

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

**На правах рукописи**



**Биличенко Юлия Викторовна**

**СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ  
ОЛИГОАРИЛОКСИФОСФАЗЕНОВ И ПОЛИМЕРОВ  
НА ИХ ОСНОВЕ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант:  
д.х.н., профессор Киреев В.В.

**Москва – 2024**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1 Этапы развития химии и технологии фосфазенов .....	9
1.2 Олигомерные арилоксифосфазены, содержащие функциональные группы..	14
1.2.1 Олигомерные гидроксиарилоксифосфазены .....	14
1.2.2 Олигомерные эпоксифосфазены .....	21
1.2.3 Карбоксильные производные олигофосфазенов .....	37
1.2.4 Метакриловые производные олигофосфазенов.....	47
1.2.5 Области применения функциональных арилоксифосфазенов.....	51
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	54
2.1 Синтез функциональных олигомерных арилоксициклофосфазенов с одним типом функциональных групп.....	54
2.1.1 Олигомерные гидроксиарилоксициклофосфазены на основе хлорциклофосфазенов и дифенолов .....	54
2.1.2 Олигомерные гидроксиарилоксициклофосфазены на основе хлорциклофосфазенов пониженной функциональности .....	62
2.1.3 Эпоксидные производные олигомерных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов пониженной функциональности.....	71
2.1.4 Эпоксидные производные арилоксициклофосфазенов на основе хлорциклофосфазенов и 4-аллил-2-метоксифенола.....	85
2.1.5 Карбоксильные производные арилоксициклофосфазенов на основе хлорциклофосфазенов и метилового эфира <i>n</i> -гидроксibenзойной кислоты ...	93
2.1.6 Метакриловые производные олигомерных арилоксициклофосфазенов	109
2.2 Олигомерные арилоксициклофосфазены со смешанными функциональными группами в арилокси-радикалах .....	121
2.3 Свойства и применение фосфазеносодержащих олигомеров.....	138
2.3.1 Отверждение эпоксифосфазенов обычными отвердителями.....	138
2.3.2 Отверждение функциональными олигофосфазенами.....	142
2.3.3 Огнестойкость композиций на основе фосфазеносодержащих олигомеров .....	150

2.3.4	Применение фосфазеновых эпоксидных олигомеров.....	151
2.3.5	Стоматологические пломбировочные композиции, модифицированные фосфазен-метакрилатными олигомерами .....	152
3	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	155
3.1	Характеристики исходных соединений .....	155
3.2	Методики синтеза .....	160
3.3	Методы анализа.....	182
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	183
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	186
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	188

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Фосфазены, в частности хлорциклофосфазены, известны почти 200 лет и интерес к этим соединениям волнообразно проявлял весь этот период. Так в середине XIX века в связи с установлением природы ароматичности бензола и других органических соединений остро обсуждался вопрос о природе делокализации  $\pi$ -электронов в гексахлорциклотрифосфазене (ГХФ), которая подтверждалась наличием плоского кольца и одинаковыми размерами связей  $P=N$ , но не соответствовала присущему органическим ароматическим соединениям комплексу химических свойств, например, способность к термической полимеризации ГХФ и его высших циклических аналогов с образованием линейного высокомолекулярного полидихлорфосфазена (ПДХФ). Именно к этому полимеру было приковано внимание исследователей в начале 30-х годов прошлого века в связи с его негорючестью и высокой термостойкостью. Однако ПДХФ оказался нестабильным и легко гидролизовался на воздухе. Тем не менее органические производные ГХФ и ПДХФ оказались устойчивыми соединениями с широко варьируемым комплексом свойств, в частности, поли-бис-трифторэтоксифосфазен, кроме его тромборезистентности, обладал широким интервалом мезоморфного состояния около 200 °С. Практический интерес к фосфазенам резко возрос в связи с установлением способности линейных олигоалкоксифосфазенах к комплексообразованию с тяжелыми металлами. Начавшееся в нашей стране первое в мире производство линейных хлорфосфазенов и их алкокси-производных выявило необходимость практического использования для указанных целей оказавшегося невостребованным ГХФ. Особенно перспективным в этом направлении оказались органопроизводные ГХФ с различными функциональными группами в связанных с атомами фосфора органических радикалах. Различная природа этих радикалов и находящиеся в них функциональных групп открывали широкие возможности использования функциональных олигоорганфосфазенов для модификации и синтеза полимеров реакциями поликонденсации.

**Степень разработанности темы.** К моменту начала настоящей работы были получены многочисленные олигоорганофосфазены и установлена перспективность их использования в качестве связующих и модификаторов полимерных композиционных материалов. Однако не были достаточно разработаны методы направленного синтеза олигофосфазенов с функциональными группами, необходимыми для их химического связывания с компонентами полимерных композиций.

**Цель работы:** установление основных закономерностей синтеза органофосфазенов, содержащих в соединенных с атомами фосфора ароматических радикалах различные по природе и числу функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, сложноэфирные, аллильные, метакриловые, эпоксидные), особенностей строения этих соединений и их физических и химических свойств, а также выявление путей синтеза на основе указанных соединений олигомеров и полимеров для использования в качестве модификаторов или связующих для при получении негорючих и термостойких полимерных композиционных материалов.

**Задачи работы.** При взаимодействии хлорциклофосфазенов с функциональными фенолами необходимо было решить следующие задачи:

- вследствие высокой функциональности исходных хлорциклофосфазенов исключить возможность гелеобразования при их взаимодействии с двухатомными фенолами;

- достичь максимальной или полной степени замещения атомов хлора в хлорциклофосфазенах;

- исключить протекания побочных реакций фосфазеновых циклов в условиях как первичного замещения, так и последующих превращений функциональных групп;

- разработать эффективные и направленные методы синтеза функционализированных олигофосфазенов, адаптируемые для производства в укрупненных масштабах.

**Научная новизна:**

1. Реакциями хлорциклофосфазенов с фенолами и дифенолами и их смесями синтезированы ряды частично или полностью замещенных арилоксифосфазеновых олигомеров (АФО) с одинаковыми или различными функциональными группами в связанных с атомами фосфора арилоксирадикалах.

2. Установлены оптимальные условия синтеза АФО – соотношение исходных реагентов, среда, температура, продолжительность, наличие катализаторов и вспомогательных веществ. Показано отсутствие побочных превращений, затрагивающих как фосфазеновые циклы, так и функциональные группы.

3. Синтезировано и идентифицировано более 70 новых АФО с гидроксильными, аллильными, карбоксильными, сложноэфирными, эпоксидными и метакриловыми группами.

4. Обнаружено неизвестное ранее явление переэтерификации арилокси-групп в АФО при взаимодействии их с фенолятами других фенолов.

5. Установлено изменение знака теплового эффекта при отверждении олигоэпоксифосфазенов карбоксил-содержащими циклофосфазенами.

**Теоретическая и практическая значимость.** При синтезе АФО взаимодействием ГХФ с дифенолами установлено отклонение протекающих процессов от теоретических значений условий гелеобразования, рассчитанных по уравнению Флори. Это отклонение объяснено как понижающейся реакционной способностью атомов хлора в хлорциклофосфазенах по мере роста степени их замещения, так и стерическими факторами.

Полученные АФО показали положительные результаты при испытании их в качестве модификаторов или компонентов связующих полимерных композиционных материалов с повышенной термо- и огнестойкостью.

АФО с метакриловыми группами оказались эффективными модификаторами стоматологических пломбирочных материалов, существенно повышающими их адгезионные и физико-механические свойства.

**Методология и методы исследования, степень достоверности результатов** основаны на использовании комплекса современных методов:  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии, матрично-активированной лазерной десорбционно-ионизационной спектроскопии (MALDI-TOF), ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), совмещенного термогравиметрического анализа (СТА), динамического механического анализа (ДМА), стандартизованных методик определения механических характеристик, огнестойкости и других. Оценка свойств олигофосфазенов и композиционных материалов на их основе осуществлена в соответствии с системой государственных стандартов.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Разработка методов синтеза функционализированных олигомерных фосфазенов.
2. Результаты исследования их строения и свойств.
3. Рекомендации по использованию олигофосфазенов в качестве связующих и модификаторов полимерных композиционных материалов.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на Международных и Всероссийских конференциях: XXth Anniversary International Scientific GeoConference SGEM 2020 (Албена, Болгария, 2020 г.), VIII, XIX, XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Эльбрус, Россия, в 2022, 2023 и 2024 гг.), XI Международная конференция «Полимерные материалы пониженной горючести» (Волгоград, Россия, 2023 г.), XXVI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, Россия, 2023 г.), II Коршаковской Всероссийской конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры» (Москва, Россия, 2021 г.), XXVI Всероссийской конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, Россия, 2020 г.), Восьмая Всероссийская Каргинская конференция. «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «Полимеры — 2020» (Москва, Россия, 2020 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 22 научные работы, в том числе 20 статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 12 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Получено 6 патентов РФ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из следующих разделов: введение, обсуждение результатов, экспериментальная часть, заключение, список сокращений и условных обозначений, а также список литературы. Общий объем работы составляет 207 страниц, включая 54 рисунка и 29 таблиц. Список литературы содержит 173 наименования.



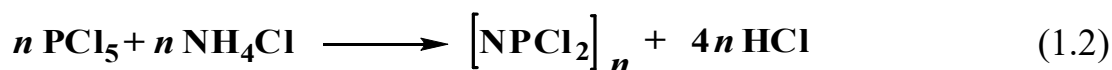
## 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Этапы развития химии и технологии фосфазенов

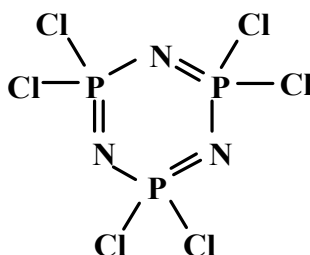
Впервые синтез нитрилхлоридов фосфора (фосфазенов) из пятихлористого фосфора и газообразного аммиака (1.1) упоминается в переписке Юстуса Либиха и Фридриха Велера в 1832 году [1], а первые опубликованные работы появляются в 1834 году [2-3]:



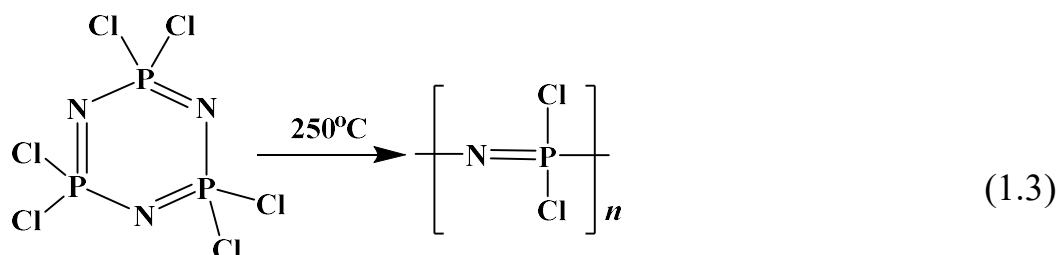
Либихом и Велером были выделены незначительные количества неопознанных белых кристаллов, которые в 1864 году Гладстоном и Холмсом идентифицированы как соединения молекулярной формулой  $(\text{NPCl}_2)_3$  [4,5]. В 1870 году Вихельхаус предложил использовать вместо аммиака хлорид аммония (1.2) [6]:



В 1895 году Дж. Стокс предположил циклическую структуру этого кристаллического соединения [7]:



Кроме того, он сообщил о протекании термической полимеризации хлорциклофосфазенов (1.3), в результате которой был получен первый «неорганический» негорючий каучук [8]:



Стокс также изучал реакции гидролиза и замещения хлорциклофосфазенов [9-10].

Начало двадцатого века ознаменовало старт исследований по синтезу галогенфосфазенов и их производных [11-30]. Значительный вклад в изучение взаимодействия  $\text{PCl}_5$  с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  внесли работы Шенка и Рёмера [11]. Предложенная ими методика синтеза остается актуальной и в настоящее время.

В начале 60-х годов XX века М. Бекке-Геринг с коллегами представили механизм реакции аммонолиза пентахлорида фосфора, который получил широкое признание в научном сообществе. [21-22, 24] (Рисунок 1.1).

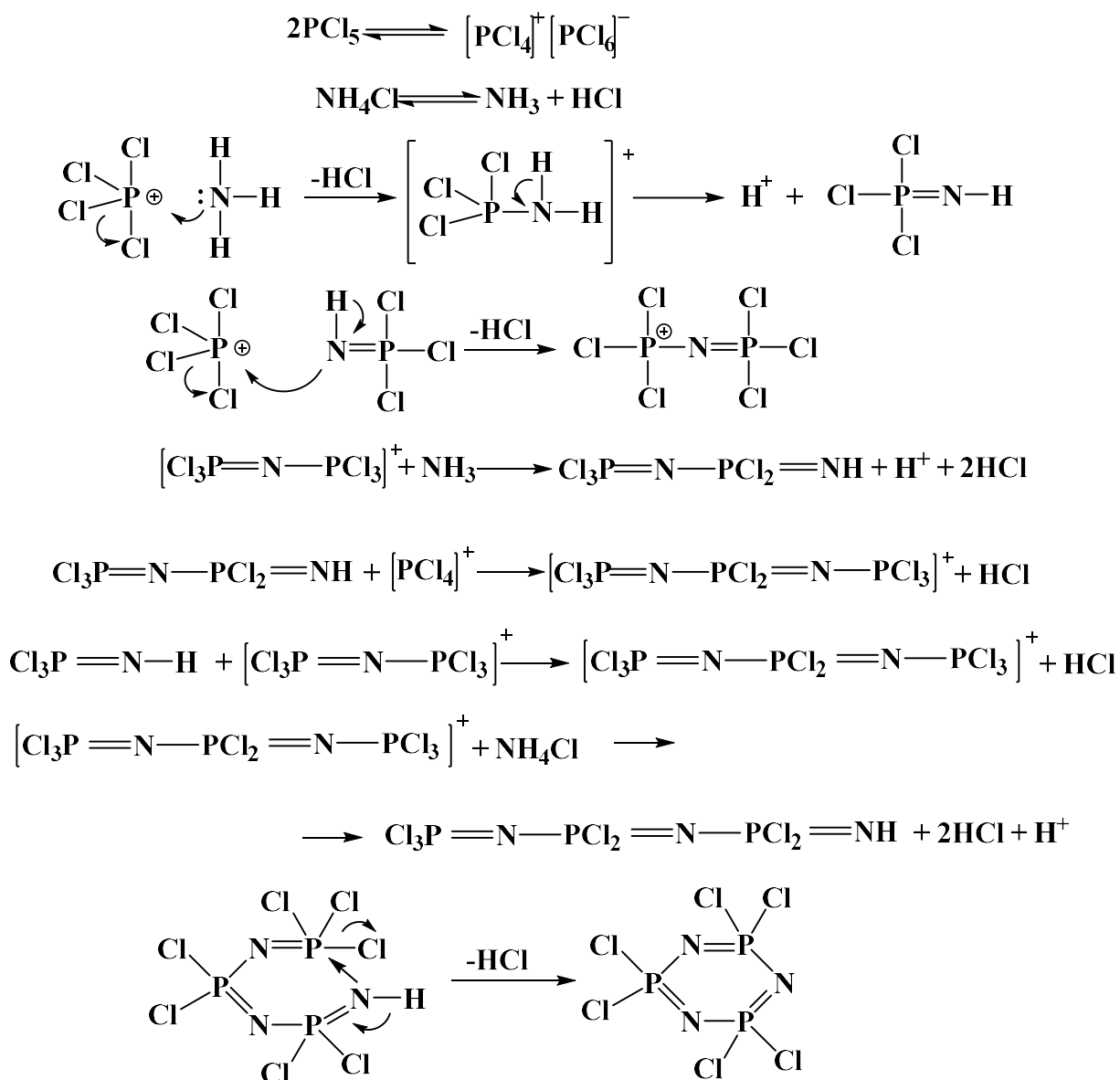


Рисунок 1.1 – Механизм реакции аммонолиза пентахлорида фосфора предложенный М. Бекке-Геринг с коллегами

В 1970 году Дж. Эмсли с сотрудниками предложили альтернативный механизм этой реакции. Его ключевым отличием является механизма циклизации, сопровождающийся отщеплением катиона  $[\text{PCl}_4]^+$  [27, 28] (Рисунок 1.2).

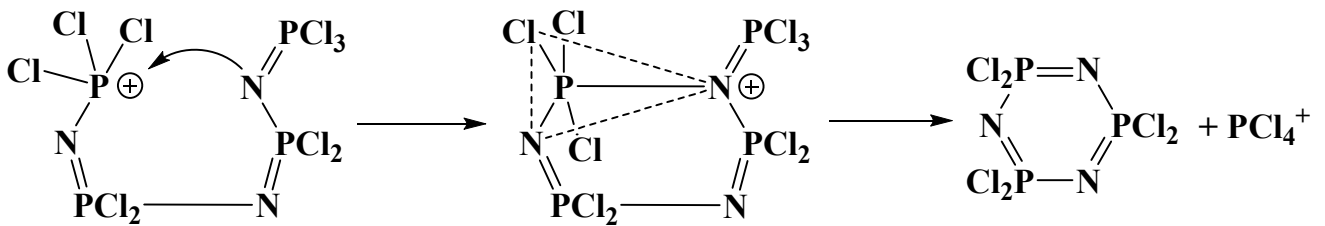
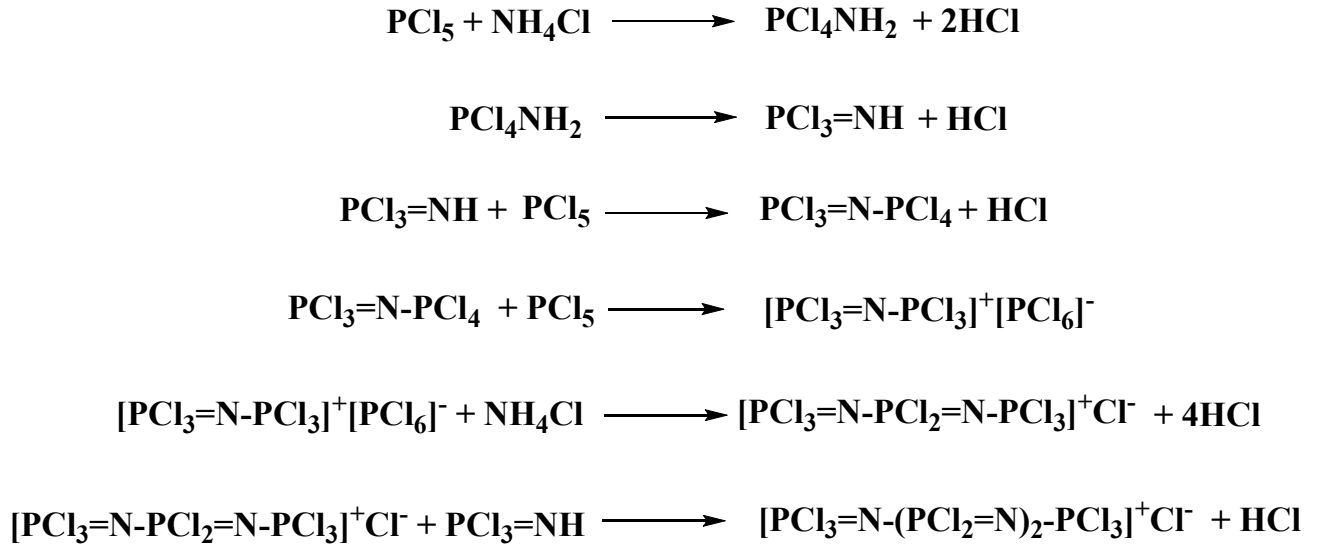
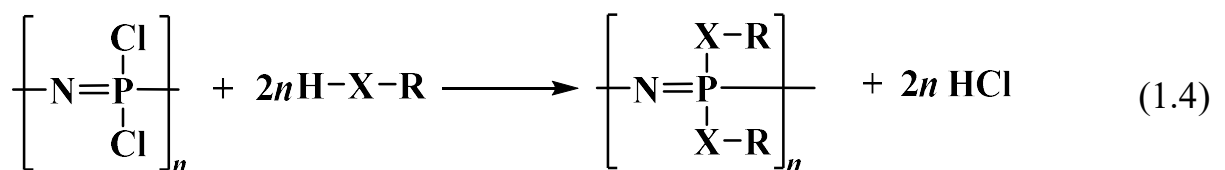


Рисунок 1.2 – Механизм реакции аммонолиза пентахлорида фосфора, предложенный Дж. Эмсли с сотрудниками

Однако, оба предложенных механизма лишь частично экспериментально подтверждаются, и в настоящее время отсутствует однозначное мнение по этому вопросу.

Появляются первые исследования, посвященные синтезу различных производных фосфазенов, таких как фенил- [17, 20], алкилмино- [19], арилокси- [29] и других замещенных гомологов (1.4):



где: X – O, S, NH.

В эти же годы наравне с зарубежными исследователями, отечественные ученые также начинают активно заниматься изучением синтеза и свойств фосфазенов [23, 25, 26, 29, 30]. В частности, в Московском химико-технологическом институте имени Д.И. Менделеева (МХТИ им. Д.И. Менделеева) формируется научная группа под руководством С.М. Живухина и В.В. Киреева.

