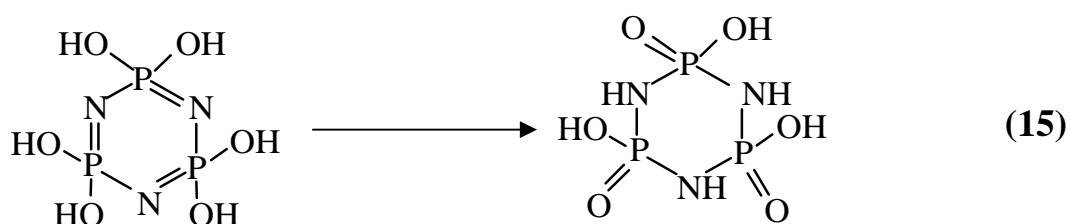
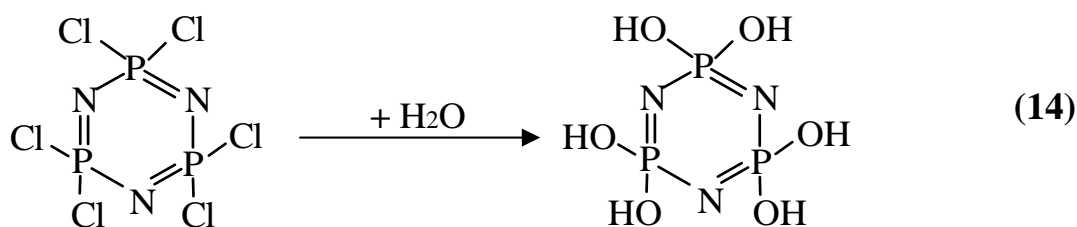
В работе [33] была рассмотрена межфазная поликонденсация ГХФ и ароматических бисфенолов, результатом которой являлись цикломатричные пленки полимеров. Для полимеров, обладающих подобной структурой, характерна высокая термостабильность, поэтому их широко используют в виде огнезащитных добавок, термореактивных смол, а также при изготовлении биосовместимых покрытий, клеев и супер-гидрофобных покрытий [32].

### *Гидролиз циклогалогенфосфазенов*

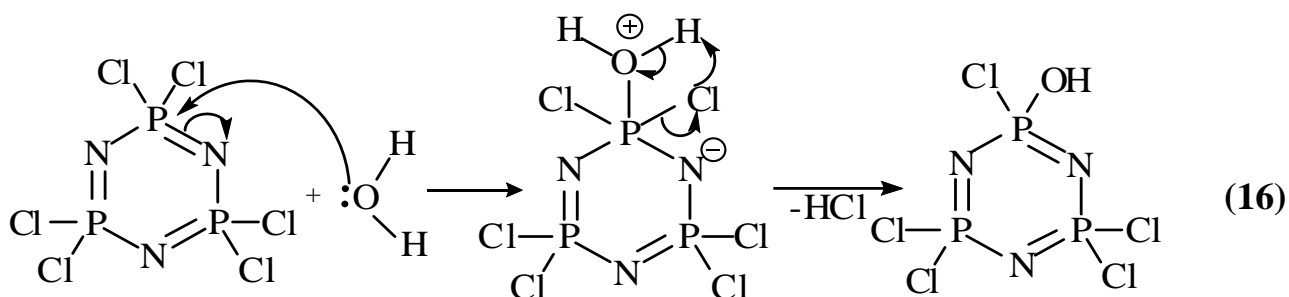
Хлорциклофосфазены нашли широкое применение в синтезе новых соединений, поэтому особенно важно учитывать их устойчивость к воде. В твердом состоянии они не подвергаются гидролизу, однако это можно изменить добавлением органического растворителя, кислотного или щелочного катализатора. Впервые гидролиз низших хлорциклофосфазенов был упомянут в конце XIX в работах Стокса [4].

Результатом полного гидролиза является образование фосфорной и хлороводородной кислот и аммиака. Но рассмотрим более подробно

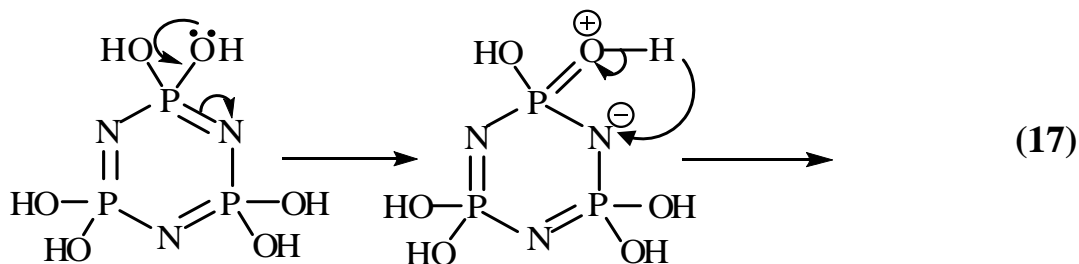
промежуточные стадии гидролиза. На начальном этапе происходит образование гексагидроксициклотрифосфазена (схема 14), который впоследствии подвергается фосфазен-фосфазановой перегруппировке по схеме (схема 15).

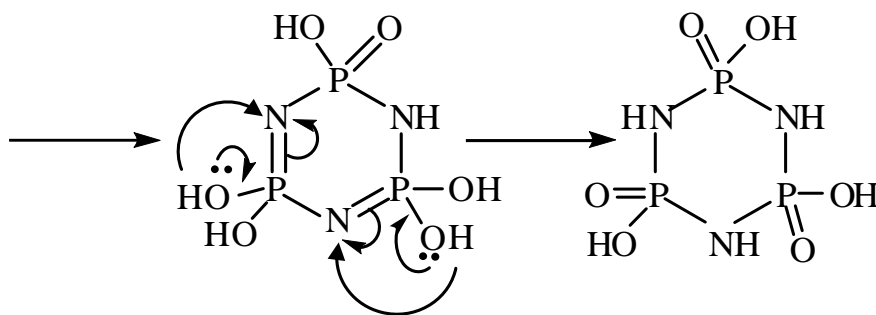


Замещение атома хлора на гидроксильную группу происходит по следующему механизму (схема 16):

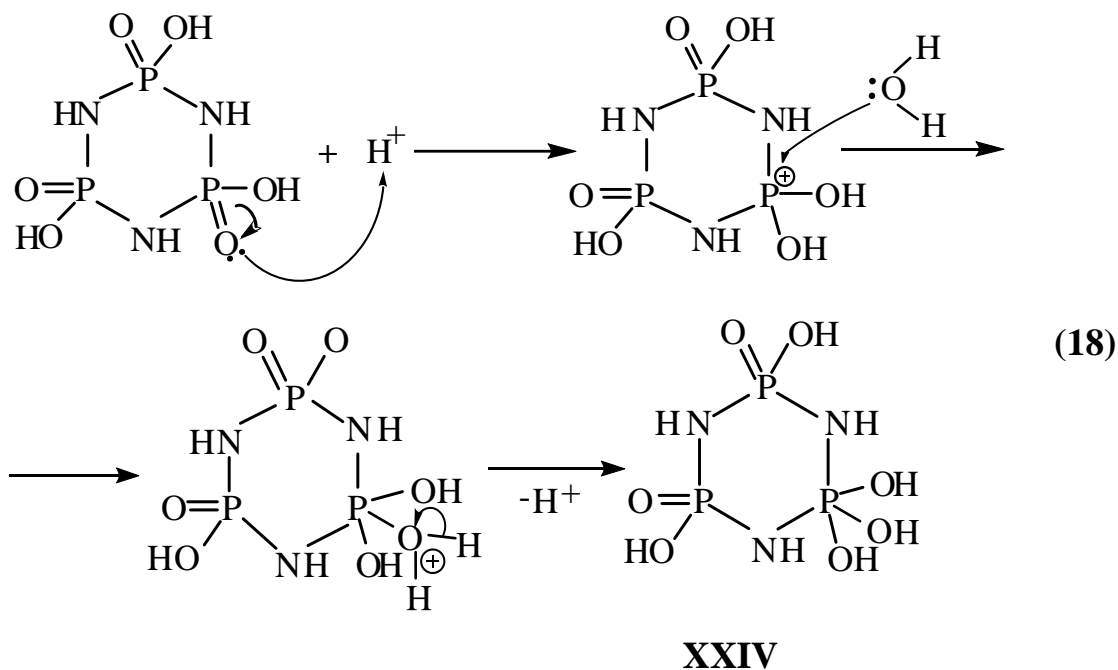


Механизм фосфазен-фосфазановой перегруппировки представлен на схеме (17):

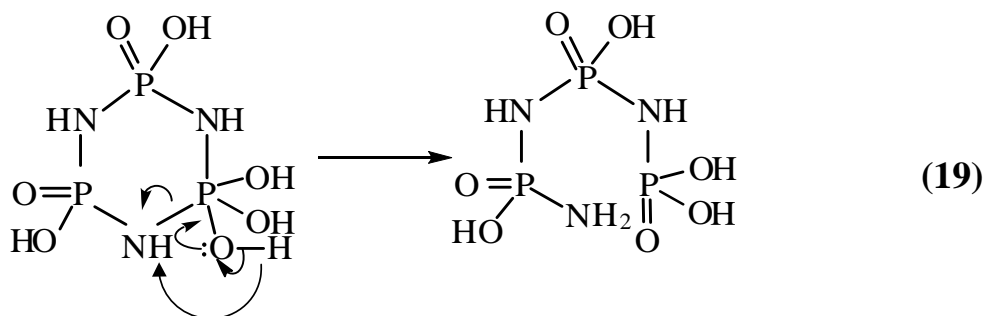




Кислород, входящий в состав оксогруппы, подвергается атаке катионом водорода атаке, в результате чего атом фосфора приобретает положительный заряд. Далее этот атом фосфора атакует молекула воды, что приводит к образованию структуры XXIV (схема 18).

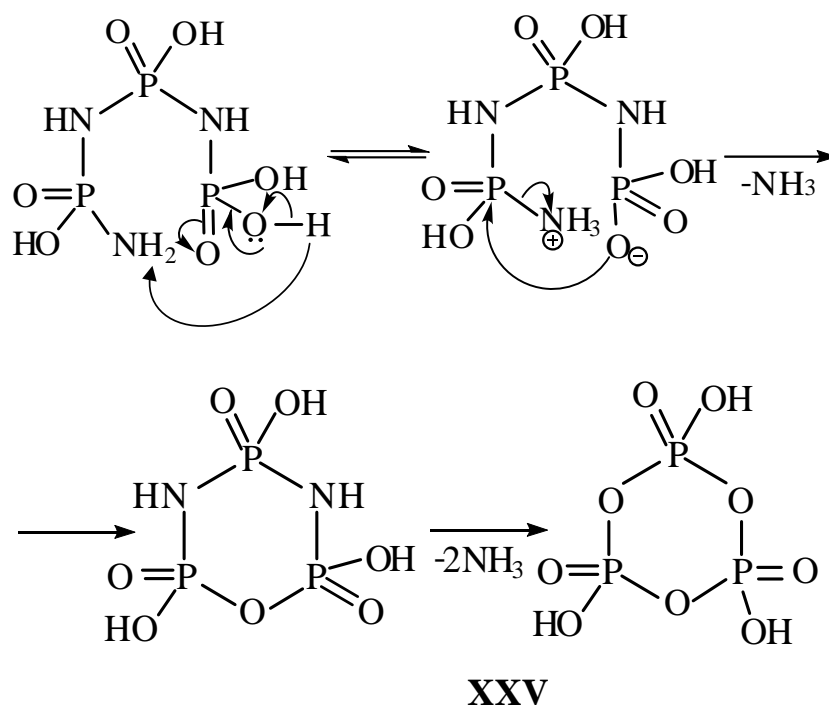


Из-за перераспределения электронной плотности структура XXIV нестабильна, что приводит к раскрытию цикла (схема 19).

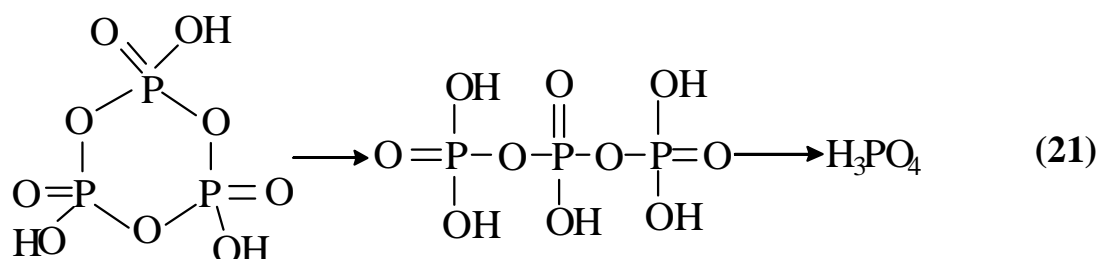




Однако в полученном соединении снова образуется цикл, но уже со связью P-O; эта структура XXV – триметафосфорная кислота (схема 20).



Соединение XXV также неустойчиво: цикл раскрывается, и образуется триполифосфорная кислота, а затем ортофосфорная (схема 21).



Щелочной гидролиз похож на кислотный, но протекает значительно быстрее.

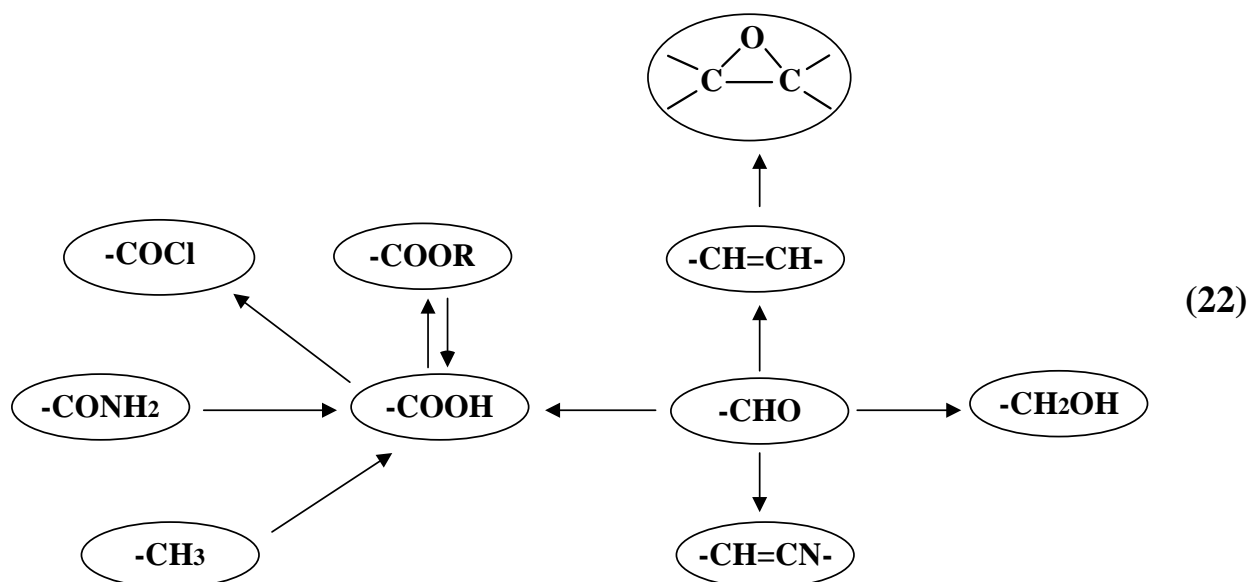
## 1.2 Функциональные арилоксициклофосфазены

Среди органоциклофосфазенов наиболее интересны и применимы арилоксициклофосфазены. Это можно объяснить их устойчивостью к высоким температурам, окислению и гидролизу [34]. Благодаря высокой химической активности функциональных групп арилоксициклофосфазенов:

гидрокси-, метакрилокси-, эпокси-, амино- и других – они обладают комплексом необходимых свойств для синтеза различных фосфазенсодержащих производных [35, 36].

За последние несколько лет было синтезировано множество функциональных олигоциклотрифосфазенов, содержащих в составе ароматических радикалов, связанных с атомами фосфора, различные функциональные группы: гидроксильные [37-40], эпоксидные [41-42], эвгенольные [43-45] и другие.

Функционализация фосфазенов преимущественно происходит благодаря следующим превращениям их функциональных групп (схема 22) [5]:



Функционализация арилоксициклотрифосфазенов открывает широкие возможности для синтеза огромного разнообразия полимеров и композиционных материалов на их основе, поэтому ее считают одним из самых перспективных направлений в области химии фосфоразотистых соединений.

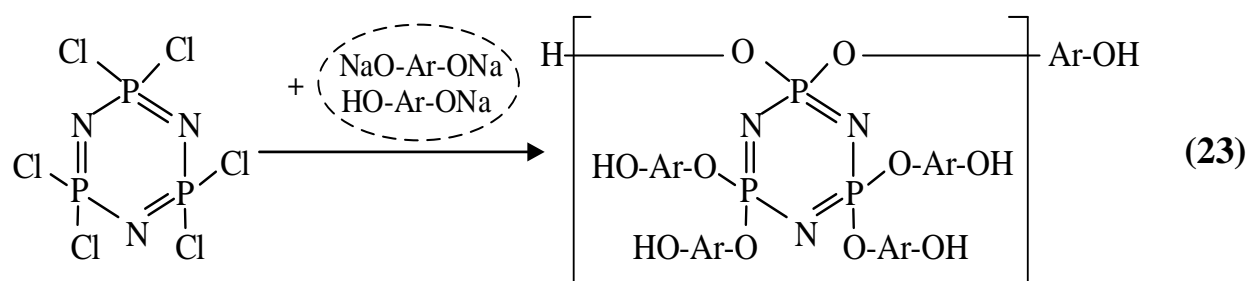
### 1.2.1 Гидроксиарилоксициклофосфазены

Гидроксиарилоксициклофосфазены (ГАрФ) считают важными промежуточными соединениями в синтезе новых соединений, а также их

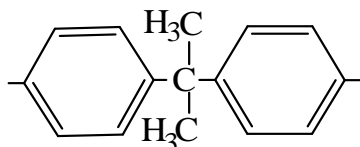
используют и в качестве индивидуальных модифицирующих добавок, улучшающих некоторые характеристики материалов. Это позволяет применять ГАрФ во многих областях промышленности [27, 46]. Известно их использование в органических синтезах, где они выступают в роли осаждающих агентов [47]; материалы, полученные на их основе, используют в биомедицине [48, 49], а также для модификации различных полимерных материалов [5, 25, 48, 50- 57].

Известны два подхода к получению гидроксисодержащих арилоксициклофосфазенов: проведение реакции при избыточном содержании гидроксиарилокси-реагента [26, 58, 59] и использование различных защитных групп [37, 41, 60-61]. Второй способ получил наибольшее распространение, благодаря относительной простоте реакции и использования монофункциональных мономеров для реакции с фосфазенами.

Самым простым синтезом ГАрФ считают взаимодействие ГХФ с натриевыми производными дифенилолпропана (ДФП), в результате которого образуются частично-сшитые олигомеры [26] (схема 23):



Где и далее Ar:



В работе [62] были рассмотрены два способа синтеза гидроксиарилоксициклофосфазенов взаимодействием ГХФ с дифенилолпропаном (ДФП).

1) В первом случае (схема 24) синтез проводили в расплаве исходных веществ при температуре 170°C, при этом в роли акцептора HCl выступал K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



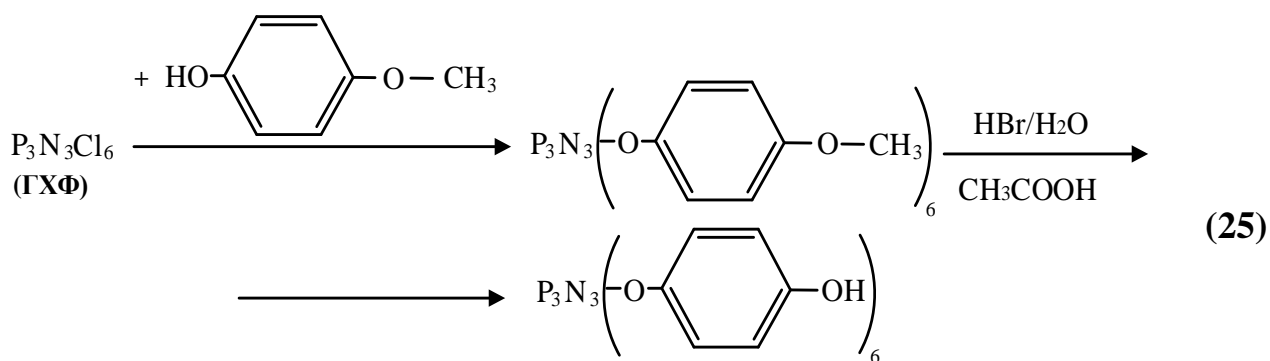
Здесь  $n = 0 \div 5$

2) Во втором случае синтез осуществляли при температуре кипения растворителя, в качестве которого использовали хлорбензол, при этом K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, так же как и в предыдущем случае, выступал в качестве акцептора HCl.

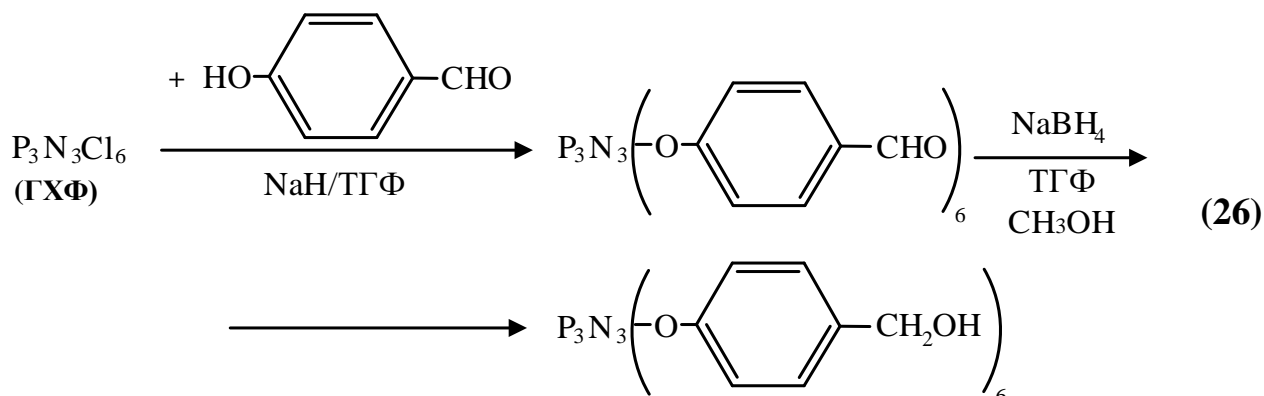
Каждый из этих методов имеет свои недостатки. Так, например, в первом случае происходили термическое разложениеДФП и побочные реакции при его участии. При проведении синтеза согласно второму методу даже при большой продолжительности процесса при температуре кипения растворителя не удалось достигнуть полного замещения атомов хлора.

В работе [63] результатом двенадцатичасового взаимодействия ГХФ с избытком бисфенола А в среде ацетонитрила был получен гексазамещенный ГАрФ с большим выходом. В качестве акцептора хлористого водорода, образующегося в ходе реакции, был использован карбонат калия.

Для того, чтобы избежать применения большого избытка полифункционального реагента, прибегают к использованию защитных групп, которые снимают по окончании процесса и получают в виде готового продукта индивидуальные гидроксиарилоксициклофосфазены. Например, могут быть использованы моноаллиловый эфир дифенилолпропана [60] и 4-метоксифенол [64, 65] в роли монофункционального реагента с защитной группой. При использовании п-метоксифенола для снятия защитных групп у получаемых производных используют систему HBr – H<sub>2</sub>O – CH<sub>3</sub>COOH (схема 25):



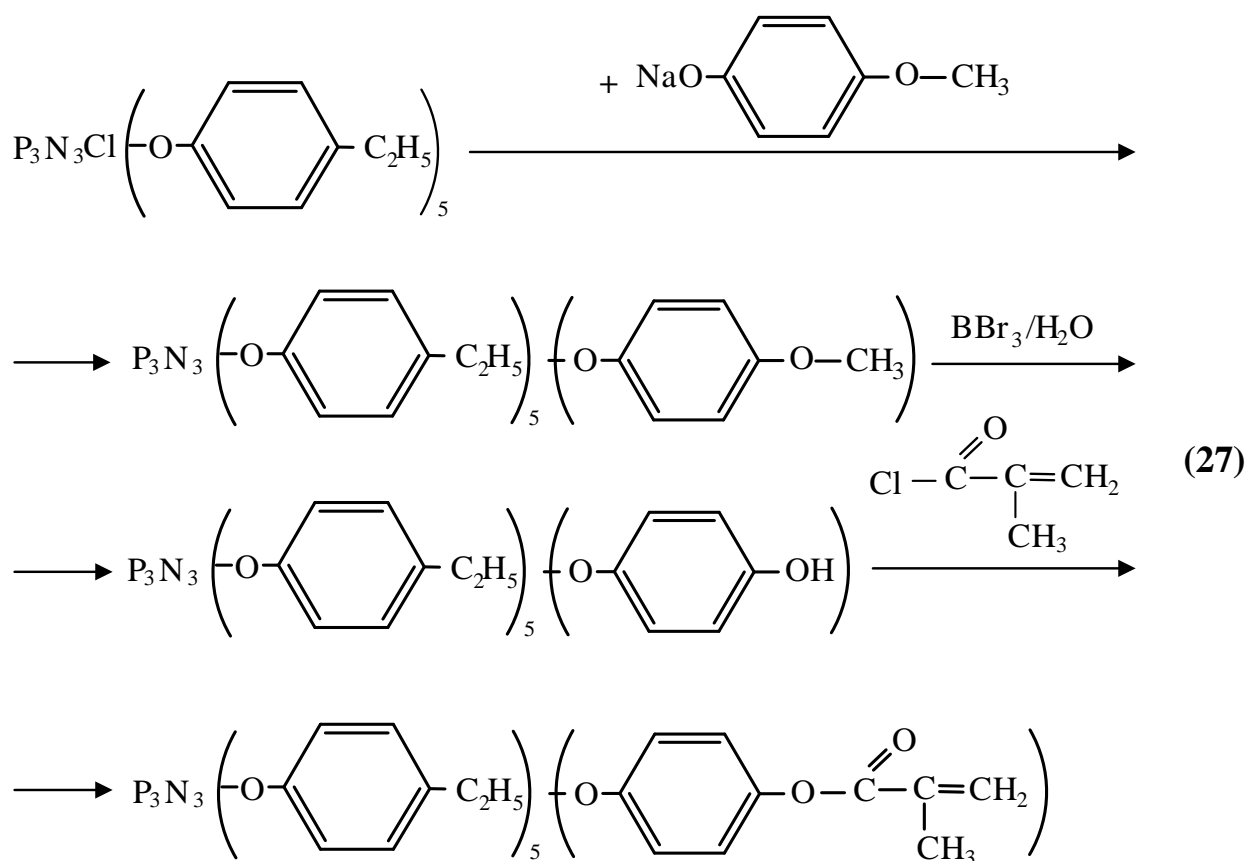
При применении 4-гидроксибензальдегида в качестве моноклеофильного реагента можно получить арилоксициклофосфазены с метилольными группами. Полное нуклеофильное замещение данным моноклеофильным реагентом ГХФ происходит при использовании гидроксида натрия и ТГФ в качестве среды. ГАрФ в данном случае получают путем восстановления альдегидной группы избытком  $\text{NaBH}_4$  (схема 26) [66].



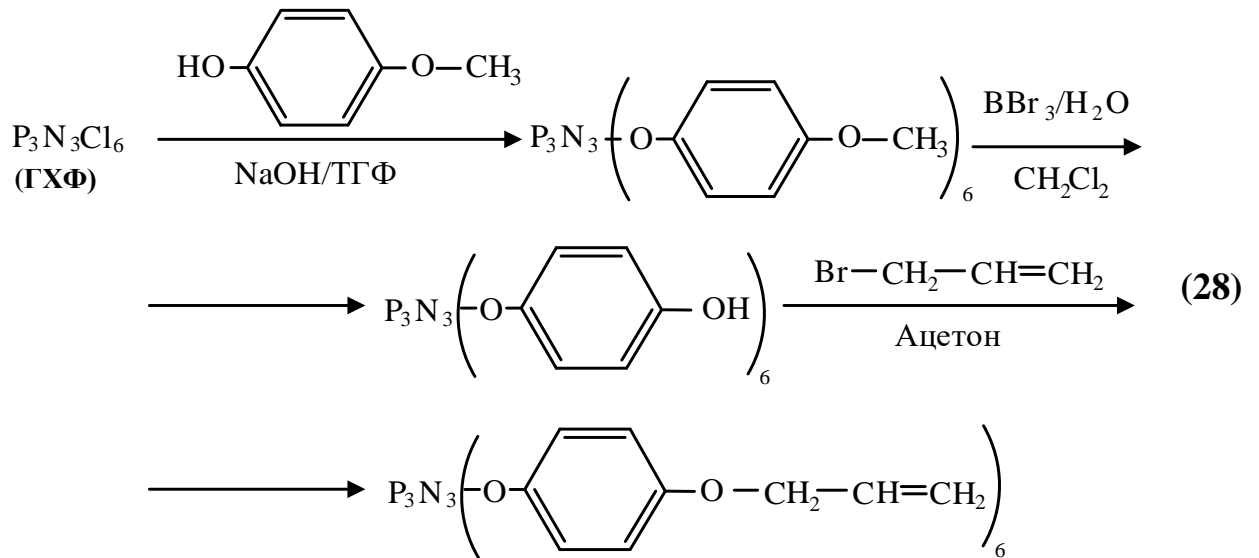
### 1.2.2 Арилоксициклофосфазены, содержащие двойные связи

Арилоксициклофосфазены, содержащие кратные связи, обычно используют, для преобразования ненасыщенных связей с целью получения новой функциональной группы, или для получения полимерных материалов, содержащих в своем составе фосфазеновые участки, придающие огнестойкость и термостабильность. Также на их основе могут быть получены звездообразные полимерные структуры. Так, например, в работе [67] на основе ГХФ и п-гидроксистирола было получено гексазамещенное с последующей его вулканизацией серой. Полученные материалы применяют в литий-серных батареях.

Производные циклофосфазенов, содержащие метакрилатные группы, могут быть подвержены гомополимеризации. Например, к радикальной полимеризации с сохранением фосфазенового кольца в среде тетрагидрофурана при использовании азобисизобутиронитрила в качестве инициатора способен моно(4-(метакрилокси)фенокси)пента(4-этилфенокси)циклотрифосфазен [68]. Получаемый в результате реакции полимер термостабилен и может быть использован для прививки на поверхность пленок из поливинилового спирта. Арилоксициклофосфазен, содержащий кратные связи, в данном случае не был получен напрямую. Для его получения функциональный арилоксициклофосфазен был модифицирован хлорангидридом метакриловой кислоты. Таким образом кратная связь была введена в состав с использованием другого соединения (схема 27).



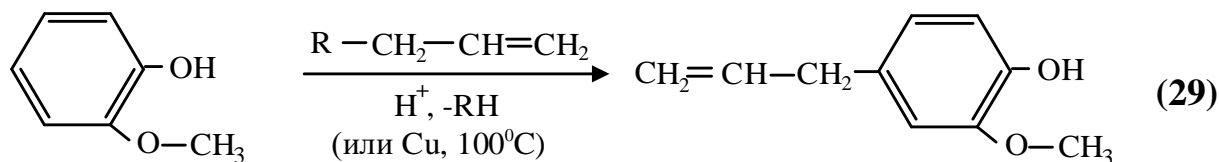
Гидроксиарилоксициклофосфазен можно функционализировать аллилбромидом в среде ацетона, данная реакция будет протекать по схеме (28) [69]:



Образующийся в результате взаимодействия гексакис(пара-аллилоксифенокси)циклотрифосфазен используют в композиции с полиэтилентерефталатом (ПЭТФ) для улучшения огнестойкости и механических свойств материала. Такие композиты находят свое применение при создании текстильных невоспламеняющихся материалов [69].

Наиболее распространен метод получения, который основан на использовании нуклеофила, изначально содержащего двойные связи. Чаще всего в качестве такого нуклеофила выступает 4-аллил-2-метоксифенол (эвгенол). Данное феноловое соединение является натуральным и доступным компонентом гвоздичного или какого-либо другого эфирного масла. Эвгенол обладает множеством полезных свойств: противогрибковыми, противомикробными, противовирусными, противовоспалительными и антиоксидантными [70]. Он известен своим применением в различных областях фармацевтики, косметики и пищевой промышленности чаще всего в качестве ароматизатора, антисептика, местного анестетика, а также раздражителя и сенсibiliзатора [71]. 4-аллил-2-метоксифенол представляет собой прозрачную бледно-желтую маслянистую жидкость, которая обладает слабой растворимостью в воде и хорошей в органических растворителях. Если рассматривать получение эвгенола из растений, то большей популярностью будут обладать различные виды экстракции (растворителем, ультразвуковая,

с помощью микроволновых печей, гидродистилляция) [72]. Синтетическое производство этого вещества может протекать двумя способами. Первый заключается в аллировании 3-гидрокси- или 3-хлорпропиленом гваякола (2-метоксифенол) (схема 29) [73]:



где R – OH, Cl.

При использовании аллилового спирта в роли катализатора реакции (29) могут выступать кислоты, а при использовании аллилгалогенида – металлическая медь. Эвгенол очищают обработкой поташом, или вакуумной перегонкой.

Биотехнологический метод заключается в биотрансформации различных микроорганизмов, например таких, как коринебактерии, стрептомицеты, кишечная палочка, псевдоманады [72, 74, 75].

Также эвгенол можно получать деполимеризацией лигнина [76].