Начиная с 1970-х годов XX века в мире произошло стремительное увеличение количества исследований и публикаций, посвященных фосфазенам. Синтезируют новые соединения, которые находят практическое применение. Так в СССР в ВНИИХТ совместно с МХТИ им. Д.И. Менделеева была разработана технология и организовано первое промышленное производство линейных олигомерных алкоксифосфазенов для использования в качестве высокоэффективных экстрагентов при извлечении и разделении тяжелых металлов. Работа была высоко оценена и номинирована на Ленинскую премию 1974 года.

Атомы хлора в хлорфосфазенах обладают высокой реакционной способностью, что позволяет легко и эффективно получать различные производные на их основе. Хлорфосфазены вступают в реакции алкоголиза, фенолиза, аминоллиза, гидролиза, а также реакции с металлоорганическими соединениями и другими (Рисунок 1.3).

На сегодняшний день синтезировано более пяти тысяч видов циклических и линейных фосфазенов, и с течением времени это количество продолжает расти.

Исследования в области фосфазенов продолжают развиваться, открывая новые возможности для их применения в различных областях, включая экстракцию тяжелых металлов и создание новых материалов. Это подчеркивает важность как теоретических, так и практических исследований в данной области химии.

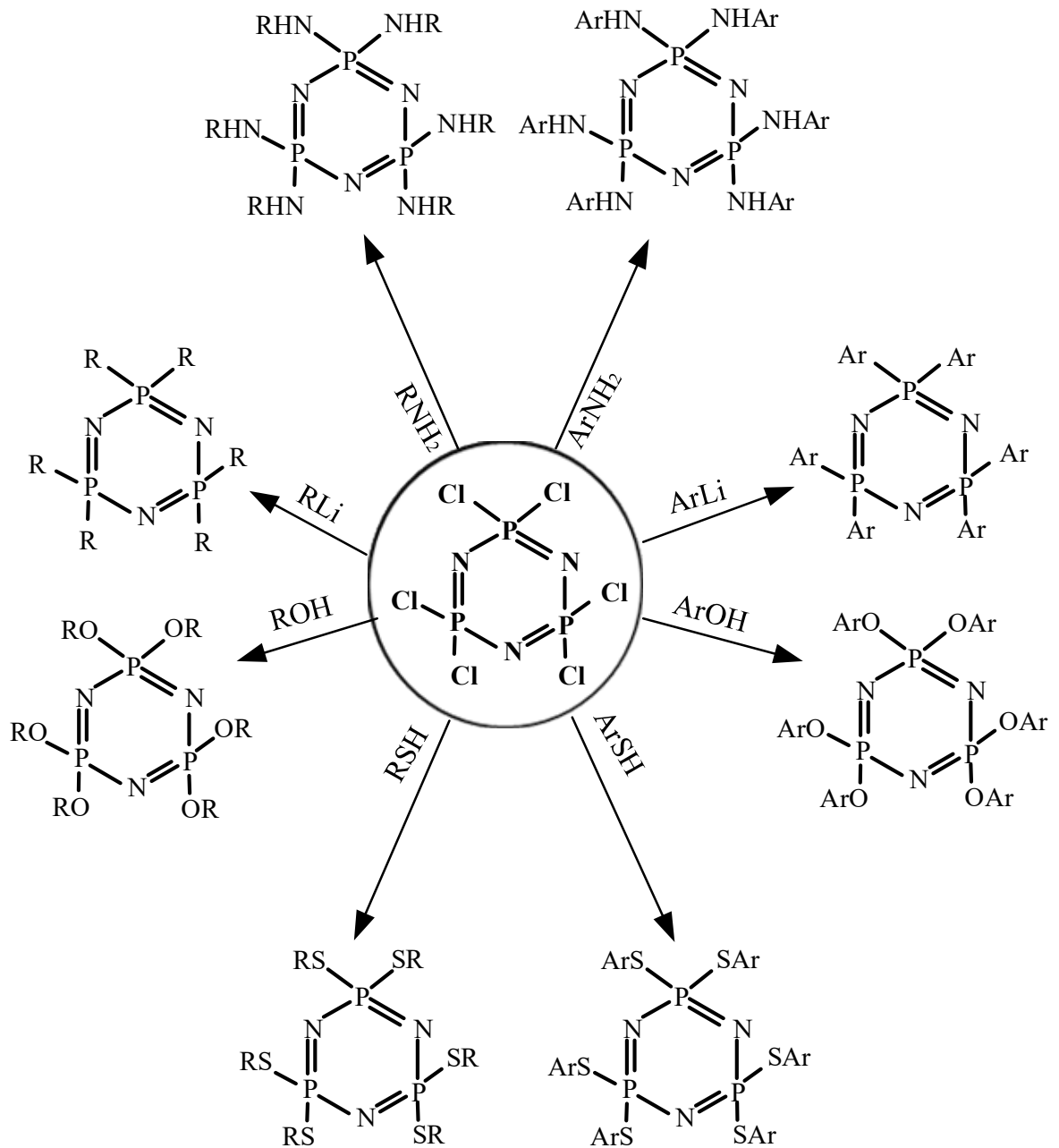


Рисунок 1.3 – Схема синтеза органоциклотрифосфазенов, где R – алифатический и Ar – ароматический радикал

## 1.2 Олигомерные арилоксифосфазены, содержащие функциональные группы

Наиболее значимой и привлекательной особенностью химии фосфазенов является возможность широкого разнообразия типов боковых групп [31]. Включение различных заместителей способствует формированию уникальных свойств, что позволяет в рамках одного класса соединений сосуществовать как гидрофобным, так и водорастворимым, а также биоактивным и биоинертным материалам, ионным проводникам и электроизоляторам.

Благодаря возможности широкого варьирования свойств органофосфазены могут найти применение в различных областях народного хозяйства от медицины и стоматологии [32-34] до огнестойких и негорючих полимерных материалов [35-40]

### 1.2.1 Олигомерные гидроксиарилоксифосфазены

Гидроксиарилоксифосфазены (ГАрФ) представляют собой значимые производные фосфазенов, которые могут служить как целевыми продуктами, так и прекурсорами для дальнейших химических превращений, не затрагивающих тримерный цикл.

В литературе представлено несколько способов синтеза гидроксиарилоксифосфазенов. Среди них можно выделить два:

- синтез гидроксиарилоксифосфазенов при избытке бифенолов [41-43];
- использование защитных групп при получении ГАрФ [44-46].

Применение избытка дигидроксипроизводных является простым и распространенным способом синтеза гидроксиарилоксифосфазенов. Тем не менее, ГАрФ, полученные таким способом, содержат большое количество непрореагировавшего избыточного дифенола и нуждаются в последующем его удалении и очистке продукта.

Реакция, в которой используется избыток дифенола, дает возможность создавать как частично [42], так и полностью сшитые олигомеры и полимеры [47,48].

Применение смеси ди- и монофенолятов натрия имеющих различную реакционную активность к гексахлорциклотрифосфазену дает возможность синтезировать частично сшитые олигомеры и полимеры с незначительным количеством ветвлений в структуре. Изменяя соотношение фенолятов в исходной смеси, можно регулировать частоту сшивки. Так при эквимольном соотношении ГХФ:дифенол образуются трехмерные сшитые структуры, а при значительном избытке дифенолов этого можно избежать (Рисунок 1.4) [42].

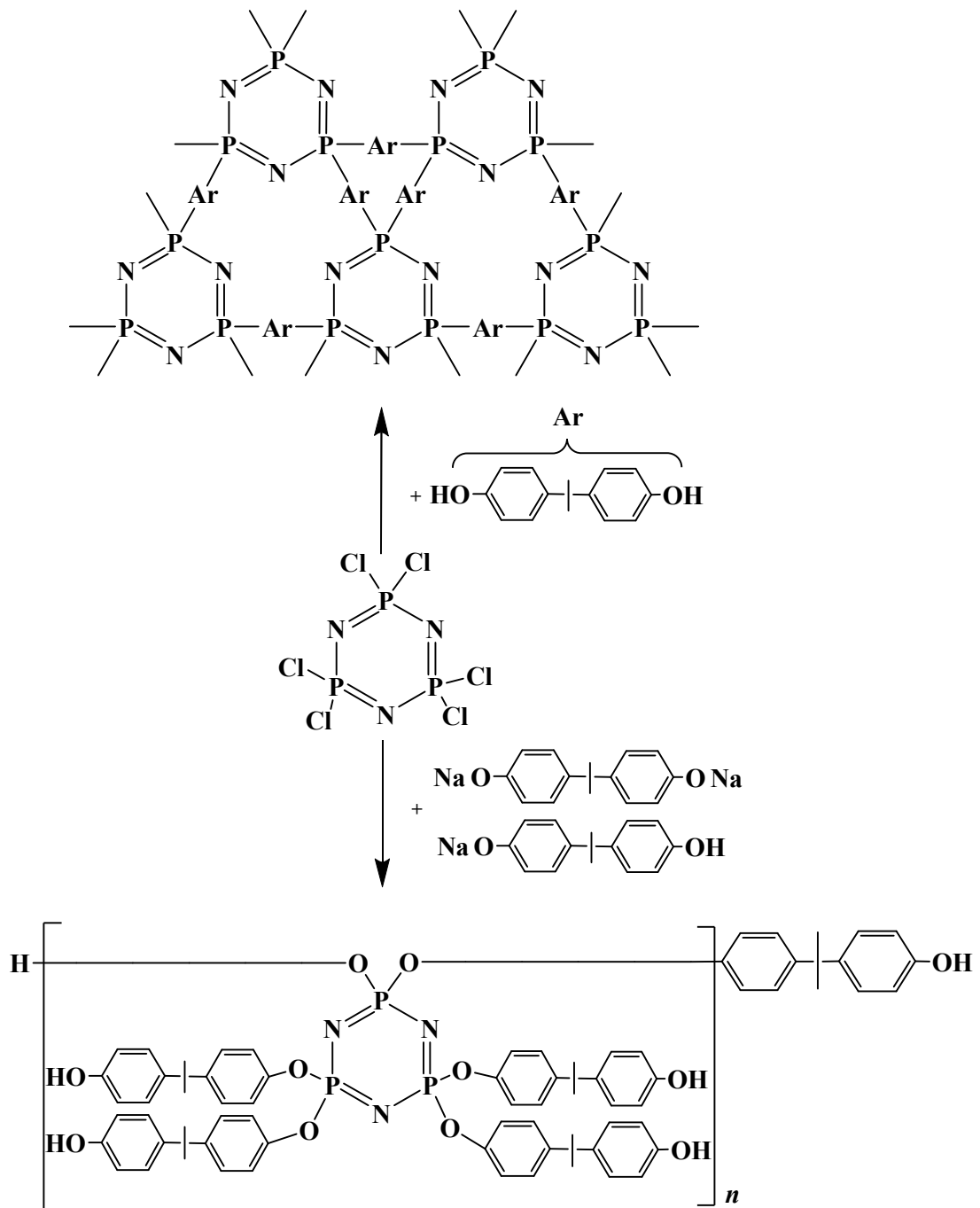
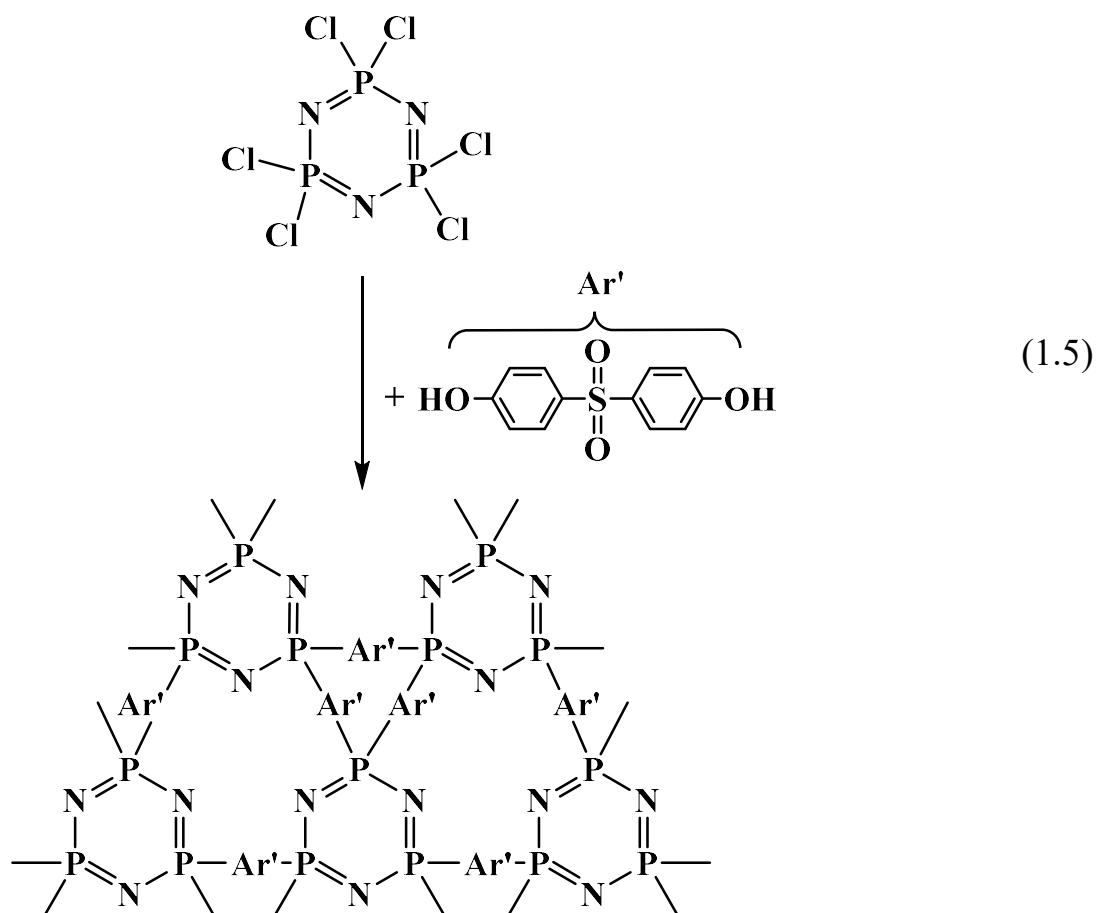


Рисунок 1.4 – Схема синтеза линейных и сшитых ГАрФ

В литературе описаны сшитые цикломатричные фосфазены, полученные с применением в качестве бифункционального дифенола – 4,4'-сульфонилдифенола (1.5) [47]. Применение таких материалов в производстве микросфер с гидроксильными функциональными группами на поверхности открывает новые возможности в области адгезии, модификации поверхности и взаимодействия с другими материалами.

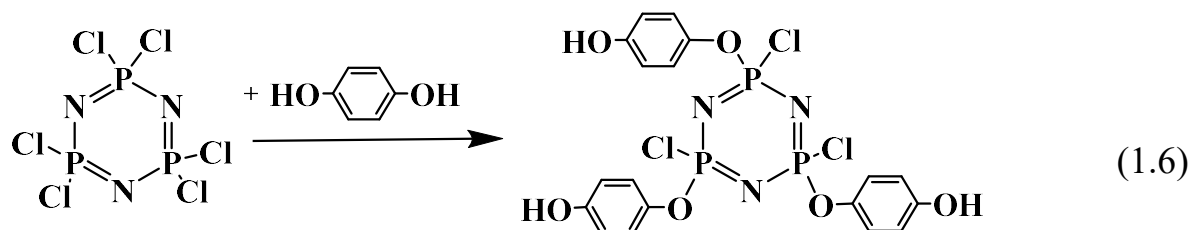


Гидроксиарилоксифосфазены можно также синтезировать, используя гидрохинон или резорцин в качестве исходных дифенолов.

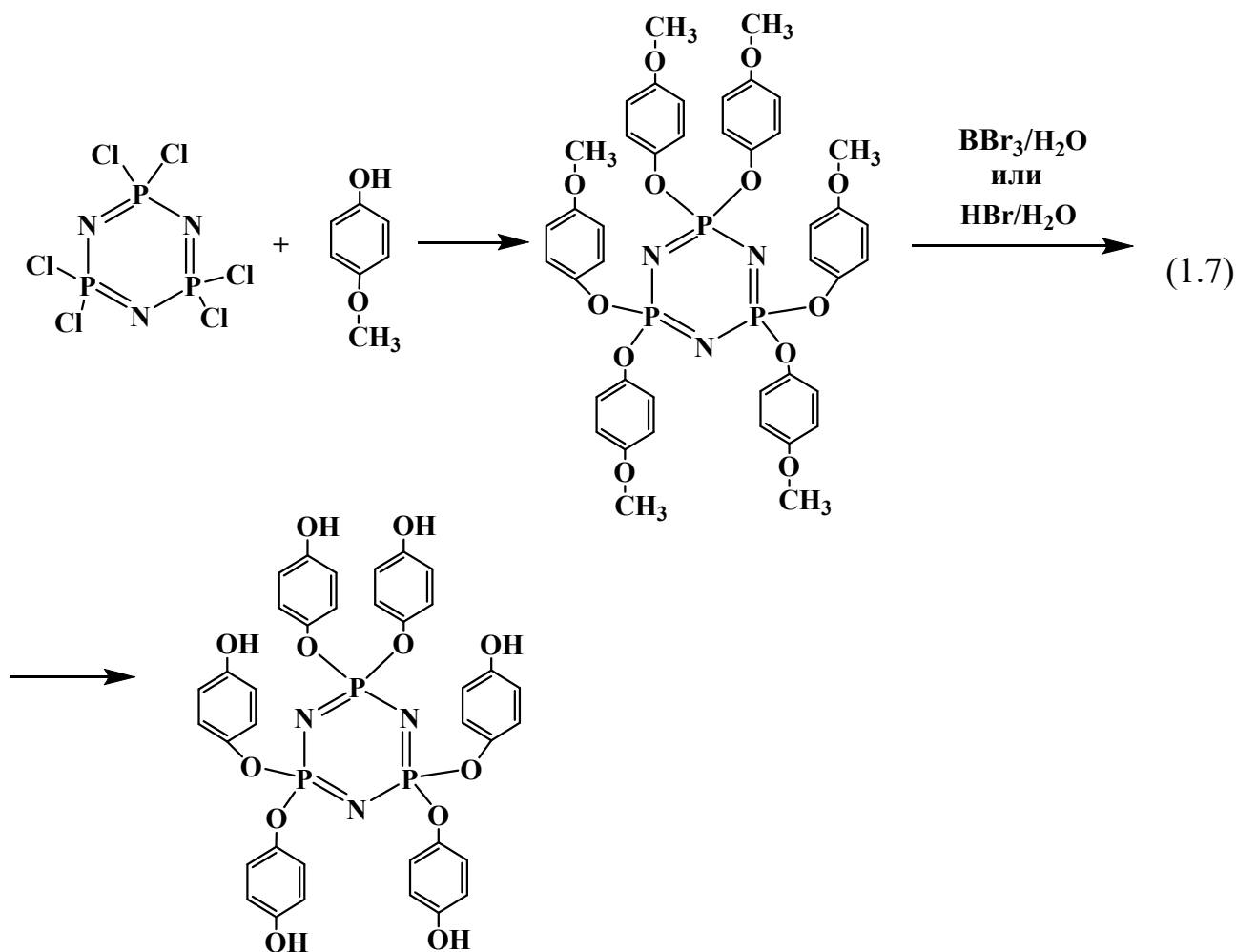
В работе [41] авторы проводили поликонденсацию ГХФ с гидрохиноном в системе водного раствора тетрагидрофурана с добавлением NaOH и при этом удастся заменить не более двух-трех атомов хлора в фосфазеновом цикле (1.6). Гидрохинон, из-за склонности к окислению и образованию радикала, обладает меньшей устойчивостью по сравнению с дифенилпропаном. Таким образом, при использовании гидрохинона в синтетических процессах необходимо тщательно

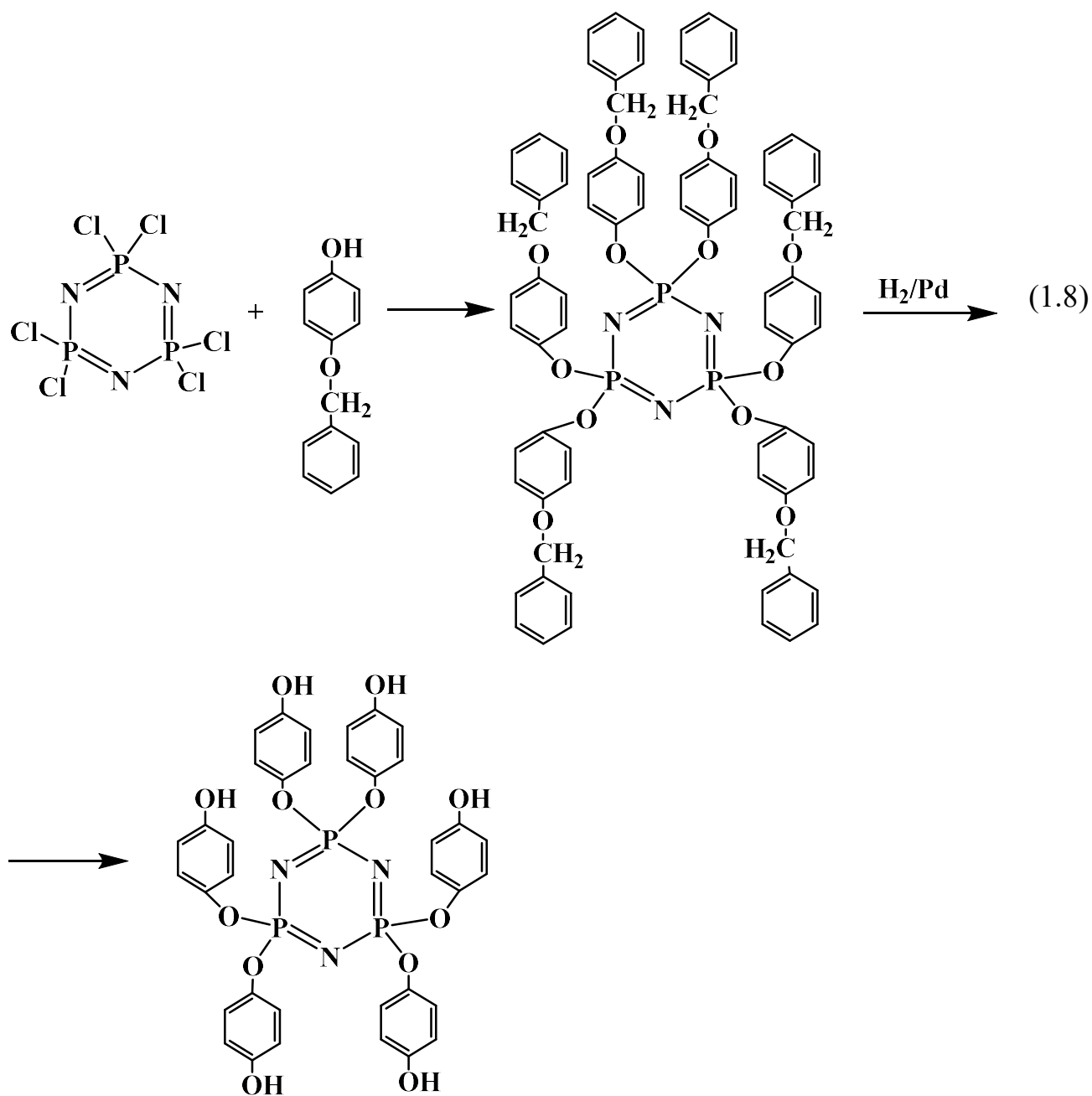


подбирать условия реакции для обеспечения стабильности и минимизации побочных эффектов.