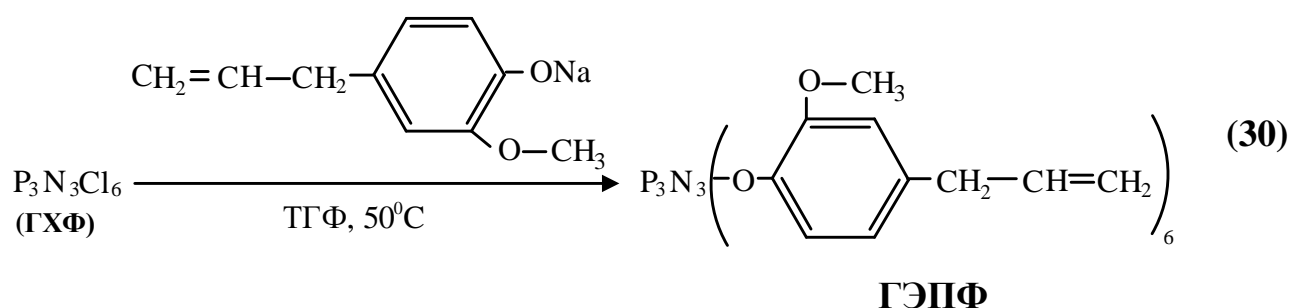
Эвгенол может быть использован как индивидуальное вещество, а также модифицирован или введен в другие соединения. Обычно модифицируют гидроксигруппу фенольного кольца. При этом вещество теряет свое антиоксидантное свойство [77]. Бактерицидный эффект при этом остается прежним, благодаря наличию 4-аллильной- и 2-метокси-групп, которые способствуют анестетическому и антисептическому свойствам [78].

Кратную связь в эвгеноле модифицируют в том случае, если необходимо получить эпоксидные эвгенольные производные [79] или различные модификаторы для эпоксидных смол. Например, антипирен, получаемый на основе эвгенола и содержащий фосфорные и кремниевые группы, получают реакцией этерификации Вильямсона и последующим гидросилилированием [80].



Эвгенольные производные фосфазена (ЭПФ) сочетают в себе свойства эвгенола и фосфазенового кольца. С их помощью получают новые различные соединения, например, эпоксиарилоксициклофосфазены (ЭАФ) или сополимеры.

В работе [81] взаимодействием ГХФ с восьмикратным избытком 4-аллил-2-метоксифенолята натрия получали гексаэвгенольное производное циклотрифосфазена (ГЭПФ). Процесс проводили при температуре 50°C в среде тетрагидрофурана (схема 30). Получаемое в результате взаимодействия соединение после очистки имеет вид моноклинных кристаллов с температурой плавления 82°C.



ГЭПФ можно при нагревании сополимеризировать с бисмалеимидом, результатом чего будет образование смолы с хорошими показателями механических свойств, термостабильности и огнестойкости [82]. Также ГЭПФ можно подвергнуть фотоиндуцированной тиол-еновой сополимеризации с мультитиоловыми мономерами, что было рассмотрено в работе [83].

Все приведенные ранее соединения, содержащие в своем составе эвгенольные и фосфазеновые части, могут привести к большому прорыву в получении огнестойких полимерных материалов, получаемых на биологической основе и обладающих высокой эффективностью.

### 1.2.3 Функциональные арилоксициклофосфазены с карбоксильными группами

В области медицинских исследований активно рассматривают перспективу применения карбоксилсодержащих органофосфазенов с целью

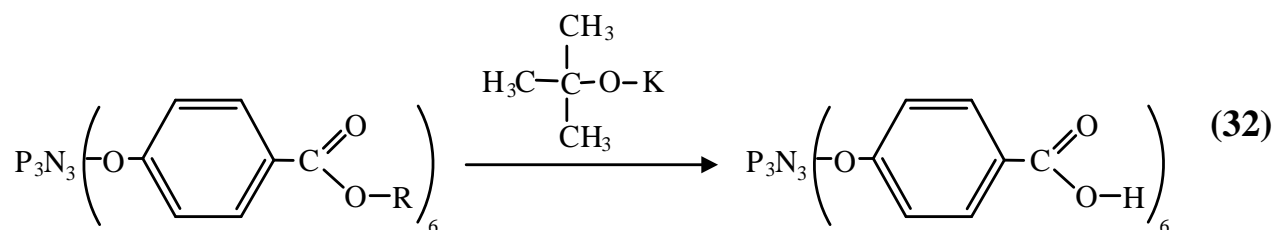
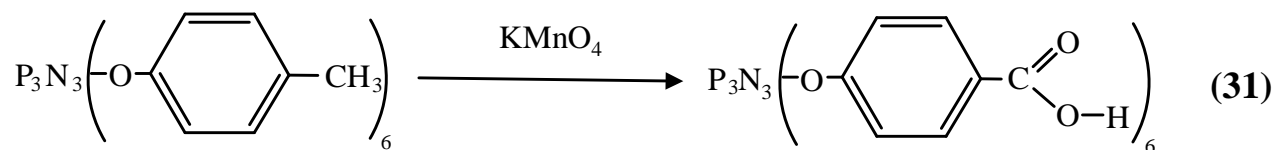
создания новых макромолекулярных соединений с биологической активностью. Уникальные свойства карбоксилсодержащих фосфазенов, такие как выраженные иммуностимулирующие характеристики и особая фосфор-азотная структура, интересны для применения в роли аналогов известных фармацевтических носителей, адъювантов для вакцин и компонентов для микрокапсулирования белков и других биологических агентов [84].

Карбоксилсодержащие фосфазены привлекают внимание в контексте их потенциального использования в синтезе и модификации акриловых и эпоксидных композиций, а также в процессе формирования звездообразных полилактидов [85].

Внедрение функциональных групп, таких как карбокси- или аминоксипы, в галогенфосфазены с использованием бифункциональных нуклеофильных заместителей осложнено несколькими факторами. Например, взаимодействие натриевой соли пара-гидроксибензойной кислоты  $\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$  или соли 4-аминофенола  $\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  с циклическим ГХФ может вызвать фосфазен-фосфазеновую перегруппировку и разрушение структуры. В случае взаимодействия с полифосфазеном возможно сшивание на ранних этапах процесса. При сшивании незамещенные атомы хлора могут быть изолированы, что делает их недоступными для молекулы заместителя. Это приводит к образованию сложного продукта, частично замещенного и сшитого, практически не растворимого в органических растворителях. Использование такого продукта также осложнено его высокой гидролитической нестабильностью из-за наличия остаточных связей P-Cl. Таким образом, метод, основанный на бифункциональных заместителях с двумя конкурирующими группами для введения карбоксильных фосфазенов, оказывается неэффективным, что подчеркивает необходимость разработки альтернативных методов введения данной функциональной группы [86].

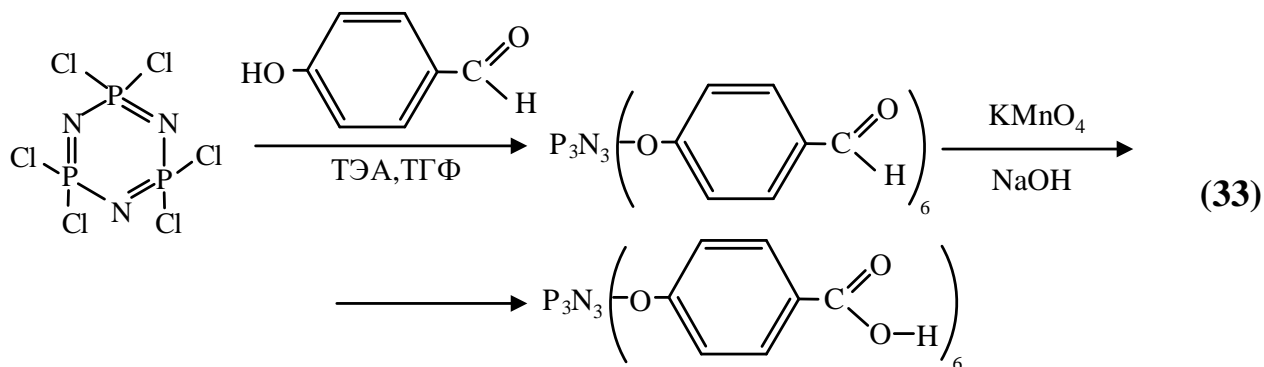
Существует два основных способа внесения карбоксильных групп в структуру фосфазенов: первый метод основан на окислении алкильных фрагментов арилокси групп в органофосфазене (схема 31), второй —

гидролизе арилкарбонновых эфиров через реакцию "защита — снятие защиты" (схема 32).



В первом методе порошок гекса-(4-алкилфенокси)циклотрифосфазена смешивают с водным раствором перманганата калия, формируя гетерогенную систему. Очищенный продукт представляет собой смесь неокисленных и окисленных органофосфазенов типа  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_{6-n}(\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOH})_n$ , где  $n = 2 \div 6$ . Недостатки этого метода включают заметное осаждение побочного оксида марганца  $\text{MnO}_2$ , который следует устранять замачиванием продукта в водном растворе  $\text{NaHSO}_4$ , и сложность контроля за ходом реакции из-за склонности п-алкилфенокси групп к окислению до пероксикарбонных кислот.

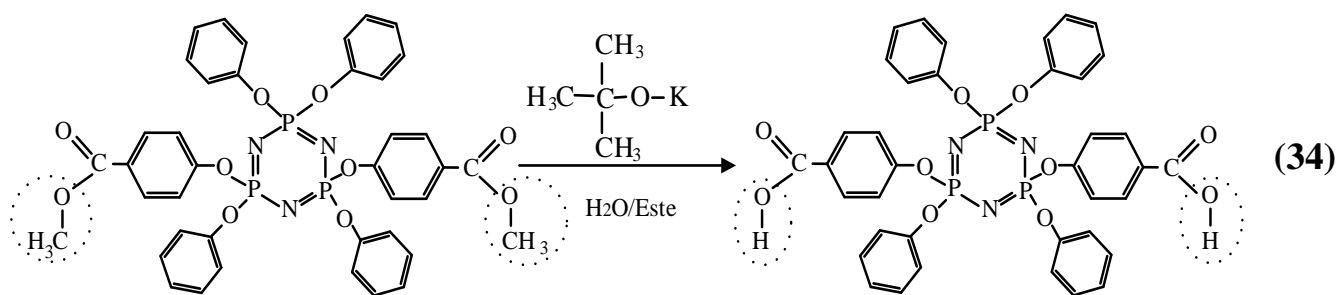
Иным нуклеофильным заместителем для введения карбоксильных групп может служить 4-гидроксibenзальдегид, где атомы хлора взаимодействуют только с гидроксильной группой, минуя альдегидную (схема 33):



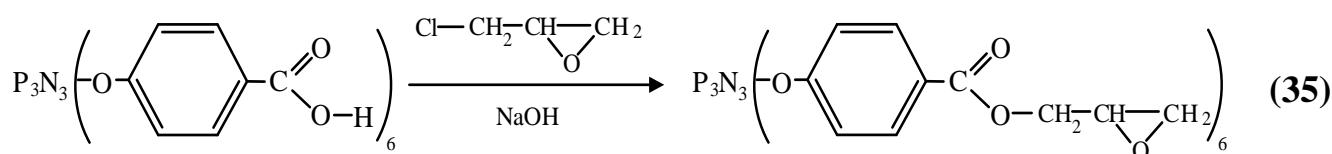
Окисление гекса-(4-альдегидфенокси)циклотрифосфазена в присутствии перманганата калия и натриевой щелочи требует длительного времени, что снижает технологичность метода.

Во втором методе, более интересном в контексте отсутствия побочных реакций, мягких условий процесса и легкости контроля, происходит введение карбоксильных групп через гидролиз арилоксиалкилкарбоксилатных групп посредством реакции "защита — снятие защиты". Снятие защиты осуществляют гидролизом всех сложноэфирных групп в присутствии катализатора основного типа, такого как трет-бутоксид калия или натрия. Полученный продукт — полностью замещенный карбоксиарилоксифосфазен типа  $N_3P_3(OC_6H_4COOH)_6$  — выделяют в подкисленной воде. Были предприняты попытки использования других каталитических систем, таких как основной гидролиз гидроксидом натрия, кислотный гидролиз соляной кислотой в тетрагидрофуране или с п-толуолсульфоновой кислотой. Однако они не привели к успеху из-за "жестких" условий, которые могут вызвать неполное снятие защиты или разрушение скелетных связей фосфазена. Например, при использовании высококонцентрированного раствора щелочи в качестве катализатора необходимо добавлять его медленно по каплям, чтобы избежать снижения молекулярной массы продукта из-за возможных побочных реакций, что не наблюдают при использовании трет-бутоксиде калия в качестве катализатора.

Для создания полимеров с повышенной термостабильностью были разработаны цис- и транс-(2,4-дикарбоксифенокси-2,4,6,6-тетрафенокси)-циклотрифосфазены. Этот процесс синтеза описан в работе [90, 91] и представлен на схеме 34.



Одним из ключевых направлений в области химии высокомолекулярных соединений является разработка и усовершенствование эпоксидных смол с целью улучшения тепловых и огнезащитных свойств полимеров и композитов. Фосфазены, благодаря своему элементоорганическому скелету, обладают огнестойкостью, что делает их идеальными материалами для данной области. Карбоксильные модификации циклофосфазена проявляются как термически стабильные добавки, улучшающие физико-механические свойства полимерных связующих. Например, взаимодействие карбоксифосфазена с эпихлоргидрином приводит к образованию гекса(4-глицидилоксикарбонилфенокси)циклотрифосфазена (схема 35).



Полученный продукт был отвержден с использованием диаминодифенилметана, диаминодифенилсульфона и м-фенилендиамина. Отвержденная эпоксидная смола на основе указанного олигомера проявляет выдающуюся огнестойкость и термостабильность при высоких температурах, а также обладает высокой температурой стеклования (170°C). В процессе воздействия пламени, композит разлагается, высвобождая негорючие газы, и образует уплотняющийся, термически стабильный слой угля, обогащенный фосфором. Это предотвращает дальнейшее горение материала [92].

### 1.2.4 Функциональные арилоксициклофосфазены с эпоксидными группами

Эпоксидные олигомеры широко применяют в различных отраслях современной техники, поскольку они служат связующими в высокопрочных полимерных композитах, лакокрасочных покрытиях, диэлектрических материалах и многих других областях [93-96]. Однако их главными недостатками являются склонность к горению и недостаточная термическая стабильность. Для решения этих проблем применяют два ключевых подхода: введение в состав эпоксидов вспомогательных веществ, таких как наполнители и антипирены, или внедрение в их молекулы атомов или групп атомов, снижающих воспламеняемость и повышающих термостойкость

Арилоксициклофосфазены с эпоксидными группами нашли широкое применение на практике. Введение данных соединений в эпоксидные смолы позволяет значительно улучшить огнестойкость, термические и механические свойства композиций [97].

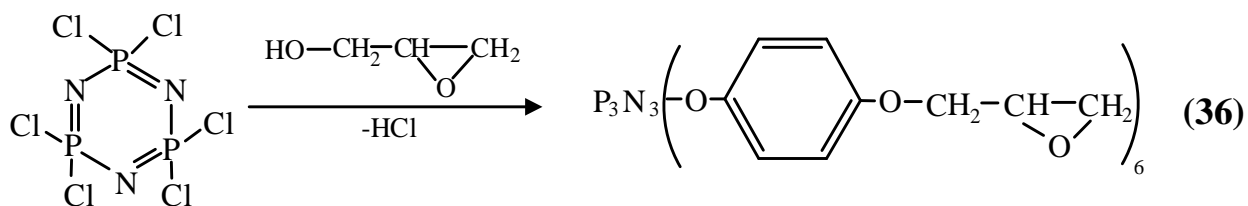
В последние годы активно исследуют методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО), включающих связи  $\equiv\text{P}=\text{N}-$  [45, 98].

Существуют три основных подхода к синтезу ФЭО:

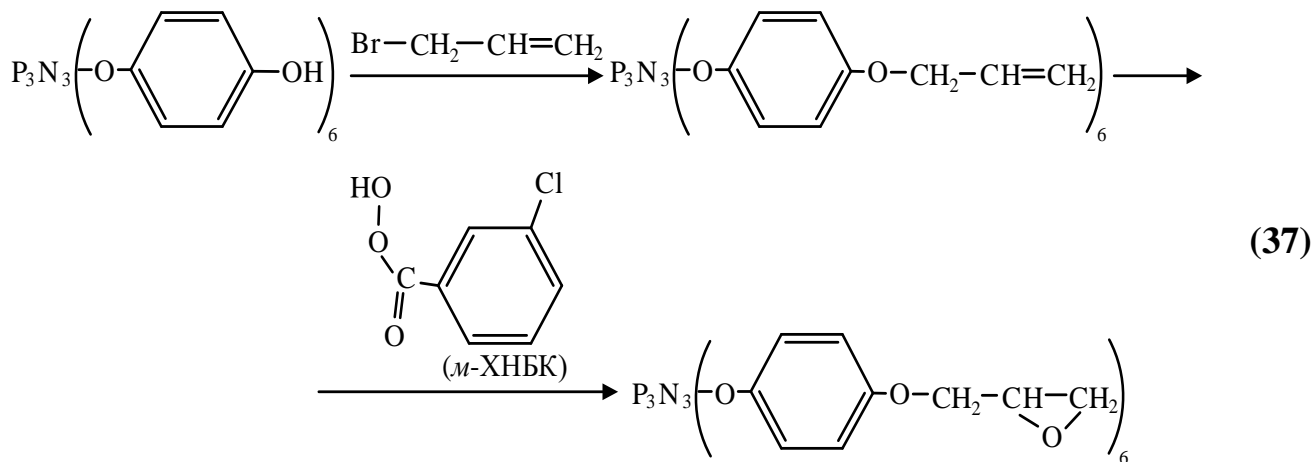
1. Взаимодействие хлорциклофосфазенов с функциональными эпоксидными соединениями, такими как глицидол.
2. Окисление ненасыщенных связей в ароматических радикалах, связанных с атомами фосфора.
3. Реакции циклофосфазенов, содержащих amino- и гидроксигруппы в органических радикалах, присоединенных к атому фосфора, с эпихлоргидрином.

В первом методе синтез ФЭО осуществляют реакцией глицидола с хлорциклофосфазеном (схема 36) [99, 100]. Однако в данном способе возможны побочные превращения, например, при участии фосфазенового

цикла и эпоксидной группы [101], что затрудняет однозначную характеристику продуктов [102], а также делает их нестабильными при хранении.

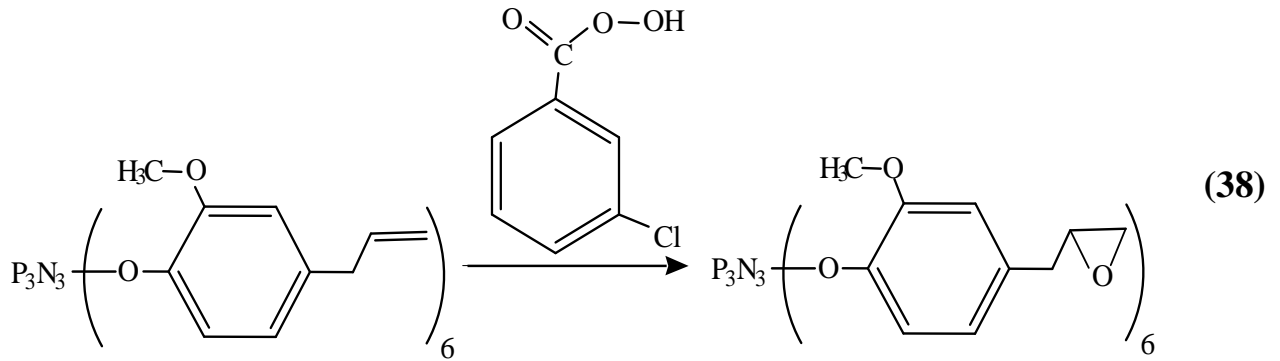


Во втором методе ненасыщенные функциональные производные хлорциклофосфазенов подвергают окислению различными реагентами с образованием эпоксифосфазенов. Один из наиболее известных способов включает в себя взаимодействие м-хлорнадбензойной кислоты (м-ХНБК) с функциональными арилоксициклотрифосфазенами, содержащими двойные связи (схема 37). Предварительно получают производные с кратными связями на основе арилоксициклотрифосфазенов с гидроксильными группами [64,81].

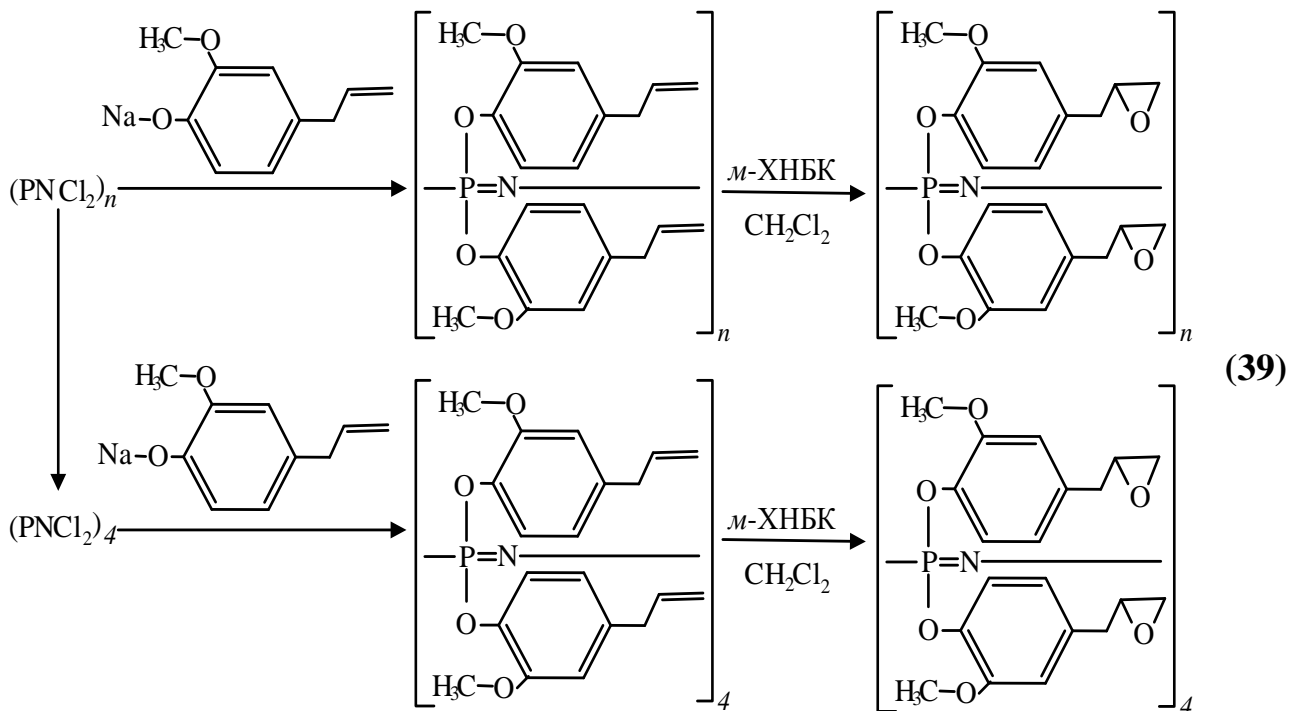


Для синтеза арилоксициклотрифосфазенов с двойными связями часто используют эвгенол (4-аллил-2-метоксифенол) из-за его стабильности и малой способностью аллильных групп к гомополимеризации. Это делает его отличным исходным материалом для синтеза эпоксидных олигомеров. Рассмотрим процесс эпоксицирования с эвгенольным производным, например, с гексаксис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазеном (схема 38). При использовании избытка м-хлорнадбензойной кислоты и растворителя хлористого метилена, удалось добиться высокого выхода

продукта (95%). Важно отметить, что в частичнозамещенных тримерах наблюдают следующую тенденцию: уменьшение числа замещенных атомов хлора в эвгенольных производных приводит к снижению выхода и эпексидного числа продуктов. Это обусловлено частичным гидролизом Р – Cl связей водой, которая всегда присутствует в исходной м-ХНБК [103].



В работе [42] проведен процесс синтеза ФЭО с использованием эвгенола в сочетании со смесями ГХФ с ОХФ и циклическими хлорфосфазенами (схема 39).

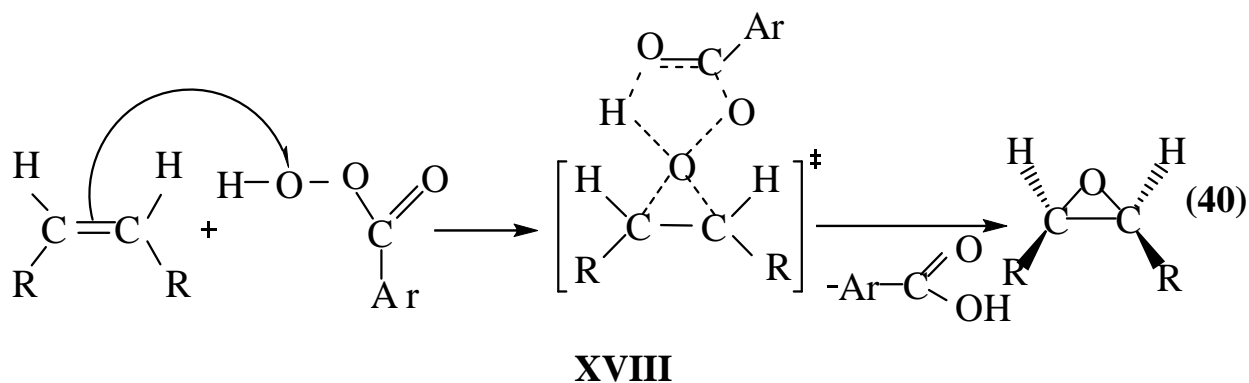


Эпоксифосфазен, полученный на основе эвгенола и ОХФ, содержит восемь эпексидных групп. В случае использования смеси



хлорциклофосфазенов, происходит частичное эпоксидирование промежуточных органофосфазенов из-за протекания побочных реакций.

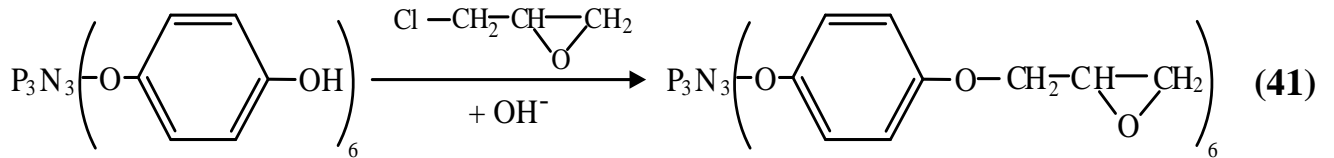
Механизм формирования эпоксидной группы в реакциях с надкислотами может быть обобщен следующим образом. Процесс эпоксидирования в данном случае представляет собой электрофильное присоединение по схеме (40) [104].



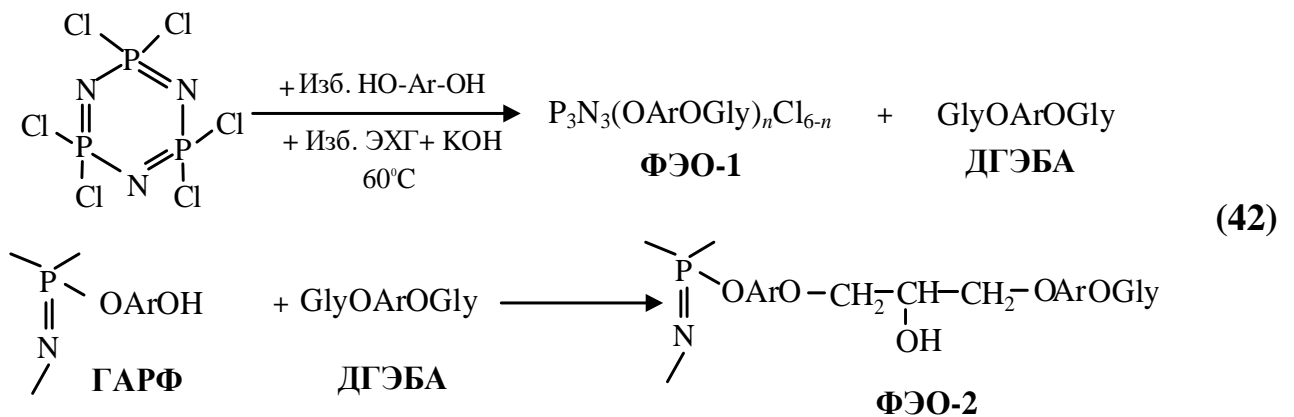
Этот механизм основан на электрофильной атаке слабо поляризованной связи O-O на  $\pi$ -орбиталь двойной связи. В результате этой атаки образуется промежуточное соединение XVIII, которое затем превращается в эпоксид за счет разрыва связи O-O и образования карбонильной связи.

Эпоксипроизводные были получены путем обработки гексаэвгенольного производного ГХФ м-хлорнадбензойной кислотой. Однако продолжительность процессов окисления, необходимость использования большого избытка надкислоты, а также образование побочных продуктов существенно снижают как выход, так и эффективность этого метода синтеза [42, 44, 105].

Помимо двух вышеупомянутых методов эпоксидирования арилоксициклотрифосфазенов с ненасыщенными группами существует третий метод. Он включает в себя реакцию гидроксиарилоксициклотрифосфазенов с эпихлоргидрином (ЭХГ) в щелочной среде (схема 41) [26].

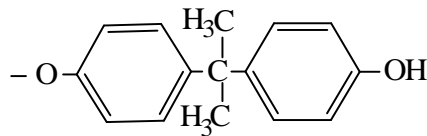


В работе [43] был осуществлен одностадийный синтез ФЭО при различных мольных соотношениях исходных реагентов: ГХФ и ДФП в присутствии ЭХГ и твердого КОН. В результате реакции получен продукт общей формулы  $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OArOGly})_n\text{Cl}_{6-n}$ , представленный двумя основными продуктами – тетразамещенным и пентазамещенным ( $n=4, 5$ ), а также небольшое количество ДГЭБА и ФЭО-2 (схема 42). Следует отметить, что параллельное протекание реакций формирования ГАРФ и ЭО приводит к частичному замещению атомов хлора в ГХФ.

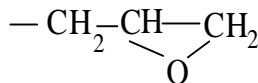


где:

OArOH:

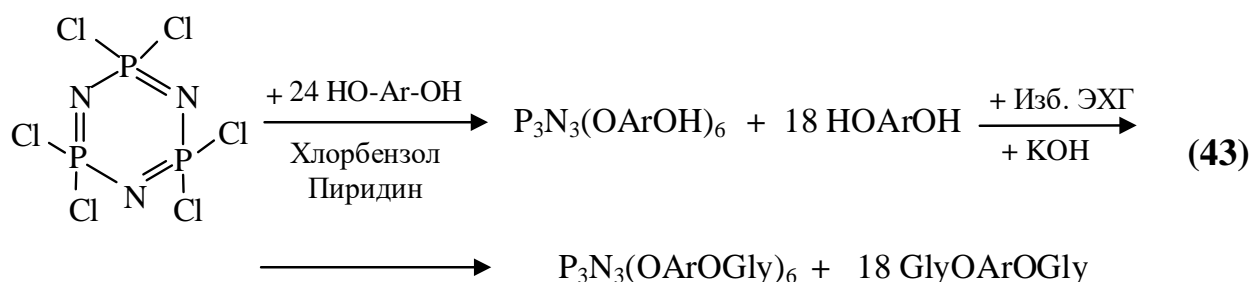


Gly:



В работе [106] данную реакцию проводили при температуре 80 °С и мольном соотношении ГХФ: дифенол = 1:8 с целью увеличения степени замещения. В этом случае предполагалось, что повышение температуры не вызовет увеличения доли побочных реакций.

В рамках двухстадийного метода получения ФЭО [62] было достигнуто содержание эпоксидных групп на уровне 18-19%, а содержание эпоксифосфазена в продукте составило 22% (схема 43).

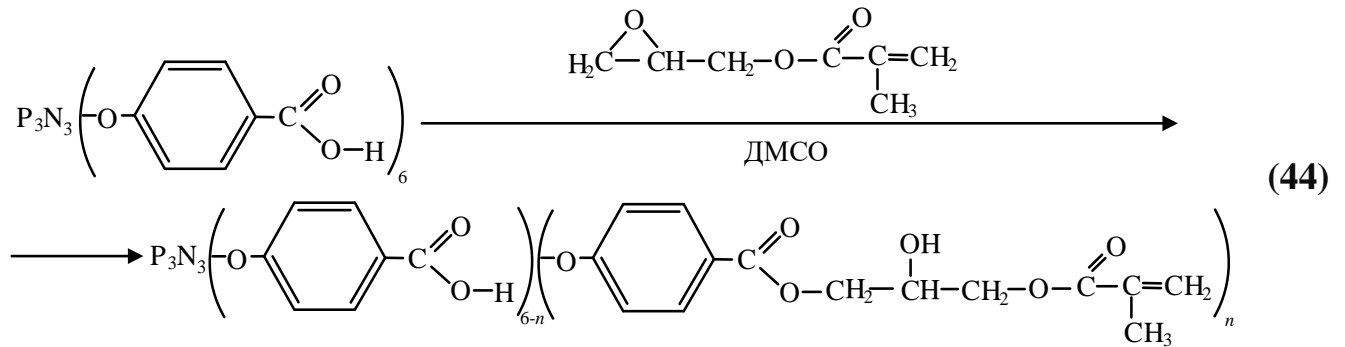


### 1.2.5 Метакрилат-фосфазеновые олигомеры

Метакриловые производные циклофосфазенов представляют собой перспективное направление, поскольку на их основе создают новые биосовместимые модификаторы стоматологических пломбировочных материалов. Это возможно благодаря повышенному сродству скелета данных производных, состоящего из чередующихся звеньев  $-\text{P}=\text{N}-$ , к тканям зуба. Введением метакрилат-фосфазеновых олигомеров можно увеличить и некоторые физико-механические характеристики, а также повысить стабильность получаемых композиций [107, 108].

Глицидилметакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат, метакрилатные производные глицерина и гидроксиалкилметакрилаты представляют собой перспективные мономеры в синтезе метакриловых производных для стоматологии.

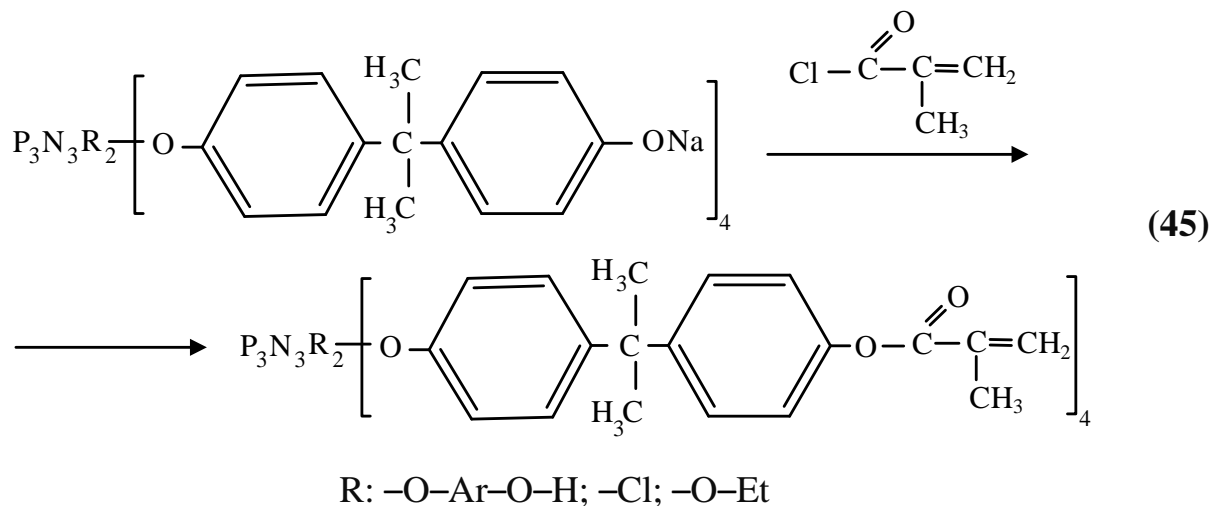
На основе гекса(п-карбонилфенокси)циклотрифосфазена и глицидилметакрилата получают интересное метакриловое производное фосфазена за счет взаимодействия гидроксильных групп в органофосфазене и оксиранового цикла глицидилметакрилата (ГМА) в кислой среде (схема 44).



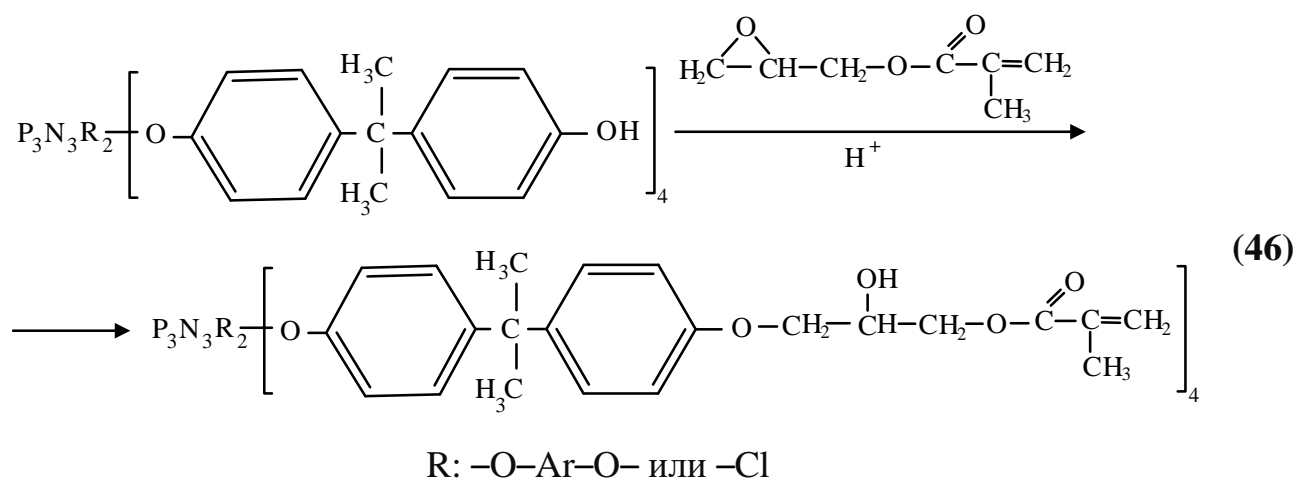
Синтезированные гомологи отличаются высокой термостабильностью и устойчивостью к горению, их можно применять при получении биоматериалов, защитных покрытий и модификаторов стоматологических композиций [68, 109, 110].

В статье [110] рассмотрен синтез метакрилатсодержащих фосфазенов двумя методами:

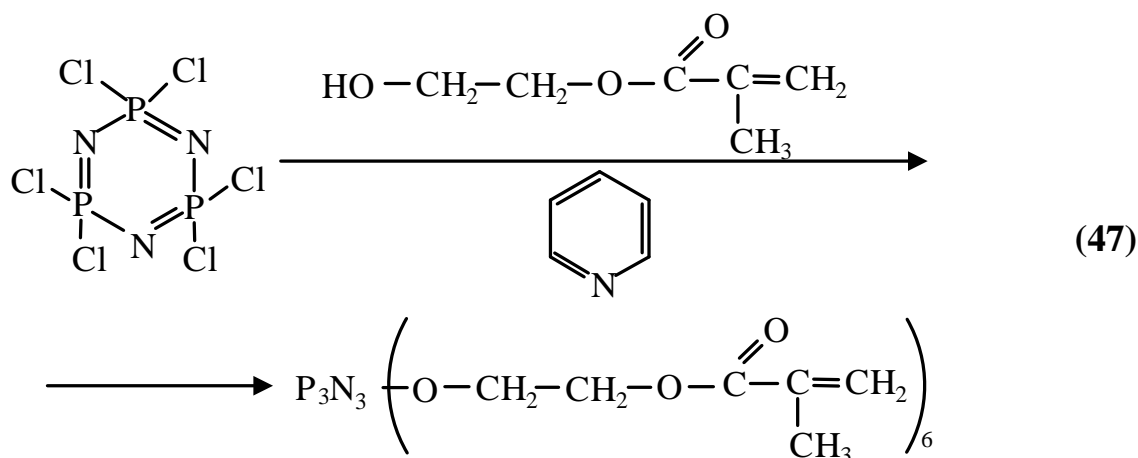
1) Взаимодействием натриевой соли бисфенольного производного циклофосфазена с метакрилоилхлоридом, используемым в качестве акрилового мономера (схема 45);



2) Взаимодействием бисфенольного производного циклофосфазена с ГМА, используемым в качестве акрилового мономера (схема 46).



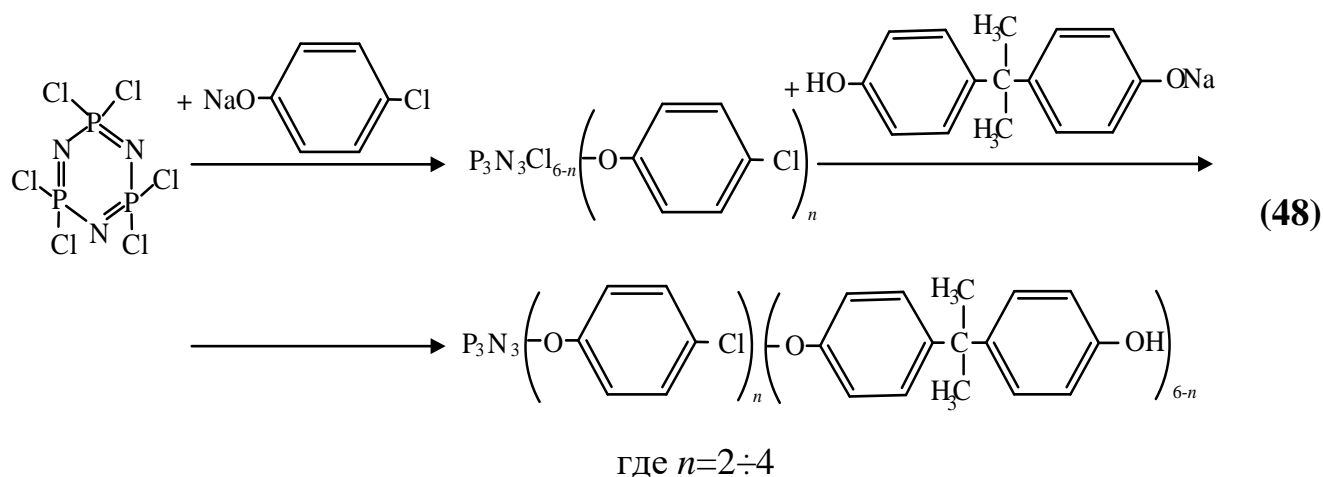
В работе [111, 112] получен и исследован новый органоциклофосфазеновый мономер взаимодействием 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМ) и ГХФ в среде  $\text{C}_6\text{H}_6$  в присутствии пиридина в качестве акцептора выделяющегося в ходе реакции  $\text{HCl}$  (схема 47). Синтезированное соединение может быть подвержено в дальнейшем гомополимеризации или сополимеризации с органическими реагентами. Смешением подобного мономера с таким акриловым соединением как триэтиленгликольдиметакрилат удалось получить материал с увеличенными прочностью на сжатие и растяжение, а также коэффициентом теплового расширения [111-114].



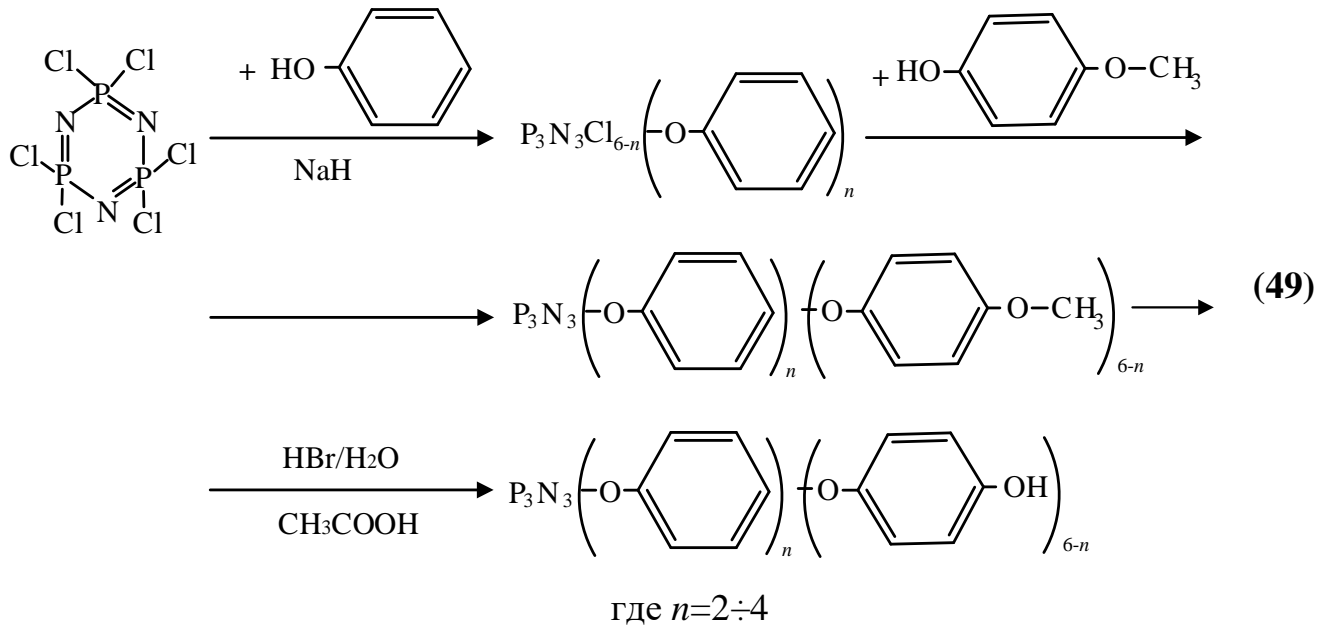
### 1.2.6 Смешанные функциональные арилоксициклофосфазены

Ввиду высокой функциональности гексахлорциклотрифосфазена затруднено его нуклеофильное замещение, в нем атомов хлора, что в некоторых случаях может приводить к частично замещенным продуктам, а также к сшитым полимерным системам. Компенсировать функциональность данного тримера можно посредством получения на промежуточных этапах синтеза органохлорциклотрифосфазенов  $P_3N_3R_nCl_{(6-n)}$  с инертными заместителями R [30, 36, 41, 115]. В связи с этим получают частично замещенные арилоксициклофосфазены, например, смешанные гидроксиарилоксифосфазены, с использованием как монофункциональных нуклеофильных агентов, так и полифункциональных [41, 60].

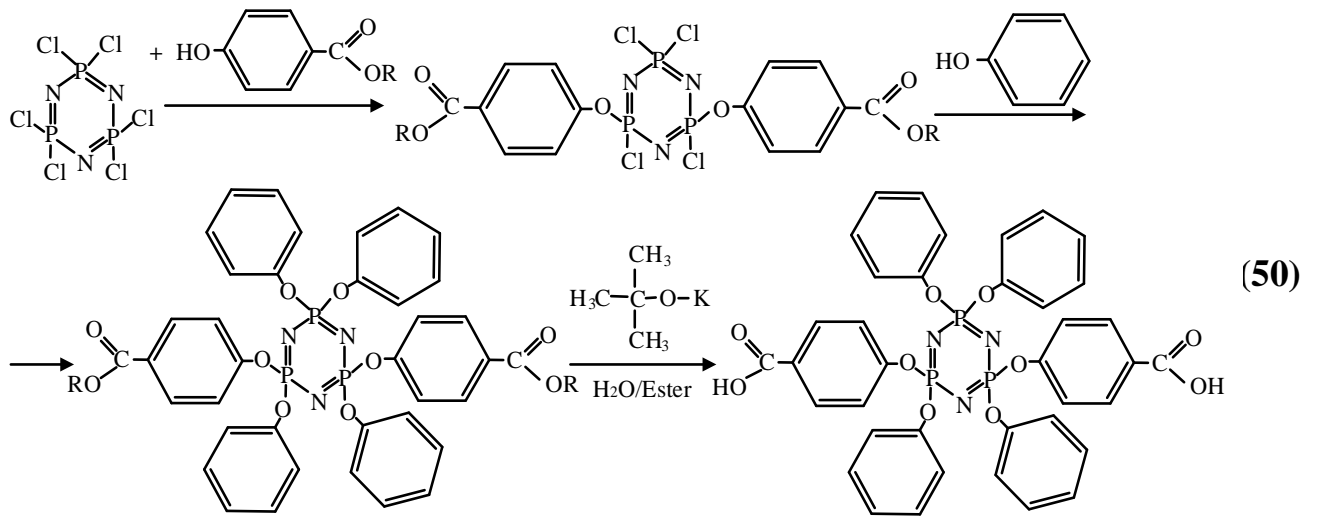
В качестве подобных заместителей могут быть использованы монофункциональные и бифункциональные фенолы. Последовательным нуклеофильным замещением атомов хлора в циклическом фосфазеновом тримере на хлорфенол и на дифенилолпропан (ДФП) удастся минимизировать или полностью исключить количество сшитых структур в продукте (схема 48).



Аналогичный подход реализован и при синтезе смешанного феноксигидроксиарилоксициклофосфазена. К ГХФ последовательно вводят фенол и 4-метоксифенол, а для получения гидроксильной группы на последнем этапе снимают метокси-группу (схема 49).

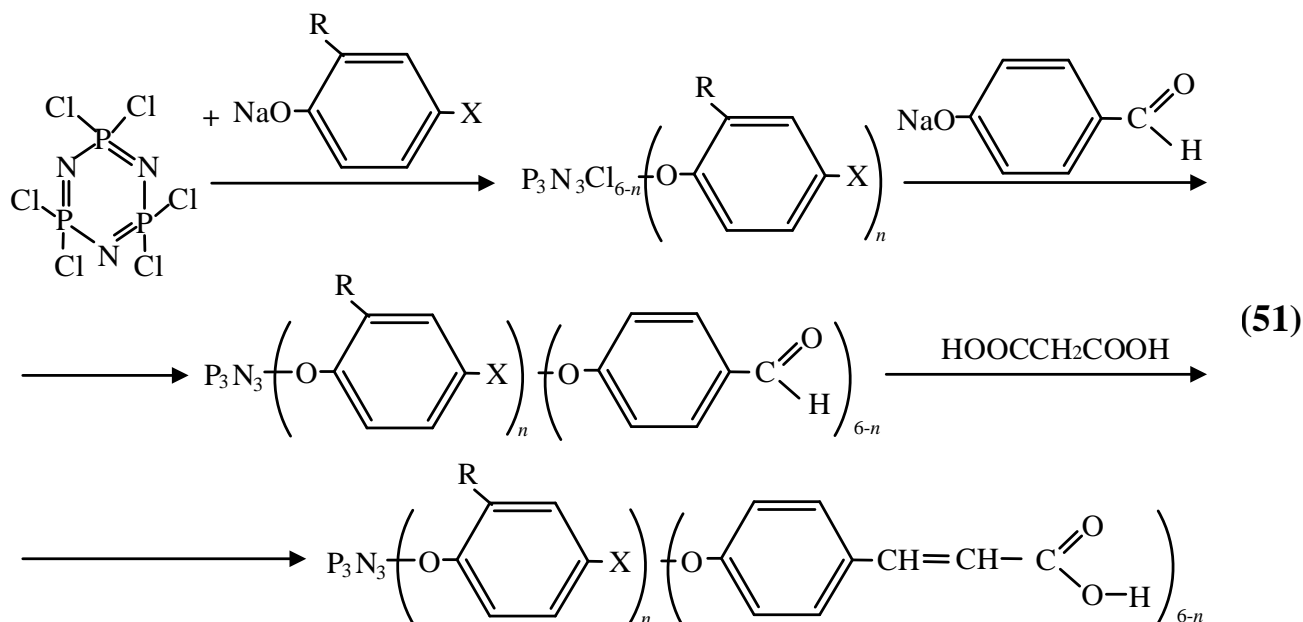


Ступенчатое замещение ГХФ различными нуклеофилами используют при синтезе низкофункциональных карбоксиарилоксициклофосфазенов. Так в работе [90, 91] были получены термостабильные изомеры *цис*- и *транс*-(2,4-дикарбоксифенокси-2,4,6,6-тетрафенокси)-циклотрифосфазены (схема 50).



Исследован [116] ступенчатый синтез смешанных арилоксициклофосфазенов 1,3,5-три-фенокси-1,3,5-три-п-(β-карбокситетилфенокси)циклотрифосфазена (ТКАФ-1); 1,3,5-три-п-бромфенокси-1,3,5-три-п-(β-карбокситетилфенокси)циклотрифосфазена (ТКАФ-2); трис-(β-карбокситетилфенокси)-трис-(2-метокси-4-аллилфенокси)циклотрифосфазену (ТКАФ-3) (схема 51). По данным

дифференциально сканирующей калориметрии было выявлено, что на кривых продуктов в области 20-80<sup>0</sup>С присутствуют нечетко выраженные пики теплостойкости, отвечающие переходу в стеклообразное состояние, и экзотермические пики, соответствующие декарбоксилированию в интервале 290-350<sup>0</sup>С для ТКАФ-1 и ТКАФ-2, до 290-380<sup>0</sup>С в случае ТКАФ-3.



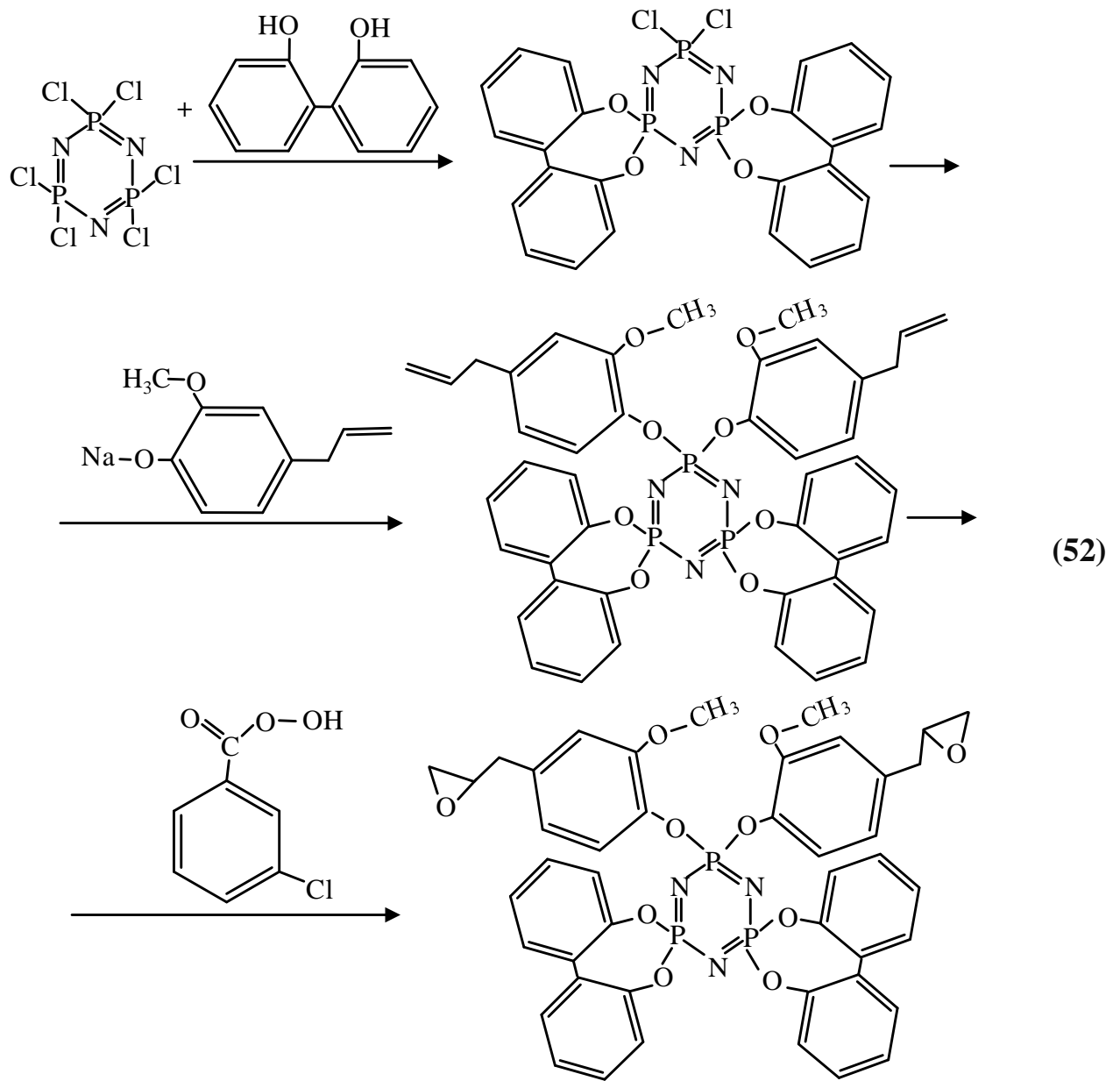
где X= H, Br или -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>; R= H, Br или -O-CH<sub>3</sub>

Наличие в тризамещенных производных феноксикарбоксиирилоксициклофосфазенов карбоксильных групп и двойных связей позволяет использовать их в качестве отвердителей и модификаторов промышленных эпоксидных смол а также в качестве модификаторов бисметакрилатов, которые перспективны при производстве пломбирочных композиций.

В работе [45] функциональность целевых эпоксиарилоксициклофосфазенов была снижена за счет использования в качестве инертного нуклеофильного заместителя ГХФ бис-спироциклического дихлорида, а затем 4-аллил-2-метоксифенолята натрия. Двойные связи в эвгенольном производном фосфазена в дальнейшем окисляли м-хлорнадбензойной кислотой (схеме 52). Синтезированный

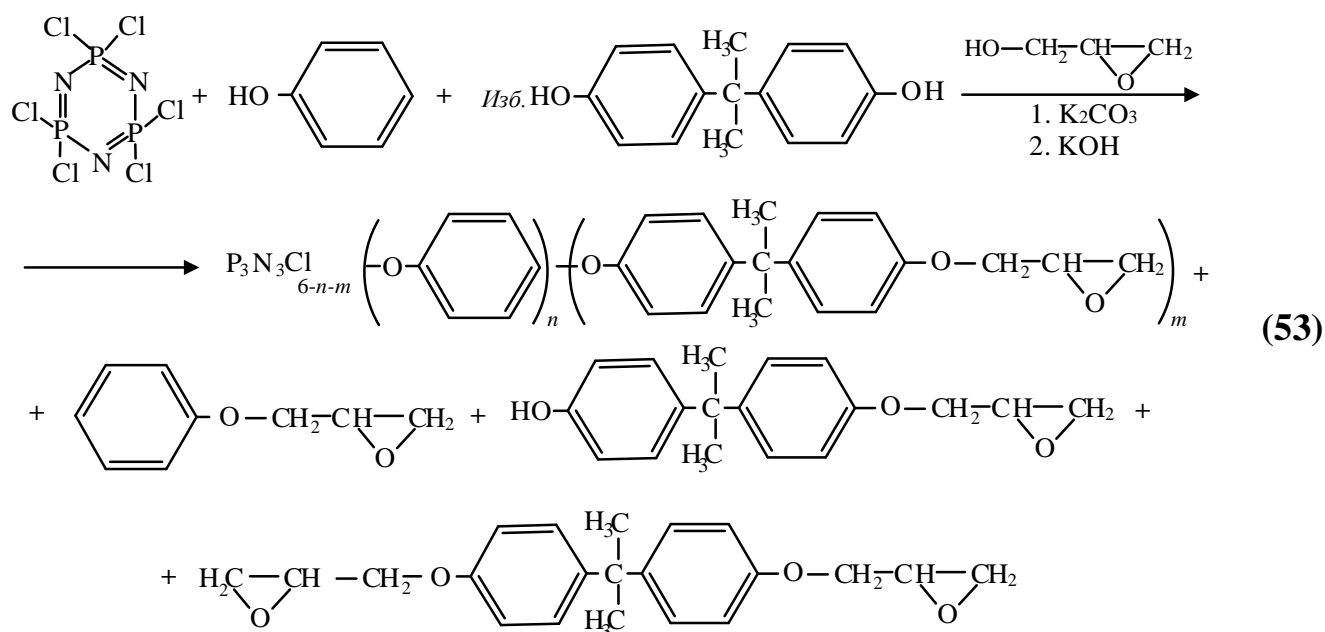


дифункциональный эпоксид можно применять в качестве агента для сшивания полиуретановых смол.



Частичным замещением ГХФ на монофенол удастся снизить функциональность циклического тримера и количество используемого бифенола, а также исключить гелеобразование при получении гидроксиарилоксициклофосфазенов (схема 53). Функционализация хлорфеноксидциклофосфазеновых производных дифенилолпропаном осуществляют в присутствии карбоната калия, выполняющего роль акцептора. На основе данных низкофункциональных гидроксильных производных

фосфазена и эпихлоргидрина были получены фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры с высоким содержанием фосфора [117]. Однако полностью замещенные ФЭО так и не были синтезированы, даже несмотря на варьирование молярных соотношений исходных реагентов и условий процесса. Преимущественными продуктами являлись пентазамещенные производные с различным содержанием фенольных и эпоксидиановых групп. Количество фосфазеновой фракции составило порядка 50 мас. % от всего продукта.



### 1.3 Применение функциональных арилоксициклофосфазенов

Фосфазены, имея большое количество производных, могут быть использованы во многих областях жизнедеятельности человека. Галогенфосфазены чаще всего выступают основой при создании полимеров и олигомеров с новыми уникальными свойствами.

Полиорганофосфазены обладают большим спросом в различных областях медицины. Известно их применение в виде наночастиц, осуществляющих доставку лекарств по организму. Также популярно использование полиорганофосфазенов при создании различных имплантов, клапанов и сосудов сердечной системы. Например,

полиперфторалкоксифосфазены используют при протезировании челюстей в роли прокладки, поглощающей механическую энергию [118,119].

Благодаря тому, что органофосфазены имеют ряд полезных свойств (негорючесть, огнестойкость и термостойкость, стойкость к воде и органическим растворителям и другие), они находят применение во многих областях: в технике, в науке, в медицине, в строительстве и в других.

Среди органофосфазенов особенным практическим интересом обладают арилоксициклотрифосфазены. Благодаря их термостойкости, негорючести и гидролитической стабильности они могут быть использованы во многих отраслях промышленности. Известно их применение в виде самостоятельных соединений, например, в качестве добавок. Благодаря своей функциональной активности они могут выступать и в роли основы для получения дендримерных, звездообразных и сшитых полимеров [120, 121]. Можно использовать арилоксициклофосфазены для модификации и пластификации многих полимеров, тем самым значительно улучшая их термостабильность и механические свойства [122]. Также они могут выступать в качестве основы при получении ионных жидкостей, которые используют в качестве смазочных средств, например, в авиационной промышленности [123].

Эпоксиарилоксициклофосфазены нашли свое применение в качестве модификаторов и отвердителей различных эпоксидных смол, поскольку способны придавать композициям улучшенные механические характеристики, огнестойкость, термостабильность и пониженную горючесть [124]. Такие модификаторы по сравнению с галогенсодержащими при горении не будут выделять каких-либо вредных веществ, которые могут повлиять на окружающую среду или здоровье человека, что является их несомненным преимуществом. Известно также, что эпоксидные композиции, модифицированные эпоксиарилоксициклофосфазенами, способны к самозатуханию. Благодаря синергетическому эффекту атомов фосфора и азота эпоксиарилоксициклофосфазены в качестве модификаторов обладают высокой эффективностью [125].

## 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из литературного обзора к настоящему времени разработаны эффективные методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО), представляющих значительный интерес в качестве связующих или модификаторов полимерных композиционных материалов (ПКМ) с повышенной огнестойкостью и термической стабильностью.

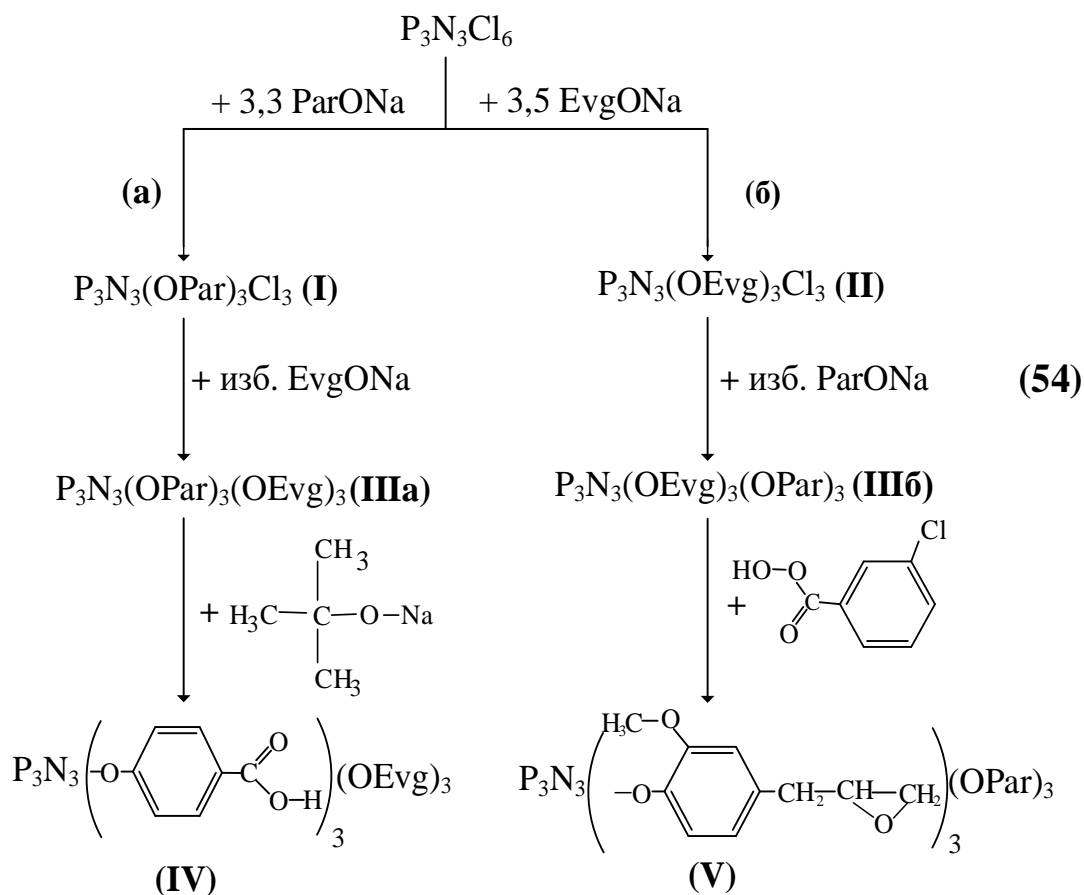
Поскольку основными компонентами ПКМ являются связующие и наполнитель, химическое связывание между ними может явиться одним из способов улучшения физико-химических и механических характеристик ПКМ.

В этой связи представлялось целесообразным синтезировать ФЭО, содержащие в соединенных с атомами фосфора органических радикалах одновременно два различных типа функциональных групп, взаимодействующих, с одной стороны, со связующим, а, с другой, – с наполнителем.

### 2.1 Синтез смешанных функциональных олигоарилоксициклотрифосфазенов

Для синтеза олигоарилоксициклотрифосфазенов, содержащих различные функциональные группы, применяли феноляты 4-аллил-2-метоксифенола (эвгенол) и 4-метилкарбоксифенола (парабен). Использовали два варианта с различной последовательностью введения указанных фенолов в реакцию с гексахлорциклотрифосфазеном (ГХФ) по схеме 54.

Условия реакций, выход и основные параметры ЯМР  $^{31}\text{P}$ - спектров представлены в таблице 1. Минимальный выход (58%) наблюдается при синтезе **IV** обработкой **IIIa** трет-бутанолом натрия.