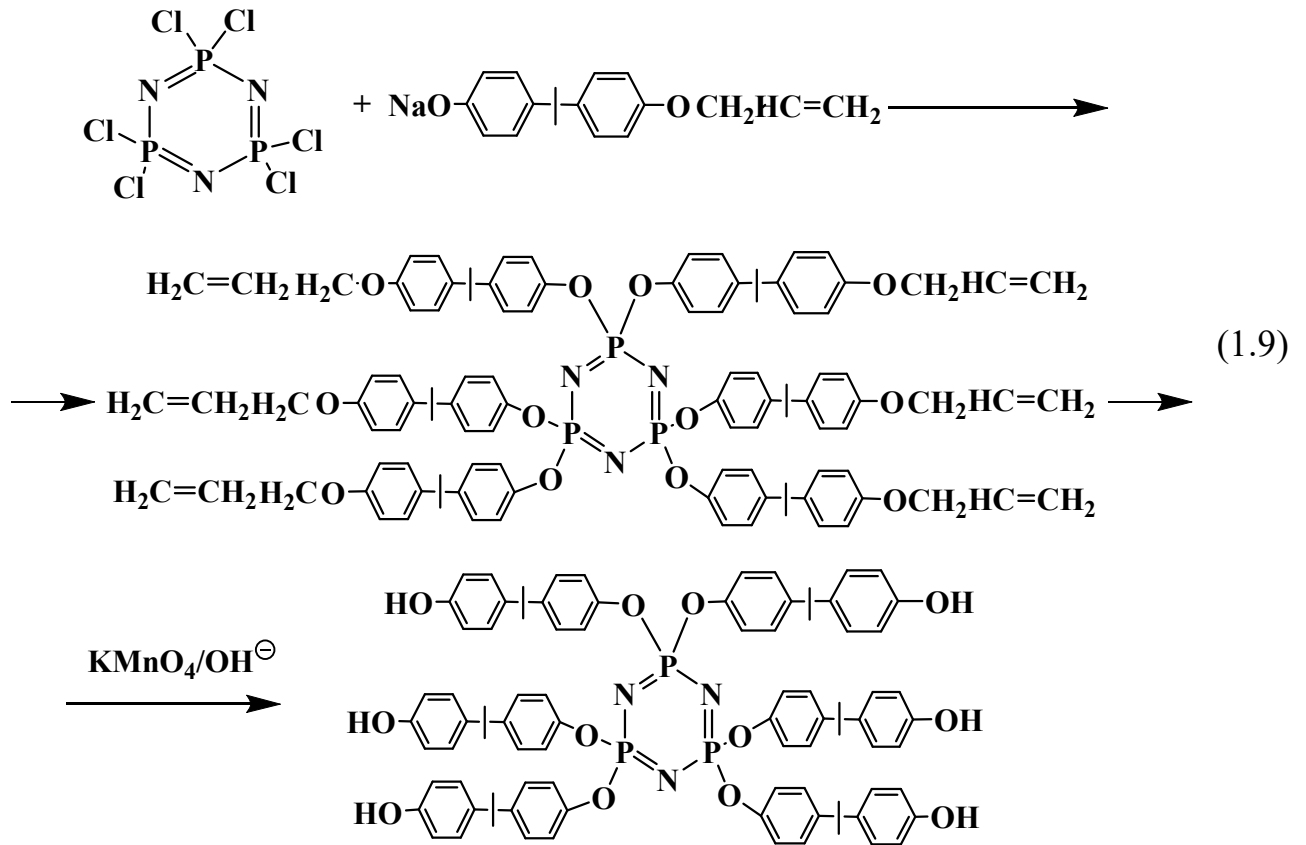


Для уменьшения избытка дифенолов применяют защитные группы, которые впоследствии удаляют, что позволяет синтезировать индивидуальные ГАРФ [44, 46, 49-54]. В качестве таких монофенолов с защитной группой можно использовать 4-метоксифенол (1.7) [44, 50], 4-бензилоксифенол (1.8) [44, 49, 51], моноаллиловый эфир дифенилолпропана (1.9) [46]. Последующие снятие защиты проводят при различных условиях, которые, в основном, зависят от применяемых систем:  $\text{VBr}_3$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2/\text{Pd}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$  и  $\text{HgO}$ .

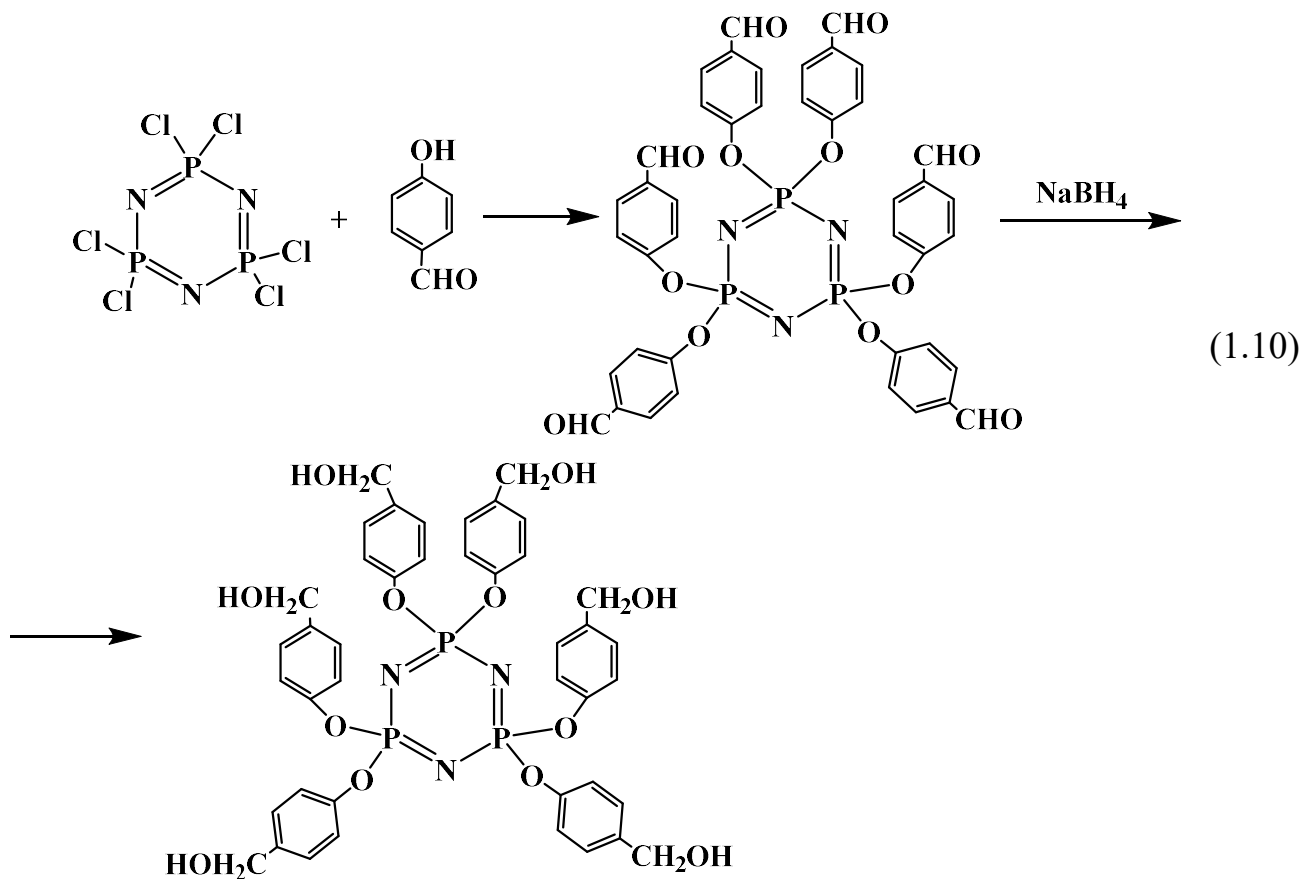




В случае использования моноаллилового эфира дифенилолпропана, снять защиту автором удалось, используя более жесткие условия синтеза – систему перманганат калия – бутират калия или соляную кислоту.

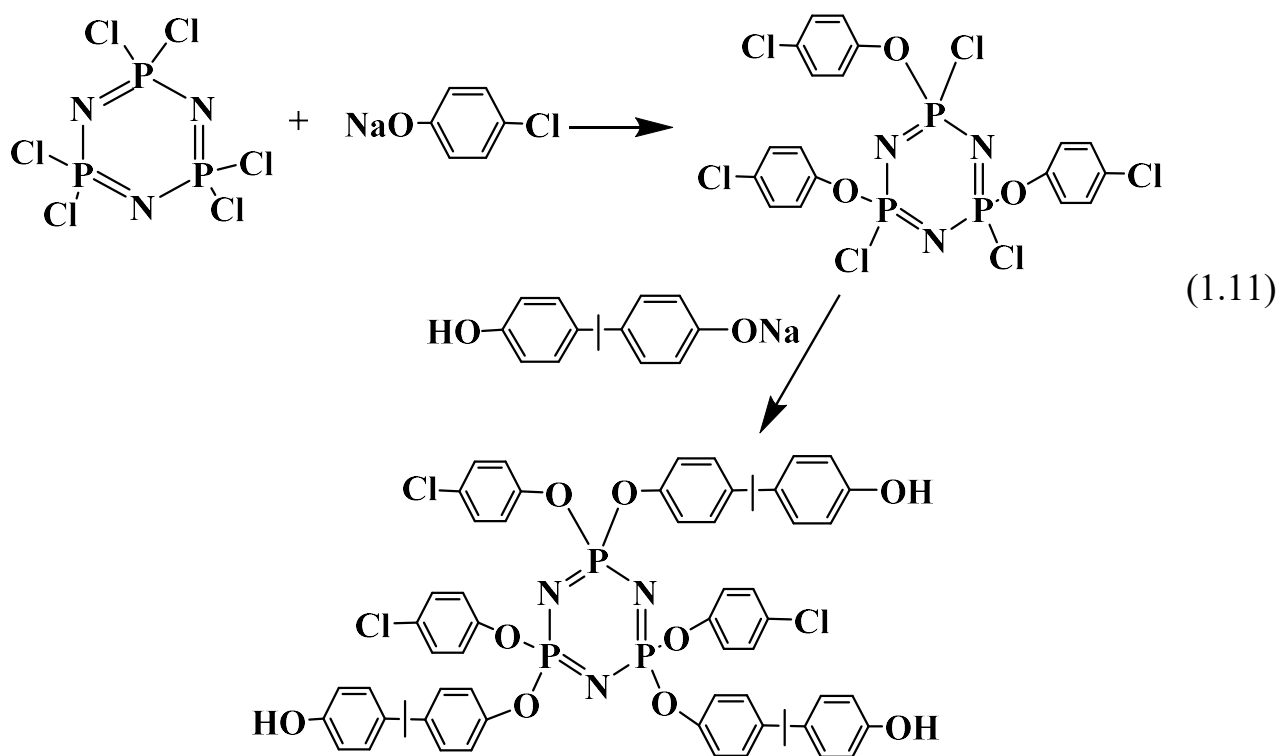


Так же гидроксиарилорксифосфазены можно получать из гексакис(4-формилфенокси)циклотрифосфазен [55-57], например в присутствии  $\text{NaBH}_4$  (1.10).



Использование многофункциональных реагентов, таких как гексахлорциклотрифосфазен и дифенолы может приводить к образованию разветвленных и сшитых структур, которые препятствуют полному замещению атомов хлора. Поэтому для понижения функциональности и повышения полноты замещения исследователи прибегают к синтезу смешанных органофосфазенов, которые содержат в радикалах и функциональные группы и нет [43, 46].

Например, авторы работы [43] заместили часть атомов хлора на хлорфенол, а оставшиеся на дифенололпропан, тем самым значительно уменьшив количество сшивок (1.11).

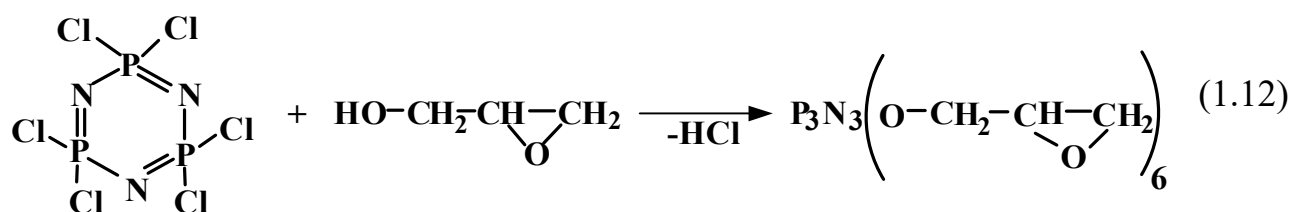


Таким образом можно получать смешанные гидроксиарилоксициклотрифосфазены на основе различных моно- и дифенолов с регулируемым количеством гидроксильных групп.

### 1.2.2 Олигомерные эпоксифосфазены

В настоящее время эпоксидные олигомеры находят применение в различных областях, так как они выступают в роли связующих композитах материалов бытового и специального назначения, лакокрасочных материалах и в других направлениях использования. Однако они имеют ряд недостатков, которые можно устранить добавлением эпоксифосфазенов в обычные эпоксидные смолы и существенно повысить их огнестойкость, а также термические и механические характеристики композиций [58-69]. Таким образом, использование эпоксифосфазенов в комбинации с эпоксидными олигомерами открывает новые перспективы для разработки высокоэффективных и безопасных материалов для различных областей применений.

Самым очевидным способом синтеза фосфазенов, содержащих эпоксидные группы, является реакция гексахлорциклотрифосфазена с глицидолом (1.12) [63-68].



Однако этот подход приводит к возникновению побочных реакций, связанных с взаимодействием фосфазенового и оксиранового циклов [68], что усложняет однозначную идентификацию получаемых продуктов [63] и снижает их стабильность в процессе хранения.

По подобной реакции получены эпоксифосфазены на основе хлорфосфазенового димеры, сшитого через диановый мостик, и глицидола [66].

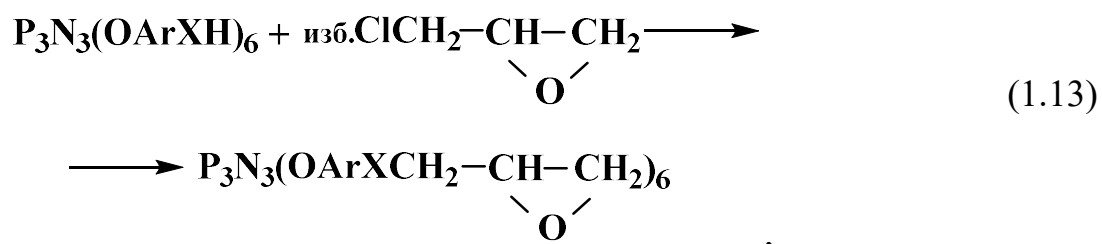
Алкоксифосфазены, как известно, являются менее нестабильными веществами, и их склонность к фосфазен-фосфазановой перегруппировке может вызывать дополнительные сложности при синтезе. Высокая вероятность

возникновения сшитых структур и гидролиза фосфазенового цикла действительно делает использование глицидола не самым оптимальным вариантом для получения стабильных эпоксифосфазенов.

Переход к синтезу эпоксициклофосфазенов на основе ароматических соединений, таких как дифенилолпропан, гидрохинон и резорцин, представляется более рациональным подходом. Ароматические соединения могут обеспечить большую термическую и химическую стабильность, а также улучшенные механические свойства конечного продукта. Кроме того, использование таких соединений может снизить риск нежелательных реакций, связанных с перегруппировкой, что, в свою очередь, повысит стабильность получаемых эпоксифосфазенов.

Таким образом, дальнейшие исследования в этой области могут привести к разработке более устойчивых и эффективных материалов на основе эпоксициклофосфазенов, что откроет новые возможности для их применения в различных отраслях.

***Фосфазеносодержащие эпоксидные олигомеры (ФЭО), полученные по реакции с эпихлоргидрином.*** Фосфазеносодержащие эпоксидные олигомеры (ФЭО), получаемые реакцией с эпихлоргидрином (ЭХГ), представляют собой интересный класс материалов, обладающих уникальными свойствами благодаря сочетанию фосфазеновых и эпоксидных структур. Эпихлоргидрин, являясь реакционноспособным соединением, может взаимодействовать с гидроксиарилоксифосфазенами (ГАРФ) или их аналогами, содержащими аминогруппы (1.13).



где X: -NH- или -O-.

В ходе реакции происходит замещение атома хлора в гидроксильной или аминогруппе, что приводит к введению в структуру олигомера эпоксидных групп. Гидроксиарилорифосфазены обладают подвижными атомами водорода, что делает их подходящими для реакции с ЭХГ. Аминогруппы в аналогах ГАРФ также способствуют образованию стабильных связей и могут улучшать механические свойства конечного продукта. Синтез ФЭО на основе ГАРФ позволяет получить материалы с высокой термостойкостью, химической стойкостью и хорошими механическими свойствами.

При использовании наиболее доступного и недорогого гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) в реакции с дифенолами, чтобы предотвратить гелеобразование, применяются три основных метода нейтрализующих высокую функциональность хлорфосфазена:

1. Защита одной гидроксильной группы дифенола. Одну из гидроксильных групп дифенола защищают с помощью соответствующего защитного реагента, например, с использованием алкилирующих агентов или ацилатов. Это позволяет контролировать реакцию и предотвратить избыточное связывание, которое может привести к гелеобразованию. После завершения реакции с ГХФ защитную группу удаляют, восстанавливая функциональность дифенола. Метод позволяет получить олигомеры с заданной молекулярной массой и структурой.

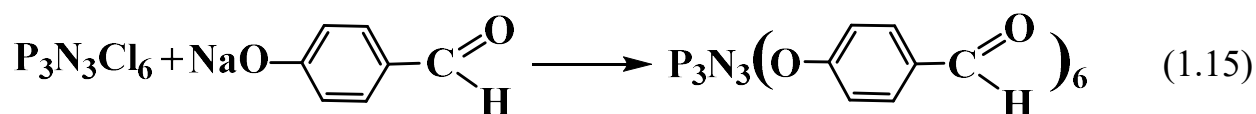
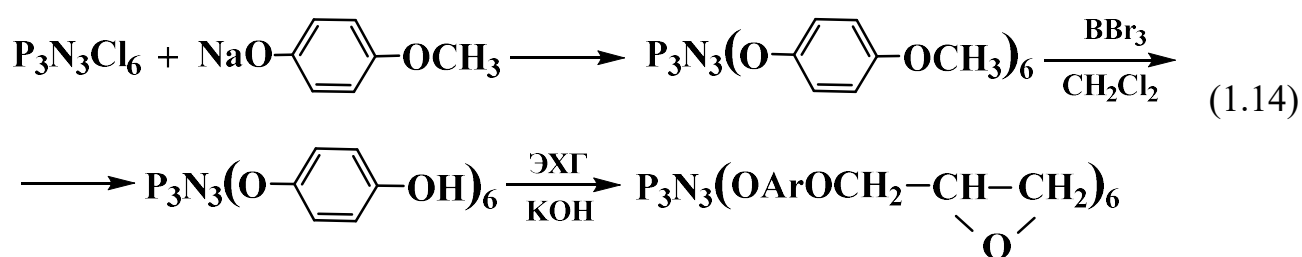
2. Понижение функциональности ГХФ. Вместо использования гексафункционального ГХФ, часть атомов хлора в нем заменяют на неактивные радикалы (например, алкильные или арильные группы). Это снижает общее количество реакционноспособных групп в молекуле фосфазена. Такой подход позволяет уменьшить вероятность образования сетчатой структуры и геля, обеспечивая более контролируемый процесс полимеризации и получение желаемых свойств конечного продукта.