где:

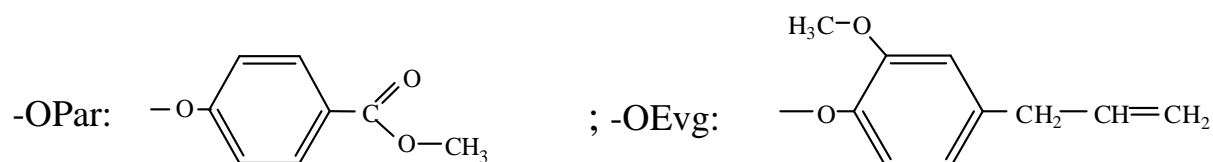


Таблица 1 – Условия синтеза, выход продуктов и данные их ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров

Обозначения	Условия синтеза			Выход, %	ЯМР $^{31}\text{P}$ δ <sub>p</sub> , м.д.
	растворитель	Т, °С	время, ч		
I	ацетон	64	2	86	17-18 (основной синглетный сигнал)
II	диоксан	102	5	82	Тоже
IIIa	диоксан	102	8	70	10.4
IIIб	ацетон	64	8	75	10.4
IV	тетрагидрофуран	25	3	58	9.0
V	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	40	72	9.8

Промежуточные триарилокситрихлорциклотрифосфазены **I** и **II** представляют собой смеси ди-, три- и тетразамещенных фосфазеновых циклов в которых, по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ - спектров (рисунок 6), преобладают тризамещенные соединения с соответствующим синглетным сигналом в области  $\delta_{\text{P}}=17-18$  м.д. Интенсивность сигналов систем  $\text{A}_2\text{B}$  и  $\text{AB}_2$ , относящихся к ди- и тетразамещенным ариллоксихлорциклотрифосфазенам, суммарно не превышает 10%.

MALDI-TOF масс-спектр соединения **II** ( $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OEv}g)_n\text{Cl}_{6-n}$ ) представляет собой ряд пиков, которые соответствуют продуктам со значением  $n$  от 3-х до 5-ти (рисунок 5). Также присутствуют пики, катионизированные ионами  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$  форм тетра-, три-, пентазамещенного производного, что свидетельствует о статистическом характере замещения. Содержания основных гомологов, тетра- и три- замещенных, соответственно равны 71 % масс. и 22 % масс., содержание пентапроизводного – 7 % масс. (таблица 2).

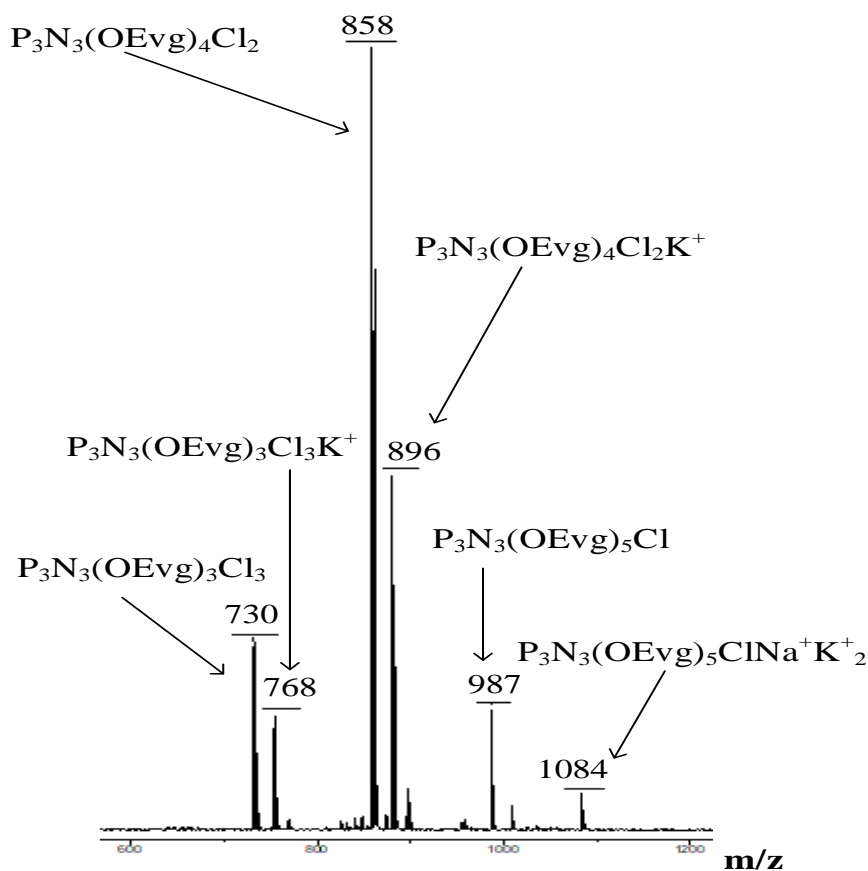


Рисунок 5 – MALDI-TOF масс-спектр соединения **II**

Таблица 2 – Основные соединения, составляющие олигомер **II** по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии

m/z	Расчетная молекулярная масса	Формулы соединений	Содержание, масс. %
730	731	$P_3N_3(OEvg)_3Cl_3$	22
768	770	$P_3N_3(OEvg)_3Cl_3K^+$	
858	858	$P_3N_3(OEvg)_4Cl_2$	71
896	897	$P_3N_3(OEvg)_4Cl_2K^+$	
987	986	$P_3N_3(OEvg)_5Cl$	7
1084	1087	$P_3N_3(OEvg)_5ClNa^+K^+_2$	

Последующее замещение остаточных атомов хлора в соединениях **I** и **II** на другие фенолы (EvgOH в случае **IIIa** и ParOH при синтезе **IIIб**) протекает в мягких условиях с образованием полностью замещенных циклических структур.

ЯМР  $^{31}P$ - спектры **IIIa** и **IIIб** полностью идентичны и содержат синглетный сигнал при  $\delta_p = 10,4$  м.д., что свидетельствует об отсутствии побочных превращений. В то же время лазерные масс спектры **IIIa** и **IIIб** (рисунок 7 и таблица 3) несколько различаются. В случае реакции промежуточного **I** с EvgONa образующийся продукт **IIIa** содержит три соединения общей формулы  $P_3N_3(OPar)_n(OEvg)_{6-n}$  с  $n = 4$  ( $\approx 7\%$ ),  $n = 3$  (51% вместе с  $Na^+$ ) и  $n = 2$  ( $\approx 42\%$ ). MALDI-масс-спектр продукта взаимодействия **II** с ParONa (синтез **IIIб**) содержит всего 4 пика соответствующих двум соединениям с включением катионизированных ионом  $Na^+$  форм, указанной выше формулы с  $n = 3$  (43%) и  $n = 2$  (57%) [127].

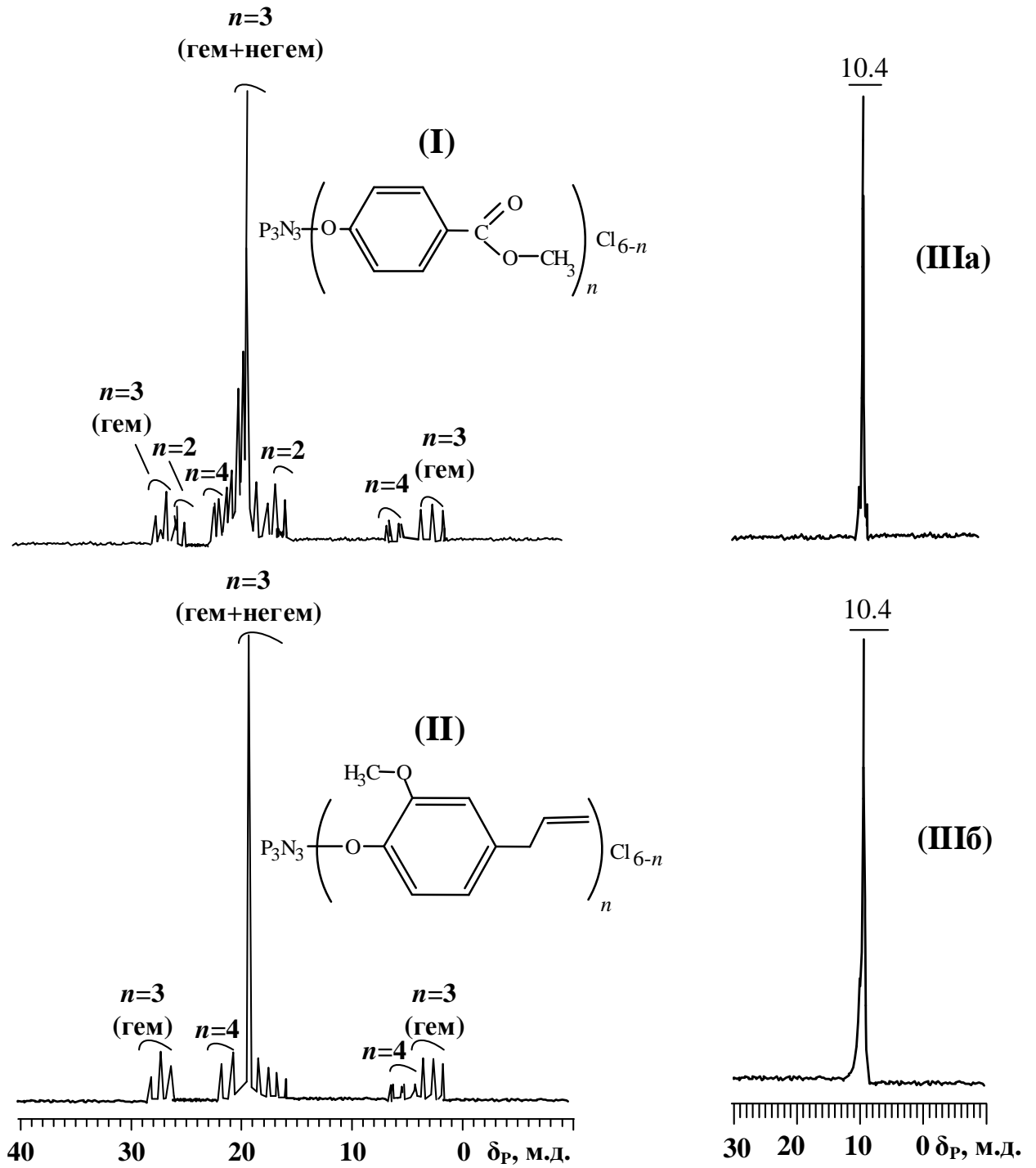


Рисунок 6 –  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектры соединений I, II, IIIa и IIIб.



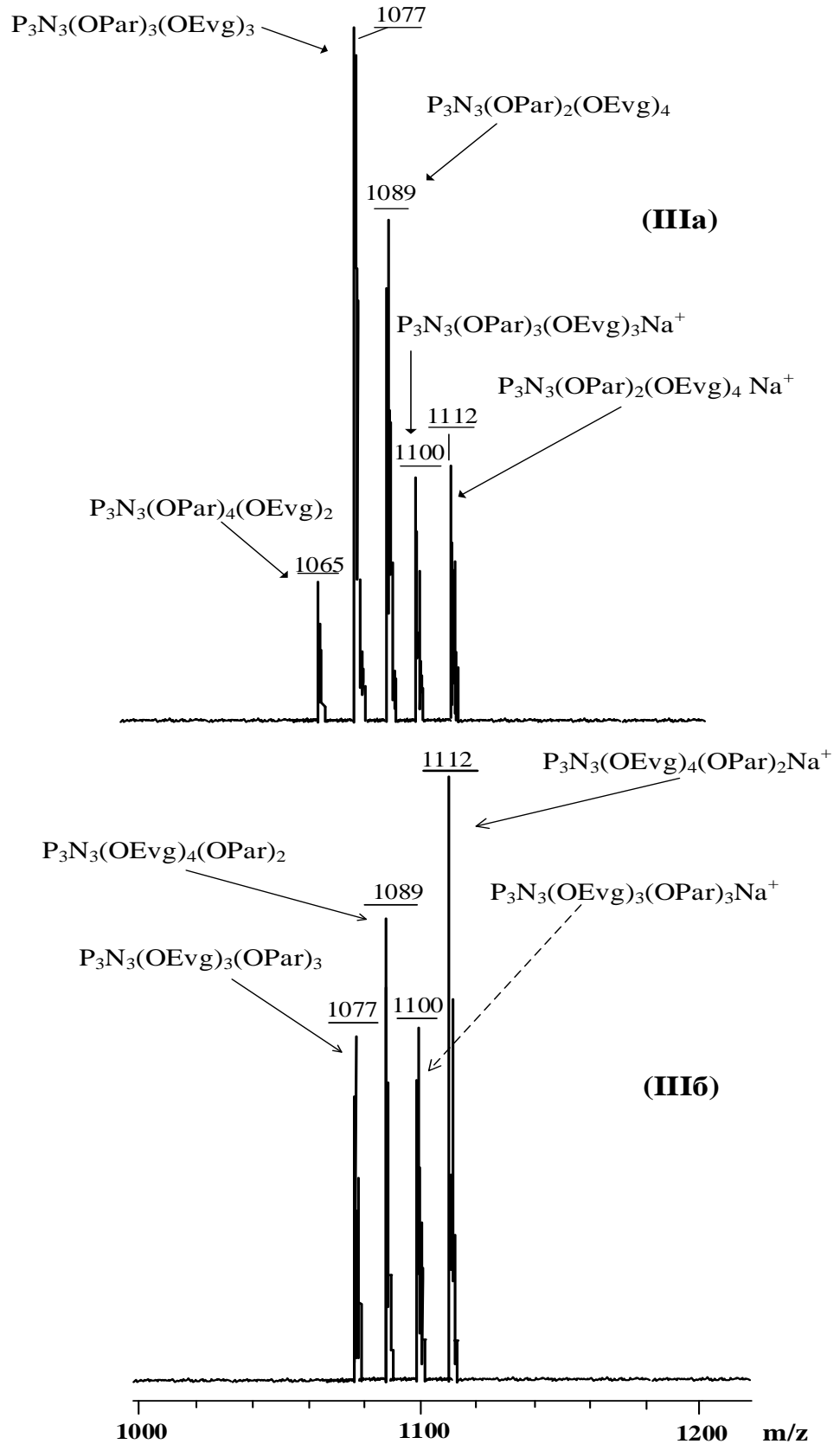


Рисунок 7 – MALDI-TOF масс-спектры соединений IIIa и IIIб

Таблица 3 – Основные соединения в **IIIa** и **IIIб** по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии

Формула соединения	m/z	Содержание, масс. %
<b>Олигомер IIIa</b>		
$P_3N_3(OPar)_4(OEvG)_2$	1065	7
$P_3N_3(OPar)_3(OEvG)_3$	1077	39
$P_3N_3(OPar)_3(OEvG)_3Na^+$	1100	12
$P_3N_3(OPar)_2(OEvG)_4$	1089	29
$P_3N_3(OPar)_2(OEvG)_4 Na^+$	1112	13
<b>Олигомер IIIб</b>		
$P_3N_3(OEvG)_3(OPar)_3$	1077	21
$P_3N_3(OEvG)_3(OPar)_3Na^+$	1100	22
$P_3N_3(OEvG)_4(OPar)_2$	1089	23
$P_3N_3(OEvG)_4(OPar)_2Na^+$	1112	34

Химические превращения функциональных групп проводили на примере соединений **IIIa** обработкой его трет-бутилатом Na (синтез **IV**) или эпексидированием алильных групп м-хлорнадбензойной кислотой (синтез **V**) по известным методикам [127].

ЯМР  $^1H$ -спектр продукта **IV**, синтезированного взаимодействием соединений **IIIa** с трет-бутилатом натрия (рисунок 8), полностью согласуется с его предполагаемым строением и содержит сигналы, характерные для протонов эвгенольной (протоны ароматического кольца (**в**, **г**) в области 6,5-7,5 м.д.; группы  $-OCH_3$  (**з**) 3,6-3,8 м.д.;  $-CH_2-$  группы, связанной с ароматическим циклом (**и**) 3,3 м.д.; группы с двойной связью  $-CH=CH_2-$  (**д**, **е**), соответственно 5,9 и 5,0 м.д.) и 4-карбоксилатофенокси (протоны ароматического кольца (**а**, **б**) в области 7,6-8,0 м.д.) групп. Это свидетельствует о полном гидролизе эфирных групп в парабеновом

заместителе и образовании карбоксисодержащих циклических фосфазенов, что согласуется с исчезновением соответствующих сигналов на ЯМР  $^1\text{H}$  спектре при 4,2 м.д.

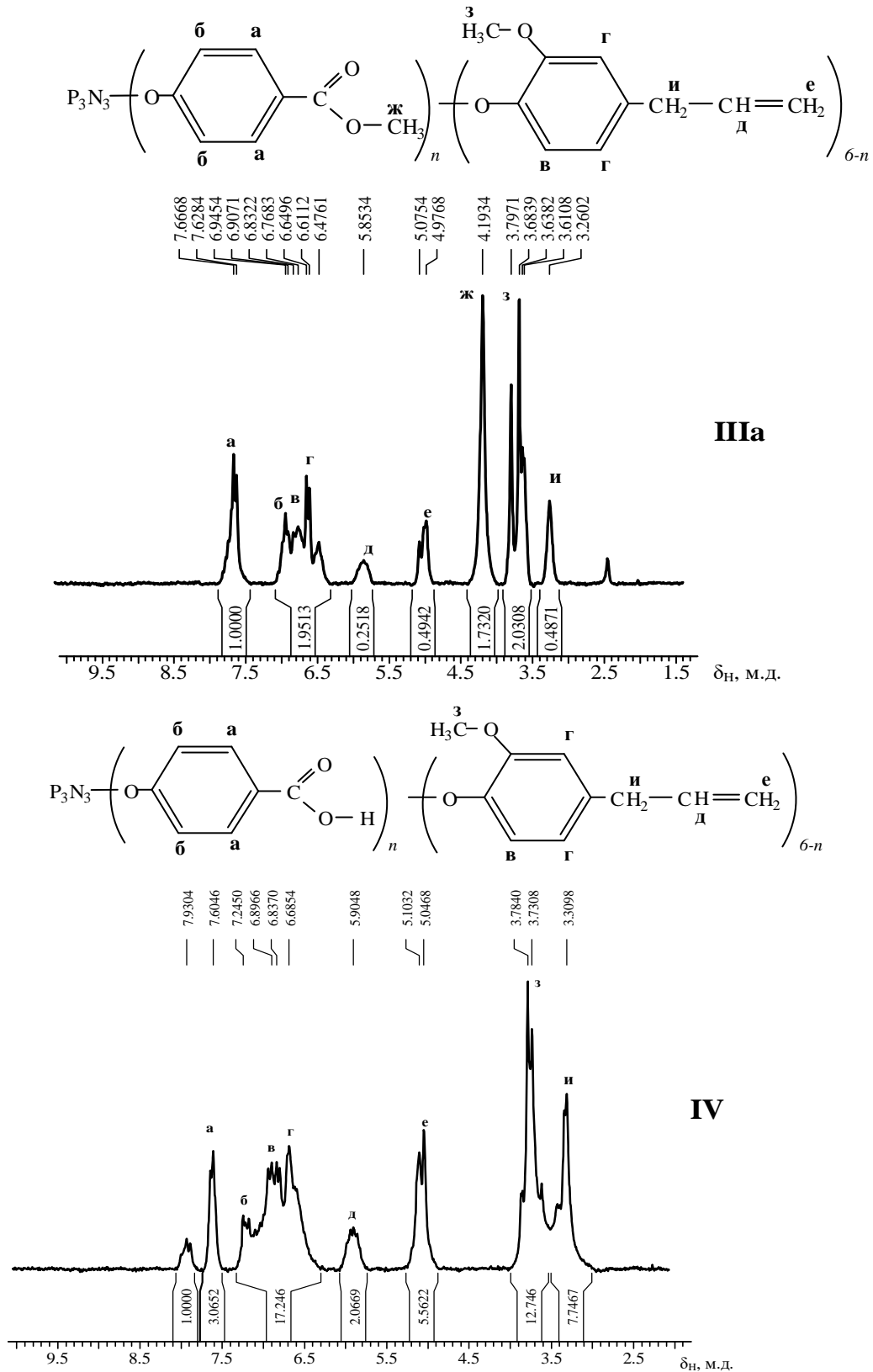


Рисунок 8 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектры соединений IIIa и IV

Перевод сложноэфирных групп в карбоксильные во фрагментах ParO происходит с образованием преимущественно двух соединений общей формулы  $P_3N_3(OC_6H_4COOH)_n(OEv_g)_{6-n}$ ,  $n = 3$  ( $\approx 24\%$ ) и  $n = 2$  ( $\approx 76\%$ ) (рисунок 11 и таблица 4) [127].

Необычным здесь является увеличенное количества эвгенольных радикалов в исходном **Ша** и образовавшемся из него продукте **IV** с 57 до 76% за счет понижения доли парабенных остатков с 43 до 24 масс %. Этот факт может быть связан с побочными превращениями сложноэфирных групп при их реакции с трет-бутилатом натрия и уменьшениям относительной доли карбоксильных групп в ароматических радикалах. Это предположение подтверждает пониженный выход **IV** (58 % в таблице 1) в сравнении с расчетным.

Нельзя также исключить возможность замены части парабенных фрагментов на эвгенольные реакцией переарилрования, при этом значения сигналов атомов фосфора в фосфазеновых циклах не изменяется и составляет  $\sim 9.8$  м.д (рисунок 9) [127].

Более сложным является состав продукта **V** полученного окислением аллильных групп в **Шб** м-хлорнадбензойной кислотой (рисунок 11). Из анализа  $^1H$  ЯМР-спектров (рисунок 10) следует, что эпоксидирования соединений **Шб** при мольном соотношении 1:6 прошли не полностью (спектр **Б**), а при мольном соотношении 1:12 полностью (спектр **В**), т.к. исчезли сигналы протонов аллильных групп (**д**, **е**, **и**), и появились сигналы протонов оксиранового цикла (**л**, **к**, **с**) в области 2,6-3,2 м.д.

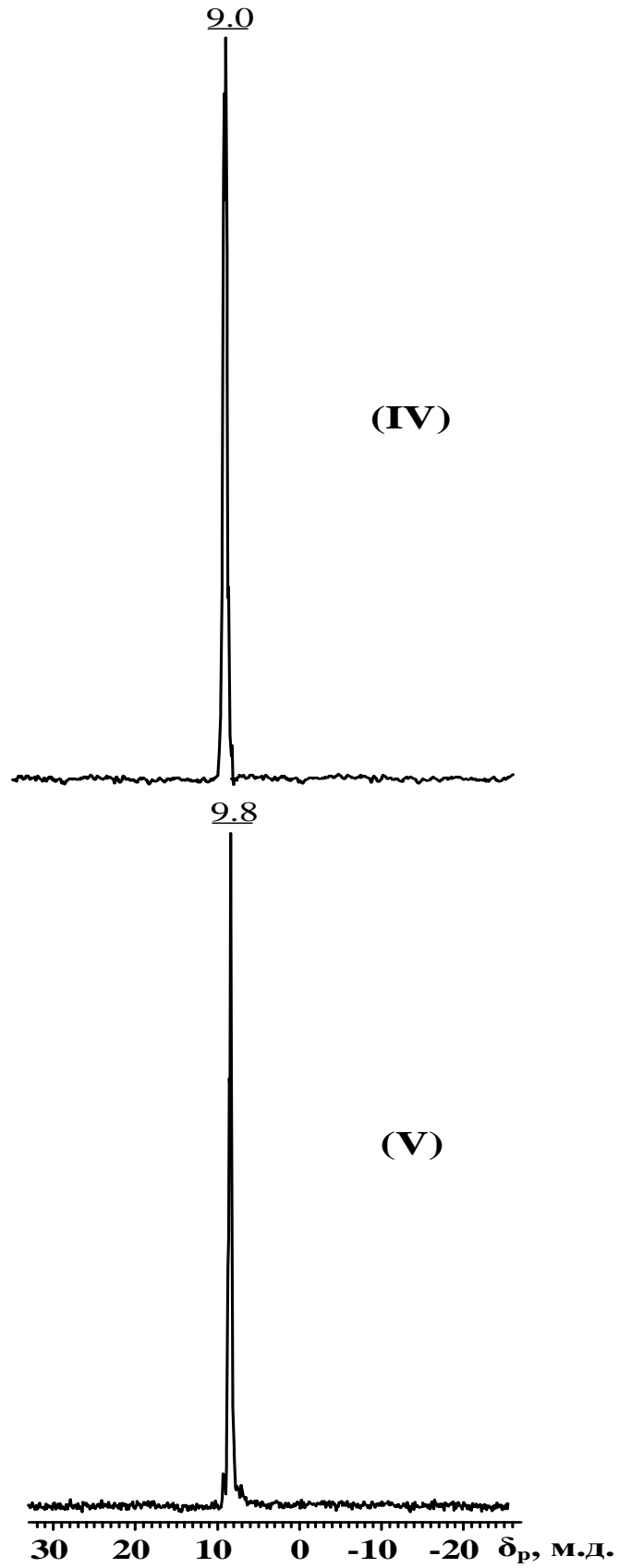


Рисунок 9 –  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектры соединений IV и V

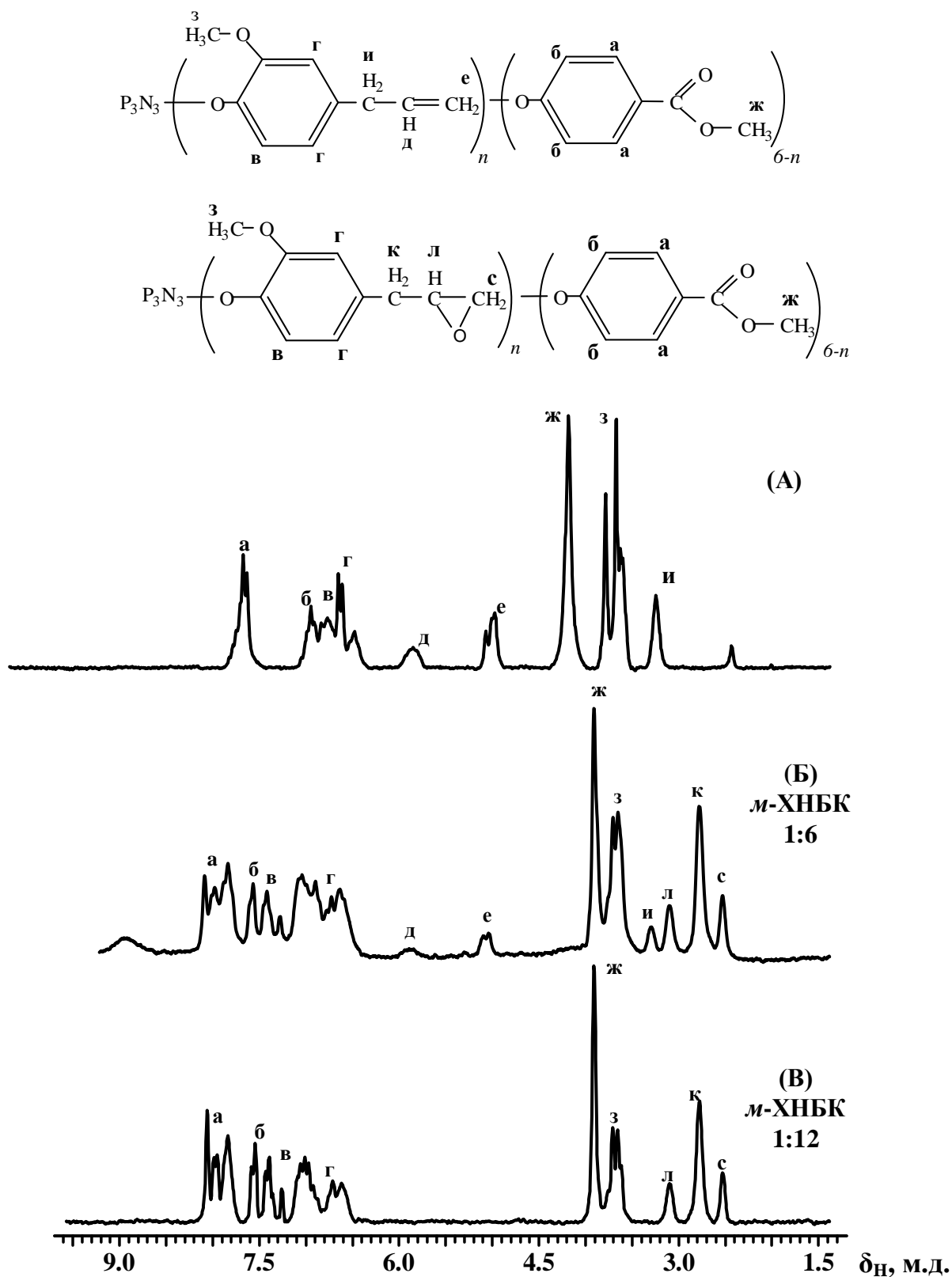


Рисунок 10 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектры IIIб (А) и V (Б, В). Продукт V получен при мольном соотношении IIIб : надкислота = 1:6 (Б) и 1:12 (В)

Как видно (таблица 5 и рисунок 11) в составе **V** в большинстве случаев присутствует три типа соединений, которые содержат 2-3 остатка парабена, 1-4 неконвертированных эвгенольных радикалов и от 1 до 4 эпоксидных групп. Вместе с тем в **V** присутствует до 14 % продуктов присоединения к эпоксидным группам воды и образовавшейся м-хлорбензойной кислоты [127].

Протекание указанных побочных реакций было установлено ранее при эпоксидировании эвгенольных производных ГХФ и высших циклофосфазенов [10].

Из данных таблицы 5 и рисунка 11 можно сделать следующие заключения. Во-первых, при увеличении мольного избытка м-хлорнадбензойной кислоты до 12:1 в составе **IIIб** обнаружено два основных соединения с  $m/z$  1127 и 1155, содержащие 3 и 4 эпоксидные группы, соответственно.

Во-вторых, при большем избытке надкислоты в составе образующегося **V** в его составе появляются до 14 % указанных выше, продуктов побочных превращений. Это обусловлено с одной стороны наличием в реакционной смеси большего количества воды, вносимой вместе с надкислотой, а, с другой, более высоким содержанием эпоксидных групп (таблица 5).

Аналогично избыток надкислоты увеличивает на долю реакции эпокси-групп с образующейся при окислении м-хлорбензойной кислотой.

Соединение **IV** и **V** с карбоксильными и эпоксидными группами могут быть использованы для модификации связующих полимерных композиционных материалов с целью регулирования физико-химических и механических характеристик последних, а также для улучшения огнестойкости. Например, самоотвержденная при 200 °С равновесовая смесь **IV** и **V** с количественным содержанием гель-фракции содержит более 8 % фосфора и является полностью негорючей [127].

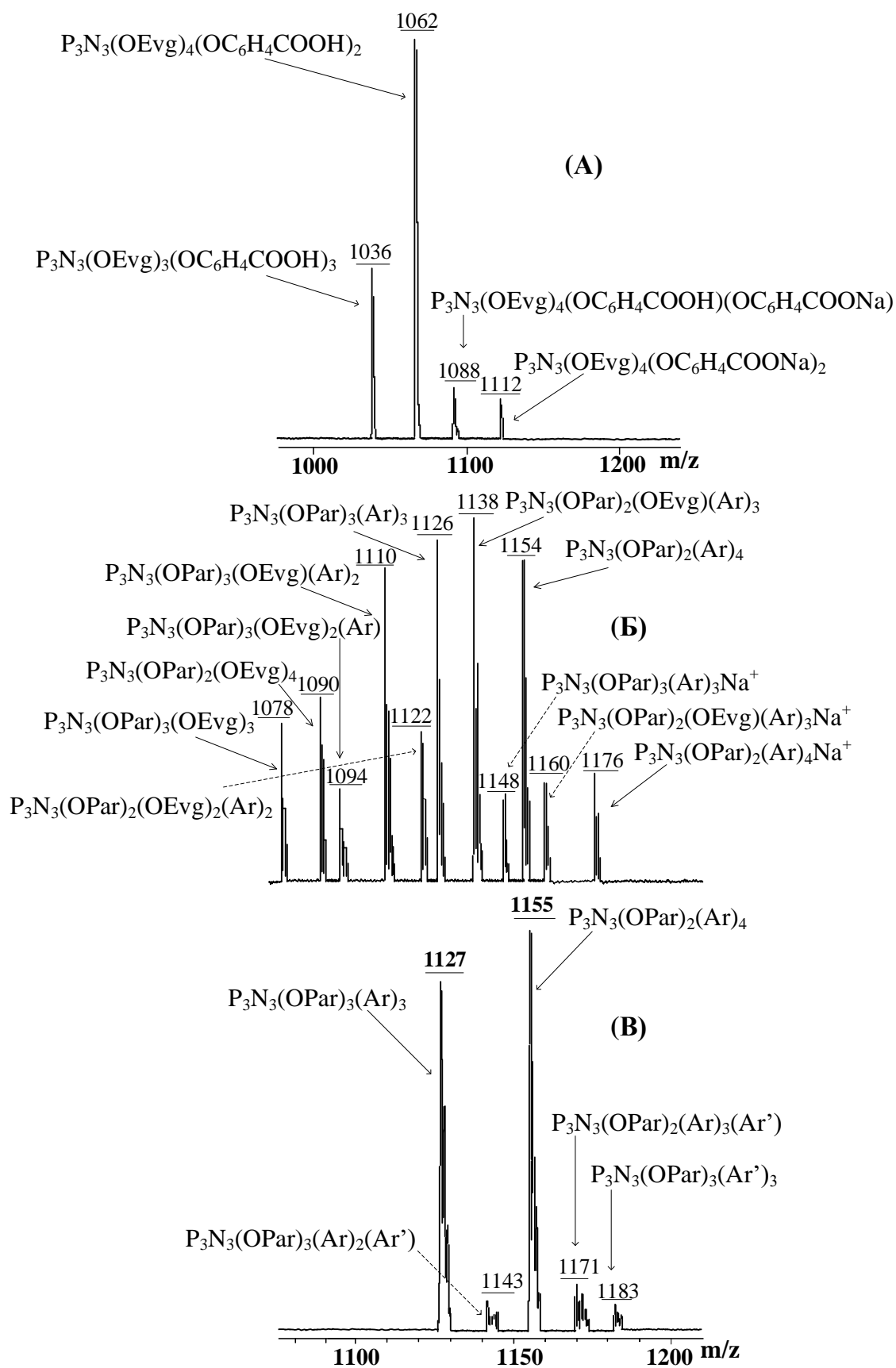


Рисунок 11 – MALDI-TOF масс-спектры IV (А) и V (Б, В). Продукт V получен при мольном соотношении IIIб : надкислота = 1:6 (Б) и 1:12 (В).