3. Применение избыточного количества дифенола: Использование избытка дифенола в реакции с ГХФ, что способствует уменьшению вероятности гелеобразования и даже его полному исключению. Избыток дифенола

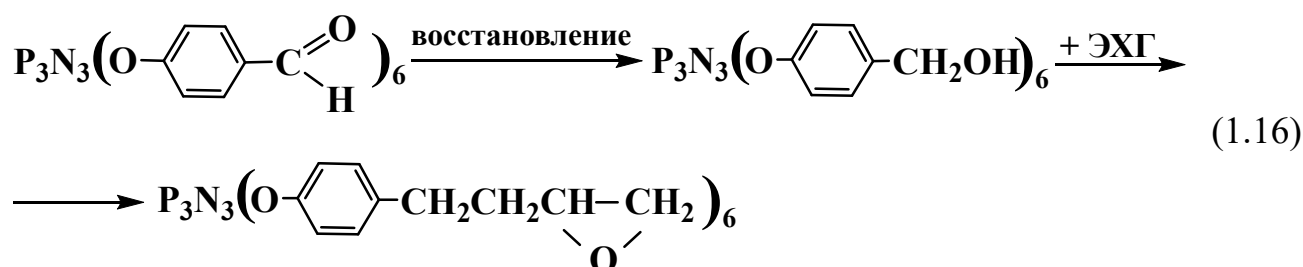
обеспечивает наличие достаточного количества реакционноспособных групп для образования олигомеров, но при этом предотвращает чрезмерное связывание, которое приводит к образованию сетчатой структуры.

Каждый из этих методов имеет свои преимущества и может быть выбран в зависимости от конкретных условий реакции и желаемых свойств конечного продукта.

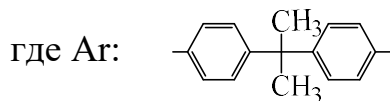
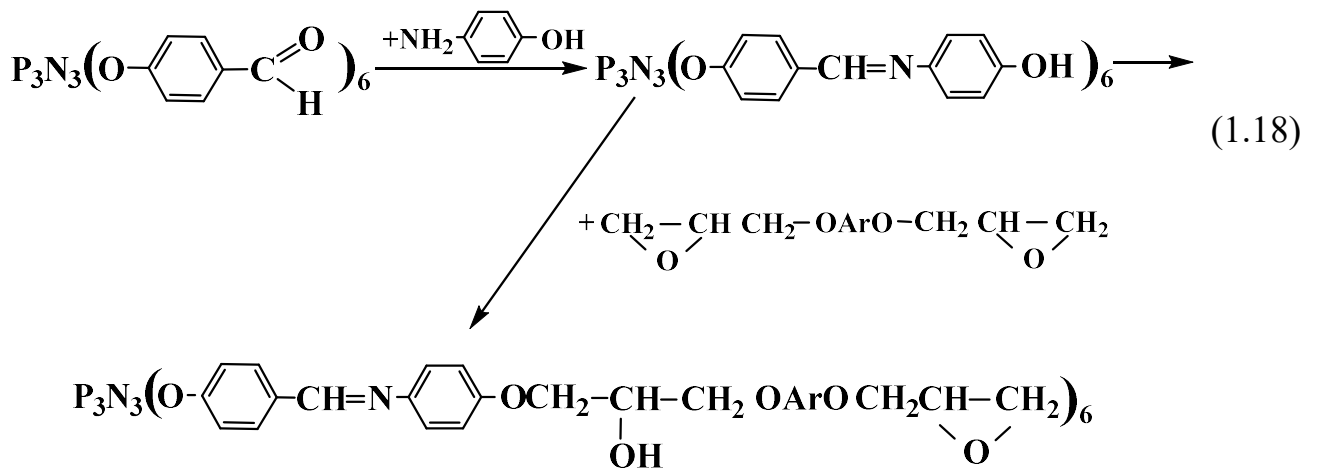
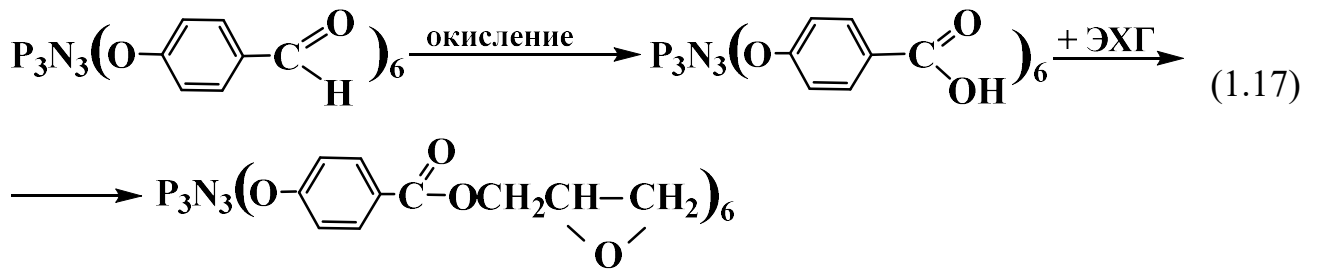
Первый метод был продемонстрирован на примере *p*-метоксифенола (1.14) [70] и *p*-гидроксibenзальдегида (1.15) [71-73].



Для *p*-гидроксibenзальдегида синтез ФЭО был выполнен по трем направлениям: используя метилольные производные фенокси фосфазенов (1.16) [74], путем эпоксидирования карбокси фосфазенов (1.17) или через гидроксиарилоксиазометиновые фосфазены (1.18) [72, 73, 75].

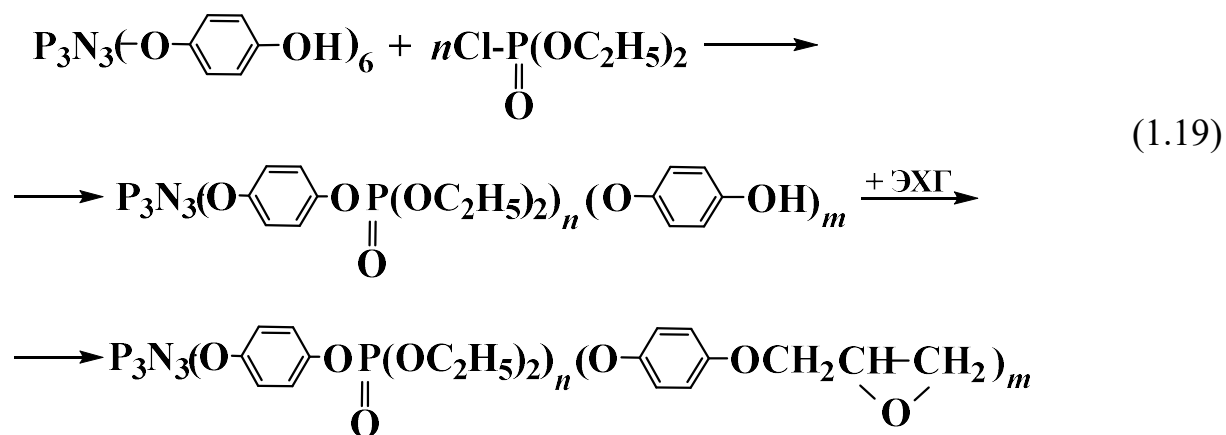






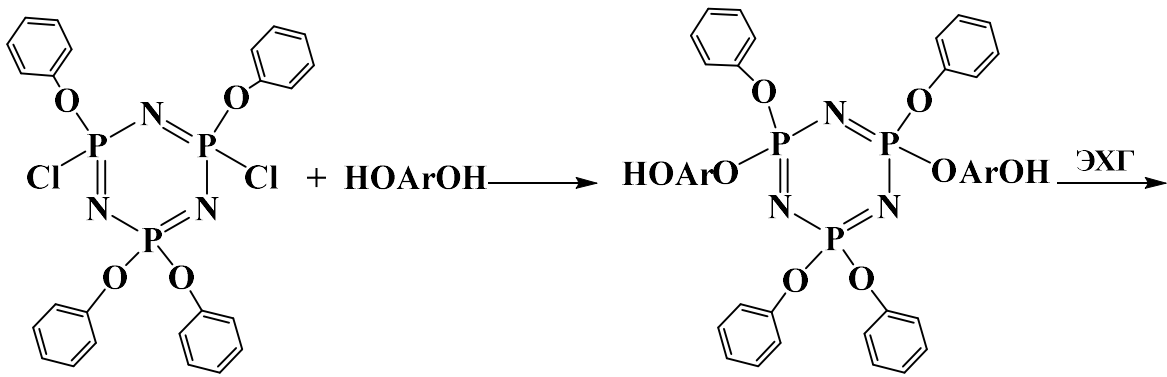
Синтезированные в исследованиях [71-75] фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры и композиции на их основе были проанализированы с помощью инфракрасной (ИК) и ядерно-магнитной резонансной (ЯМР) спектроскопии. Тем не менее, в данных исследованиях не приведены значения эпоксидного числа, на основе которых авторы определяли требуемое количество отвердителей. Отвержденные ароматическими диаминами ФЭО представляют собой класс полимеров с хорошим механическими и термостойкими свойствами. Эти смолы обладают огнестойкостью класса V-0 по стандарту UL-94 и кислородным индексом (LOI) равном 33, то есть они не поддерживают горение и быстро гаснут после удаления источника огня. Это делает их перспективными для применения в электронике, строительстве и автомобильной промышленности, обеспечивая безопасность и эффективность материалов.

При необходимости можно уменьшить функциональность синтезируемого гексакис-(*n*-гидроксифенокси)циклотрифосфазена путем предварительного взаимодействия с бис-(этоксид)хлорфосфатом (1.19) [70].

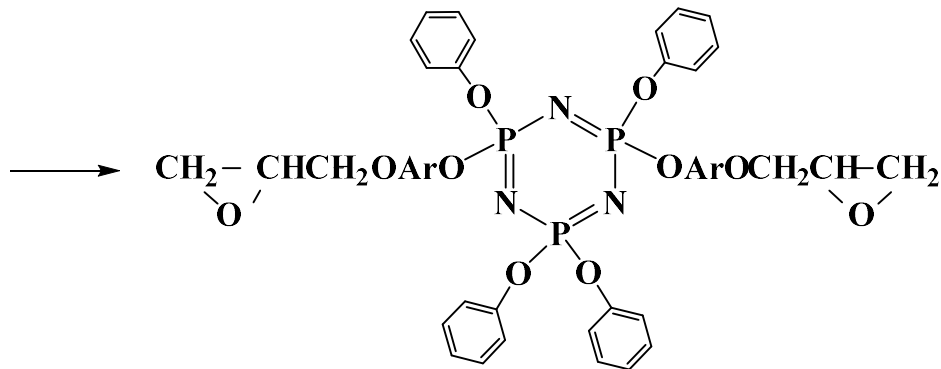


Тем не менее, чаще используют подход с использованием фосфазенов пониженной функциональности. Так, в работах [45, 76, 77] часть атомов хлора в ГХФ заместили на фенол, а в исследованиях [43, 78] на хлорфенол. Далее провели реакцию с гидрохиноном [45] или дифенилолпропаном [76-78] и образующийся феноксигидроксициклотрифосфазен подвергли эпоксицированию эпихлоргидрином для получения соответствующих эпоксифосфазенов.

Однако в работах [45, 76, 77] не представлена информация о содержании соединений в исходном хлорфеноксициклотрифосфазене и о степени замещения атомов хлора, что затрудняет определение точного состава образующихся эпоксифосфазенов (1.20). Авторы предполагают, что эти соединения содержат не более 90% дихлортетрафеноксициклотрифосфазена и эпоксидный олигомер на его основе имеет значения эпоксидного эквивалента порядка 550 г/экв.



(1.20)



Исследователи [43, 78] с помощью лазерных масс-спектров проанализировали состав продуктов на всех стадиях процесса (1.21). Так фосфазенсодержащие олигомеры, состоят из нескольких соединений, причем основными (их содержится порядка 45%) являются те, которые соответствуют заданному соотношению ГХФ:хлорфенол. Продукты на основе ФЭО, полученные при  $n = 2$ , содержат смесь соединений с количеством эпоксидных групп от 1 до 4 (Таблица 1).

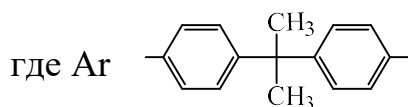
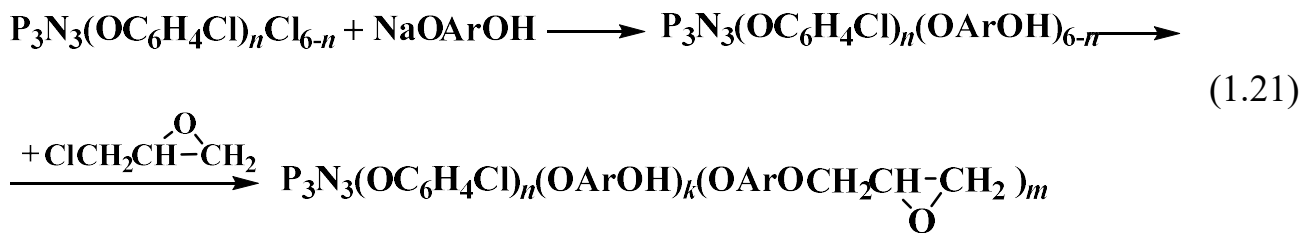


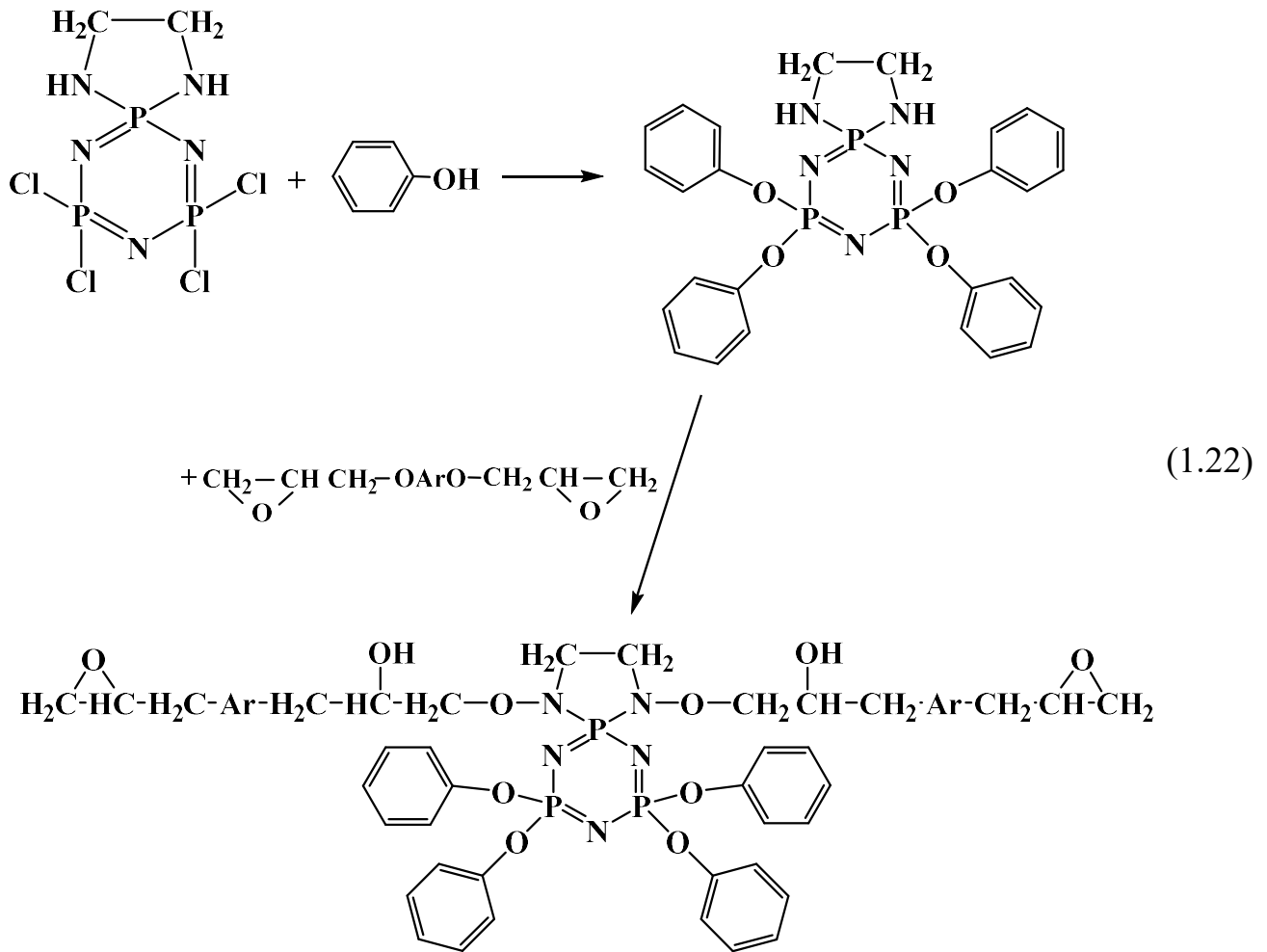
Таблица 1 – Состав олигомеров в фосфазенсодержащих эпоксидных олигомерах формулы  $P_3N_3(OC_6H_4Cl)_n(OArOH)_k(OArOGly)_m$

Соединение	Количество (%) соединений в ФЭО, полученных при $n$		
	$n = 4$	$n = 3$	$n = 2$
$P_3N_3(OC_6H_4Cl)_5(OArOGly)$	23	-	-
$P_3N_3(OC_6H_4Cl)_4(OArOH)(OArOGly)$	25	-	8
$P_3N_3(OC_6H_4Cl)_4(OArOGly)_2$	46	27	12
$P_3N_3(OC_6H_4Cl)_3(OArOH)(OArOGly)_2$	6	29	40
$P_3N_3(OC_6H_4Cl)_3(OArOGly)_3$	-	44	13
$P_3N_3(OC_6H_4Cl)_2(OArOH)(OArOGly)_3$	-	-	14
$P_3N_3(OC_6H_4Cl)_2(OArOGly)_4$	-	-	8
$P_3N_3(OC_6H_4Cl)(OArOH)(OArOGly)_4$	-	-	5
Найденное эпоксидное число, % *	5,9	6,8	9,1

Здесь и далее Gly:  $\begin{array}{c} CH_2CH-CH_2 \\ | \\ O \end{array}$

Несмотря на такое многообразие гомологов в продуктах эпоксидирования феноксихлорциклотрифосфазенов, оно не оказывает влияния на их отверждающую способность, однако, безусловно, повлияет на характер трехмерной структуры олигомеров.

Интересный способ синтеза фосфазенсодержащих эпоксидов предложили авторы работ [79, 80]. Они предложили на первой стадии получать спиро-соединение по реакции ГХФ с этилендиамин, далее фенолом заместить оставшийся хлор и на последней стадии провести взаимодействие с диглицидиловым эфиром дифенололпропана по -NH- группе (1.22).



Структурные характеристики конечного диэпоксида, подтвержденные с помощью ЯМР-спектроскопии ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ ) и функционального анализа, указывают на высокую эффективность метода, т.к. эпоксидный эквивалент продукта равен 674 г/экв. при расчетной величине 642 г/экв. Это свидетельствует о том, что полученное спиросоединение имеет хорошую реакционную способность. Однако авторы исследования отмечают возможность наличия в олигомере соединений с несколькими спироциклическими фосфазеновыми фрагментами, что может влиять на его свойства.

Отвержденные композиции на основе этого диэпоксида с использованием ароматических диаминов или новолаков демонстрируют высокие термические характеристики: температура стеклования варьируется от 157 до 164 °С. Также следует отметить, что эти материалы соответствуют классу негорючести V-0 по

стандарту UL-94 и обладают высоким кислородным индексом в диапазоне от 31 до 32, что делает их перспективными для применения в областях, требующих высоких огнезащитных свойств [79].

Нанокompозиты, разработанные на основе синтезированного диэпоксида с добавлением 0,125-0,175 об.% графена, демонстрируют значительное улучшение механических свойств по сравнению с традиционными материалами. Включение графена в состав композитов не только усиливает их прочностные характеристики, но и придаёт им электрическую проводимость, достигающую уровня  $10^{-3}$  См/м. Это открывает новые возможности для применения таких материалов в электронике и других областях, где важна как механическая прочность, так и электропроводность.

Кроме того, самозатухающие свойства композитов делают их более безопасными для использования в условиях повышенного риска возгорания, что соответствует современным требованиям к материалам в различных отраслях. Такие характеристики делают нанокompозиты на основе диэпоксида и графена перспективными для применения в авиационной, автомобильной и строительной промышленности, а также в производстве электроники [80].

Еще одним способом *синтеза функциональных эпоксидных олигомеров (ФЭО) через окисление двойных связей в органических радикалах*, связанных с атомами фосфора, представляет собой интересный подход, особенно в контексте использования арилоксифосфазенов. Этот метод позволяет эффективно вводить эпоксидные группы в структуру полимеров, что может значительно улучшить их функциональные и механические свойства.

Эпоксидирование ненасыщенных алкенилсодержащих органофосфазенов представляет собой важный метод, который активно исследуется в современной химии. Ненасыщенные связи могут присутствовать в структуре соединений [81-85] или вводиться в процессе синтеза [86-90].

Эпоксидирование может быть осуществлено различными методами, включая использование пероксидов, кислородных агентов или других

реагентов, что также влияет на конечные свойства получаемых материалов.

Окисление двойных связей с использованием надкислот, таких как надуксусная и надбензойная кислоты, а также перекиси водорода, является распространенным методом синтеза эпоксидных соединений. Этот процесс особенно эффективен для аллильных групп, которые обладают высокой реакционной способностью. Надкислоты действуют как агенты, атакующие двойные связи в олефинах и приводящие к образованию эпоксидов. Аллильные группы ( $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) более подвержены окислению из-за наличия двойной связи, что делает их идеальными для таких реакций.

Синтез эпоксидных соединений из органофосфазенов с аллильными группами может быть особенно полезным для создания новых полимеров или материалов с уникальными свойствами.

Преимущества данного метода состоят в следующем:

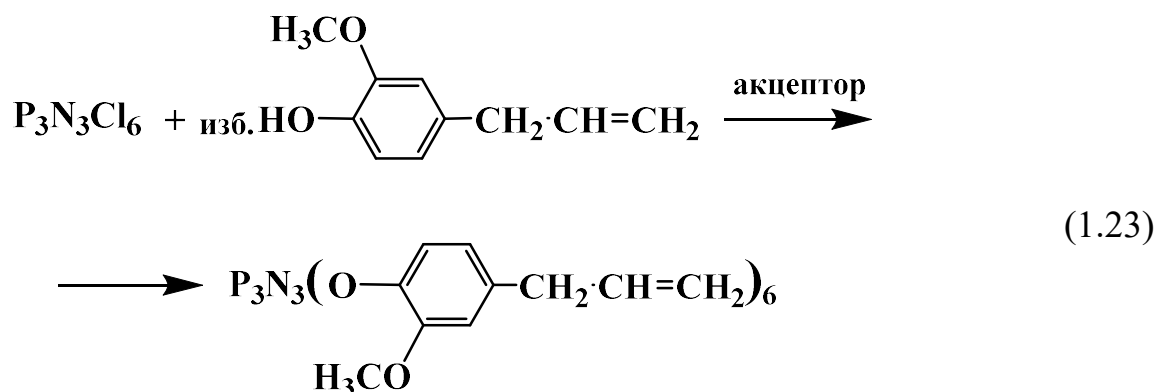
1. Широкий выбор надкислоты обеспечивают высокую селективность реакции, что приводит к образованию чистых эпоксидов.
2. Процесс можно проводить при мягких условиях, что снижает вероятность побочных реакций и повышается выход целевого продукта.

Таким образом, окисление двойных связей с использованием надкислот и перекиси водорода представляет собой мощный инструмент в синтезе эпоксидных соединений, особенно в контексте органофосфазенов с аллильными группами.

4-Аллил-2-метоксифенол (эвгенол) является интересным соединением для синтеза эпоксидных олигомеров благодаря своей стабильности и устойчивости к гомополимеризации. Аллильная группа позволяет проводить различные реакции, такие как эпоксидирование, сохраняя при этом возможность дальнейших модификаций. Это делает эвгенол многообещающим исходным веществом в химии полимеров, особенно в производстве функциональных материалов с заданными свойствами. Кроме того, использование природных соединений, таких как эвгенол, в синтетических процессах соответствует современным тенденциям устойчивой

химии и может способствовать разработке более экологически чистых технологий [91-94].

Взаимодействие (1.23) хлорциклофосфазенов с 4-аллил-2-метоксифенолом обычно осуществляют в присутствии акцепторов HCl, таких как карбонат калия [85] и гидрид натрия [82].



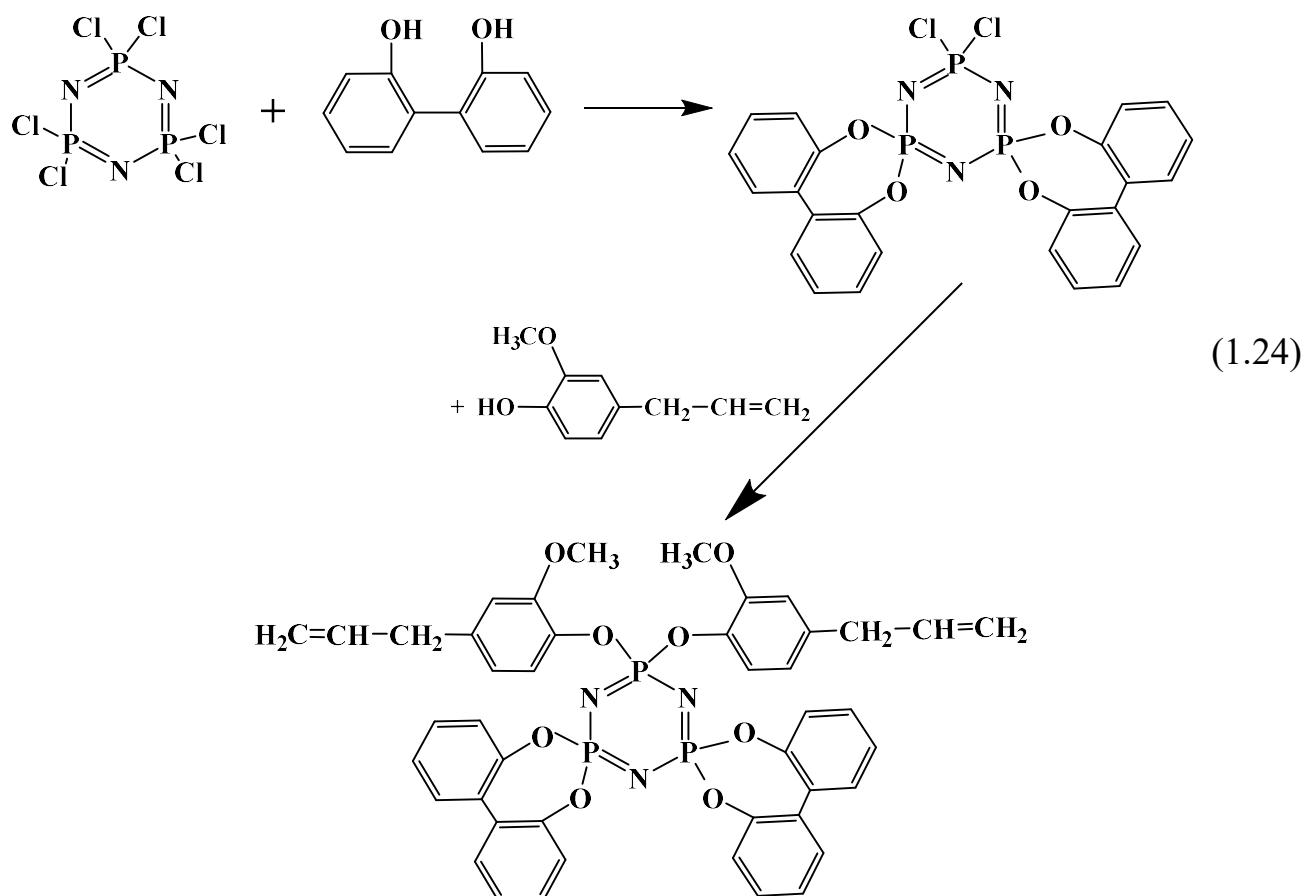
Однако акцепторы могут не обеспечивать достаточную реакционную способность или активность, необходимую для эффективного протекания реакции. Использование более сильного акцептора, такого как гидрид натрия, позволяет значительно повысить реакционную способность системы. Это может быть связано с тем, что гидрид натрия является более активным реагентом и способен взаимодействовать с хлороводородом более эффективно, чем карбонат калия.

Эпоксифосфазены пониженной функциональности получают на основе частично замещенного производного гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) с 2,2'-бифенолом и последующим замещением оставшихся атомов хлора на 4-аллил-2-метоксифенол (1.24). Синтезированное спиро-соединение представляет интерес для создания новых материалов с улучшенными свойствами.

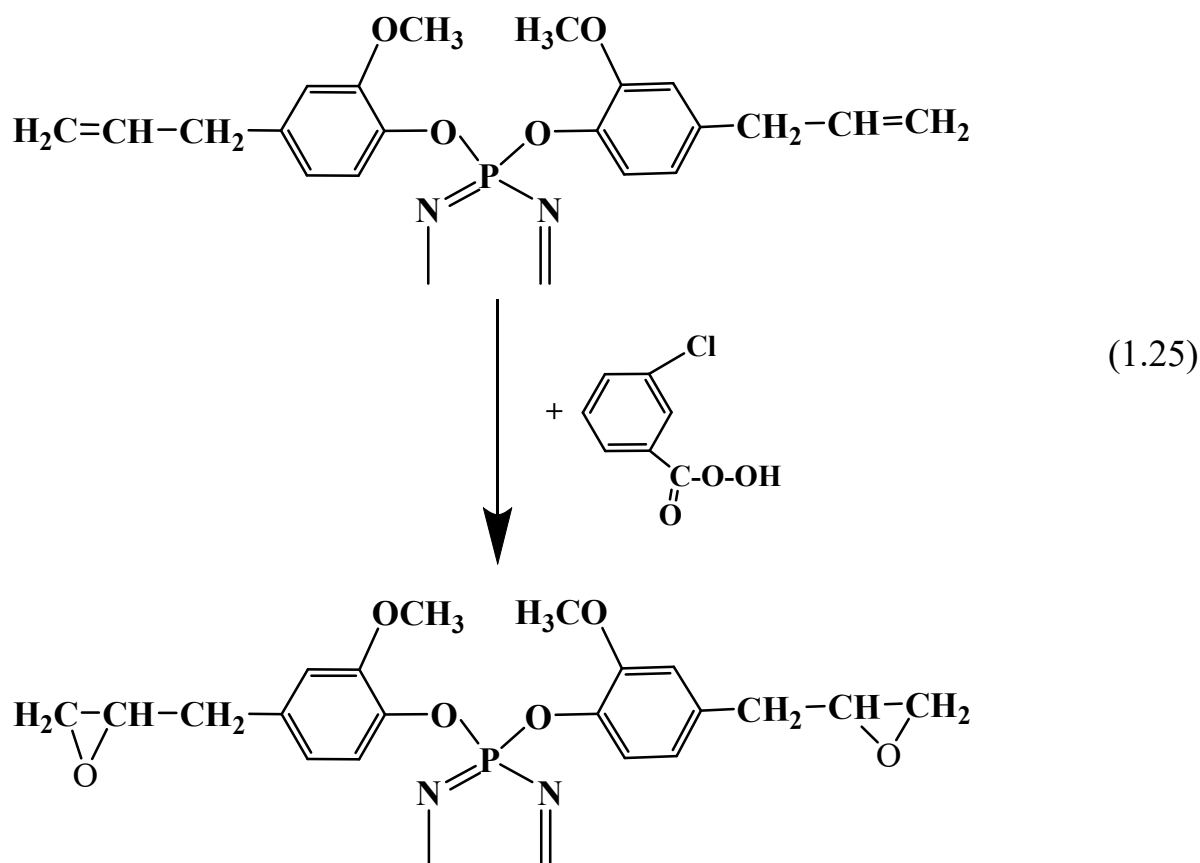
Процесс межфазной реакции в системе хлорбензол и вода с использованием тетрабутиламмоний бромида (ТБАБ) как агента межфазного переноса действительно позволяет эффективно проводить реакции спирозамещения.



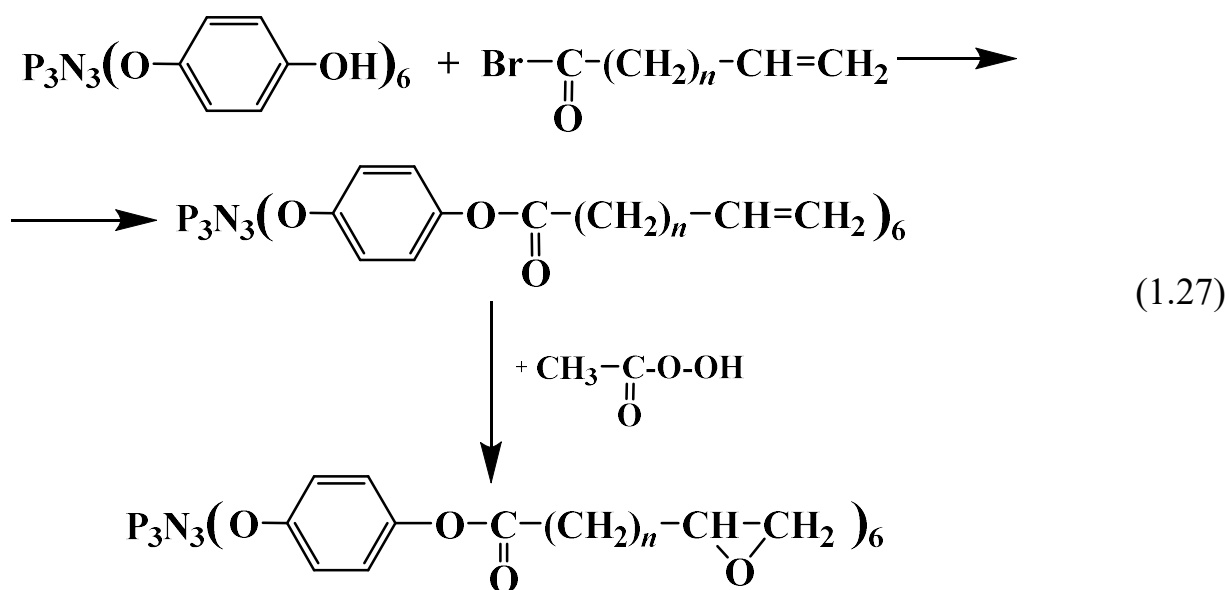
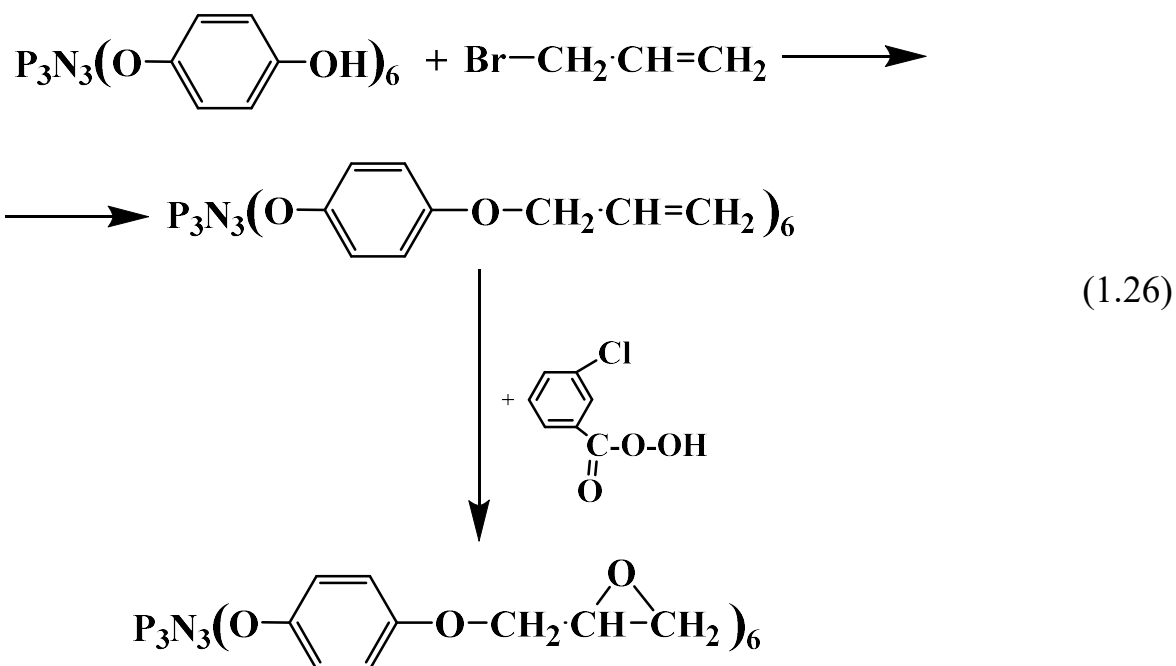
ТБАБ способствует переносу реагентов между водной и органической фазами, что увеличивает скорость реакции и выход целевых продуктов.



Обработка конечных соединений (1.23) и (1.24), содержащих аллильные группы, 3-хлорнадбензойной кислотой в среде дихлорметана при комнатной температуре приводит к образованию эпоксидных производных. В результате этого процесса с высоким выходом были синтезированы спиро-содержащие эпоксициклотрифосфазены (1.25).



Эпоксидирование аллиларилоксифосфазенов можно проводить с использованием различных реагентов, не ограничиваясь 4-аллил-2-метоксифенольными производными [94]. Производные гексакис(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазена (1.8), полученные в результате реакции с аллилбромидом (1.26) [86, 88, 95] или с гомологами *n*-алкеноил бромида (1.27) [87], такими как 4-пропеноил бромид, 10-унодеканоил бромид, могут быть эффективно использованы для синтеза эпоксифосфазенов. Содержащиеся в этих продуктах аллильные группы легко окисляются избытком надуксусной кислоты или 3-хлорнадбензойной кислоты. Такой подход позволяет получать разнообразные эпоксифосфазены с желаемыми свойствами, что может быть полезно для дальнейшего применения в различных областях, включая полимерную химию и материаловедение.



где  $n=1, 2, 8$

Кроме использования циклофосфазенов в качестве модификаторов для эпоксидных смол, их можно применять для модификации других полимеров, таких как нейлон-6 [83], что расширяет их области применения.

При добавлении циклофосфазенов в полиамиды можно наблюдать улучшение адгезии, термостойкости и механических свойств, что делает такие композиты перспективными для применения в различных отраслях, включая автомобилестроение, электронику и упаковку [96].

Эпоксидные олигомеры на основе циклофосфазенов представляют собой многообещающие материалы для разработки новых высокоэффективных полимерных систем.

Кроме того, эпоксидные олигомеры на основе циклофосфазенов обладают отличными огнестойкими свойствами, что делает их особенно ценными для применения в качестве огнестойких и негорючих материалов. Эти олигомеры могут эффективно замедлять процесс горения и снижать выделение токсичных газов при возгорании, что важно для обеспечения безопасности в различных отраслях [84-86, 88-90, 94-96].

Можно выделить три основных механизма, которые в совокупности делают фосфазены эффективными огнестойкими добавками и полимерными матрицами для различных приложений, где требуется высокая степень защиты от огня:

1. При нагревании фосфазены могут образовывать защитный углеродный (коксовый) слой на поверхности материала. Этот слой затрудняет диффузию кислорода в нижележащие слои, что замедляет процесс горения.

2. При термическом разложении фосфазенов выделяются инертные газы, такие как водяной пар и углекислый газ; эти газы могут разбавлять кислород в зоне горения, что снижает интенсивность пламени и замедляет процесс горения.

3. Структура фосфазенов, содержащая фосфор и азот, способствует образованию различных вторичных продуктов, которые препятствуют горению. Фосфор, например, может действовать как ингибитор горения, а азот также уменьшает воспламеняемость.

Таким образом, использование эпоксидных олигомеров на основе циклофосфазенов открывает новые возможности для разработки пожаробезопасных и эффективных полимерных систем.

### 1.2.3 Карбоксильные производные олигофосфазенов

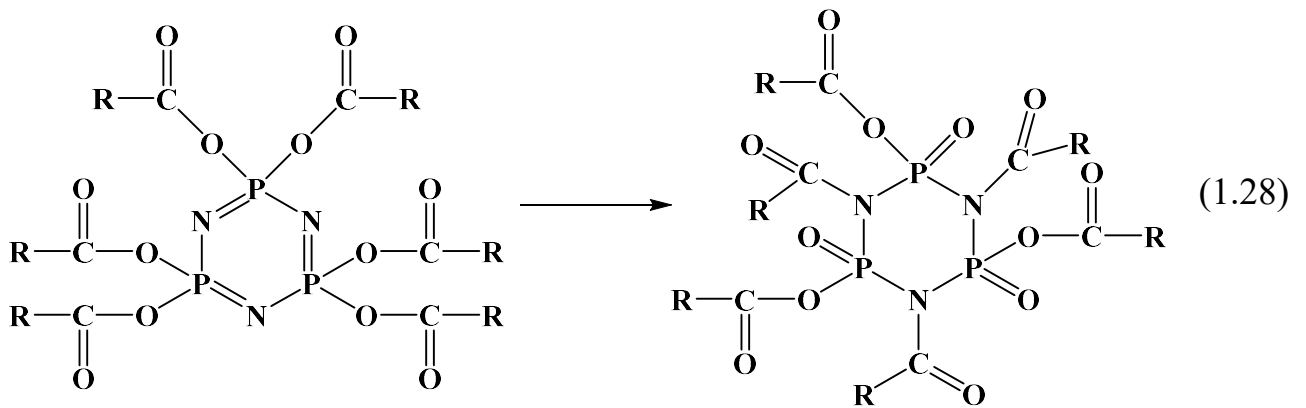
Введение карбоксильных групп в фосфазены путем непосредственного взаимодействия галогенфосфазенов с различными функциональными соединениями, содержащими эти группы (такими как спирты, фенолы, алкоголяты и фенолята) представляет собой сложную задачу, и это связано с несколькими основными трудностями [35].