Значения радикалов Ar и Ar' указаны в примечании к табл. 5

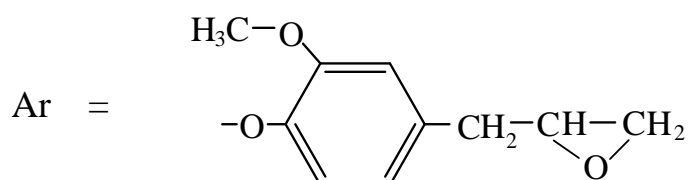


Таблица 4 – Основные соединения в продукте **IV** по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии

m/z	Молекулярная масса (расчет)	Формула соединения	Содержание масс. %
1036	1035	$P_3N_3(OC_6H_4COOH)_3(OEvg)_3$	24
1062	1061	$P_3N_3(OC_6H_4COOH)_2(OEvg)_4$	58
1088	1083	$P_3N_3(OC_6H_4COOH)(OC_6H_4COONa)(OEvg)_4$	10
1112	1106	$P_3N_3(OC_6H_4COONa)_2(OEvg)_4$	8

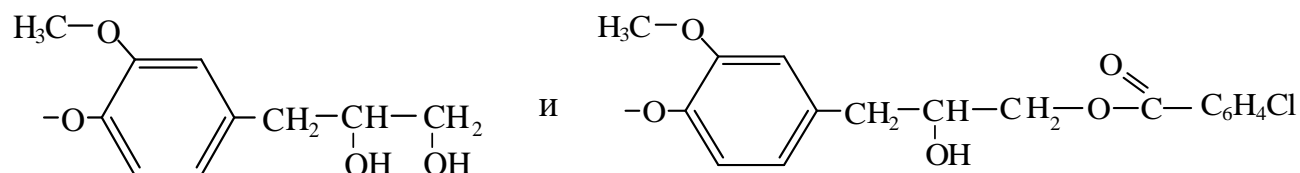
Таблица 5 – Основные соединения в олигомере **V** по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии

Значения m/z		Число фенокси- групп в формулах соединений			Относительные содержание (%) соединений в смеси при мольном соотношении <b>IIIб</b> : надкислота	
найдено	расчитано по формулам соединений	ParO	EvgO	Ar	1:6	1:12
1078	1077	3	3	-	6	-
1090	1089	2	4	-	8	-
1094	1093	3	2	1	4	-
1110	1109	3	1	2	14	-
1122	1121	2	2	2	7	-
1126	1125	3	-	3	15	38
1148*	1148	3	3	-	4	-
1138	1137	2	1	3	17	-
1160*	1160	2	1	3	5	-
1154	1153	2	-	4	15	48
1176*	1176	2	-	4	5	-
1282-1309		Побочные соединения **			-	до 14%

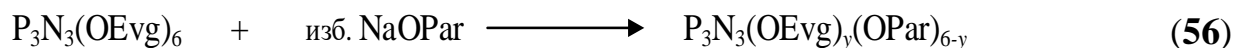
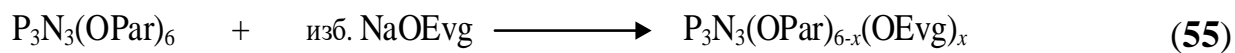


\* Ar+ Na<sup>+</sup>

\*\*



С целью установления возможности переэтерификации связанных с атомом фосфора арилокси-групп на остатки другого фенола были осуществлены модельные реакции (55) и (56)



Анализ продуктов реакции (55) методом МАЛДИ-ТОФ (рисунок 12) показывает на существенное уменьшение доли парабеновых радикалов и увеличение количества смешанных производных (таблица 6) и, что удивительно, в продукте реакции (55) обнаружено до 17 % гекса-эвгенольного производного, свидетельствующее о полной замене парабенового радикала на эвгенольный.

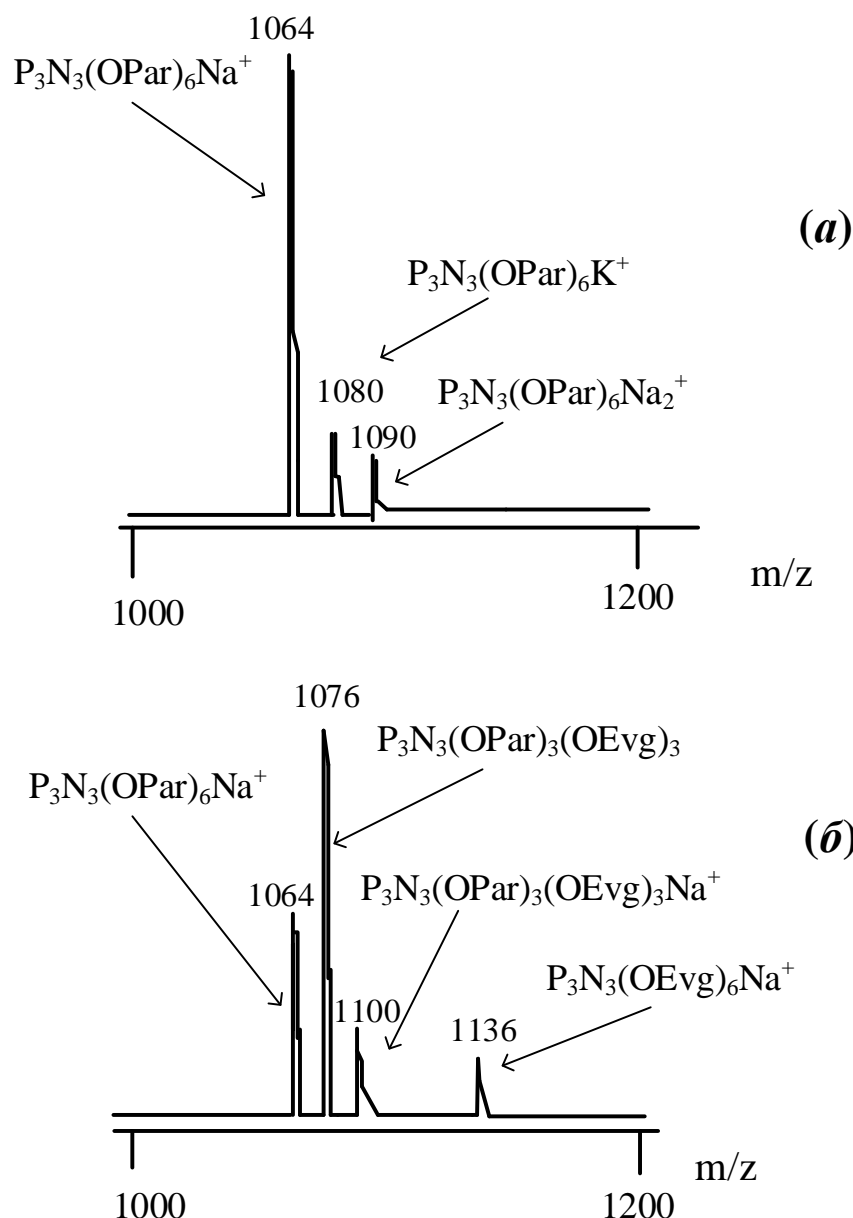


Рисунок 12 – МАЛДИ-ТОФ масс-спектры исходного  $P_3N_3(OPar)_6$  **(a)** и продукта его взаимодействия с эвгенолом при мольном соотношении 1:3,5 **(b)**. Синтез в среде диоксана при 102 °С в течении 8 часов

Противоположная картина наблюдается при осуществлении реакции (56). Лазерный масс-спектр образующегося продукта этой реакции (рисунок 13) содержит лишь два незначительных по интенсивности пика соответствующих соединениям с равным количеством остатков обоих фенолов (по три). Доля этих соединений не превышает 7%, причем в них отсутствуют соединения с

одним и двумя парабенными радикалами, что может свидетельствовать о более высокой их реакционной способности.

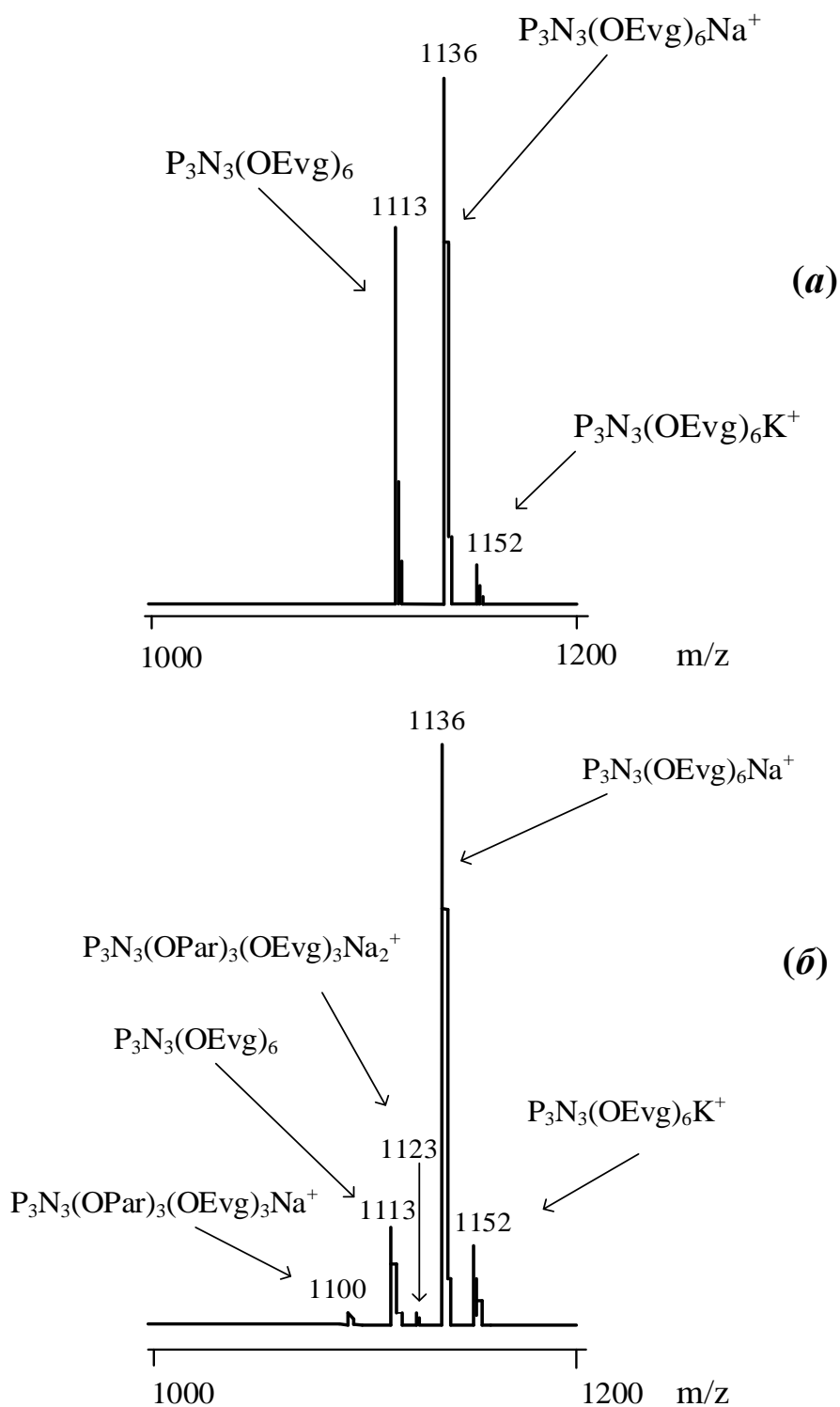


Рисунок 13 – МАЛДИ-ТОФ масс-спектры  $P_3N_3(OEvg)_6$  (a) и продукта его взаимодействия с Na-производным метилпарабена при мольном соотношении соответственно 1:3,3 (b). Синтез в среде ацетона при  $64\text{ }^\circ\text{C}$  в течении 8 часов

Как следует из таблицы 6 доля реакции (56) сравнительно невелика и в этом процессе сохраняются неизменными 93 % связанных с атомами фосфора эвгенольных радикалов. Это косвенно подтверждается низким содержанием соединений с близким к трем количеством разных арилокси-радикалов в продуктах обеих реакций (таблица 6).

Таблица 6 – Основные соединения в продуктах реакций (55) и (56) по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии

Исходные вещества	m/z	Формулы соединений	Относительное содержание соединений, масс. %
$P_3N_3(OPar)_6$	1064	$P_3N_3(OPar)_6Na^+$	68
	1080	$P_3N_3(OPar)_6K^+$	20
	1090	$P_3N_3(OPar)_6Na^+Na^+$	12
$P_3N_3(OPar)_6+EvgONa$ (мольное соотношение 1:3,5)	1064	$P_3N_3(OPar)_6Na^+$	28
	1076	$P_3N_3(OPar)_3(OEvg)_3$	36
	1100	$P_3N_3(OPar)_3(OEvg)_3Na^+$	19
	1136	$P_3N_3(OEvg)_6Na^+$	17
$P_3N_3(OEvg)_6$	1113	$P_3N_3(OEvg)_6$	35
	1136	$P_3N_3(OEvg)_6Na^+$	57
	1152	$P_3N_3(OEvg)_6K^+$	8
$P_3N_3(OEvg)_6+ParONa$ (мольное соотношение 1:3,3)	1100	$P_3N_3(OPar)_3(OEvg)_3Na^+$	4
	1113	$P_3N_3(OEvg)_6$	13
	1123	$P_3N_3(OPar)_3(OEvg)_3Na^+Na^+$	3
	1136	$P_3N_3(OEvg)_6Na^+$	69
	1152	$P_3N_3(OEvg)_6K^+$	11

## 2.2 Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры на основе дифенилолпропана

Условия синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО) представлены на схемах (57) – (59). Во всех случаях использовали одинаковое мольное соотношение ГХФ: NaOEv<sub>g</sub>: HOArOH = 1: 3.5: 7.

Как видно из таблицы 7 значения выхода эпоксифосфазенов при различных методах синтеза отличаются незначительно, так же как и остальные характеристики олигомеров. Поскольку фосфазенэпоксида не содержащие органической фракции, являются твердыми или полутвердыми веществами [28], общая вязкость ФЭО в основном определяется содержанием более низковязкой органической компоненты, образовавшейся при эпексидировании избыточного ДФП.

Таблица 7 – Некоторые характеристики фосфазенсодержащих эпоксидных Олигомеров

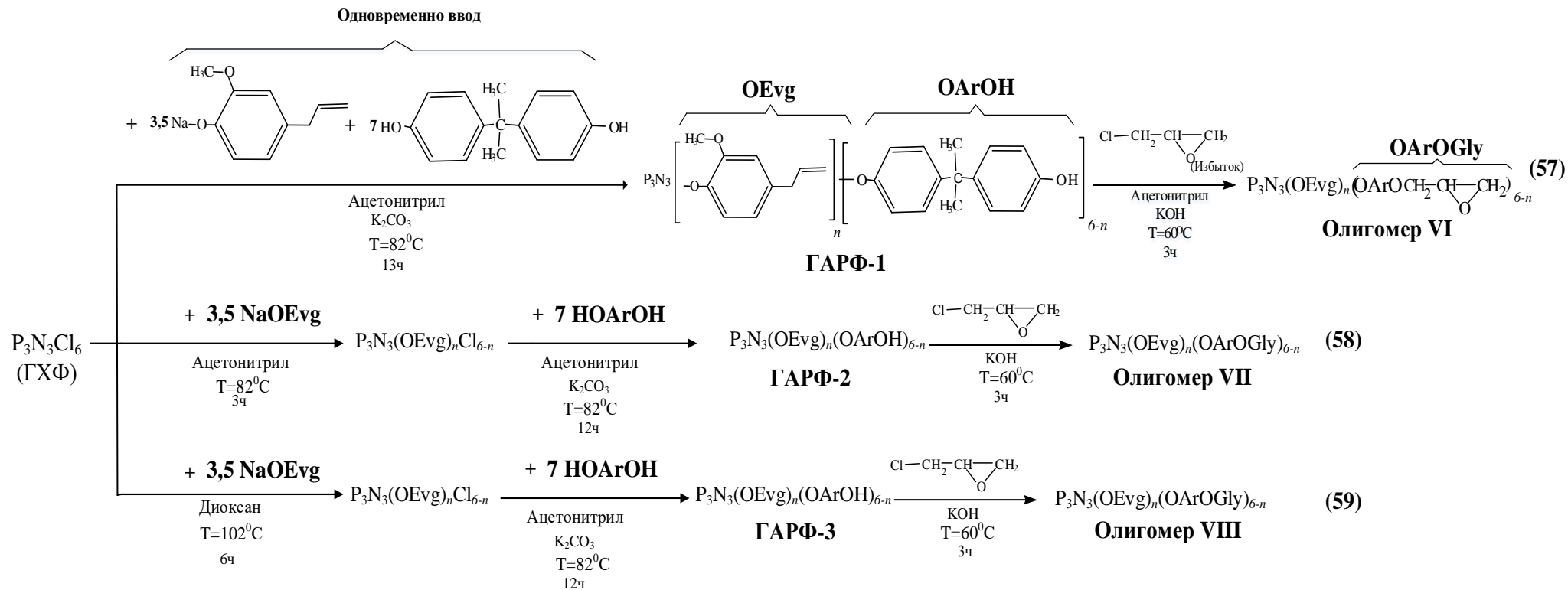
Обозначение олигомера	Выход, %	$\eta^{50}$ , Па·с*	Эпоксидное число		Содержание фосфора, %
			общее	фосфазеновой фракции**	
<b>VI</b>	63	26,6	12,7	2,3	2,90
<b>VII</b>	76	30,0	16,1	7,0	3,09
<b>VIII</b>	62	34,5	16,7	6,9	3,12

\* Определена на приборе Брукфильда при скорости сдвига 50 с<sup>-1</sup>.

\*\* Рассчитано по MALDI-TOF масс-спектрам.

Строение олигомеров **VI** – **VIII** подтверждают их ЯМР <sup>31</sup>P-спектры (рисунок 14) и ЯМР <sup>1</sup>H-спектры (рисунок 15). Последние, как и их прекурсоры гидроксиарилоксициклотрифосфазены (ГАРФ), характеризуются синглетными сигналами  $\delta_p = 9.7-9.8$  м.д., что свидетельствует о сохранении во всех осуществленных превращениях трифосфазеновых циклов в неизменном виде.

*Схема реакции гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) со смесью 4-аллил-2-метоксифенола и дифенилолпропан*



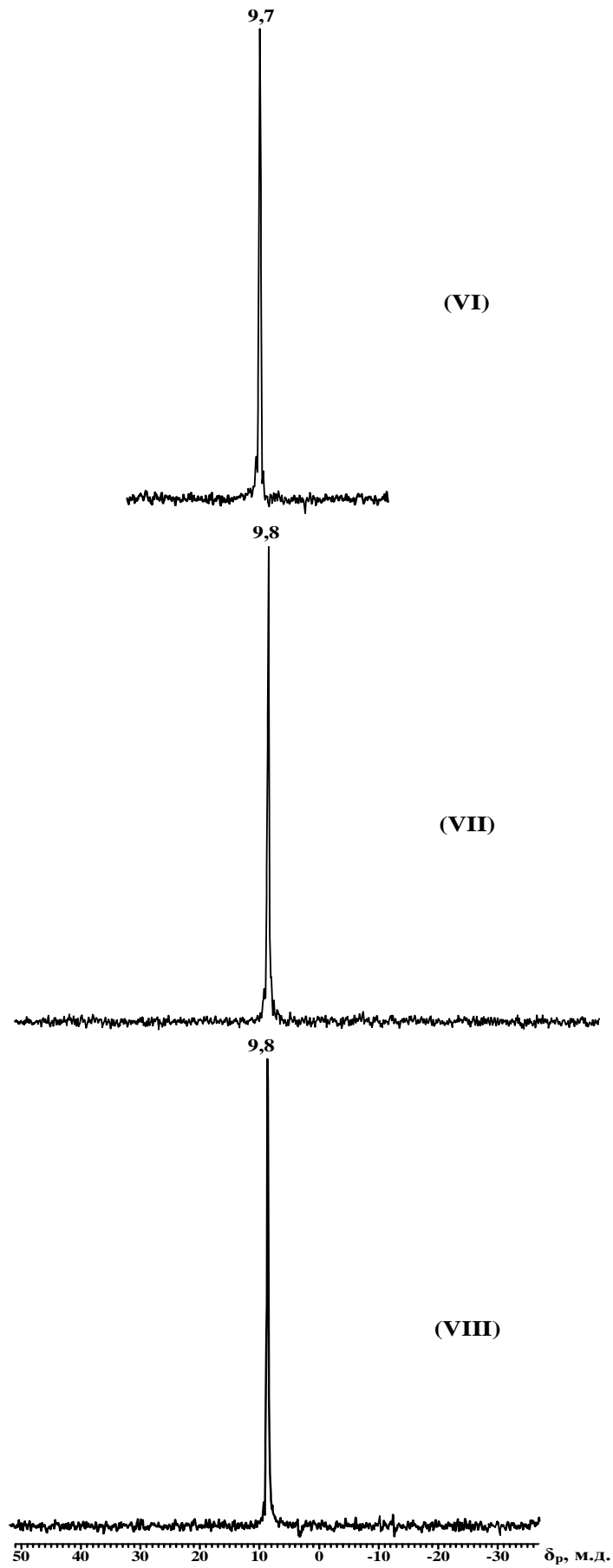


Рисунок 14 –  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектры олигомеров VI – VIII



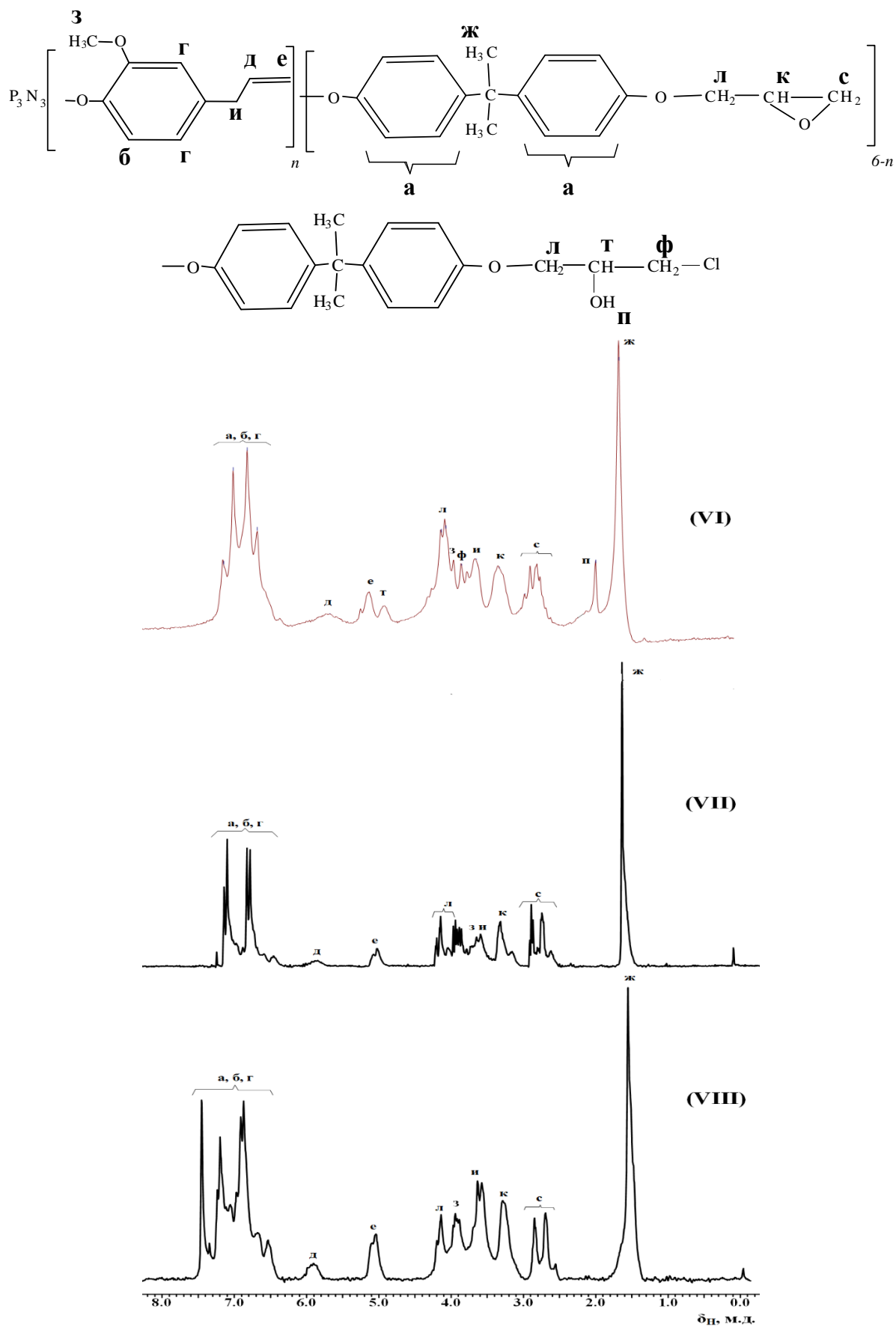
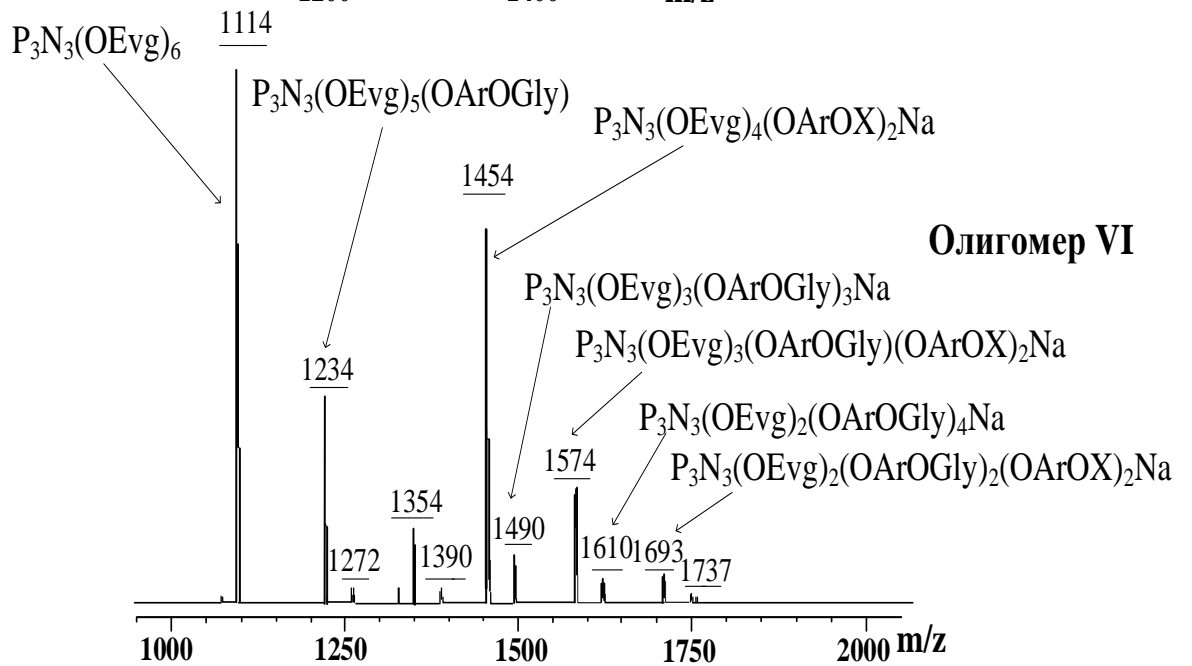
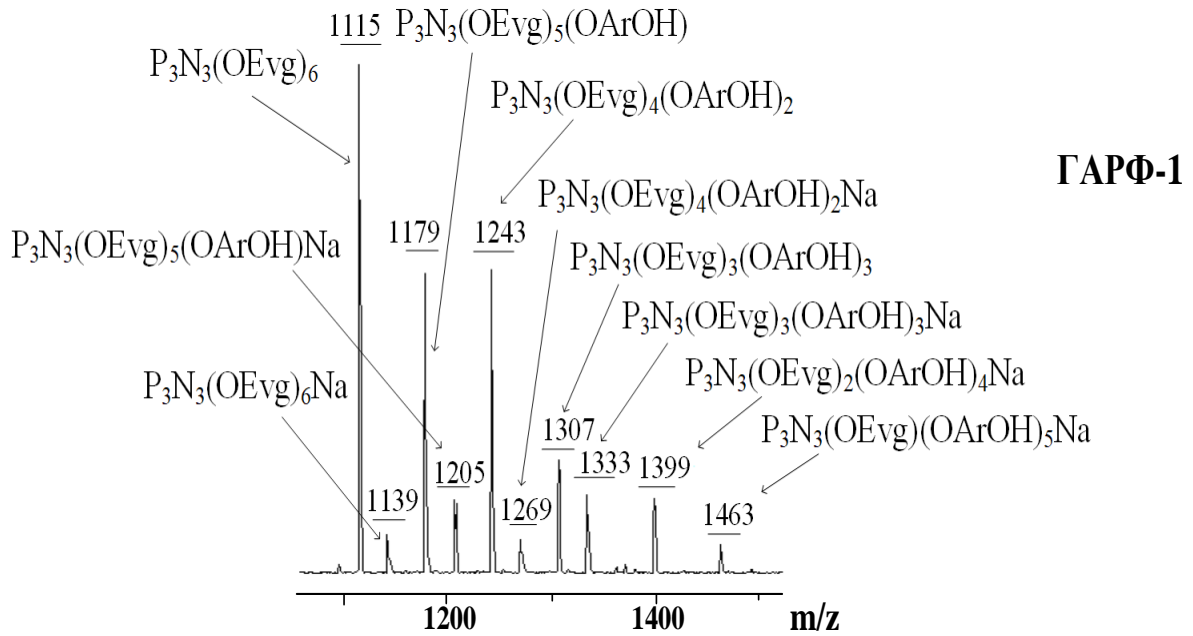


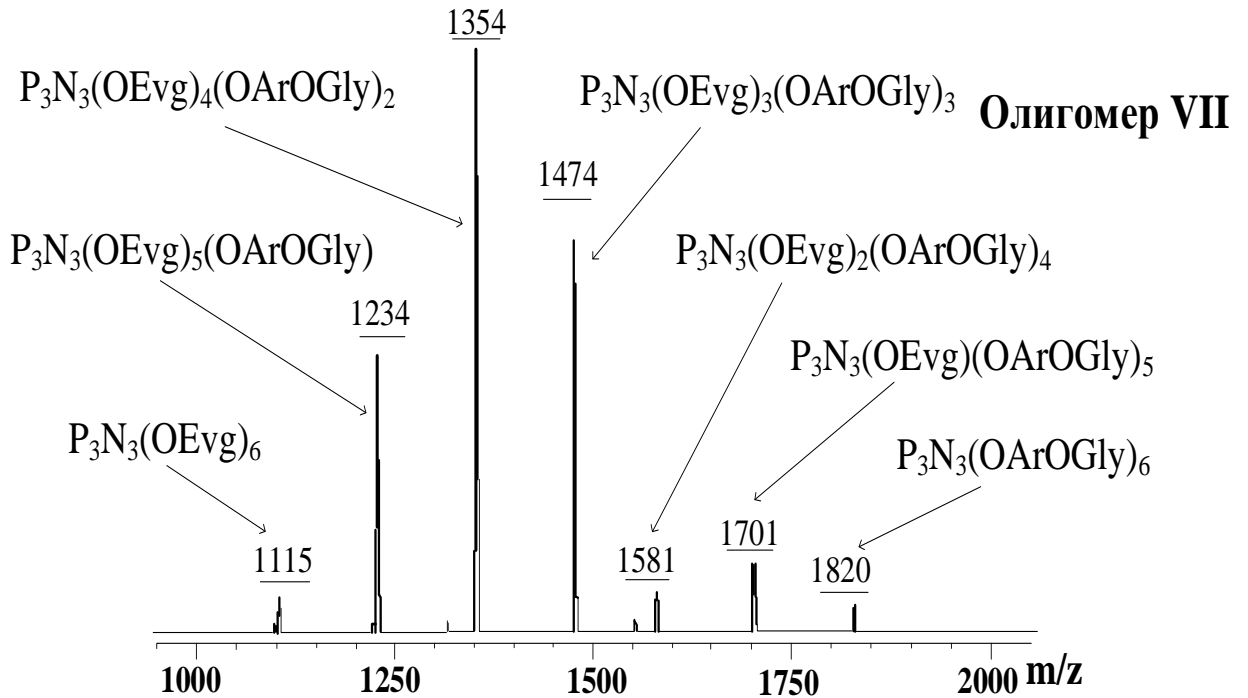
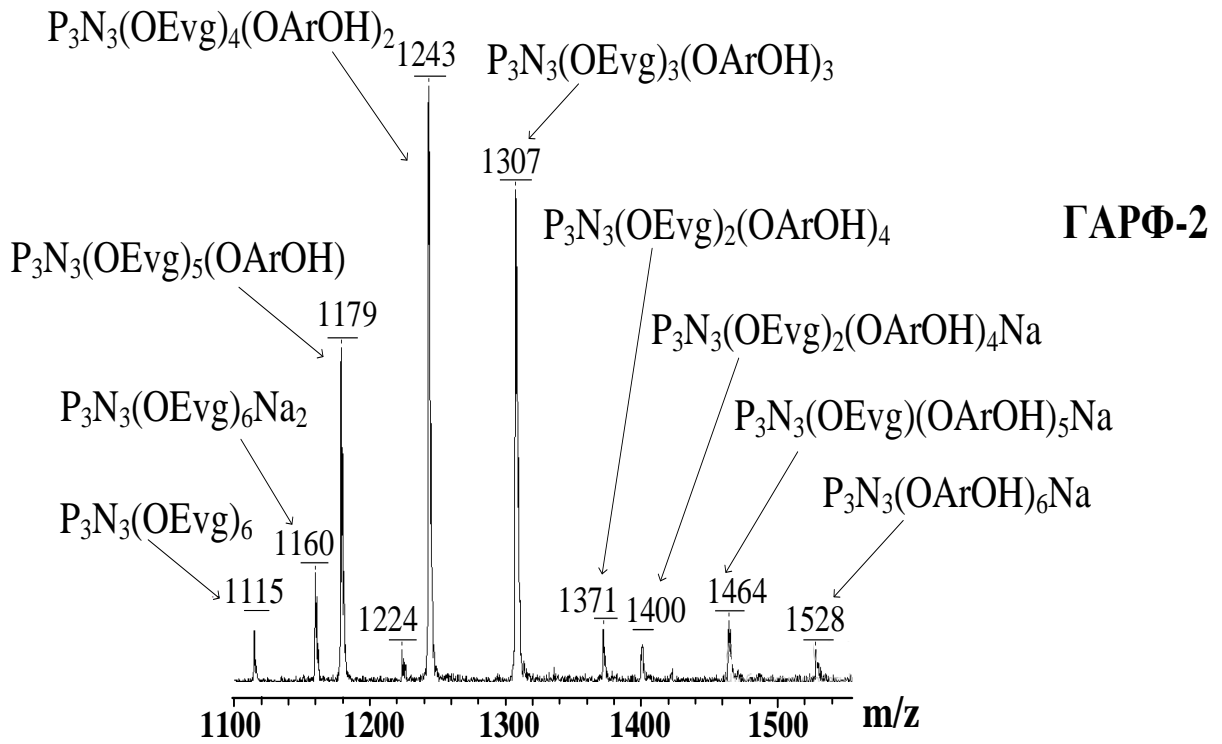
Рисунок 15 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектры олигомеров VI – VIII

На  $^1\text{H}$  ЯМР спектры олигомеров **VI** – **VIII** (рисунок 15), присутствуют сигналы протонов  $-\text{CH}_3$ - групп при атоме углерода, связанного с бензольными кольцами (**ж**) в области  $\delta_{\text{H}} = 1,6$  м.д., сигналы протонов  $-\text{CH}_2$ - и  $-\text{CH}$ - эпоксидной группы (**к**, **с**) в области  $\delta_{\text{H}} = 2,6 - 3,3$  м.д. соответственно. Спектры также содержат сигналы, характерные для протонов эвгенольной (Evg) группы (протоны ароматического кольца (**б**, **г**) в области  $\delta_{\text{H}} = 6,5 - 7,2$  м.д.; группы  $-\text{OCH}_3$  (**з**)  $\delta_{\text{H}} = 3,8 - 3,9$  м.д.; группы с двойной связью  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ - (**д**, **е**) соответственно  $5,7 - 5,8$  и  $5,0 - 5,1$  м.д. На спектре олигомера **VI** появляются сигналы  $\text{OH}$ -группы (**п**) в области  $1,9$  м.д.; побочной  $-\text{CH}$ - группы (**т**) в области  $4,8$  м.д. и  $\text{CH}_2$ - группы (**ф**) в области  $3,6$  м.д., что свидетельствует о неполноте протекания реакции.