Во-первых, при взаимодействии натриевой соли пара-гидроксибензойной кислоты с циклическим галогенфосфазеном может происходить карбоксильная перегруппировка приводящая к образованию фосфазана. Это явление приводит к разрушению фосфазенового скелета, что делает процесс менее предсказуемым и эффективным.

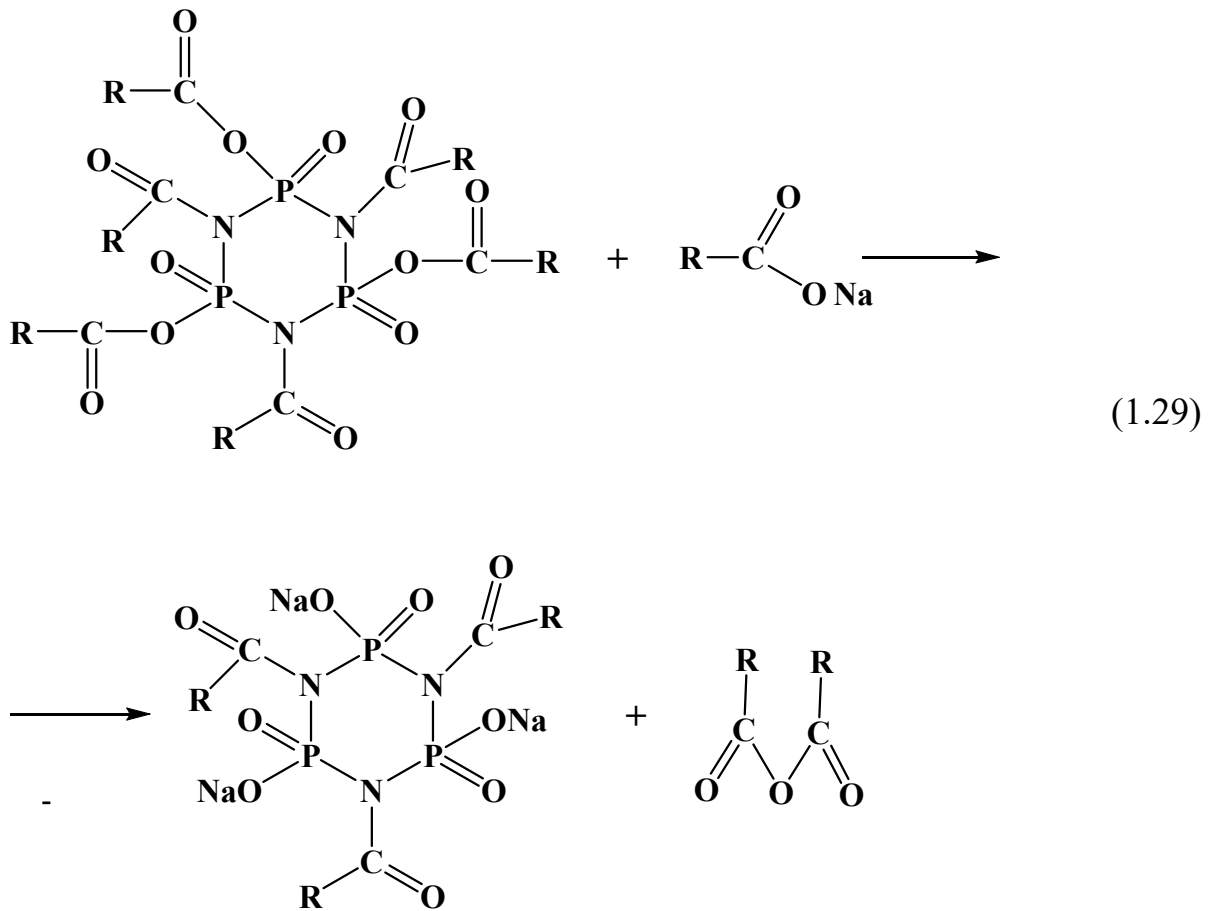
Прямое взаимодействие галогенфосфазенов с карбоновыми кислотами или их солями, такими как натриевая соль уксусной, лауриновой, бензойной, 4-хлорбензойной и 4-метоксибензойной кислот приводит к перегруппировкам фосфазенов в фосфазаны. Это происходит из-за наличия двух реакционноспособных центров в молекуле кислоты. Например, в реакции циклофосфазена с бензоатом натрия были получены хлорид натрия, бензонитрил, бензойный ангидрид фосфорсодержащее соединение, которое затем распадается на триметафосфат натрия. При проведении реакции с бензойной кислотой в присутствии пиридина образуются бензонитрил и бензойный ангидрид, тогда как в отсутствие пиридина получается бензоилхлорид и бензонитрил [97].

Механизм реакции с кислотами и их солями, в результате которой образуются нитрилы, точно не установлен. Тем не менее, предполагают, что на первом этапе происходит стандартная реакция нуклеофильного замещения.

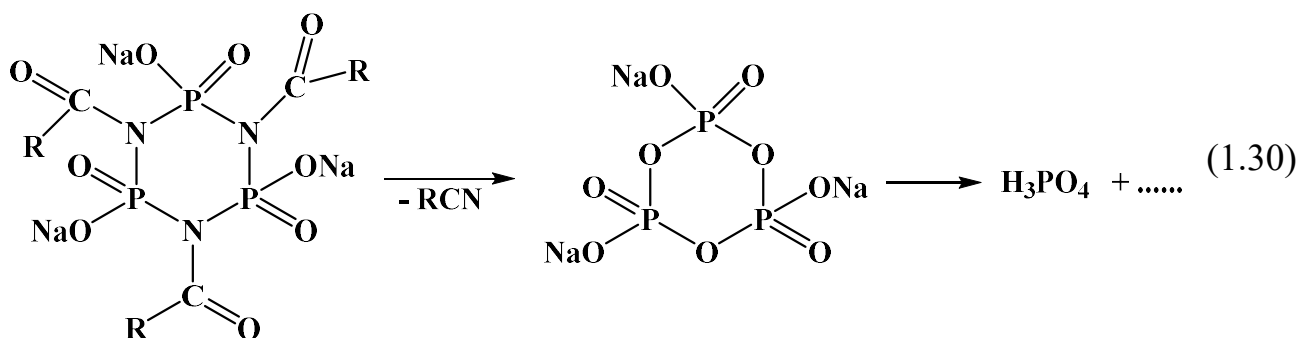
Наличие у атома фосфора двух кислородсодержащих групп, а также высокая реакционная способность углерода в карбоксильной группе, приводит к атаке кольцевого атома азота на  $\alpha$ -углерод боковой группы и последующей таутомерной перегруппировке в циклический фосфазан (1.28). Эта перегруппировка может протекать даже при комнатной температуре.



Наличие группы Р-О в образовавшемся соединении способствует диссоциации группы  $-\text{OCOR}$ , которая под воздействием избытка соли карбоновой кислоты распадается на соль метафосфимовой с выделением ангидрида карбоновой кислоты (1.29).



Далее предполагают, что натриевая соль фосфазаната претерпевает перегруппировку, при этом происходит отщепление нитрила кислоты и образование связи P-O-P вместо P-N-P, сохраняя при этом кольцевую структуру (1.30).



В ходе изучения гидролиза иона триметафосфата было установлено, во-первых, что реакция в основном протекает через образование промежуточных циклических соединений с кислородом, с последующим замещением исходных имидных связей [98]. И далее происходит разрушение кольца до фосфорной кислоты.

Во-вторых, существует риск сшивания полимеров. При взаимодействии с фосфазанами возможно формирование сетчатых структур на ранних стадиях реакции. Остаточные атомы хлора, которые не были замещены, могут оказаться заблокированными в сшитой структуре, что делает их недоступными для дальнейших реакций. В результате получается частично замещенный и сшитый продукт, который часто оказывается нерастворимым в большинстве органических растворителей.

В-третьих, остаточные связи P-Cl в конечном продукте могут приводить к высокой гидролитической нестабильности. Это ограничивает применение таких соединений в различных областях, поскольку они могут легко разлагаться в присутствии влаги.

Из-за этих проблем использование бифункциональных заместителей с двумя конкурирующими группами, одна из которых карбоксильная, для получения карбоксифосфазенов оказывается неэффективным. Поэтому используют методы введения этой функциональных групп, которые могли бы обойти указанные ограничения и обеспечить более стабильные и пригодные для применения продукты.

Синтез функциональных фосфазенов с карбоксильными группами может быть осуществлено через два основных метода:

1. Окисление алкильных или ангидридных фрагментов арилоксигрупп: Этот путь включает окисление алкильных или альдегидных групп, связанных с арилоксигруппами в органофосфазенах. Окисление приводит к образованию карбоксильных групп, что расширяет функциональные возможности молекулы и позволяет модифицировать свойства фосфазена [99-106].

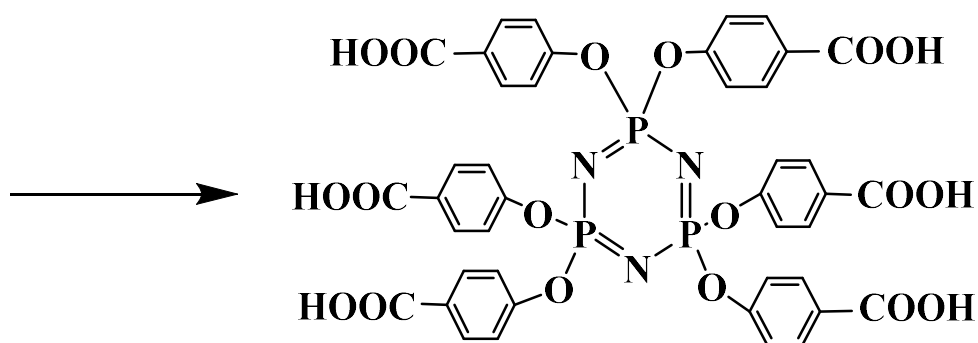
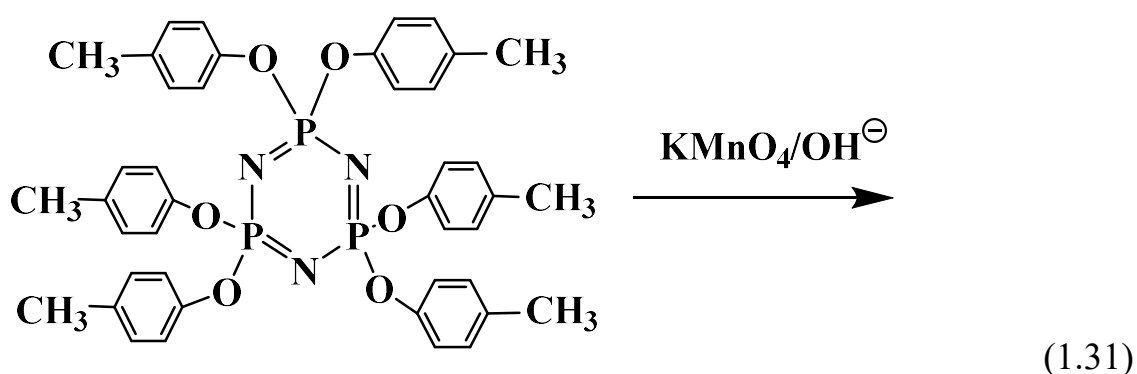
2. Гидролиз арилкарбонатов эфиров: Этот метод основан на реакции снятия защитной эфирной группы. В этом процессе защитная группа удаляется, и на её месте образуется карбоксильная группа [107-117].

Оба подхода имеют свои преимущества и могут быть выбраны в зависимости от конкретных условий реакции и желаемых свойств конечного продукта.

В процессе окисления *n*-алкилфеноксциклотрифосфазенов одним из наиболее распространенных окислителей является перманганат калия ( $\text{KMnO}_4$ ). Этот процесс обычно проводят в щелочной среде, что способствует более эффективному окислению соединений (1.31).

Гекса(4-метилфенокси)циклотрифосфазен в порошкообразной форме образует гетерогенную систему в водном растворе перманганата калия. Синтезированный таким образом продукт общей формулой  $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_{6-n}(\text{OC}_6\text{H}_5\text{COOH})_n$ , представляет собой смесь неокисленных и окисленных гомологов со значением *n* от 2 до 6. Выделение оксида марганца в процессе синтеза усложняет процесс очистки конечного продукта. Необходимость удаления этого побочного продукта требует дополнительных этапов, таких как выдержка в растворе  $\text{NaHSO}_4$ .





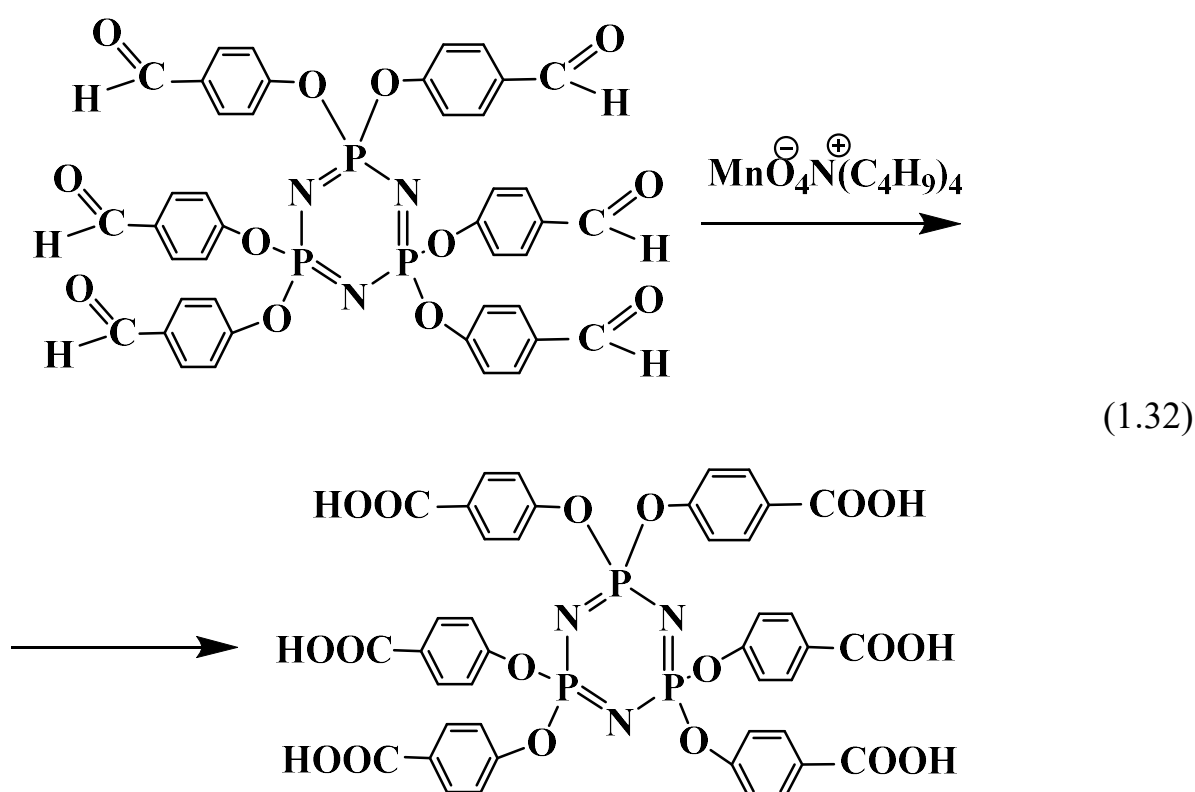
Склонность *n*-алкилфенокси групп к окислению до пероксикарбоновых кислот делает контроль за ходом реакции более сложным. Это может привести к нежелательным побочным реакциям и снижению выхода целевого продукта. Варьированием соотношения нуклеофилов (например, алкилфенокси и фенол), а следовательно, количества карбоксильных групп, можно изменять состав и строение конечного продукта, его свойства, например, гидрофильность [102, 105, 106].

4-гидроксibenзальдегид может служить альтернативным нуклеофильным заместителем для получения карбоксильных производных фосфазенов, т.к. альдегидная группа не взаимодействует с атомами хлора, что позволяет реагировать только по гидроксильной группе.

Для окисления альдегидных групп до карбоксильных используют перманганат калия в присутствии NaOH [99-101, 103, 104]. Окислению гекса(4-альдегидфенокси)циклотрифосфазена перманганатом калия и натриевой щелочи достаточно продолжительный процесс (30 часов) (1.32). Длительность реакции может привести к снижению технологичности метода из-за необходимости

постоянного контроля условий реакции и возможного образования побочных продуктов [103].

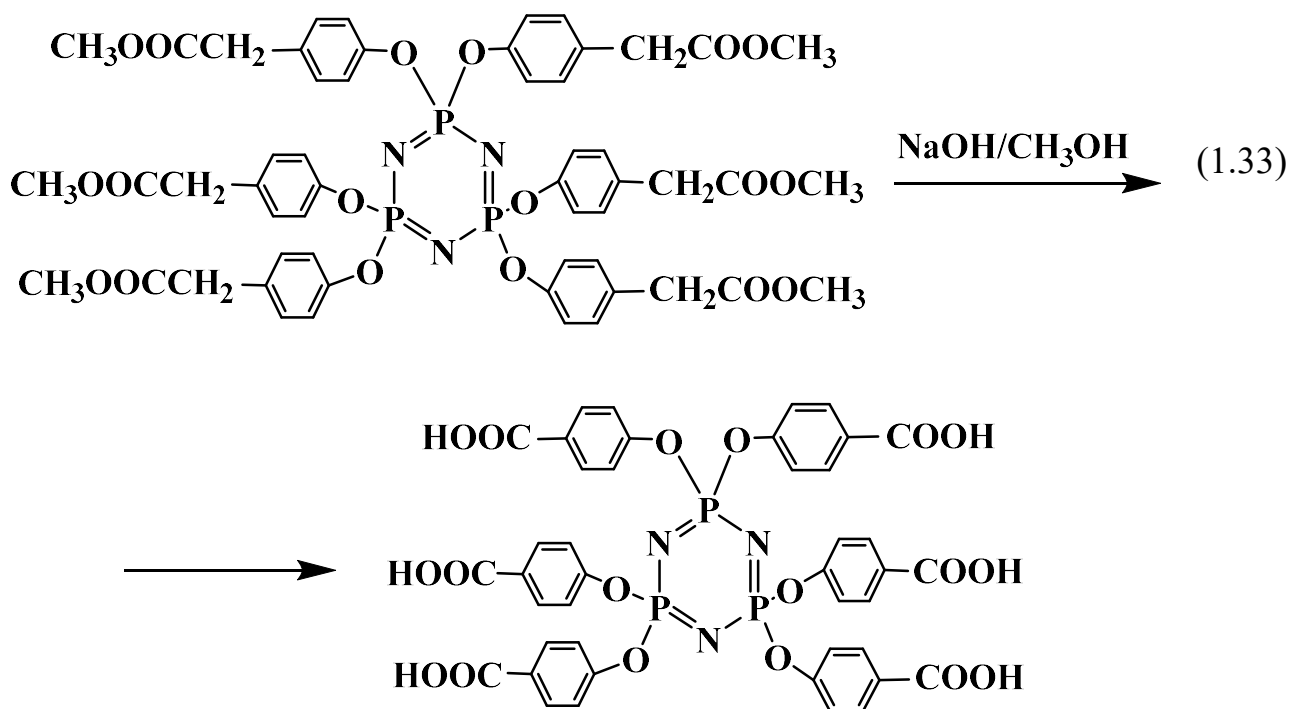
В качестве более эффективного реагента, для окисления альдегидных групп в арилоксифосфазенах используют пермангаты тетрабутиламмония [99, 107] или калия [100], полученные из соответствующего перманганата и бромида тетрабутиламмония. При этом время реакции составляло 5 часов в пиридине, но авторам не удалось выделить продукт в чистом виде.



В целом, метод окисления с использованием перманганата калия предоставляет интересные возможности для синтеза функционализированных фосфазенов, но требует тщательного контроля условий реакции и последующей очистки продукта. Изучение различных соотношений заместителей и их влияние на конечные свойства материала открывает новые горизонты для исследований в этой области.

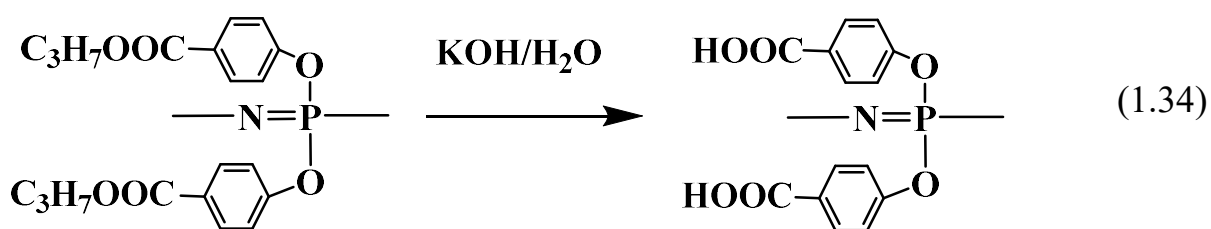
Вторым классическим путем введения карбоксильных групп является гидролиза арилоксиалкилкарбоксилатных групп в фосфазене под действием гидроксидов щелочных металлов.

Авторы работ [108, 113-115, 119] проводили гидролиз метиловых эфиров  $N_3P_3(OC_6H_4COOCH_3)_6$  и  $N_3P_3(OC_6H_4CH_3COOCH_3)_6$  раствором гидроксида натрия (NaOH) в метаноле, затем обрабатывали соляной кислотой (1.33). Однако в этом случае наблюдается протекание побочных реакций, например, раскрытие фосфазенового кольца.

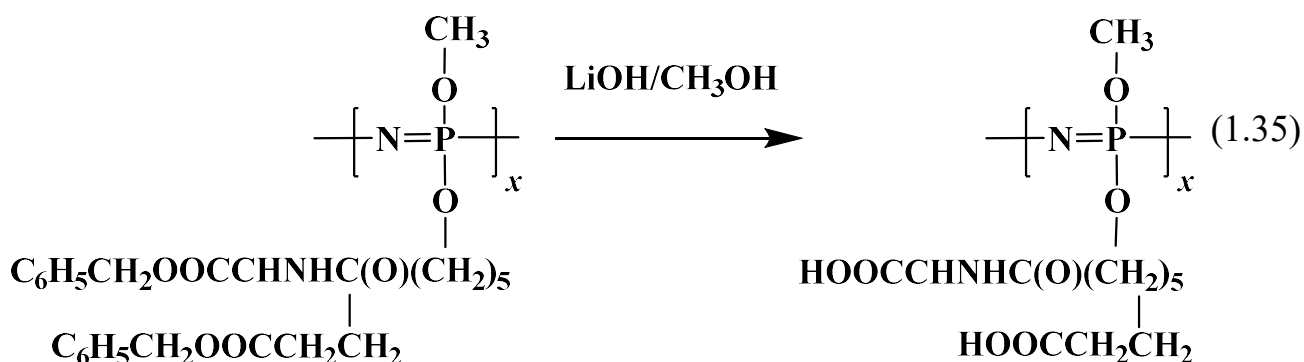


Переходом от метиловых эфиров к этиловым [109] и пропиловым [112, 115] производным можно снизить количества нежелательных реакций, что связано с различиями в реакционной способности и стабильности этих соединений. В работе [109] описан гидролиз гексакис(4-этоксикарбонилфенокси)циклотрифосфазена, который был проведен в NaOH/CH<sub>3</sub>OH с высоким выходом (83%) конечного гексакис(4-карбоксифенокси)циклотрифосфазена.

А.К. Андрианов с соавторами показали (1.34), что при осуществлении гидролиза 4-пропоксикарбонилфеноксифосфазеновых соединений в водном растворе KOH не происходит разрушения фосфазенового скелета и выход карбоксильных производных составил 75% от теоретического [112].



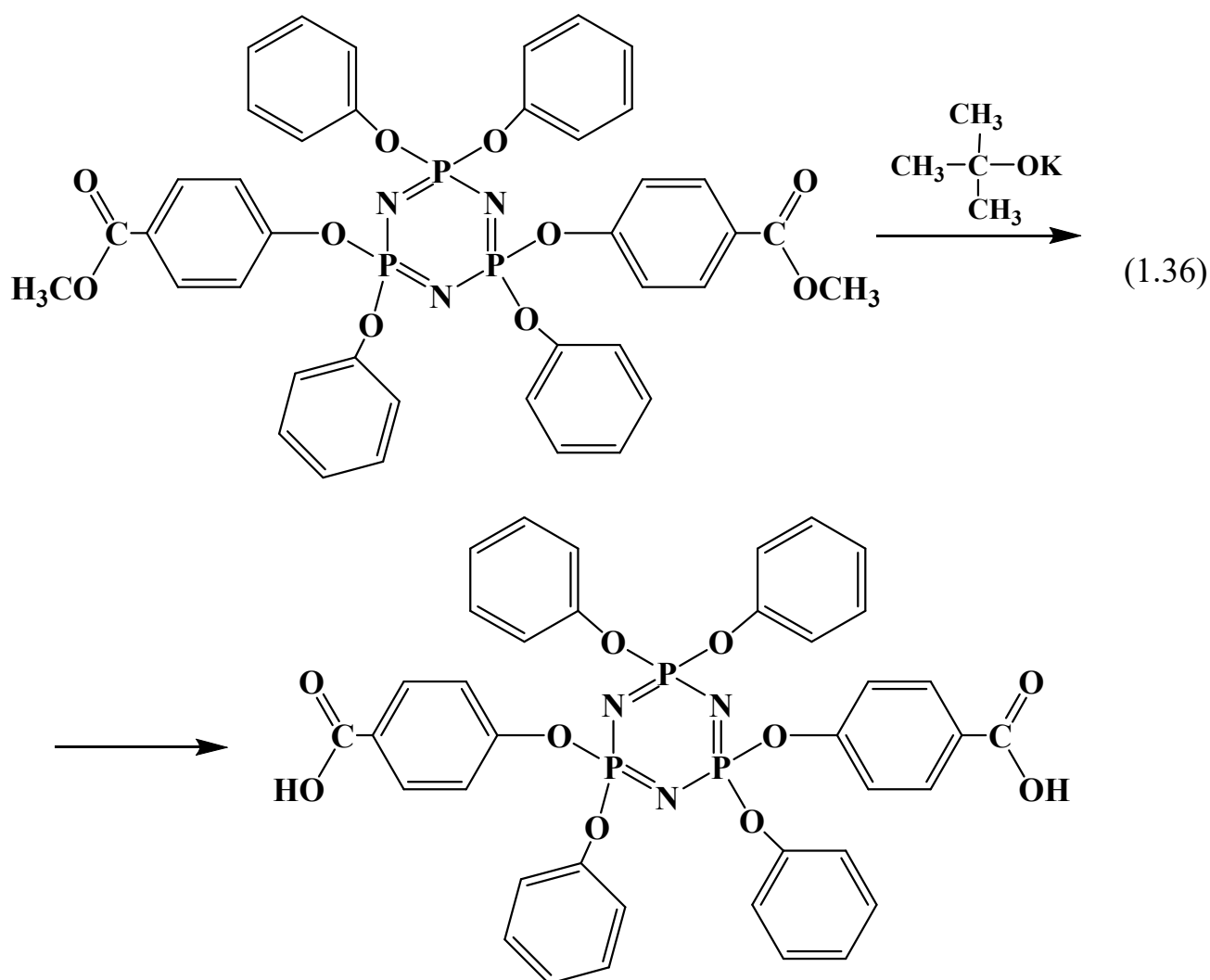
В работе [110] для снятия бензильной группы глутамата в полифосфазене используют метанольный раствор LiOH в смеси растворителей метанол/тетрагидрофуран (1:1) (1.35).



Снятие алкильной группы, служащей защитой карбоксильного фрагмента, описанными выше способами проходит при достаточно жестких условиях, что способствует протеканию побочных реакций. Поэтому было предложено осуществлять гидролиз сложноэфирной группы в присутствии *трет*-бутоксид натрия или калия; в этом случае реакция проходит при пониженной температуре (порядка 0° C) [120-123].

С целью уменьшения функциональности в работе [121] на первой стадии получали бис(4-метоксикарбонилфенокси)тетрахлорциклотрифосфазен. Далее оставшиеся атомы хлора замещали на фенол и синтезированный бис(4-метоксикарбонилфенокси)тетрафеноксциклотрифосфазен гидролизовали *трет*-бутоксидом калия (1.36). Замена атомов хлора в циклофосфазене на феноксипроизводные, как правило, осуществляется по негеминальному механизму. При этом могут образовываться две стереоизомерные формы – *цис*- и *транс*-, относительно почти плоского фосфазенового кольца.

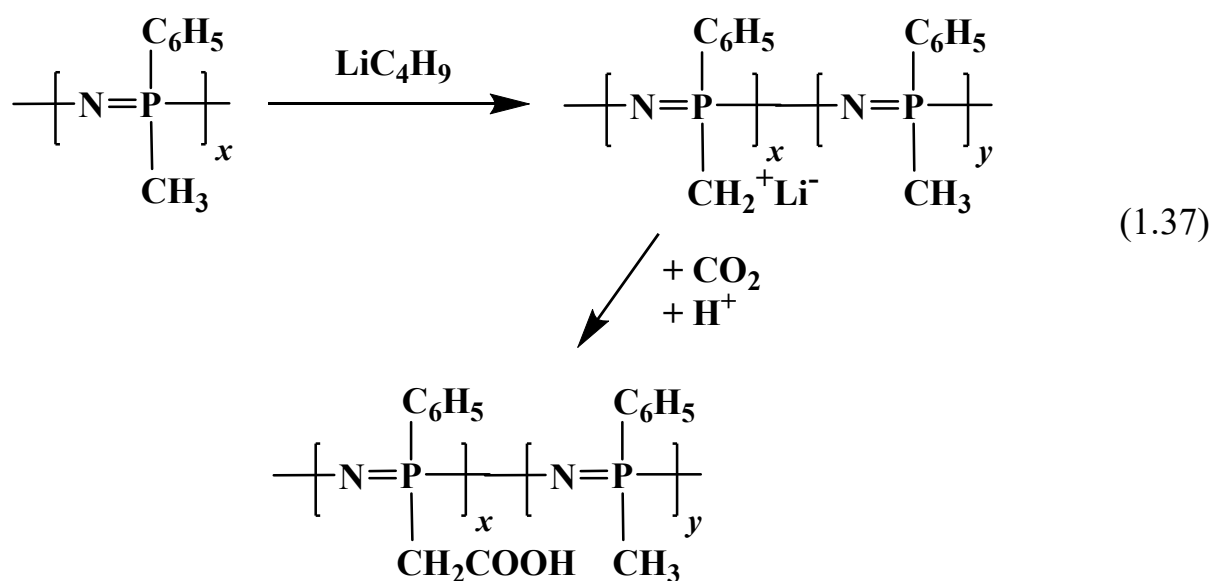
Относительный выход выделенных цис и транс-изомеров составил 30 и 70% соответственно.



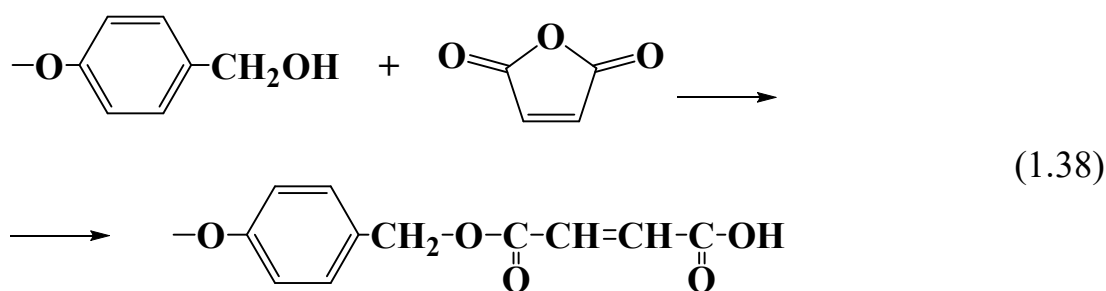
Оригинальным является методов введения карбоксильных групп в фосфазен с использование литийсодержащих производных фосфазена [124-126].

Гекса(*n*-бромфенокси)циклотрифосфазен реагирует с *n*-бутиллитием, приводя к замещению атомов брома на литий, образуя гексалитийпроизводное. Полученное гексалитийпроизводное затем подвергается воздействию CO<sub>2</sub>. В этом процессе литий может действовать как нуклеофил, атакуя углеродный атом в молекуле CO<sub>2</sub>. Это приводит к образованию карбоксильной группы, которая затем присоединяется к фосфазеновому скелету [124].

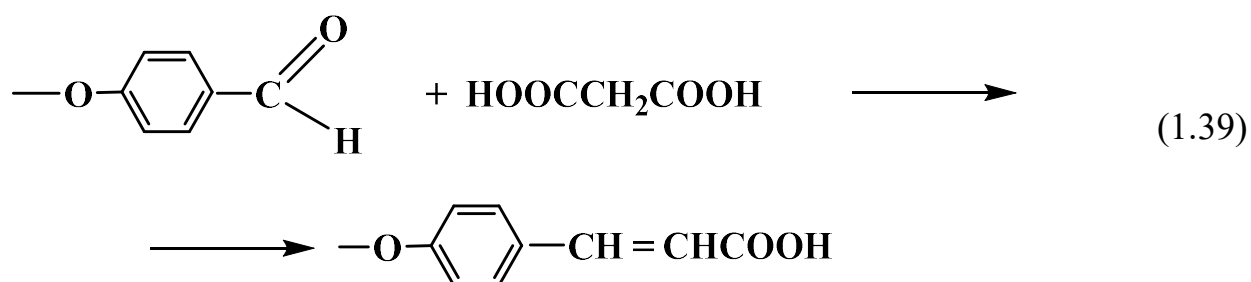
Подобным образом получают литиевые производные и далее карбоксильные гомологи полифосфазенов (1.37) в работе [125]



Следует отметить, что карбоксифосфазены можно получать по реакции химических превращений не затрагивающих фосфазеновый цикл, например, в работе [127] предложено проводить взаимодействия гекса-*n*-гидроксиметилфеноксциклотрифосфазена с малеиновым ангидридом с получением гексакарбоксильного производного фосфазена (1.38).



Интересен синтез дендримеров с концевыми карбоксильными по реакции малоновой кислоты с альдегидными группами (1.39) в дендримерном циклотрифосфазене [128, 129].

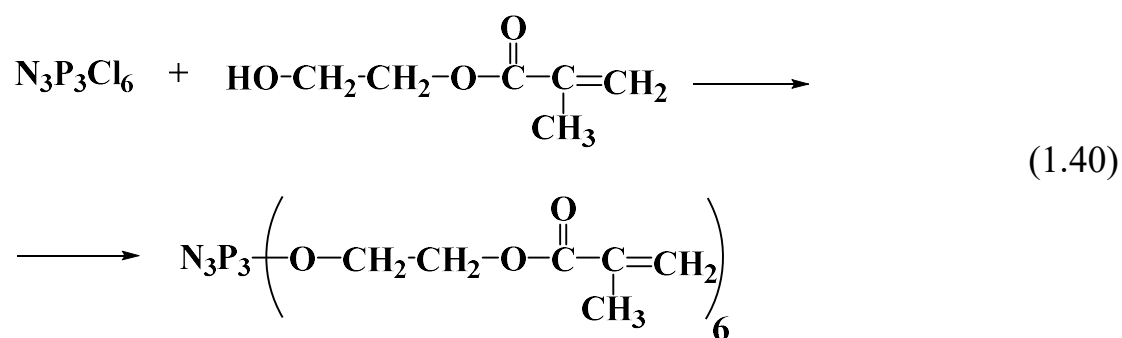


Изучение карбоксилсодержащих органофосфазенов вызывает значительный интерес из-за их потенциального применения в медицине и фармацевтике, что может привести к разработке более эффективных и безопасных лекарственных препаратов. [130-143].

#### 1.2.4 Метакриловые производные олигофосфазенов

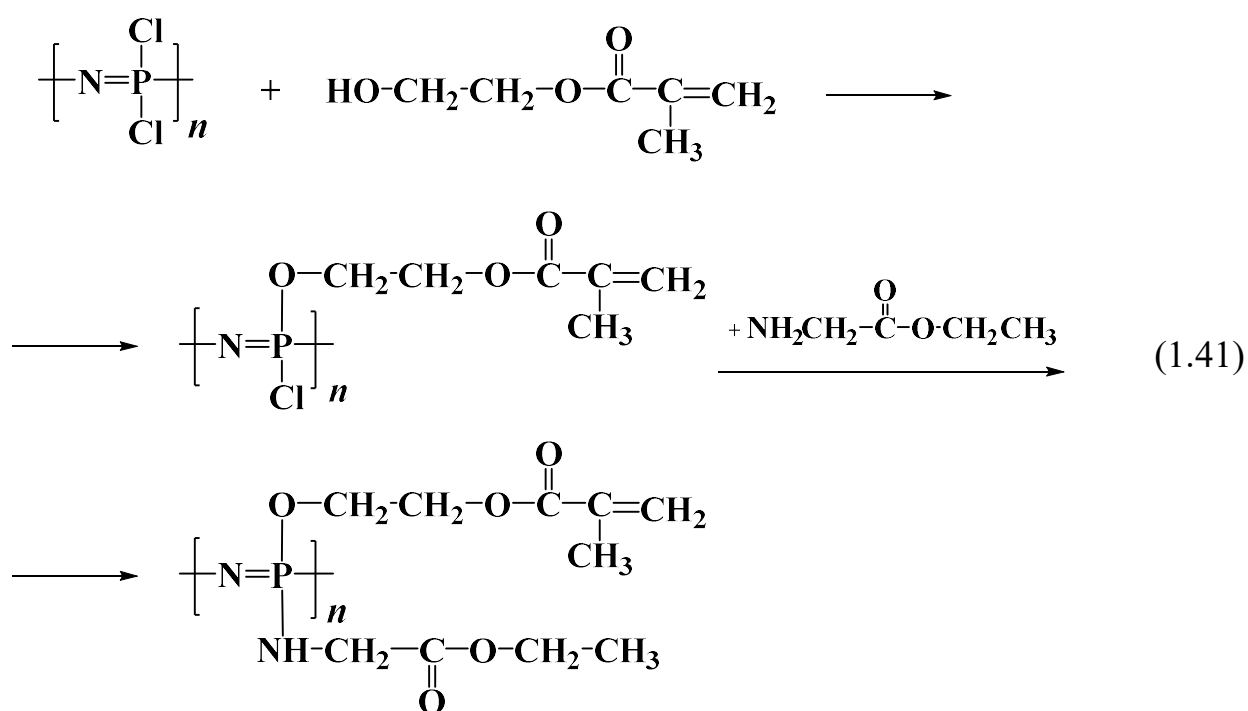
Одним из быстро развивающихся направлений в области химии фосфазенов является разработка новых метакрилолсодержащих производных, которые находят и свое применение модифицирующих добавок к полимерам улучшающих их свойства [144-156], например, в области стоматологических материалов [157-163].

Гекса(метакрилоилэтилендиокси)циклотрифосфазен представляет собой интересное соединение благодаря своей структуре и свойствам: это соединение может быть использовано в различных областях, включая стоматологические материалы. Основными компонентами для синтеза являются 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМ) и гексахлорциклотриметилфосфазен (ГХФ) [144] или гексафторциклотрифосфазен [159] (1.40).



Полученный продукт может участвовать как в гомополимеризации, так и в сополимеризации с органическими мономерами. Фосфазеновые производные на основе ГЭМ и их смесь с другим акрилатами, такими как триэтиленгликольдиметакрилат и бис-метакрилоксипропил-*n*-дифенилол-2,2-пропан, значительно повысили прочность на сжатие растяжение, а также улучшило коэффициент теплового расширения стоматологических композиционных материалов на основе указанных компонентов [144, 145, 157, 158].

В работах [153, 156, 162] предложен метод синтеза смещанных поли(органосфазенов) на основе полифосфазена, 2-гидроксиэтилметакрилата и этилового эфира глицина (1.41). Полученный поли(органосфазен) затем смешивали с ГЭМ или акриловой кислотой, проводили свободнорадикальную полимеризацию для получения микросшитых продуктов.