Более полную информацию о составе и строении фосфазеновых фракций ФЭО дают MALDI-TOF масс-спектры как промежуточных ГАРФ, так и конечных эпоксидных соединений на их основе (рисунок 16). Сопоставление лазерных масс-спектров промежуточных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов **ГАРФ-1** – **ГАРФ-3** показывает что при трехстадийном методе синтеза, с осуществлением первой стадии в среде диоксана, преимущественно образуются три соединения, а в двухстадийном уже более семи, причем с возрастающей молекулярной массой фосфазеновой фракции за счет появления в её составе соединений с большим числом остатковДФП (таблица 8).

Причина различий в составе эпоксиолигомеров **VI** – **VIII** связана с образованием в процессе синтеза промежуточных ГАРФ различного состава (рисунок 16, таблица 9).





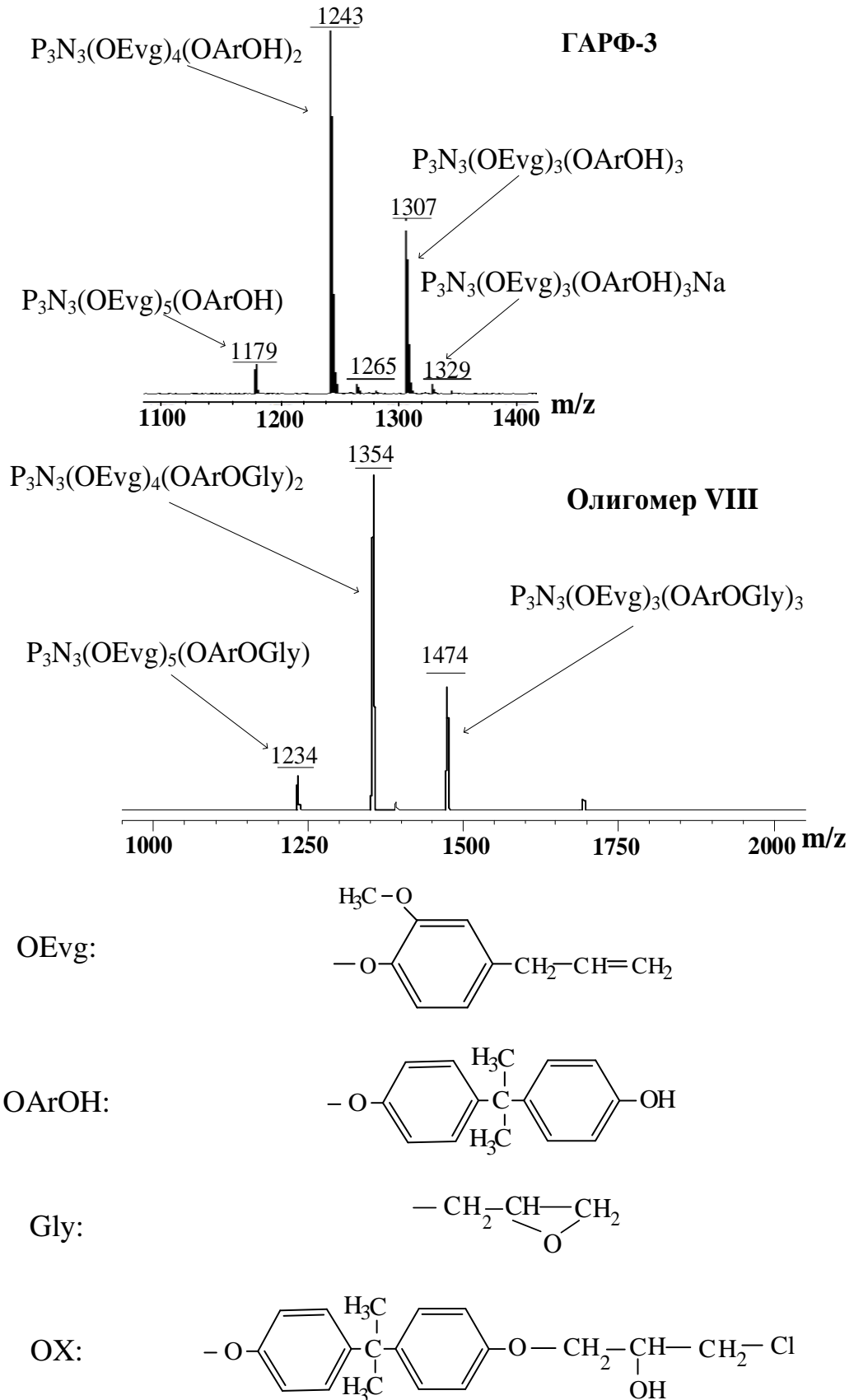


Рисунок 16 – MALDI-TOF масс-спектры ГАРФ-1 – ГАРФ-3 и эпоксидных олигомеров VI – VIII на их основе

Таблица 8 – Основные соединения в ГАРФ-1 – ГАРФ-3 по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии

m/z	Молекулярная масса (расчет)	Формула соединения	Содержание масс. %
<b>ГАРФ-1</b>			
1115 1139	1113 1136	$P_3N_3(OEvg)_6$ $P_3N_3(OEvg)_6Na$	28
1179 1205	1177 1202	$P_3N_3(OEvg)_5(OArOH)$ $P_3N_3(OEvg)_5(OArOH)Na$	13
1243 1269	1241 1264	$P_3N_3(OEvg)_4(OArOH)_2$ $P_3N_3(OEvg)_4(OArOH)_2Na$	39
1307 1333	1305 1328	$P_3N_3(OEvg)_3(OArOH)_3$ $P_3N_3(OEvg)_3(OArOH)_3Na$	12
1399	1392	$P_3N_3(OEvg)_2(OArOH)_4Na$	6
1463	1456	$P_3N_3(OEvg)(OArOH)_5Na$	2
<b>ГАРФ-2</b>			
1115 1160	1113 1161	$P_3N_3(OEvg)_6$ $P_3N_3(OEvg)_6Na_2$	6
1179 1224	1177 1225	$P_3N_3(OEvg)_5(OArOH)$ $P_3N_3(OEvg)_5(OArOH)Na_2$	17
1243	1241	$P_3N_3(OEvg)_4(OArOH)_2$	36
1307	1305	$P_3N_3(OEvg)_3(OArOH)_3$	31
1371 1400	1369 1392	$P_3N_3(OEvg)_2(OArOH)_4$ $P_3N_3(OEvg)_2(OArOH)_4Na$	4
1463	1456	$P_3N_3(OEvg)(OArOH)_5Na$	4
1528	1520	$P_3N_3(OArOH)_6Na$	2
<b>ГАРФ-3</b>			
1179	1177	$P_3N_3(OEvg)_5(OArOH)$	3
1243 1265	1241 1264	$P_3N_3(OEvg)_4(OArOH)_2$ $P_3N_3(OEvg)_4(OArOH)_2Na$	69
1307 1329	1305 1328	$P_3N_3(OEvg)_3(OArOH)_3$ $P_3N_3(OEvg)_3(OArOH)_3Na$	28

Таблица 9 – Основные соединения, содержащиеся в фосфазеновой фракции эпоксидных олигомеров VI – VIII

Формула соединения	Расчетная мол. масса	m/z	Содержание в фосфазеновой фракции соединений, масс. % *	Эпоксидное число*
<b>Олигомер VI</b>				
$P_3N_3(OEvg)_6$	1114	1113	26	-
$P_3N_3(OEvg)_5(OArOGly)$	1234	1233	11	3,5
$P_3N_3(OEvg)_5(OArOX) **$	1272	1270	1	-
$P_3N_3(OEvg)_4(OArOGly)_2$	1354	1353	4	6,3
$P_3N_3(OEvg)_4(OArOGly)(OArOX)$	1390	1390	1	3,1
$P_3N_3(OEvg)_4(OArOX)_2Na$	1454	1449	34	-
$P_3N_3(OEvg)_3(OArOGly)_3Na$	1490	1496	6	8,6
$P_3N_3(OEvg)_3(OArOGly)(OArOX)_2Na$	1574	1569	10	2,7
$P_3N_3(OEvg)_2(OArOGly)_4Na$	1610	1616	3	10,7
$P_3N_3(OEvg)_2(OArOGly)_2(OArOX)_2Na$	1693	1689	2	5,1
$P_3N_3(OEvg)(OArOGly)_5Na$	1737	1736	2	12,4
<b>Олигомер VII</b>				
$P_3N_3(OEvg)_6$	1115	1113	2	-
$P_3N_3(OEvg)_5(OArOGly)$	1234	1233	16	3,5
$P_3N_3(OEvg)_4(OArOGly)_2$	1354	1353	43	6,3
$P_3N_3(OEvg)_3(OArOGly)_3$	1474	1473	28	8,8
$P_3N_3(OEvg)_2(OArOGly)_4$	1581	1593	3	10,8
$P_3N_3(OEvg)(OArOGly)_5$	1701	1713	6	12,6
$P_3N_3(OArOGly)_6$	1820	1833	2	14,1
<b>Олигомер VIII</b>				
$P_3N_3(OEvg)_5(OArOGly)$	1234	1233	4	3,5
$P_3N_3(OEvg)_4(OArOGly)_2$	1354	1353	70	6,3
$P_3N_3(OEvg)_3(OArOGly)_3$	1475	1473	26	8,8

\* По данным MALDI-TOF масс-спектрометрии.

\*\* X =  $-CH_2CH(OH)CH_2Cl$ .

Наиболее однородным по составу является олигомер **VIII**, содержащий всего три соединения с одной, двумя и тремя эпоксидными группами (в сумме ~100%). При синтезе эпоксифосфазена **VII** с осуществлением всех процессов в ацетонитриле и введением дифенола на второй стадии образуются соединения, включающие от одной до шести эпоксидных групп в каждом фосфазеном цикле с преимущественным содержанием моно-, ди- и три-замещенных эпоксипроизводных в сумме около 87 %. Наличие в олигомере **VII** незначительных количеств гексаэвгенолциклотрифосфазена свидетельствует об отмеченной выше большей активности Na-соли эвгенола в среде ацетонитрила в сравнении с диоксаном (синтез олигомера **VIII**). Это подтверждают результаты синтеза олигомера **VI**, в котором Na-соль эвгенола, дифенол и карбонат калия вводят в раствор ГХФ в ацетонитриле одновременно: в этом случае количество  $P_3N_3(OEvg)_6$  достигает 26 %.

Второй отличительной особенностью олигомера **VI** является наличие в составе его молекул хлоргидридных групп, свидетельствующих о незавершенности реакции дегидрохлорирования, хотя в аналогичных условиях при эпоксидировании промежуточных ГАРФ в среде избыточного ЭХГ продуктов с хлоргидридными группами не обнаружено.

Отличие способов синтеза олигомеров **VI** – **VIII** заключается также в том, что эпоксидирование промежуточных ГАРФ эпихлоргидрином осуществляли в среде избытка ЭХГ (**VII** и **VIII**) и в смеси последнего с ацетонитрилом, который для уменьшения стадийности не отгоняли (олигомер **VI**).

Несмотря на эти небольшие различия основные свойства этих олигоэпоксидов близки (таблица 7), что делает возможным их использование в качестве связующих для полимерных композиционных материалов. Преимуществом **VII** является его более высокий выход, а в случае **VIII** можно ожидать образования при отверждении более плотной однородной сетки.



### 2.3 Свойства синтезированных олигоэпоксифосфазенов

Полученные в настоящей работе фосфазенсодержащие олигомеры **V-VIII** отверждаются обычными для эпоксидных смол отвердителями с образованием огнестойких, самозатухающих композиций. С целью получения полностью негорючих материалов нами был использован для отверждения карбоксилсодержащий олигомер **IV** (схема 54).

Отверждение композиций ЭД-20 + **IV** и **V** + **IV** с различным содержанием исходных компонентов проводили при 200 °С в течение времени необходимого для количественного образования гель-фракции, обычно в течение 4-6 часов (рисунок 17). Отверждение происходит за счет взаимодействия карбоксильных групп олигомера **IV** и эпоксидных групп смолы ЭД-20 или олигомера **V** [126]. Нарастание количества гель-фракции происходит быстрее в системе **V** + **IV**, нежели в смеси ЭД-20 + **IV**. Это обусловлено, по нашему мнению, более сильным межмолекулярном взаимодействии одинаковых по природе фосфазеновых компонентов.

Двойные аллильные связи в олигомере **IV** не участвуют в реакции отверждения, а являются объектом окисления надкислотами при образовании олигомера **V**. Их содержание легко определить по лазерным масс-спектрам приведенным в таблицах 4 и 5, а при необходимости рассчитать по эпоксидному числу олигомера **V**.

Указанный факт подтверждает и независимость степени отверждения системы **V** + **IV** с отличающимися количествами указанных компонентов в исходной смеси в пределах их относительного содержания 25-75 мас. %.

Несмотря на близкие технологические характеристики фосфазенсодержащих олигомеров **VII** и **VIII** (таблица 7) отверждение модифицированных или органических эпоксидов протекает по-разному (рисунок 18 и 19). Введение в смолу ЭД-20 по 10 масс. % олигомеров **VII** или **VIII** приводит к повышению температур

начала отверждения (рисунок 18), причем более ярко выраженного в случае **VIII** по сравнению с **VII**.

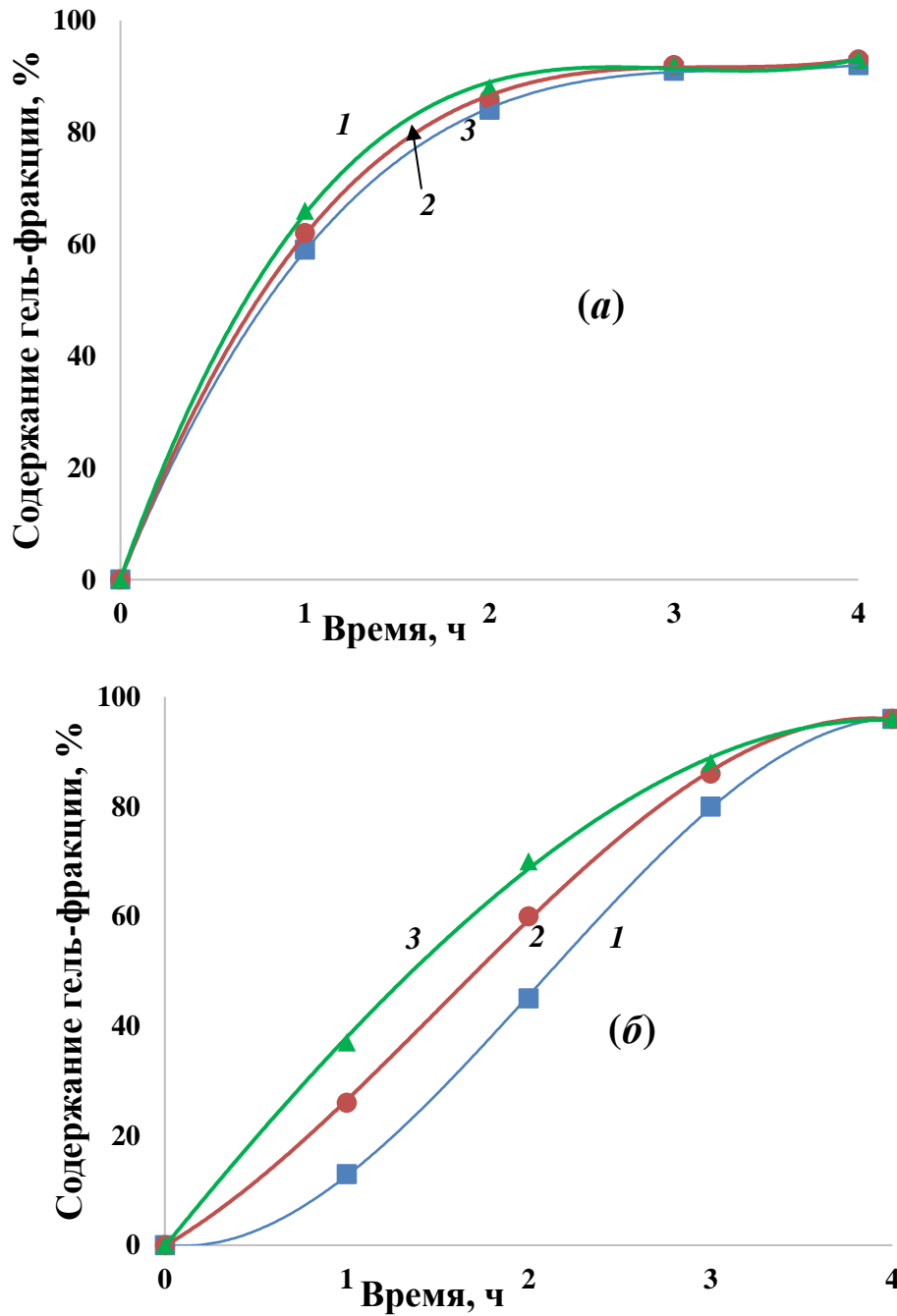


Рисунок 17 – Изменение содержания гель-фракции в процессе отверждения смесей **V + IV** (а) и **ЭД-20 + IV** (б) при 200 °С. Массовая доля **IV** в смеси с эпоксидами: а: 1 – 75, 2 – 50, 3 – 25 %; б: 1 – 15, 2 – 20, 3 – 35 %

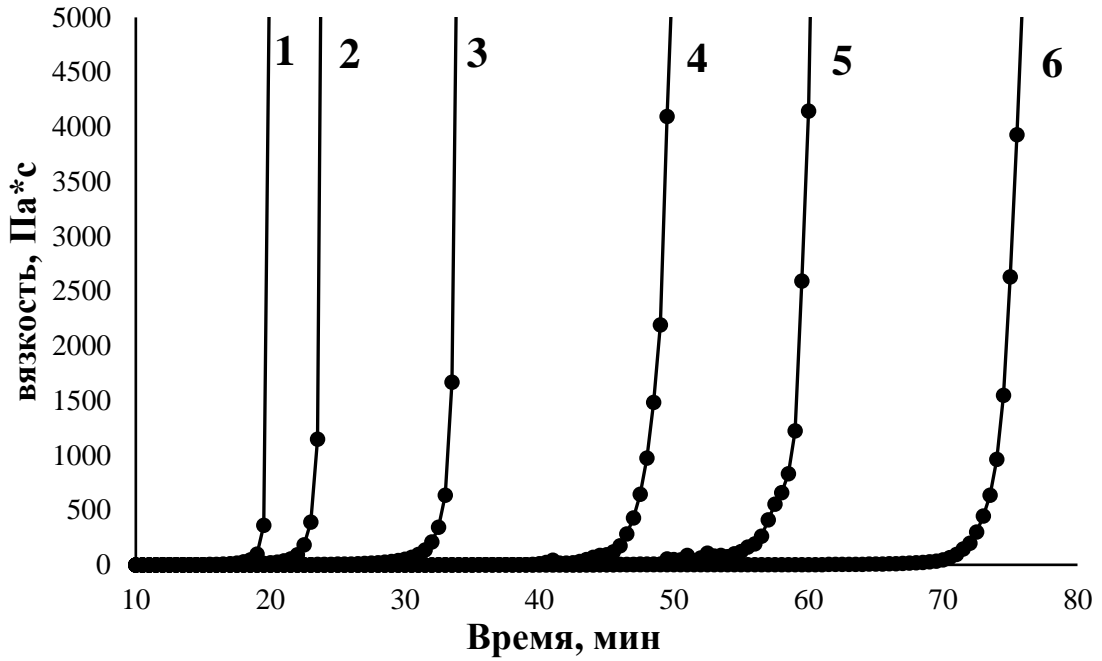


Рисунок 18 – Изменение вязкости в процессе отверждения систем ЭД-20 + VII (1–3) и ЭД-20 + VIII (4–6) в присутствии расчетного количества 4,4'-диаминодифенилсульфона при температуре 210°C (1, 4), 200°C (2, 5) и 190°C (3, 6). Содержание ЭД-20 в смеси 90 масс. %; скорость сдвига 0,1 с<sup>-1</sup>

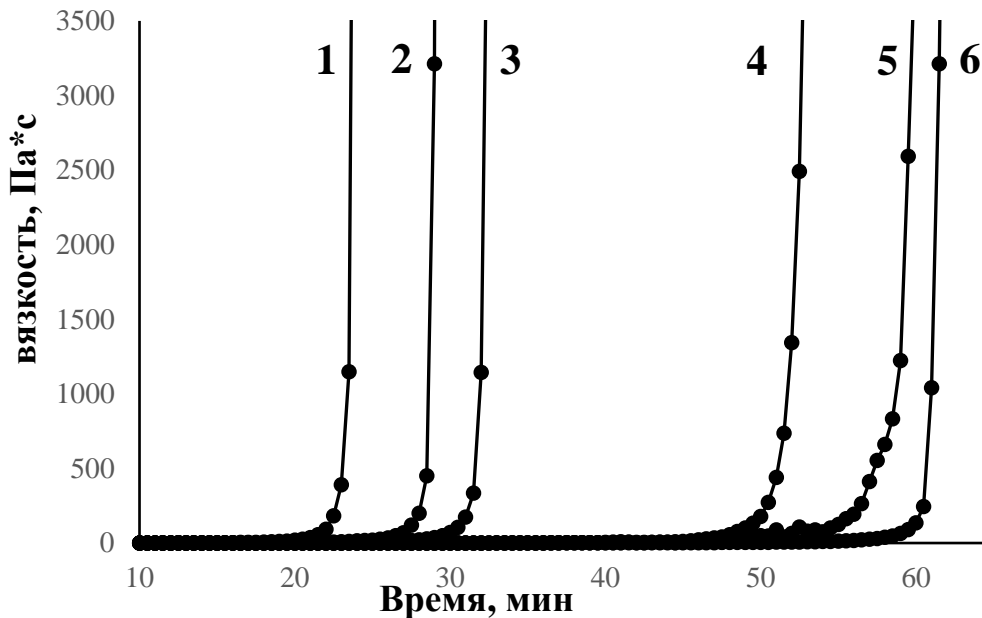


Рисунок 19 – Изменение вязкости в процессе отверждения систем ЭД-20 + VII (1-3) и ЭД-20 + VIII (4-6). Содержание в смеси ЭД-20: 95 (1, 4), 90 (2, 5) и 85 масс. % (3, 6); расчетное количество 4,4'-диаминодифенилсульфона, температура 200°C, скорость сдвига 0,1 с<sup>-1</sup>

В то же время количество модифицирующих эпокси фосфазенов также влияет на продолжительность процесса отверждения (рисунок 19). Эти факты, вероятно, обусловлены, с одной стороны, меньшей активностью эпоксидных групп в фосфазеновых олигомерах, а, с другой стороны, полидисперсностью их вязкости. Хотя ее брутто-значения близки (таблица 7), в **VII** присутствует набор молекул с числом эпокси-групп от 1 до 6, что ускоряет время начала отверждения за счет более высокой подвижности низкомолекулярной составляющей олигофосфазена **VII**.

Отверждение контролировали также методом ТГА и ДСК, результаты которых представлены на рисунках 20, 21, 22 и в таблицах 10, 11. Отверждение системы ЭД-20 + **IV** сопровождается экзотермическими эффектами со значением  $\Delta H$  не более 50 Дж/г. В соответствии с данными ДСК температурный интервал отверждения этой системы находится в пределах от 125-140 °С до 210-220 °С. При этом потеря массы в этом указанном интервале незначительная, что свидетельствует о минимальных побочных превращениях, в частности, об отсутствии декарбоксилирования.

В противоположность системе ЭД-20 + **IV** смесь двух фосфазеновых компонентов (**V** + **IV**) отверждается эндотермически с тепловыми эффектами –  $\Delta H \sim 6$  Дж/г.

Причина столь необычного факта пока не ясна и требует специального исследования.

Отвержденные композиции на основе ЭД-20 + **IV** с содержанием **IV** более 30 % являются самозатухающими, композиции **V** + **IV** с содержанием карбоксилсодержащего компонента **IV** от 30 до 75 % являются полностью негорючими – класс негорючести 0 по UL-94, т.е. наблюдается самозатухание вертикально и горизонтально закрепленных образцов после их вынесения из пламени горелки.

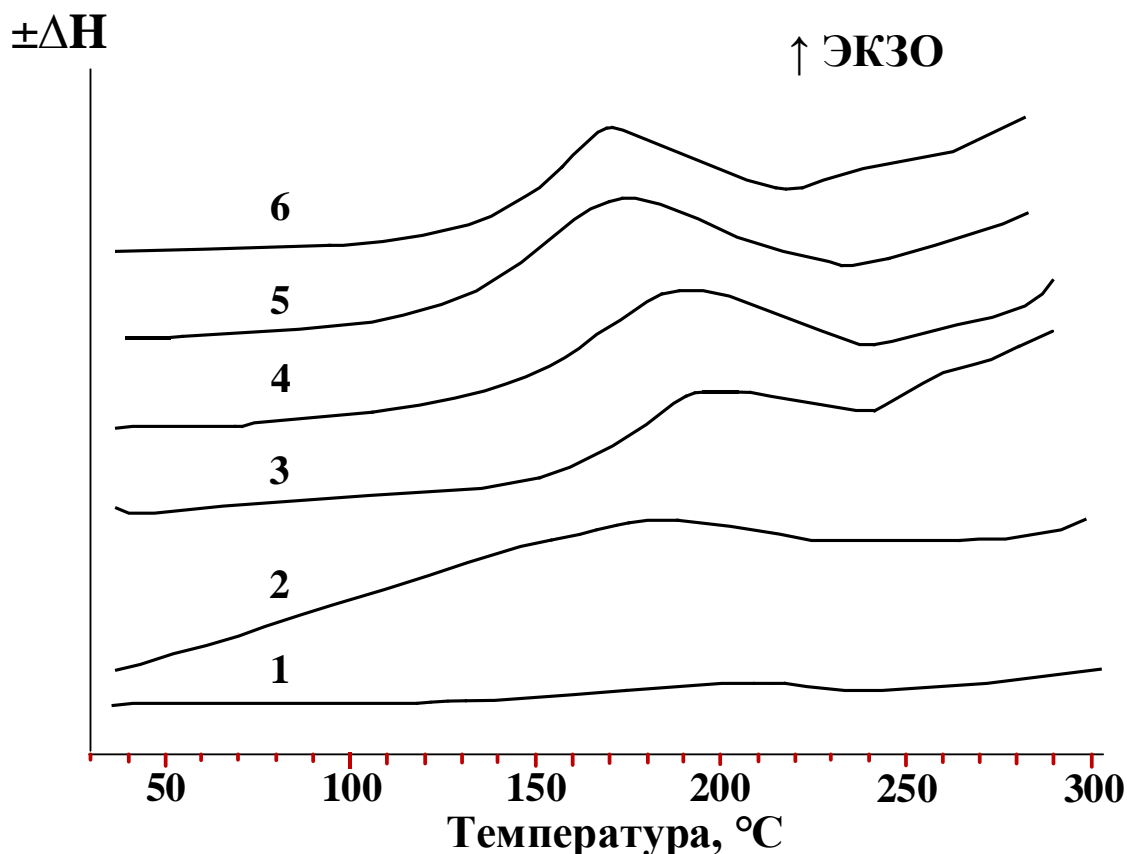


Рисунок 20 – Кривые ДСК смесей ЭД-20 с **IV** в количестве (масс. %):  
 1 – 15; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 30; 5 – 35; 6 – 50

Тем не менее этот факт позволил подобрать систему исходных компонентов с их соотношением, обеспечивающим тепловой эффект близкий к нулю (рисунок 23, таблица 12). При отверждении приведенных в таблице 12 составов образуются матрицы с содержанием фосфора от 4,4 до 6,6 % и являются практически негорючими – класс огнестойкости V-0 по стандарту UL-94.

В совокупности оба эти факта указывают на важное практическое значение синтезированных в настоящей работе фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров.

Композиции на основе **V** + **IV** представляют интерес для получения полимерных материалов различного назначения – связующих, лакокрасочных покрытий, диэлектрических материалов и заливочных компаундов.

Таблица 10 – Температурные интервалы пиков на кривых ДСК систем ЭД-20 + **IV**

Содержание <b>IV</b> в смеси, мас. %	Температуры, °С			$\Delta H$ , Дж/г
	начала пика	максимального значения	окончания пика	
15	пик отсутствуют			-
20	-	190*	-	-
25	140	190	225	28
30	125	190	220	40
35	125	180	210	52
50	125	180	210	50

\* перегиб на кривой ДСК

Таблица 11 – Параметры кривых ТГА и ДСК систем **V** + **IV**

<b>IV</b> , мас. %	Потеря массы, %		Температуры, °С			$\Delta H$ , Дж/г
	при 200°С	при 250°С	начала пика	максимального значения	окончания пика	
0*	8	16**	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-6,5
50	6	12	140	150	230	-6,7
75	5	10	150	160	245	-6,8
100	5	8	-	-	-	-

\* чистый эпоксид **V** (контрольный образец),

\*\* потеря массы при 540 °С составляет 71 %

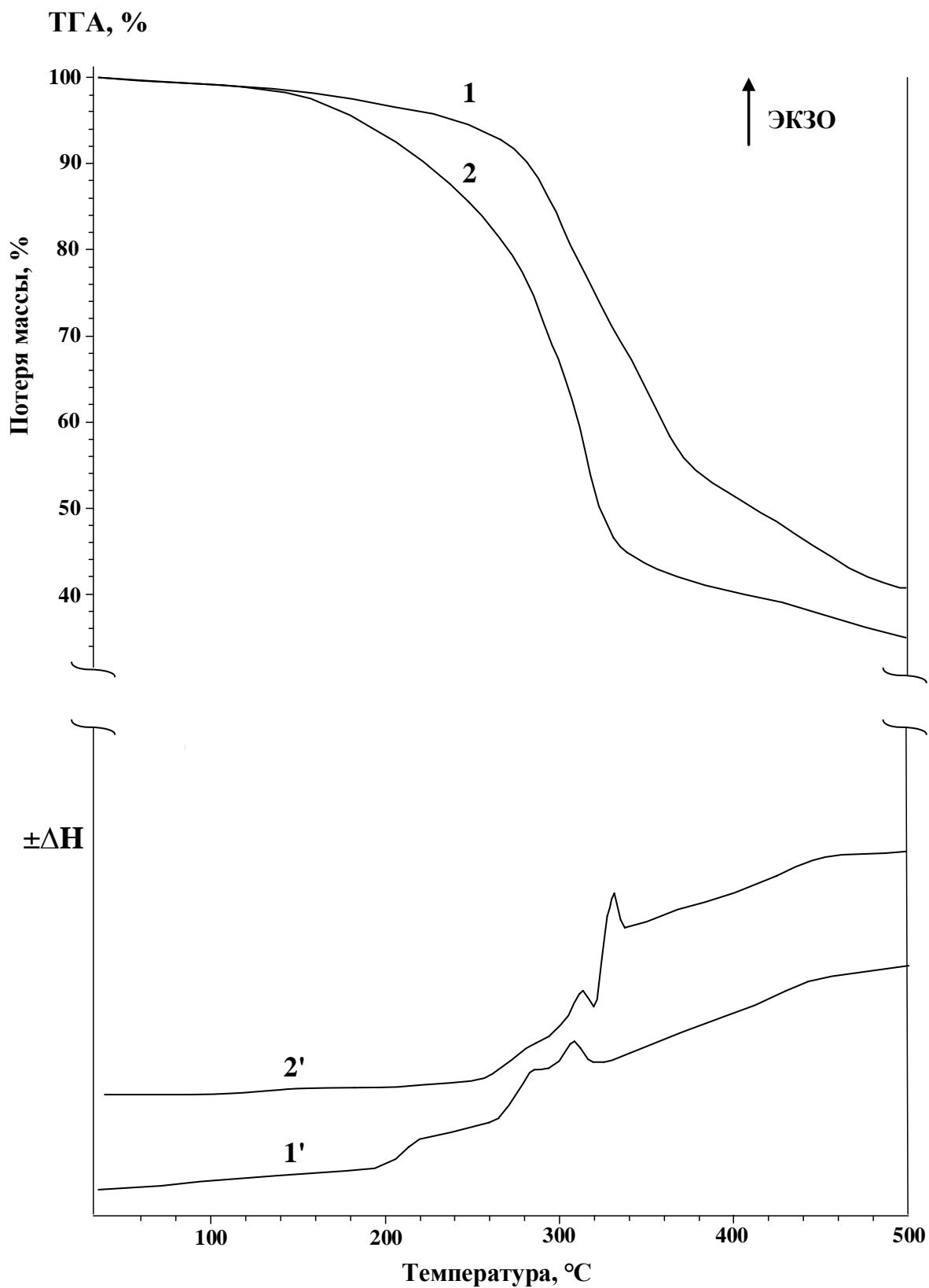


Рисунок 21 – ДСК ( $1'$ ,  $2'$ ) и ТГА ( $1$ ,  $2$ ) кривые продукты:

$1'$ ,  $1$  – соединеие **IV**;  $2'$ ,  $2$ – соединеие **V**

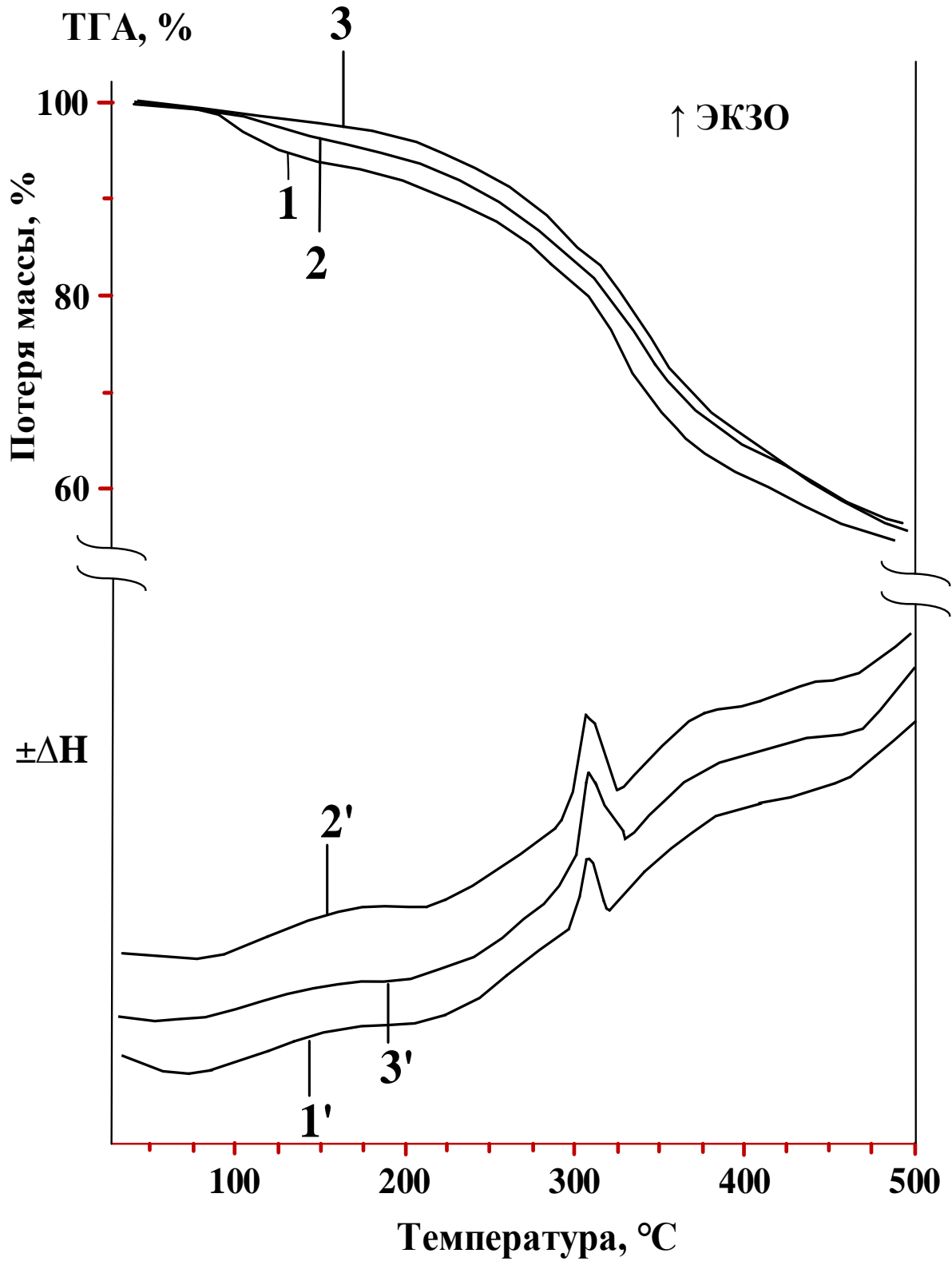


Рисунок 22 – Кривые ДСК ( $1'$ ,  $2'$ ,  $3'$ ) и ТГА ( $1$ ,  $2$ ,  $3$ ) смеси продуктов:

$1'$ ,  $1$  – 25% **IV** и 75% **V**

$2'$ ,  $2$  – 50% **IV** и 50% **V**

$3'$ ,  $3$  – 75% **IV** и 25% **V**



Таблица 12 – Температурные интервалы пиков на кривых ДСК систем ЭД-20 + IV + V

№	Содержание, мас. %			Температуры, °С			$\Delta H$ , Дж/г	Содержание Р, % *
	ЭД-20	IV	V	начала пика	максимального значения	окончания пика		
1	25	50	25	135	175	210	7,2	6,6
2	37,5	25	37,5	140	165	185	0,8	5,5
3	50	25	25	125	170	200	-0,9	4,4

\* Вычислено из расчета указанного содержания исходных компонентов.

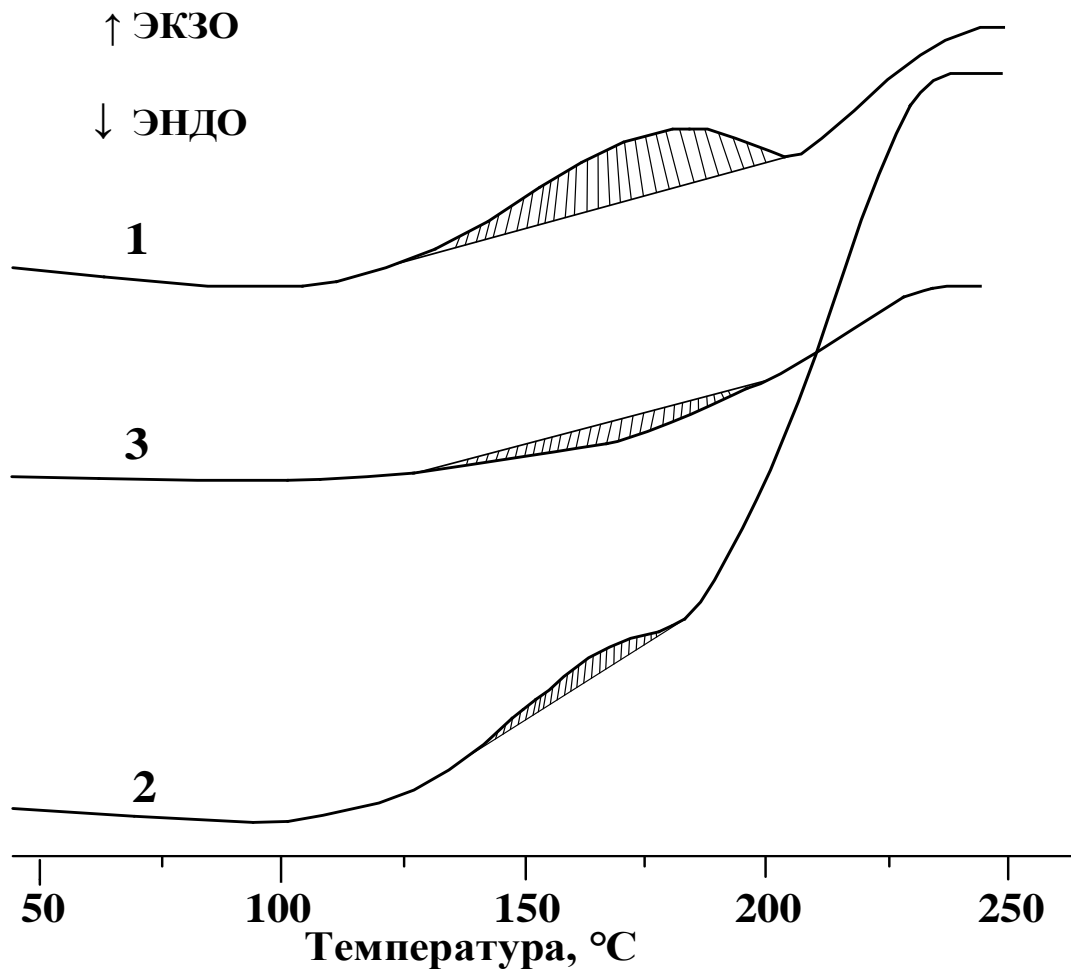


Рисунок 23 – Кривые ДСК смесей ЭД-20 + IV + V в соотношении, указанном в табл.12

Отверждение олигомеров **VI** – **VIII** изометилтетрагидрофталевым ангидридом при 140 °С происходит быстрее для олигомера **VIII**; так за 5 часов выход гель-фракции для него составил 97%, в то время как для **VI** и **VII** – 82 и 92% соответственно (рисунок 24).

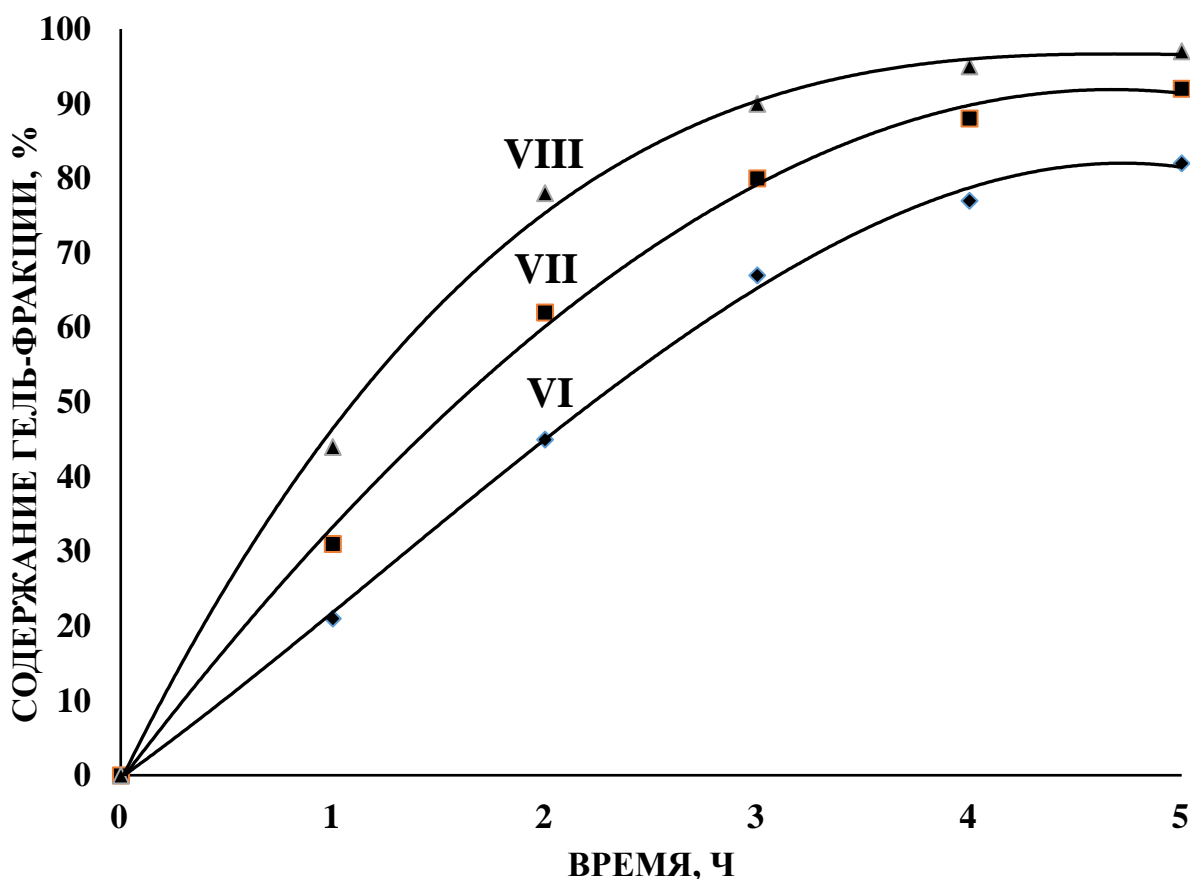


Рисунок 24 – Изменение содержания гель-фракции в процессе отверждения олигомеров **VI** – **VIII** эквивалентным количеством метилизофталевого ангидрида при 140 °С.

Изменение вязкости в процессе отверждения для систем ЭД-20 + **IV**, полученные при 150°С, приведены на рисунке 25. Для системы ЭД-20 с 35% **IV** резкий рост вязкости наблюдается после 40 минут, а с 25% **IV**- 90 минут реакции.

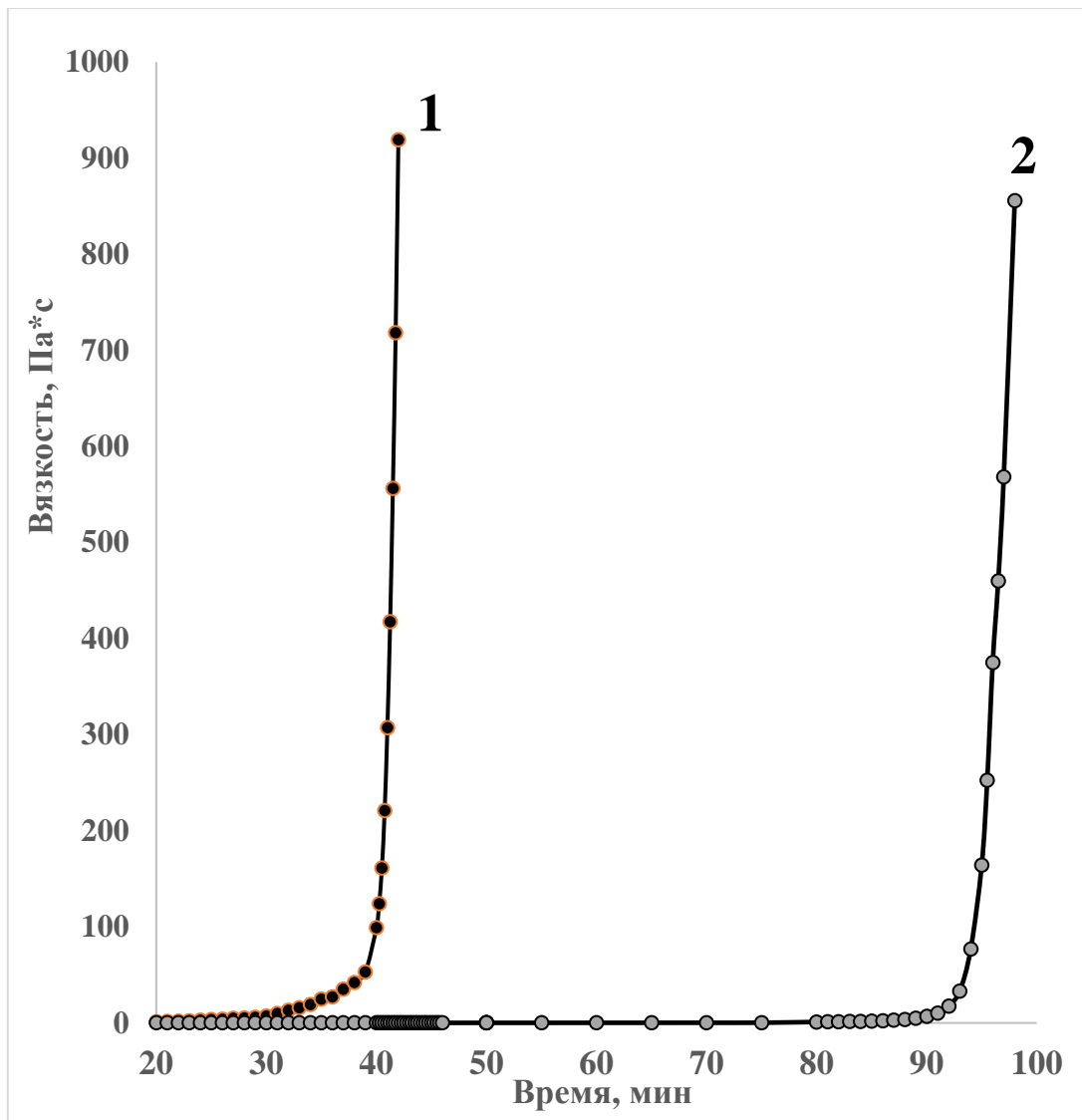


Рисунок 25 – Изменение вязкости в процессе отверждения при 150°C систем ЭД-20 + IV. Количества IV (масс. %): 35 (1) и 25 (2).

## 2.4 Оптимизация технологии синтеза эпоксифосфазенов со смешанными функциональными группами

В случае укрупненного производства указанных олигомеров со смешанными функциональными группами (схема 54) для синтеза исходных фенолятов эвгенола и дифенилолпропана использование металлического натрия нецелесообразно из-за технологических трудностей.

Для их получения естественной представлялась замена натрия на его гидроксид (60):



Однако, в этом случае в реакционной смеси появлялась вода, наличие которой приводило бы к нежелательному гидролизу связей P-Cl, как в ГХФ, так и в промежуточном продукте  $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OEvG})_3\text{Cl}_3$ . Поэтому в процесс были введены дополнительные стадии 2 и 6 (рисунок 26) удаления воды азеотропной отгонкой с толуолом и последующим взаимодействием указанного соединения с дифенолом в ацетонитриле.

Как показано ранее именно в этом растворителе достигается полное замещение атомов хлора в ГХФ. Все остальные стадии процесса проводили, как и в случае использования натрия, при этом лишь незначительно понижался выход олигоэпоксифосфазена, а его состав и строение составляющих компонентов по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$  и МАЛДИ были аналогичны приведенным выше.

С использованием имеющейся на кафедре химической технологии пластических масс опытной лабораторной установки фосфазенэпоксидный олигомер, по приведенным на схеме (рисунок 26) двум вариантам, может быть синтезирован в количестве до 2 кг в неделю. Это позволило проводить его укрупненные испытания для различных целей, в частности, для получения огнестойких композиционных материалов различного назначения.

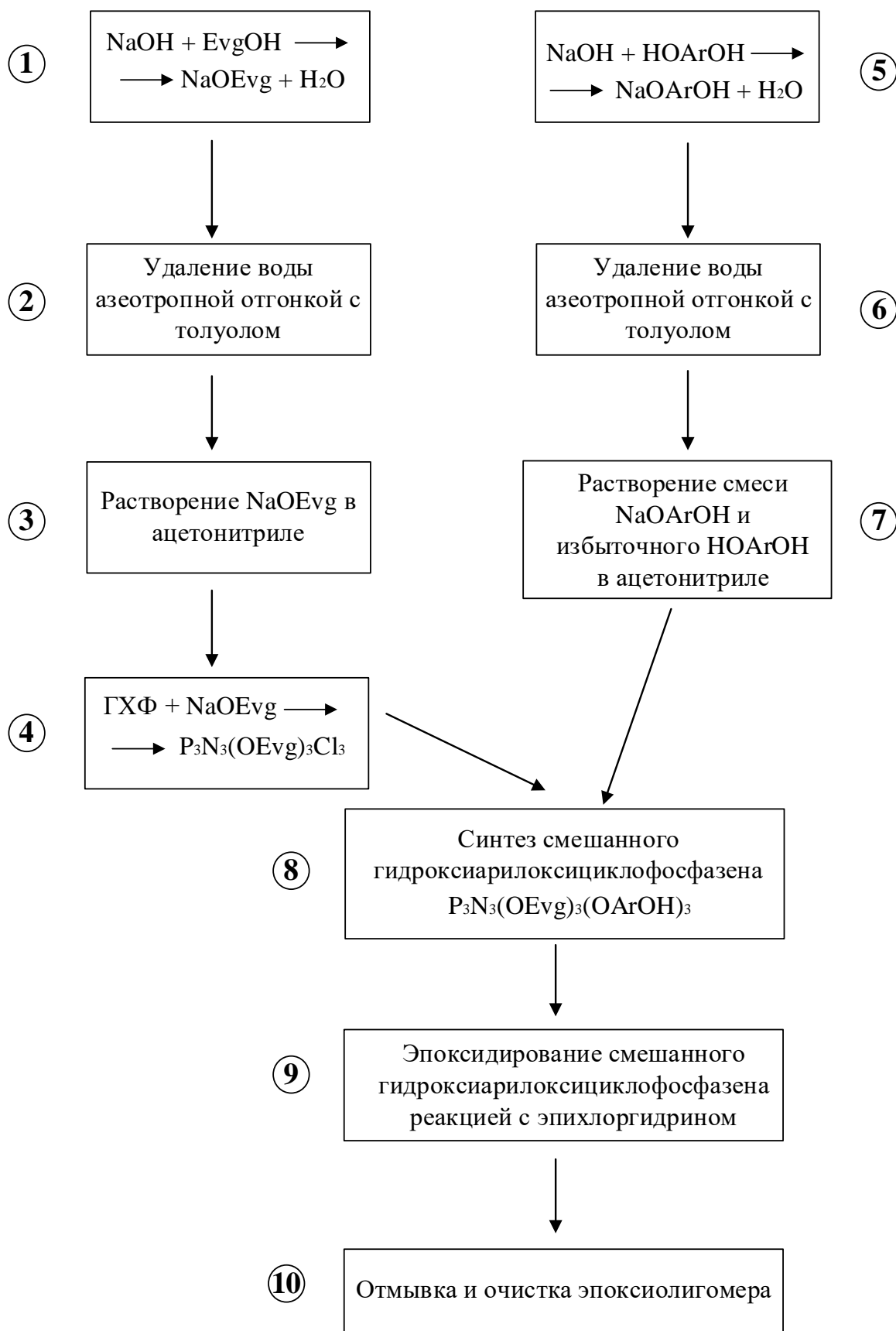


Рисунок 26 – Блок-схема процесса получения фосфазенового эпоксидного олигомера со смешанными функциональными группами

### 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Характеристика исходных соединений

Гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ) – белое кристаллическое вещество ( $T_{пл} = 113.0^{\circ}\text{C}$ ; спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  – синглет с  $\delta_p = 19.9$  м.д.). Очищали перекристаллизацией из гексана.

4-Гидроксиметилбензоат (парабен) – белое кристаллическое вещество с характерным запахом ( $T_{кип} = 275^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{пл} = 125^{\circ}\text{C}$ ). Продукт компании «Acros», CAS 99-76-3.

4-Аллил-2-метоксифенол (эвгенол) – бесцветная, желтеющая на воздухе жидкость с сильным запахом гвоздики ( $T_{кип} = 252,7^{\circ}\text{C}$ ). Очищали перегонкой под вакуумом.

Дифенилолпропан ДФП (PJSC Kazanorgsintez, Kazan, Russia) – белые гранулы, очищали перекристаллизацией из хлорбензола,  $T_{пл} = 155^{\circ}\text{C}$ .

Эпоксидная смола марки ЭД-20 производства завода имени Свердлова, Россия, ГОСТ 10587-84, использовали без очистки, эпоксидное число 19-21.

Трет-бутанол – при комнатной температуре бесцветные легкоплавкие ромбические кристаллы ( $T_{пл} = 25,5^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{кип} = 82,2^{\circ}\text{C}$ ). Продукт фирмы «Компонент-реактив».

м-Хлорнадбензойная кислота – бесцветные кристаллы ( $T_{пл} = 69-71^{\circ}\text{C}$ ); содержание воды 3-5 %. Продукт компании «Acros Organics», CAS 937-14-4.

Эпихлоргидрин (1-хлор-2,3-эпоксипропан) – бесцветная жидкость с резким запахом; температура кипения  $T_{кип} = 117\div 118^{\circ}\text{C}$ . Использовали в свежеперегнанном виде.

Натрий металлический – серебристо-белый металл ( $T_{\text{пл}} = 97^{\circ}\text{C}$ ). Продукт компании «НеваРеактив», CAS 7440-23-5.

Карбонат калия – белое кристаллическое вещество; перед использованием высушивали нагреванием под вакуумом.

Гидроксид калия (ООО «Химкомплект») – белые гигроскопические кристаллы, использовали без дополнительной очистки.

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

Ацетонитрил ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ) – бесцветная жидкость, температура кипения  $T_{\text{кип}} = 81,5 \div 81,6^{\circ}\text{C}$ , продукт фирмы «Компонент реактив», марки «Для хроматографии», использован без дополнительной очистки.

Диоксан-1,4 – бесцветная подвижная жидкость с эфирным запахом. Продукт компании «Acros», CAS 123-91-1. Метод очистки – кипячение с металлическим натрием и перегонка.

Дихлорметан (хлористый метилен) – продукт компании «РеаХимЛаб», CAS 75-09-2, категория ЧДА, использован без дополнительной очистки.  $M=84,9 \text{ г/моль}$ ,  $T_{\text{кип}}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho=1,3266 \text{ г/см}^3 (20^{\circ}\text{C})$ .

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

Толуол ( $T_{\text{кип}} = 110^{\circ}\text{C}$ ), метакриловую кислоту ( $T_{\text{кип}} = 162^{\circ}\text{C}$ , при вакуумной перегонке  $T_{\text{кип}} = 113^{\circ}\text{C}$ ) применяли в свежеперегнанном виде.

### 3.2 Методики синтеза

#### 3.2.1 Синтез смешанных функциональных олигоарилоксициклотрифосфазенов [127]

##### *Синтез трис-(4-метил-карбоксифенокси)-трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена (IIIa) с первоначальным введением парабена*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, загружали 5,0 г (0,0144 моль) ГХФ, 6,57 г (0,0431 моль) парабена, 5,96 г (0,0431 моль) карбоната калия и 100 мл ацетона. Реакцию вели в течение 2 часов при 64 °С и постоянном перемешивании, получая раствор соединения **I** (схема 54).

В отдельной колбе готовили фенолят эвгенола на основе 7,08 г (0,0431 моль) эвгенола и 0,99 г (0,0431 моль) металлического натрия в 50 мл диоксана. После полного растворения натрия раствор натриевой соли эвгенола добавляли к ранее подготовленному раствору **I** и перемешивали смесь при 102 °С в течение 8 часов.

По окончании процесса реакцию смесь фильтровали, растворители удаляли при пониженном давлении и обрабатывали остаток избытком дистиллированной воды для удаления хлорида натрия и непрореагировавшего фенолята. Продукт растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , сушили безводным сульфатом магния, растворитель отгоняли, остаток досушивали в вакууме до постоянной массы. Выход **IIIa** составил 10,67 г (70%).

##### *Синтез трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис-(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена (IIIб)*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником вводили 150 мл диоксана, 7,08 г (0,0431 моль) эвгенола и 0,99 г (0,0431 моль)



металлического натрия. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре до полного растворения натрия и добавляли 5 г (0,0144 моль) ГХФ. Реакционную смесь нагревали до 102 °С и перемешивали в течение 5 часов.

По окончании реакции полученную смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток сушили в вакууме до постоянной массы, выход **II** 82 %.

Полученный **II** растворяли в 100 мл ацетона и добавляли 12,5 г (0,0718 моль) натрий-парабена. Реакцию вели при 64 °С в 8 часов, образовавшуюся смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и обрабатывали остаток избытком дистиллированной воды для удаления хлорида натрия и избытка фенолята. Продукт растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , осушали безводным сульфатом магния, растворитель отгоняли и после выдерживания в вакууме получили 8,8 г **IIIб** с выходом 75%.

#### ***Синтез трис-(4-карбоксифенокси)-трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена (IV)***

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механическим перемешивающим устройством и обратным холодильником, загружали 23,6 г *трет*-бутоксид натрия (0,2454 моль) и 150 мл ТГФ. Полученный раствор охлаждали до 0 °С.

Второй раствор готовили в конической колбе, используя 5 г **IIIa** (0,00464 моль) и 50 мл ТГФ.

К первому раствору добавляли 1 мл дистиллированной воды и затем вводили второй раствор, реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 2 часа.

По окончании реакции смесь высаждали в 1000 мл воды при перемешивании и капельном добавлении  $\text{HCl}$  до кислой среды. Осадок отфильтровывали и многократно промывали дистиллированной водой, после чего сушили в вакууме до постоянной массы.

Продукт очищали многократным промыванием дистиллированной водой. Выход **IV** составил 58% (2,8 г).

***Синтез трис-(4-эпоксид-2-метоксифеноксид)-трис-(4-метилкарбоксифеноксид)циклотрифосфазена (V)***

В двугорлую колбу, снабженную дефлегматором и магнитной мешалкой, загружали 2 г (0,00186 моль) **IIIб** и растворяли его в 10 мл хлористого метилена. К раствору при перемешивании добавляли по каплям 3,72 г (0,021 моль) м-хлорнадбензойной кислоты предварительно растворенной в 20 мл хлористого метилена. Реакцию вели при 25 °С в течение 40 часов, затем реакционную массу промывали водным раствором сульфита натрия, соды, затем дистиллированной водой и сушили прокаленным сульфатом магния. После отгонки хлористого метилена продукт сушили при 40 °С в вакууме до постоянной массы. Получали 1,4 г **V** в виде желтого твердого продукта, с выходом 72 %.

***Установления возможности переэтерификации связанных с атомом фосфора арилокси-групп на остатки другого фенола (реакции (55) и (56))***

***Взаимодействие 4-метилкарбоксифеноксид- и 4-аллил-2-метоксифеноксид-групп (реакции (55))***

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, загружали 5,0 г (0,0144 моль) гексахлорциклотрифосфазена, 16,25 г (0,0934 моль) натрий-метилпарабена и 150 мл ацетона.

Синтез проводили при температуре 64 °С и перемешивании в течении 3 часов. По окончании реакции полученную смесь фильтровали, удаляли растворитель при пониженном давлении и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Продукт **A** (гекса-(4-

метилкарбокситенокси)циклотрифосфазена) очищали путем многократной перекристаллизации вещества из гексана. Выход составил 12,7 г (85%).

В отдельной колбе готовили фенолят эвгенола на основе 7,0 г (0,0427 моль) эвгенола и 0,99 г (0,0431 моль) металлического натрия в 150 мл диоксана. После полного растворения натрия раствор натриевой соли эвгенола добавляли 12,7 г (0,0122 моль) продукта **A** и перемешивали смесь при 102 °С в течение 8 часов.

По окончании процесса реакцию смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и обрабатывали избытком дистиллированной воды для удаления хлорида натрия и непрореагировавшего фенолята. Выпавший в осадок продукт растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , сушили безводным сульфатом магния, растворитель отгоняли, остаток досушивали в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

*Взаимодействие 4-аллил-2-метоксифенокси- и 4-метилкарбокситенокси- групп (реакции (56))*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником вводили 150 мл ТГФ, 18 мл (0,115 моль) эвгенола и 3,3 г (0,144 моль) металлического натрия. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре до полного растворения натрия и добавляли 5,0 г (0,0144 моль) ГХФ. Реакционную смесь нагревали до 66 °С и перемешивали в течение 8 часов.

По окончании реакции отгоняли ТГФ на роторно-вакуумном испарителе, промывали реакционную массу водой от образовавшихся солей, а затем переосаждали из раствора ТГФ в воду, осадок перекристаллизовывали из гексана и сушили до постоянной массы. В итоге получили 11,7 г (0,0105 моль) продукта **B** (гекса-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена) в виде белых кристаллов. Выход составил 73%.

Полученный **B** растворяли в 150 мл ацетона и добавляли 4-метилкарбокситенолят натрия 6,04 г (0,0347 моль). Реакцию вели при 64 °С в 8

часов, полученную смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и обрабатывали избытком дистиллированной воды для удаления хлорида натрия и избытка фенолята. Остаток растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , сушили безводным сульфатом магния, фильтровали, растворитель отгоняли, Продукт сушили при 40 °С в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

### **3.2.2 Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе дифенилолпропана [128]**

#### ***Синтез фосфазенэпоксидного олигомера типа VI***

В трехгорлую колбу с перемешивающим устройством и обратным холодильником загружали 120 мл ацетонитрила, 1,65 г эвгенола и 0,23 г металлического натрия. Реакционную массу перемешивали до полного растворения натрия, к образовавшейся смеси добавляли 1,00 г ГХФ, 4,59 гДФП, 7,0 г сухого  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и нагревали 13 часов при 82 °С при перемешивании. Затем без выделения образовавшегося ГАРФ-1 при 50 - 55 °С вводили 10 мл эпихлоргидрина и 3,50 г пластинок твердого КОН и нагревали при 60 °С 3 часа. После фильтрации и отгонки избыточного ЭХГ, остаток растворяли в толуоле и многократно промывали водой, толуол и остатки воды отгоняли в вакууме и высушивали под вакуумом при 120 -140 °С, получали эпоксифосфазен VI с выходом 63 %.

#### ***Синтез фосфазенэпоксидного олигомера типа VII***

В отличие от синтеза олигомера типа VI Na-соль эвгенола получали отдельно в среде ацетонитрила к которому добавляли расчетное количество ГХФ и нагревали при перемешивании и 82 °С в течение 3 часов.

В раствор образовавшегося частично замещенного эвгенольного производного ГХФ вводили необходимое количествоДФП и избыток  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Реакционную смесь нагревали 12 часов при 82 °С, охлаждали, отфильтровывали от солей и из фильтрата отгоняли ацетонитрил. Остаток растворяли в спирте или

ацетоне и несколько раз переосаждали в воду и высушивали в вакууме до постоянной массы. С выходом 83% получали **ГАРФ-2**.

Эпоксидирование **ГАРФ-2** осуществляли в избытке эпихлоргидрина как в предыдущем опыте. С выходом 76 % получали эпокси фосфазен **VII**.

### *Синтез фосфазенэпоксидного олигомера типа VIII*

Первая стадия. В трехгорлую колбу с перемешивающим устройством и обратным холодильником загружали 150 мл диоксана, 8,26 г эвгенола и 1,16 г металлического натрия. Реакционную массу перемешивали до полного растворения натрия, к образовавшейся смеси добавляли 5,00 г ГХФ и нагревали при перемешивании 6 часов при 102 °С. После фильтрации охлажденной смеси диоксан отгоняли при пониженном давлении, остаток сушили в вакууме до постоянного веса. Выход промежуточного  $P_3N_3(Evg)_nCl_{(6-n)}$  составил 82%.

Вторая стадия. Образовавшийся эвгеноксихлорциклотрифосфазен в количестве 5,94 г растворяли в 150 мл ацетонитрила, добавляли 12,98 г ДФП, 21,80 г сухого  $K_2CO_3$  и нагревали 12 часов при 82 °С. Охлажденную смесь отфильтровывали от солей и отгоняли ацетонитрил при пониженном давлении, остаток трехкратно очищали переосаждением из спиртового раствора в подкисленную воду и высушивали в вакууме до постоянной массы. С выходом 86% получали **ГАРФ-3**.

Стадия три. Полученный в количестве 13,68 г гидроксиарилоксициклотрифосфазен (**ГАРФ-3**) растворяли при 50-55 °С в избытке эпихлоргидрина (150 мл), вводили 10,70 г пластинок твердого КОН и нагревали 3 часа при 60 °С. После фильтрации и отгонки избыточного ЭХГ продукт растворяли в толуоле и многократно промывали водой, толуол и остатки воды отгоняли в вакууме и высушивали под вакуумом при 120-140 °С до постоянной массы. Получали эпокси фосфазен **VIII** с общим выходом 62 % с учетом выхода промежуточных соединений на предыдущих стадиях.

### 3.3 Методы анализа

ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  спектры снимали при  $25^\circ\text{C}$  на спектрометре: «Bruker CXP– 360» в различных растворителях (ацетон, диоксан, d-хлорформ) при частотах 81 и 200 МГц соответственно. В качестве внутренних стандартов использовали сигналы растворителей, химические сдвиги рассчитывали относительно стандартов – тетраметилсилана (ЯМР  $^1\text{H}$ ) и 80%-ной фосфорной кислоты (ЯМР  $^{31}\text{P}$ ).

Масс-спектрометрический анализ (MALDI-TOF) проводили на приборе Bruker Auto Flex II.

Эпоксидное число находили методом кислотно-основного титрования (ГОСТ Р 56752-2015).

Кривые ТГА и ДСК получали на высокотемпературном приборе синхронного термического анализа модели NETZSCH STA 449 F3 Jupiter + QMS 403 Aeolos Quadro при скорости нагревания на воздухе 10 град/мин, навеска 10 мг.

Вязкость неотвержденных образцов измеряли на вискозиметре “Brookfield DV2TLV” при скорости сдвига  $50\text{ с}^{-1}$  в различных диапазонах температур в термоячейке с использованием шпинделя №7 (скорость вращения 10 об/мин по ГОСТ 25271-93).

Содержание гель-фракции полимеризуемых образцов определяли методом равновесного набухания в ацетоне (или диоксане) с помощью аппарата Сокслета.

Отверждение эпоксиэфазенов **VI-VIII** проводили в присутствии изометилтетрагидрофталевого ангидрина (ИМТГФА) нагреванием на воздухе при  $140^\circ\text{C}$  в течение 1-5 часов. Количество отвердителя рассчитывали по содержанию эпоксидных групп по формуле приведенной в [126]. Полноту отверждения оценивали по содержанию гель-фракции, определяемой в аппарате Сокслета, растворитель – диоксан.

Исследование процесса отверждения проводили на реометре Kinexus Ultra+ при скорости сдвига  $0,1\text{ с}^{-1}$  в измерительной системе плоскость-плоскость с зазором между плоскостями 1 мм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе усовершенствованы методы синтеза фосфазеновых олигомеров, содержащих в связанных с атомами фосфора арилоксирадикалах комбинации различных функциональных групп – аллильных, метилкарбоксилатных, карбоксильных, эпоксидных, а также установлены оптимальные пути получения на их основе огнестойких или полностью негорючих полимеров с повышенной термостойкостью. В дальнейшем представляется перспективным разработать составы негорючих ПКМ на основе полученных арилоксифосфазенов для применения их в промышленности.

### Выводы:

1. Разработан технологичный метод синтеза фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров, включающий первоначальное взаимодействие гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) с фенолятом натрия эвгенола, последующую реакцию промежуточного арилоксихлорциклотрифосфазена с избытком монофенолята дифенилолпропана и завершающее эпоксидирование реакционной смеси эпихлоргидрином в присутствии твердого КОН.

2. Синтезированы и охарактеризованы смешанные арилоксициклотрифосфазены с различным соотношением эвгенольных, метилкарбоксифенольных, карбоксифенольных и эпоксидных групп.

3. Методами ЯМР  $^{31}\text{P}$  и MALDI-TOF масс-спектрометрии выявлено наличие в составе синтезированных олигомеров индивидуальных соединений с двумя, тремя и четырьмя эпоксидными группами с преобладанием дифункционального гомолога.

4. Установлена повышенная реакционная способность Na-фенолятов эвгенола по сравнению с 4-метилкарбоксилатфенолятом в реакции замещения атомов хлора в ГХФ.

5. Обнаружено, что в процессе замещения оставшихся атомов хлора в хлоркарбоксилатциклотрифосфазенах на эвгенольные радикалы протекает частичная и даже полная замена эфирсодержащих арилокси-групп на эвгенольные.

6. Синтезированные циклотрифосфазены с карбоксильными группами оказались эффективными отвердителями как обычных эпоксидных олигомеров, так и фосфазенсодержащих, причем в последнем случае отверждение происходит с отрицательным тепловым эффектом.

7. Отвержденные карбоксифеноксидциклотрифосфазенами композиции на основе обычных органических смол являются самозатухающими (класс горючести V-1 по UL-94), а на основе фосфазенсодержащих олигомеров полностью негорючими (класс V-0 по UL-94).



**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

Бис-ГМА	–	2,2-Бис-[п-(3-метакрилоилокси-2-гидроксипропокси)-фенил] пропана
ГАРФ	–	Гидроксиарилоксициклофосфазен
ГХФ	–	Гексахлорциклотрифосфазен
ДФП	–	Дифенилолпропан
ДГЭБА	–	Диглицидиловый эфир бисфенола А
МАК	–	Метакриловая кислота
МБПА	–	4,4'-метилен-бис-(2,6-изопропиланилин)
МГФ	–	Метакрилат-гидроксифосфазен
ММА	–	Метилметакрилат
ПКМ	–	Полимерные композиционные материалы
ФМО	–	Фосфазен-метакрилатный олигомер
ФЭО	–	Фосфазен-эпоксидный олигомер
ТГМ-3	–	Триэтиленгликольдиметакрилат
ЭО	–	Органический эпоксид
ЭФ	–	Фосфазеновый эпоксид
ЭХГ	–	Эпихлоргидрин

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Олкок Г. Фосфоразотистые соединения. – М. : Мир, 1970. – 564 с
2. Gorlov M. et al. Novel Approach for the Synthesis of Chlorophosphazene Cycles with a Defined Size via Controlled Cyclization of Linear Oligodichlorophosphazenes  $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$  // International Journal of Molecular Sciences. 2021. Vol. 22. P. 5958.
3. Krishnamurthy S.S., Sau A.C., Woods M. Cyclophosphazenes // Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry / ed. Emeléus H.J., Sharpe A.G. Academic Press, 1978. Vol. 21. P. 41–112.
4. Allcock H.R. Recent advances in phosphazene (phosponitrilic) chemistry // Chem. Rev. American Chemical Society, 1972. Vol. 72, № 4. P. 315–356.
5. Chandrasekhar V. Inorganic and organometallic polymers. — Springer, 2005.
6. Steinman R., Schirmer F.B., Audrieth L.F. The Preparation and Physical Properties of Trimeric Phosponitrilic Chloride // Journal of the American Chemical Society. 1942. Vol. 64, № 10. P. 2377–2378.
7. Allcock H.R. Heteroatom ring systems and polymers. Academic Press, 1967.
8. Schenck R., Römer G. Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.) // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). 2006. Vol. 57. P. 1343–1355.
9. Живухин С.М., Самородова Л.М., Толстогузов В.Б. Способ получения неорганических полимерных соединений: pat. SU140206A1 USA. 1961. № SU140206A1.
10. Jaszka D.J., Dexter T.H. Phosponitrilic chloride process: pat. US3367750A USA. 1968.
11. Kuwata K. Method for producing cyclic chlorophosphazene oligomers: pat. US7090813B2 USA. 2006.
12. Живухин С.М. et al. Аммонолиз пятихлористого фосфора хлористым аммонием в присутствии пиридина // Журнал Неорганической Химии. 1970. Vol. 15, № 5.

13. Sirotin, I.S. Synthesis of oligomeric chlorophosphazenes in the presence of  $ZnCl_2$  / I.S. Sirotin, Y.V. Bilichenko, O.V. Suraeva et al. // *Polymer Science Series B.* - 2013. - V. 55. - № 1-2. - P. 63-68.
14. Barluenga J., Palacios F. Synthesis of reactivity of  $\lambda^5$ -phosphazenes. Uses as synthetic intermediates // *Org. Prep. Proced. Int.* Taylor & Francis, 1991. V. 23, № 1. P. 1–65.
15. Carriedo G.A., de la Campa R., Soto A.P. Polyphosphazenes – Synthetically Versatile Block Copolymers (“Multi-Tool”) for Self-Assembly // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018, № 22. P. 2481–2481.
16. Cycloalkylaminocyclo- and Polyphosphazenes: X-ray Crystal Structures of gem-Tetrakis(cyclohexylamino)dichlorocyclotriphosphazene and Octakis(cyclopropylamino)cyclotetraphosphazene / V. Chandrasekhar [et al.]. *Inorg. Chem.* American Chemical Society, 1998. V. 37, № 24. P. 6192–6198.
17. Синтез и структура эпоксидов на основе гексафениламиноциклотрифосфазена / С.И. Анатольевич [и др.]. *Успехи В Химии И Химической Технологии.* Россия, Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», 2017. Т. 31, № 11 (192). С. 105–107.
18. Гидроксиарилоксифосфазены на основе резорцина и их функциональные производные / Х.К. Александровна [и др.]. *Успехи в Химии И Химической технологии.* Россия, Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», 2018. Т. 32, № 6 (202). С. 175–177.
19. Олигомерные гидроксиарилоксифосфазены на основе циклических хлорфосфазенов / И.С. Сиротин [и др.]. *Журнал Прикладной Химии.* 2013. Т. 86, № 12. С. 1956–1965.
20. Fitzsimmons B. W., Shaw R. A. Phosphorus-nitrogen compounds. Part VII. Alkoxy- and aryloxy-cyclophosphazenes // *Journal of the Chemical Society (Resumed) (RSC Publishing)*, 1964. V.7, №338. P. 1735–1741.

21. Becke-Goehring M., Lehr W. Über Phosphor-Stickstoff-Verbindungen. XVI. Die Synthese der Phosphornitrid-dichloride // *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 1964. V. 327. P. 128–138.
22. Emsley J., Udy P.B. Elucidation of the reaction of phosphorus pentachloride and ammonium chloride by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy // *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* The Royal Society of Chemistry, 1970. P. 3025–3029.
23. Владимирович О.А., Анатольевич С.И., Сергеевич С.И. Синтез эпоксидной смолы на базе фосфазенов со спироциклическими фрагментами // *Успехи В Химии И Химической Технологии.* Россия, Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», 2018. Т. 32, № 6 (202). С. 123–125.
24. Türe S., Silah H., Tuna M. Reinvestigations of the reactions of hexachlorocyclotriphosphazene with difunctional primary amines leading to novel dangler, ansa and bridged derivatives. Spectroscopic studies of the derived products // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1202. P. 127232.
25. Phosphorus–Nitrogen Compounds. Part 24. Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic and Stereogenic Properties, Biological Activities, and DNA Interactions of Novel Spiro-ansa-spiro- and Ansa-spiro-ansa-cyclotetraphosphazenes / G. Elmas [et al.]. *Inorg. Chem.* American Chemical Society, 2012. V. 51, № 23. P. 12841–12856.
26. Синтез и модификация олигоарилоксициклотрифосфазенов на основе 4,4-дигидроксидифенил-2,2-пропана / В.В. Киреев [и др.]. *Высокомолекулярные Соединения Серия Б.* 2011. Т. 53, № 7. С. 1142–1149.
27. Gleria M., De Jaeger R. Aspects of Phosphazene Research // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2001. V. 11, № 1. P. 1–45.
28. Inoue K., Itaya T. Synthesis and Functionality of Cyclophosphazene-Based Polymers // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* The Chemical Society of Japan, 2001. V. 74, № 8. P. 1381–1395.

29. Synthesis of novel epoxy-group modified phosphazene-containing nanotube and its reinforcing effect in epoxy resin / X. Gu [et al.]. *Eur. Polym. J.* 2011. V. 47, № 5. P. 903–910.
30. Bai Y., Wang X., Wu D. Novel Cycloliner Cyclotriphosphazene-Linked Epoxy Resin for Halogen-Free Fire Resistance: Synthesis, Characterization, and Flammability Characteristics // *Ind. Eng. Chem. Res.* American Chemical Society, 2012. V. 51, № 46. P. 15064–15074.
31. Effect of adding new phosphazene compounds to poly(butylene terephthalate)/polyamide blends. I: Preliminary study in a batch mixer / R. Scaffaro [et al.]. *Polym. Degrad. Stab.* 2005. V. 90, № 2. P. 234–243.
32. Polyphosphazenes-based flame retardants: A review / X. Zhou [et al.]. *Compos. Part B Eng.* 2020. V. 202. P. 108397.
33. Thin cyclomatrix polyphosphazene films: interfacial polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene with aromatic biphenols / E. Maaskant [et al.]. *Polym Chem.* The Royal Society of Chemistry, 2018. V. 9, № 22. P. 3169–3180.
34. Allcock H.R., Walsh E.J. Phosponitrilic compounds. XIV. Basic hydrolysis of aryloxy- and spiroarylenedioxycyclophosphazenes // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 1972. V. 94, № 13. P. 4538–4545.
35. Andrianov A.K. *Polyphosphazenes for biomedical applications* New Jersey: Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. 2009. 462.
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. Medici A., Fantin G., Pedrini P., Gleria M., Minto F. Functionalization of phosphazenes. 1. Synthesis of phosphazene materials containing hydroxyl groups // *Macromol.* 1992. Vol. 25. Iss. 10. P. 2569–2574.
38. Alekperov D., Shirosaki T., Sahurai T., Popova G., Kireev V., Ihara H. Synthesis and Conformational Characterization of Oligopeptide – Cyclotriphosphazene Hybrids // *Polym. J.* 2003. Vol. 35. Iss. 5. P. 417–421.

39. Jaeger R. De., Gleria M. *Phosphazenes: A Worldwide Insight*. New York: Nova Science Publishers, 2011. 2nd Quarter. 1047 p.
40. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Borisov R.S., Prudskov B.M. Synthesis and modification of oligo(aryloxycyclotriphosphazenes) based on 4,4'-dihydroxydiphenyl-2,2-propane // *Polym. Sci., Ser. B*. 2011. Vol. 53 № (7-8). P. 412–419.
41. Liu J., Tang J., Wang X., Wu D. Synthesis, characterization and curing properties of a novel cycloliner phosphazene-based epoxy resin for halogen-free flame retardancy and high performance // *RSC Advances*. 2012. V. 2. № 13. pp. 5789–5799.
42. Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Solodukhin A.N., Kireev V.V., Buzin M.I., Borisov R.S. Eugenol derivatives of higher chlorocyclophosphazenes and related epoxy oligomers // *Polymer Science. Series B*. 2013. V. 55. № 5-6. pp. 241–251.
43. Brigadnov K. A. Epoxy Oligomers Modified with Epoxyphosphazenes / K. A. Brigadnov, Yu.V. Bilichenko, V.A. Polyakov, R.S. Borisov, K.I. Gusev, T.A. Rudakova, S.N. Filatov, V.V. Kireev // *Polym. Sci. Ser. B*. – 2016. – Vol. 58. – Iss. 5. – P. 549–555.
44. Kireev V.V. Epoxy oligomers based on eugenol cyclotriphosphazene derivatives / V.V. Kireev, N.S. Bredov, Yu.V. Bilichenko, K.A. Lysenko, R.S. Borisov, V.P. Chuev // *Polym. Sci. Ser. A*. – 2008. – Vol. 50. – Iss. 6. – P. 609–615.
45. Bertani R. New phosphazene-based chain extenders containing allyl and epoxide groups / R. Bertani, A. Boscolo-Boscoletto, N. Dintcheva, E. Ghedini, M. Gleria, F. L. Mantia, G. Pace, P. Pannocchia, A. Sassi, R. Scaffaro, A. Venzo // *Designed Monomers and Polymers*. – 2003. – Vol. 6. – Iss. 3. – P. 245–266.
46. Lu S.Y., Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers // *Prog. Polym. Sci.* 2002. V. 27. P. 1661-1712.
47. Allcock H.R., Primrose A.P., Silverberg E.N, Visscher K.B. Synthesis and Crystal Structure of Tris(9,10-phenanthrenedioxy)cyclotriphosphazene. A New Clathration System // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12. Iss. 9. P. 2530–2536.
48. Allcock H.R., Sunderland N.J. Separation of Polymers and Small Molecules by Crystalline Host Systems // *Macromolecules*. 2001. Vol. 34. Iss. 9. P. 3069–3076.

49. Koçak S.B., Koçoğlu S., Okumus A., Kiliç Z., Öztürk A., Hökelek T., Öner Y., Açık, L. Syntheses, spectroscopic properties, crystal structures, biological activities, and DNA interactions of heterocyclic amine substituted spiro-ansa-spiro- and spiro-bino-spiro-phosphazenes // 2013. *Inorganica Chimica Acta*. Vol. 406. P. 160–170.
50. Comotti A., Simonutti R., Stramare S., Sozzani P.  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  MAS NMR investigations of spirocyclotriphosphazene nanotubes // *Nanotechnology*. 1999. Vol. 10. Iss. 1. P.70.
51. Shin Y.J., Ham Y.R., Kim S.H. etc. Application of cyclophosphazene derivatives as flame retardants for ABS // *Journ. Ind. Engin. Chem*. 2010. Vol. 16. P. 364–367.
52. Elmas G., Okumuş A., Kılıç Z., Hökelek T., Açık L., Dal H., Ramazanoğlu N., Koç L.Y. Phosphorus–Nitrogen Compounds. Part 24. Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic and Stereogenic Properties, Biological Activities, and DNA Interactions of Novel Spiro-ansa-spiro- and Ansa-spiro-ansa-cyclotetraphosphazenes // *Inorganic Chemistry*. 2012. Vol. 51. Iss. 23. P. 12841-12856.
53. Hayes R.F., Allen C.W. Polymerization of Cyclophosphazenes with Spirocyclic Methacrylate Containing Substituents // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2010. Vol. 20. Iss. 3. P. 528–533.
54. Jian Sun J, Xiaodong Wang, and Dezhen Wu Novel Spirocyclic Phosphazene Based Epoxy Resin for Halogen-Free Fire Resistance: Synthesis, Curing Behaviors, and Flammability Characteristics // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. Vol.4. Iss.8. P. 4047–4061.
55. Jiang X., Yu G., Li Z., Chu S., Wang S. Synthesis and characterisation of phosphazene derivatives containing dioxybiphenyl and 4-sulfanylquinazoline groups // *Journal of Chemical Research*. 2015. Vol. 39. Iss. 3. P. 162–165.
56. Narayanana R.S., Chandrasekhar V. Molecular, 1D and 2D assemblies from hexakis(3-pyridyloxy)cyclophosphazene containing 20-membered metallamacrocyclic motifs // *Dalton Trans*. 2016. Vol. 45. P. 2273–2283.
57. Görgülü A.O., Koran K., Özen F., Tekin S., SANDAL S. Synthesis, structural characterization and anti-carcinogenic activity of new cyclotriphosphazenes containing

dioxybiphenyl and chalcone groups // *Journal of Molecular Structure*. 2015. Vol. 1087. P. 1-10.

58. 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.

59. 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.

60. 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.

61. Critchley, J.P. Heat-Resistant Polymers / J.P. Critchley, G.J. Knight, M.M. Wright // New York: Plenum Press. - 1983. - Chapter 8. - P. 389.

62. Сиротин И.С. Циклические хлорфосфазены и эпоксидные олигомеры на их основе. дис. ... канд-та хим. наук. М.: ПХТУ им. Менделеева, 2013.

63. Sirotin I.S. Synthesis of Phosphazene-Containing, Bisphenol A Based Benzoxazines and Properties of Corresponding Polybenzoxazines / I.S. Sirotin, I.A. Sarychev, V.V. Vorobyeva, A.A. Kuzmich, N.V. Bornosuz, D.V. Onuchin, I.Yu. Gorbunova and V.V. Kireev // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – Iss 6. – P. 1225.

64. 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.

65. 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.

66. Liu R., Wang X. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin // *Polym. Degrad. Stab*. 2009. V. 94, № 4. P. 617–624.



67. Phosphazene based star-branched polymeric cathode materials via inverse vulcanization of sulfur for lithium–sulfur batteries / S. Yeşilot [et al.]. *Polym Chem. The Royal Society of Chemistry*, 2020. V. 11, № 25. P. 4124–4132.
68. Dez I., De Jaeger R. Synthesis and Radical Polymerization of Methacrylate Monomers Containing Cyclotriphosphazene. Thin-Layer Grafts of Their Polymers on a Poly(vinyl alcohol) Surface // *Macromolecules. American Chemical Society*, 1997. V. 30, № 26. P. 8262–8269.
69. The flame-retardant properties and mechanisms of poly(ethylene terephthalate)/hexakis (para-allyloxyphenoxy) cyclotriphosphazene systems / J. Li [et al.]. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132, № 44.
70. Ulanowska M., Olas B. Biological Properties and Prospects for the Application of Eugenol—A Review // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22, № 7.
71. B. Pavithra, J. Pharm. Eugeol-A Review // *J. Pharm. Sci. Res.* 2014. V. 6, № 3. P. 153–154.
72. Essential oil eugenol: sources, extraction techniques and nutraceutical perspectives / A. Ahmed Khalil [et al.]. *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2017. V. 7, № 52. P. 32669–32681.
73. Солдатенков А. Основы органической химии душистых веществ для прикладной эстетики и ароматерапии. 2006. 240 с.
74. Antimicrobial activity of eugenol and essential oils containing eugenol: A mechanistic viewpoint / A. Marchese [et al.]. *Crit. Rev. Microbiol. Taylor & Francis*, 2017. V. 43, № 6. P. 668–689.
75. Pramod K., Ansari S.H., Ali J. Eugenol: A Natural Compound with Versatile Pharmacological Actions // *Nat. Prod. Commun. SAGE Publications Inc*, 2010. V. 5, № 12. P. 1999–2006.
76. Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals / Z. Sun [et al.]. *Chem. Rev. American Chemical Society*, 2018. V. 118, № 2. P. 614–678.

77. Synthesis of sustainable eugenol/hydroxyethylmethacrylate-based polymers with antioxidant and antimicrobial properties / M. Di Consiglio [et al.]. *Polym Chem. The Royal Society of Chemistry*, 2023. V. 14, № 4. P. 432–442.
78. From Natural Products to Polymeric Derivatives of “Eugenol”: A New Approach for Preparation of Dental Composites and Orthopedic Bone Cements / L. Rojo [et al.]. *Biomacromolecules. American Chemical Society*, 2006. V. 7, № 10. P. 2751–2761.
79. Caillol S., Boutevin B., Auvergne R. Eugenol, a developing asset in biobased epoxy resins // *Polymer*. 2021. V. 223. P. 123663.
80. Facile Synthesis of Eugenol-Based Phosphorus/Silicon-Containing Flame Retardant and Its Performance on Fire Retardancy of Epoxy Resin / M. Yu [et al.]. *ACS Appl. Polym. Mater. American Chemical Society*, 2022. V. 4, № 3. P. 1794–1804.
81. Эпоксидные олигомеры на основе эвгенольных циклотрифосфазеновых производных: 6 / В.В. Киреев [и др.]. *Высокомолекулярные Соединения Серия А. Россия, Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российская академия наук»*, 2008. Т. 50, № 6. С. 951–958.
82. Hexa(eugenol)cyclotriphosphazene modified bismaleimide resins with unique thermal stability and flame retardancy / X. Zhang [и др.]. *React. Funct. Polym.* 2017. V. 113. P. 77–84.
83. Flame retardant eugenol-based thiol-ene polymer networks with high mechanical strength and transparency / T. Liu [et al.]. *Chem. Eng. J.* 2019. V. 368. P. 359–368.
84. Andrianov A.K. Water-soluble polyphosphazenes for biomedical applications // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2006. V. 16. № 4. P. 397-406.
85. Yuan, W., Zhu, L., Huang, X., Zheng, S., Tang, X. Synthesis, characterization and degradation of hexa-armed star-shaped poly(l-lactide)s and poly(d,l-lactide)s initiated with hydroxyl-terminated cyclotriphosphazene // *Polymer Degradation and Stability*. 2005. Vol. 87. № 3. P. 503-509.
86. Allcock H.R. The synthesis of functional polyphosphazenes and their surfaces // 1998.

87. Xu G.R., Xu M.J., Li B. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance // *Polymer Degradation and Stability*. 2014. V. 109. P. 240-248.
88. Allcock H.R., Kwon S. An ionically crosslinkable polyphosphazene: poly [bis (carboxylatophenoxy) phosphazene] and its hydrogels and membranes // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 1. P. 75-79.
89. Andrianov A.K., Svirkin Y.Y., LeGolvan M.P. Synthesis and biologically relevant properties of polyphosphazene polyacids // *Biomacromolecules*. 2004. V. 5. № 5. P. 1999-2006.
90. Miyata K., Muraoka K., Itaya T., Tanigaki T., Inoue K. Synthesis and thermal properties of polyesters from cyclotriphosphazene // *European Polymer Journal*. 1996. Vol. 32. №. 11. P. 1257-1261.
91. Tunca U., Hizal G. Synthesis and Characterization of Aromatic Poly(etherketone)s Containing Cyclotriphosphazene Units // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 1998. Vol. 36. №. 8. P. 1227-1232.
92. Teasdale I., Brüggemann O. Polyphosphazenes: Multifunctional, Biodegradable Vehicles for Drug and Gene Delivery // *Polymers*. 2013. Vol. 5. №. 1. P. 161-187.
93. Lee, H.; Neville, K. *Handbook of Epoxy Resins*; McGraw-Hill: New York, 1967, Chapter 20.
94. Николаев А. Ф., Ван Эр-Тень., Зырянова Г.А., Лебедева Э.В., Афанасьева А.С. // *Пластические массы*. 1966. № 3. P. 17.
95. Potter W. G. *Epoxy Resins*; Springer-Verlag: New York, 1970, pp. 92– 209.
96. *Handbook of Composites*; G. Lubin Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1982, pp. 57- 89.
97. Liu H., Wang X., Wu D. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy // *Polymer degradation and stability*. Elsevier Ltd, 2014.

98. El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S.E., Rafik M., El Harfi A. Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. V. 94(11). pp. 2101-2106.
99. Gouri M., Bachiri A., Hegazi S., Ziraoui R., Rafik M., Harfi A. A phosphazene compound multipurpose application– Composite material precursor and reactive flame retardant for epoxy resin materials // *J. Mater. Environ. Sci.* 2011. V. 2. P. 319-334.
100. El Gour M., El-Harfi A. Modifications chimiques de l'hexachlorocyclotriphosphazène-Préparation de retardateurs de flame et de matériaux polymères ignifuges écologiques (Chemical modification of hexachlorocyclotriphosphazene–Preparation of flame retardants and ecological flame retardant polymers) // *Journal of Materials and Environmental Science*. 2012. V. 3. № 1. P. 17-33.
101. Hayes R. F., Allen C. W. The mechanism of a phosphazene–phosphazane rearrangement // *Dalton Transactions*. 2016. V.45. Iss. 5. pp. 2060-2068.
102. El Gouri M., Hegazi S.E., Rafik M., El Harfi A. Synthesis and thermal degradation of phosphazene containing the epoxy group // *Annales de Chimie: Science des Matériaux*. 2010. V. 35(1), pp. 27-39.
103. Киреев В.В. et al. Исследование процессов образования фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров методом лазерной масс-спектрометрии // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2018. Vol. 60, № 3. P. 111–133.
104. Clayden J., Greeves N., Warren S. *Organic Chemistry*. OUP Oxford, 2012. 1261 p.
105. Liu J., He Z., Wu G., Zhang X., Zhao C., Lei C. Synthesis of a novel nonflammable eugenol-based phosphazene epoxy resin with unique burned intumescent char // *Chemical Engineering Journal*. 2020. V. 390, p. 124620.
106. И.С. Сиротин, Ву Суан Шон, Е.А. Горбунова, Р.С. Борисов, Ю.В. Биличенко, Т.И. Кузнецова, В.В. Киреев. Состав и некоторые свойства эпоксидных олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена и дифенилолпропана // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2022. – № 2. – С. 30-37.

107. Синтез органо-неорганических гибридных олигомеров для стоматологии // Чистяков Е. [и др.] Успехи в химии и химической технологии. 2010. V. 24. № 2 (107).
108. Метакрилатсодержащие олигофосфазены как перспективные модификаторы полимерных композиционных материалов для стоматологии // Чуев В. [и др.] Материалы в стоматологии. 2010. № 3-С. Р. 94-96.
109. Lu S.-Y., Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers // Progress in polymer science. 2002. V. 27. № 8. P. 1661-1712.
110. Чистяков Е. М. Метакриловые производные олигомерных арилоксифосфазенов / Е. М Чистяков, В. В. Киреев, С. Н. Филатов, М. А. Бабушкина // Успехи в хим. и хим. техн., 2008. – Т. 22 – № 5. – С. 101-103.
111. Anzai M., Ohashi M. Studies on the reaction product of hexachlorocyclotriphosphazene and 2-hydroxyethyl methacrylate and on the physical properties of its polymer // The Journal of Nihon University School of Dentistry. 1984. V. 26. № 2. P. 109-118.
112. Brown D.E., Allen C.W. Homo-and copolymerization of (methacryloyl ethenedioxy) pentachlorocyclotriphosphazene // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers. 1991. V. 1. № 2. P. 189-198.
113. Studies on Polyfunctional Cyclophosphazene Monomers for Dental Use (I)/ H. Hirose [et al.]. The Journal of Nihon University School of Dentistry. 1987. V. 29. № 4. P. 287-297.
114. Dental cavity filling composite material: пат. 4579880 US; заявл. 24.04.84; опубл. 01.04.86.
115. Liu F., Wei H., Huang X., Zhang J., Zhou Y., Tang X. Preparation and properties of novel inherent flame-retardant cyclotriphosphazene-containing epoxy resins // Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. 2010. V. 49(5), pp. 1002-1011.
116. Панфилова Д.В. Карбоксилсодержащие олигофосфазены и полимерные композиции на их основе. дис... канд. Хим. Наук – М., 2018. – 122 с.

117. Бригаднов К. А. Синтез и свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров. дис... канд. Хим. Наук – М., 2017. – 159 с.
118. New cross-linkable poly[bis(octafluoropentoxy) phosphazene] biomaterials: Synthesis, surface characterization, bacterial adhesion, and plasma coagulation responses / L.-C. Xu [et al.]. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 2020. V. 108, № 8. P. 3250–3260.
119. Crosslinkable fluorophenoxy-substituted poly[bis(octafluoropentoxy) phosphazene] biomaterials with improved antimicrobial effect and hemocompatibility / Alwine S. [et al.]. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 2023. V 111. P. 1533–1545.
120. Confined crystallization and degradation of six-arm star PCL with core of cyclotriphosphazene in epoxy thermosets / P. Zhang [et al.]. / *Eur. Polym. J.* 2020. V. 139. P. 109989.
121. Cyclotriphosphazene as a Dendritic Core for the Preparation of Columnar Supermolecular Liquid Crystals / J. Barberá [et al.]. / *Chem. Mater.* American Chemical Society, 2006. V. 18, № 23. P. 5437–5445.
122. Получение фосфазен-содержащего пластификатора полимерных материалов / М.А. Эрькина [и др.]. *Успехи в химии и химической технологии.* 2017. Т. 31, № 11. С. 149–151.
123. Phosphazene-based ionic liquids: synthesis, temperature-dependent viscosity, and effect as additives in water lubrication of silicon nitride ceramics / B.A. Omotowa [et al.]. / *Inorg. Chem.* 2004. V. 43, № 17. P. 5466–5471.
124. Synthesis of Resorcinol-Based Phosphazene-Containing Epoxy Oligomers / I.A. Sarychev [et al.]. *Polymers.* 2019. V. 11, № 4. P. 614.
125. Effect of a novel phosphorous–nitrogen containing intumescent flame retardant on the fire retardancy and the thermal behaviour of poly(butylene terephthalate) // *Polym. Degrad. Stab.* Elsevier, 2006. V. 91, № 6. P. 1295–1299.
126. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. «Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе» издательство «Профессия», 2020 г, 576 с.

127. Yu. V. Bilichenko, Pham Van Thuan, R. S. Borisov and V.V. Kireev. Synthesis of Mixed Functional Oligoaryloxycyclotriphosphazenes // Polym. Sci. Ser. B. – 2022. – V. 64. – N. 6 – P. 855-862.
128. Bilichenko, Pham Van Thuan, D.V. Onuchin, R. S. Borisov, I. B. Sokolskaya and V.V. Kireev. Novel Epoxy-Aryloxy Cyclotriphosphazenes with Reduced Functionality // Polym. Sci. Ser. B. – 2023. – V. 65 – N. 6 – P. 746-754.