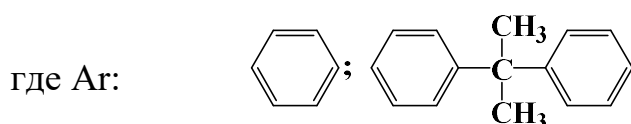
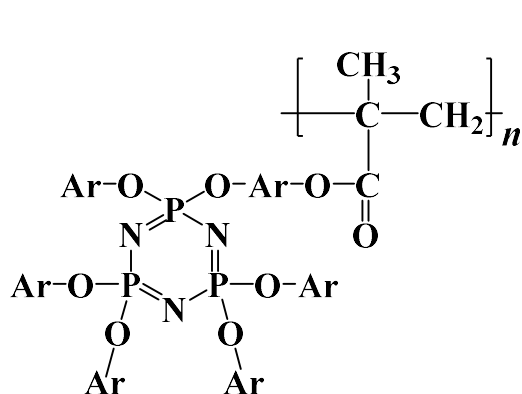
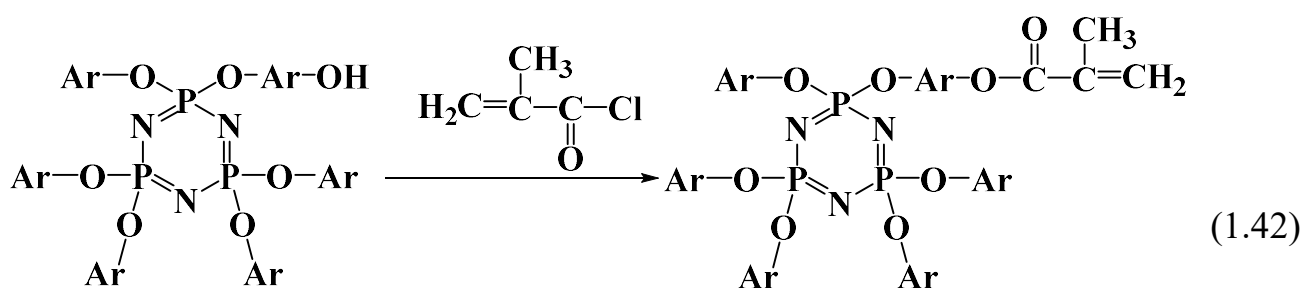
Сшивка оказала положительное влияние на механические характеристики материалов, в частности, модуль упругости увеличивается примерно в 11-17 раз по сравнению с линейными аналогами. Микросшитые полифосфазены на основе гликоля продемонстрировали замедленный темп гидролиза во время деструкции, тогда как полифосфазены на основе акриловой кислоты проявили ускоренное



разложение. Изменяя состав матрицы, можно контролировать и изменять физические свойства и скорость гидролиза. Эти микросшитые полифосфазены могут быть использованы в качестве биоматериалов благодаря своей улучшенной прочности и возможности регулировать скорость деградации [153, 155, 156, 162].

Тем не менее, как и другие алкоксифосфазены, упомянутые выше, метакриловые производные фосфазенов являются неустойчивыми соединениями, которые со временем подвергаются перегруппировке фосфазенов и фосфазаны и далее различным побочным реакциям. Однако этого можно избежать при получении арилоксифосфазенов.

Одним из примечательных метакрилсодержащих производных арилоксифосфазенов является продукт реакции гидроксильного производного ГХФ с метакрилоил хлоридом (1.42) [150, 151]. В качестве исходного нуклеофила Ar может быть использован дифенилопропан или 4-метоксифенол с последующим удалением защитной метокси-группы в присутствии избытка трибромида бора и воды (1.7).





### 1.2.5 Области применения функциональных арилоксифосфазенов

Арилоксициклотрифосфазеновые фрагменты, содержащие чередующиеся атомы азота и фосфора в шестичленном кольце, обладают хорошими термическими, огнестойкими и самозатухающими свойствами. Включение арилоксициклотрифосфазенов в матрицы терморезистивных или термопластичных полимеров способствует улучшению их термических и огнестойких характеристик. Эти материалы имеют значительный потенциал для технологий, так как могут служить исходными компонентами для получения промышленных замещенных циклотрифосфазенов. Уникальные химические структуры и высокая функциональность этих соединений благодаря множеству возможных химических преобразований делают их полезными для различного применения.

Галогенсодержащие соединения традиционно используют для синтеза огнестойких эпоксидных материалов. Однако в последние годы галогенированные огнезащитные вещества подверглись более строгому контролю из-за возможного вреда для здоровья и окружающей среды. В связи с этим активно исследуют и применяют безгалогенные огнезащитные средства в эпоксидных смолах. Среди них фосфорсодержащие огнезащитные вещества выделяют как одни из наиболее перспективных безгалогенных решений, так как они эффективно улавливают радикалы и способствуют образованию кокса. Поэтому органофосфазены широко используют в качестве огнезащитных материалов. Они улучшают огнестойкость полимерных композиций благодаря своей способности образовывать защитный слой при горении, что замедляет дальнейшее распространение пламени. Это делает их привлекательными для применения в огнеупорных материалах и композитах, где важны как термостойкость, так и огнестойкость [37, 38, 40, 45, 62, 64-67, 70, 73, 76, 84-86, 88-90, 95, 96].

Благодаря своей уникальной химической структуре, арилоксифосфазены демонстрируют высокую термостабильность и могут использоваться в производстве полимеров, которые должны сохранять свои механические и

химические свойства при высоких температурах [47, 62,63, 72,74, 80, 84, 103, 121, 154].

Например, циклотрифосфазены, содержащие гидроксильные функциональные группы, являются универсальным промежуточным соединением для синтеза многочисленных полимерных соединений. Гидроксильную группу можно легко модифицировать для получения новых и более полезных циклотрифосфазенов.

Гексакис(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазен и поли[бис(4-гидроксифенокси)фосфазена] представляют собой интересные соединения, обладающие уникальными свойствами благодаря наличию как фенольных, так и фосфазеновых групп. Эти группы влияют на термостойкость, механическую прочность и реакционную способность. При конденсации с параформальдегидом в щелочных условиях приводит к образованию аналогов фенол-формальдегидных смол, которые термически стабильны при температурах до 750–800 °С, что подтверждается термогравиметрическим анализом [164].

Кроме того, гидроксциклические и линейные полифосфазены реагируют с диазониевыми солями, что приводит к образованию глубоко окрашенных азокрасителей. Поглощение этих красителей достигает максимума около 400 нм, особенно когда в структуре присутствует ароматическое кольцо, что вызывает батохромный эффект – смещение максимумов поглощения к более длинным волнам [164, 165].

Эпоксидные олигомеры на основе гексакис(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазена проявляют улучшенные показатели негорючести, что подтверждается увеличением коксового остатка при 600°C. При смешивании промышленных эпоксидных смол с 50 масс. % бис-(4-гидрокси-фенилсульфонилфенокси)тетрафеноксидциклотрифосфазена и последующем отверждении образующейся композиции температура начала интенсивной потери массы возрастает на 30°C [76, 166].

Синтез винилсодержащих циклотрифосфазенов позволяет проводить их гомополимеризацию или сополимеризацию для получения огнестойких полимеров [167-171].

Функциональные фосфазены находят применение в медицине благодаря своим уникальным свойствам, включая биосовместимость, регулирующую устойчивость к биоразложению и способности к модификации. Их можно использовать для создания биосовместимых полимеров, применяемых в имплантатах, протезах и других медицинских устройствах. Их способность к модификации позволяет настраивать свойства материала под конкретные медицинские нужды. Фосфазены служат основой для систем доставки лекарств, позволяя контролировать высвобождение активных веществ. Это может быть полезно для терапии хронических заболеваний и улучшения эффективности лечения [32, 34, 129, 156, 162, 172].

Исследования показывают, что органофосфазены могут быть использованы в качестве каркасов для роста клеток и тканей, способствуя регенерации поврежденных тканей. Фосфазены могут быть модифицированы для создания антимикробных покрытий, которые используются на медицинских инструментах и устройствах, уменьшая риск инфекций. Также некоторые исследования показывают, что фосфазены могут влиять на иммунный ответ, что открывает возможности для их использования в иммунотерапии [114, 117, 132, 137-140, 173].

Функциональные фосфазены могут использоваться для создания композитных материалов, применяемых в стоматологических реставрационных материалах для пломбирования и проведения сопутствующих манипуляций. Их биосовместимость и механическая прочность делают их незаменимыми для указанных целей [144, 157-159, 163].

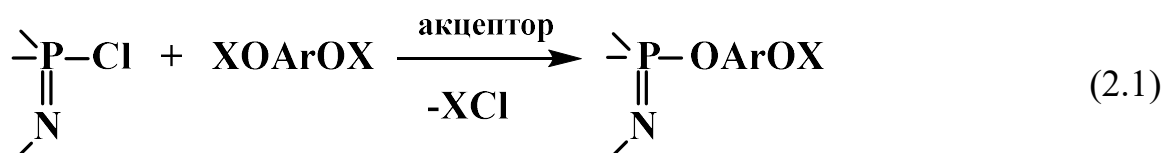
## 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

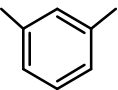
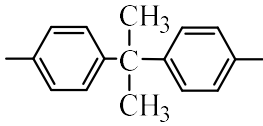
### 2.1 Синтез функциональных олигомерных арилоксициклофосфазенов с одним типом функциональных групп

В данной работе синтезированы олигоарилоксифосфазены, которые содержат в своих ароматических радикалах, связанных с атомами фосфора, различные функциональные группы, такие как гидроксильные, глицидильные, сложноэфирные, карбоксильные, карбоамидные, аллильные и метакриловые. Это позволит получить разнообразные фосфазеновые модификаторы для полимерных композиционных материалов, а также негорючие полифосфазены с улучшенной термостойкостью.

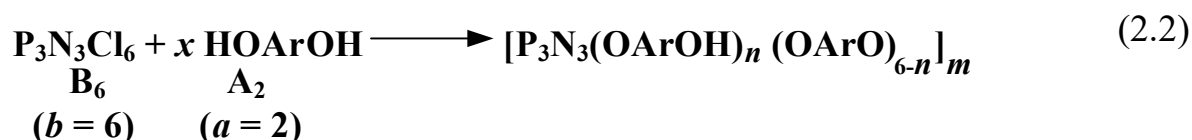
#### 2.1.1 Олигомерные гидроксиарилоксициклофосфазены на основе хлорциклофосфазенов и дифенолов

Наиболее распространенными и экономически доступными являются давно исследуемые продукты реакции хлорциклофосфазенов с дифенолами (2.1):



где X = H или щелочной металл, Ar =  или 

Для описания взаимодействия хлорциклофосфазенов с дифенолами (2.2) был использован анализ этого процесса в рамках теории гелеобразования Флори:



Уравнение гелеобразования имеет для рассматриваемого случая следующий вид:

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

где  $r = \frac{2 \cdot x}{6} = \frac{x}{3}$

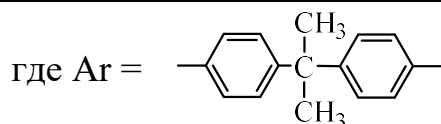
Следовательно,  $0,2 \leq \frac{x}{3} \leq 5$  и избыток дифенола для исключения гелеобразования должен составлять более 15 молей.

В случае высших хлорциклофосфазенов ( $b > 6$ ) этот избыток должен быть еще выше – так для октахлорциклотетрафосфазена  $P_4N_4Cl_8$  ( $b = 8$ ) расчетное значение  $x = 28$ .

Однако, обнаружено, что даже при мольном соотношении  $(PNCl)_{3-8}$  : дифенол = 1 : 18, образуются растворимые продукты, при этом в большинстве случаев замещение хлора в ГХФ в отличие от высших гомологов является неполным (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Оптимальные условия реакции хлорциклофосфазенов с дифенилолпропаном в среде хлорбензола. Мольное соотношение  $[PNCl_2]:\text{дифенол} = 1:6$

Опыт №	Исходный ХЦФ	Акцептор	T, °C	Время, ч	Продукты реакции	Выход, мол. %
1	$P_3N_3Cl_6$	$K_2CO_3$	130	24	$P_3N_3(OArOH)_6$ $P_3N_3Cl(OArOH)_5$	30 70
2	то же	пиридин	110	12	$P_3N_3(OArOH)_6$	100
3	$(PNCl)_{3-8}$	$K_2CO_3$	130	24	$P_3N_3(OArOH)_6$ $P_3N_3Cl(OArOH)_5$ $(PN(OArOH)_2)_{4-8}$	18 42 40
4	то же	пиридин	110	4	$P_3N_3(OArOH)_6$ $P_3N_3Cl(OArOH)_5$ $(PN(OArOH)_2)_{4-8}$	12 48 40
5	то же	пиридин	110	12	$(PN(OArOH)_2)_{3-8}$	100



И только в присутствии пиридина при 110 °С и длительности процесса 12 часов достигается полное замещение. Это подтверждают и ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры (Рисунок 2.1).

Предельная степень замещения атомов хлора на гидроксиарилокси-радикалы в случае ГХФ достигается в присутствии пиридина за 12 часов, равно как при использовании его смеси с высшими хлорциклофосфазенами (ХЦФ). В последнем случае продолжительность реакции лимитируется замещением в менее активном тримерном цикле, что следует из сопоставления спектров 3 и 4 Рисунок 2.1. Надо отметить, что при использовании для синтеза арилоксипроизводных фосфазенов фенолята дифенилолпропана в продукте реакции появляется значительное количество олигомерных соединений с молекулярной массой от 2 до 11 тысяч за счет поликонденсационных процессов с участием дифенолятных форм, всегда образующихся при синтезе монофенолята.

При реакции ГХФ и резорцина в аналогичных для дифенилолпропана условиях полностью замещенное соединение  $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_6$  образуется только при мольном соотношении указанных исходных соединений 1 : 18. Существенно понизить избыток резорцина удалось при осуществлении этой реакции в системе двух несмешивающихся растворителей пиридин-циклогексан: при мольном соотношении ГХФ:резорцин = 1:8 при 90 °С процесс завершается за 2 часа, причем без образования ощутимых количеств олигомерных продуктов и полном отсутствии геля (Рисунок 2.2).

Причиной такого течения процесса является различная растворимость исходных компонентов: ГХФ растворим в обоих растворителях, а резорцин только в пиридине. При диффузии ГХФ в пиридин его взаимодействие с дифенолом протекает при избытке последнего, что существенно понижает долю олигомерных продуктов, молекулы которых построены из соединенных диоксиароматическим радикалами двух и более трициклофосфазеновых циклов (Рисунок 2.3).



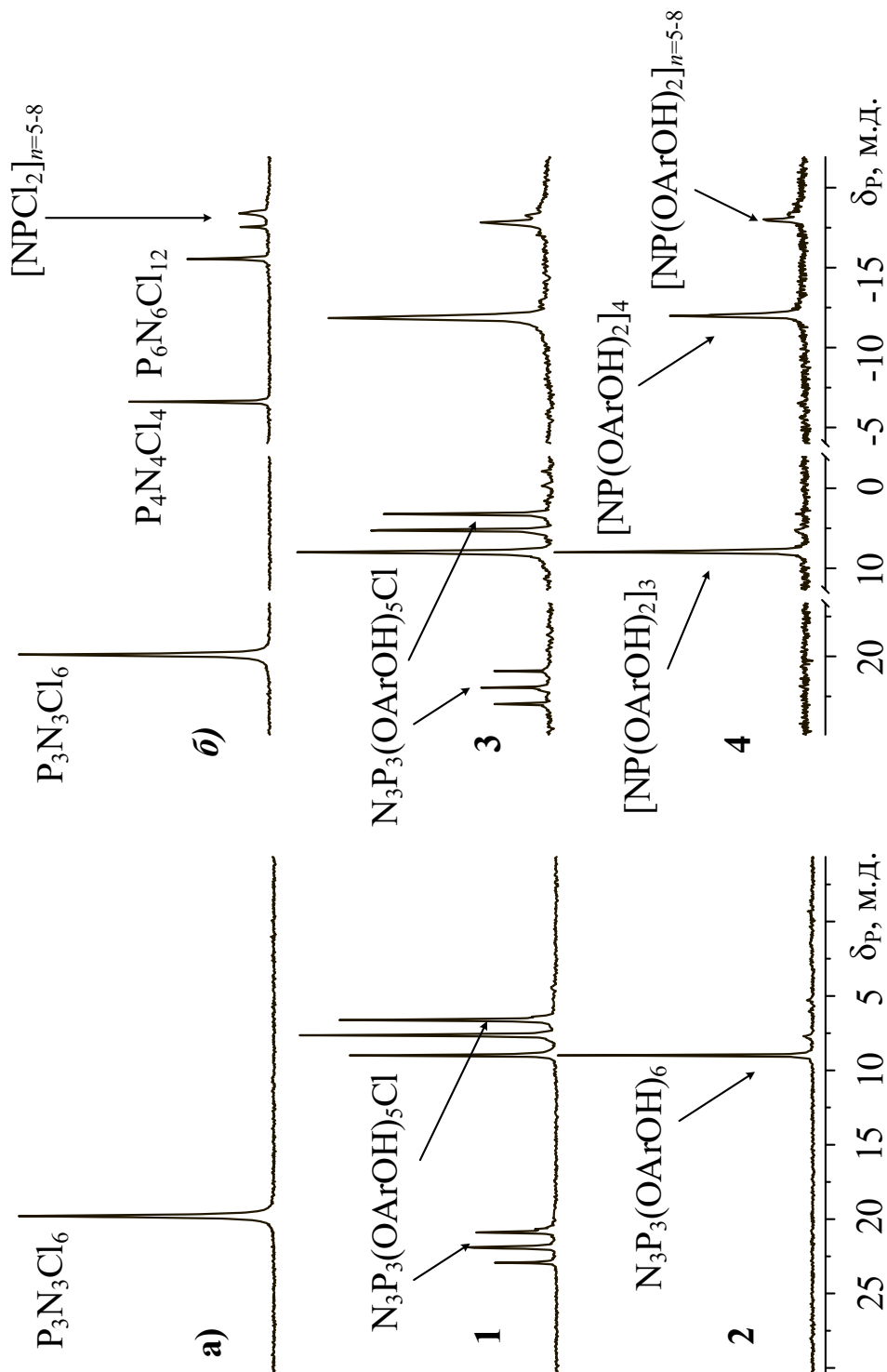


Рисунок 2.1 – ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры продуктов реакции смеси ХЦФ с дифенилпропаном. Номера спектров соответствуют номерам опытов Таблица 2.1. Спектры исходных ГХФ (а) и смеси ХЦФ (б)

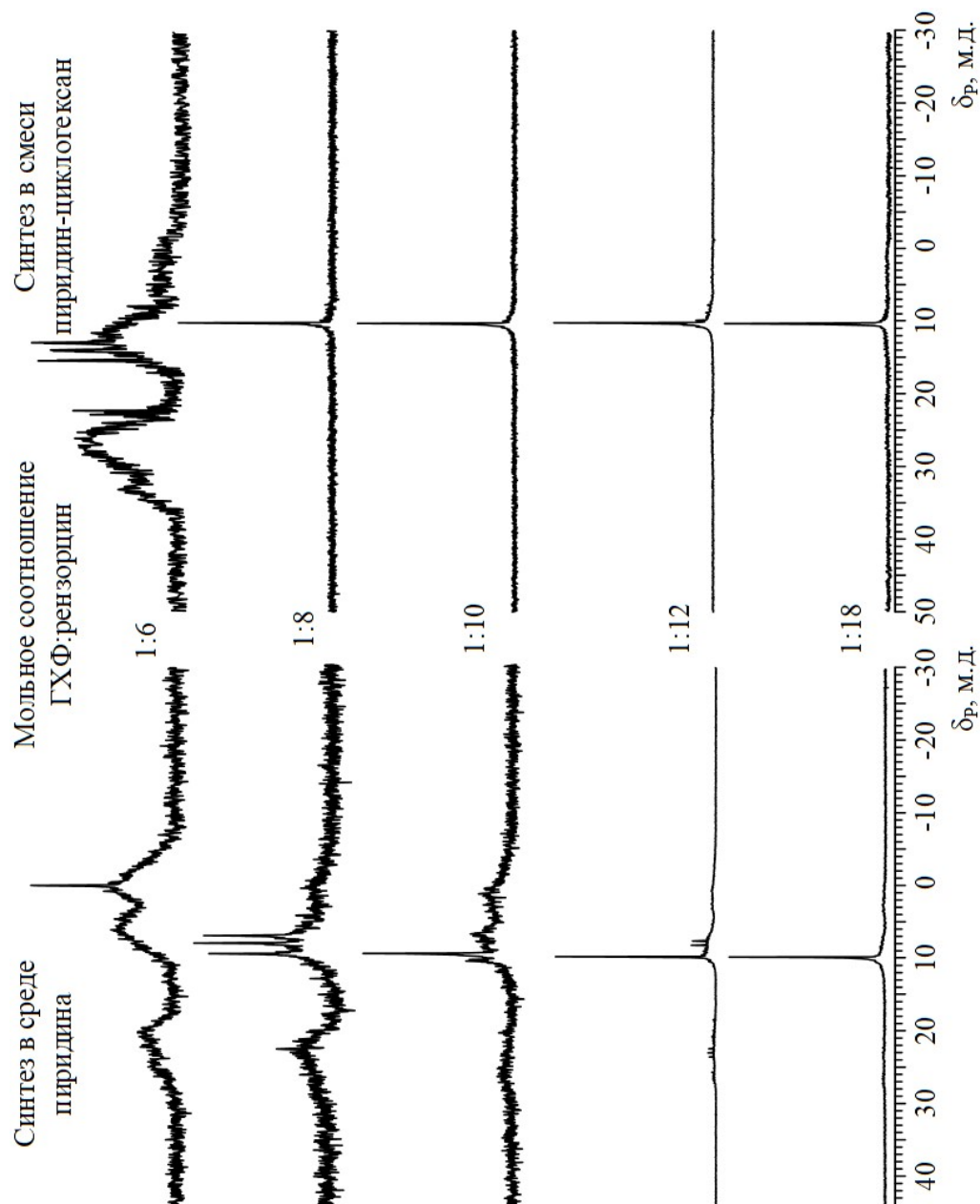


Рисунок 2.2 – ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры гидроксиарилоксициклографосфазенов на основе ГХФ и резорцина синтезированных при соотношениях указанных на спектрах в среде пиридина и смеси пиридин:циклогексан (50:50 об.%).

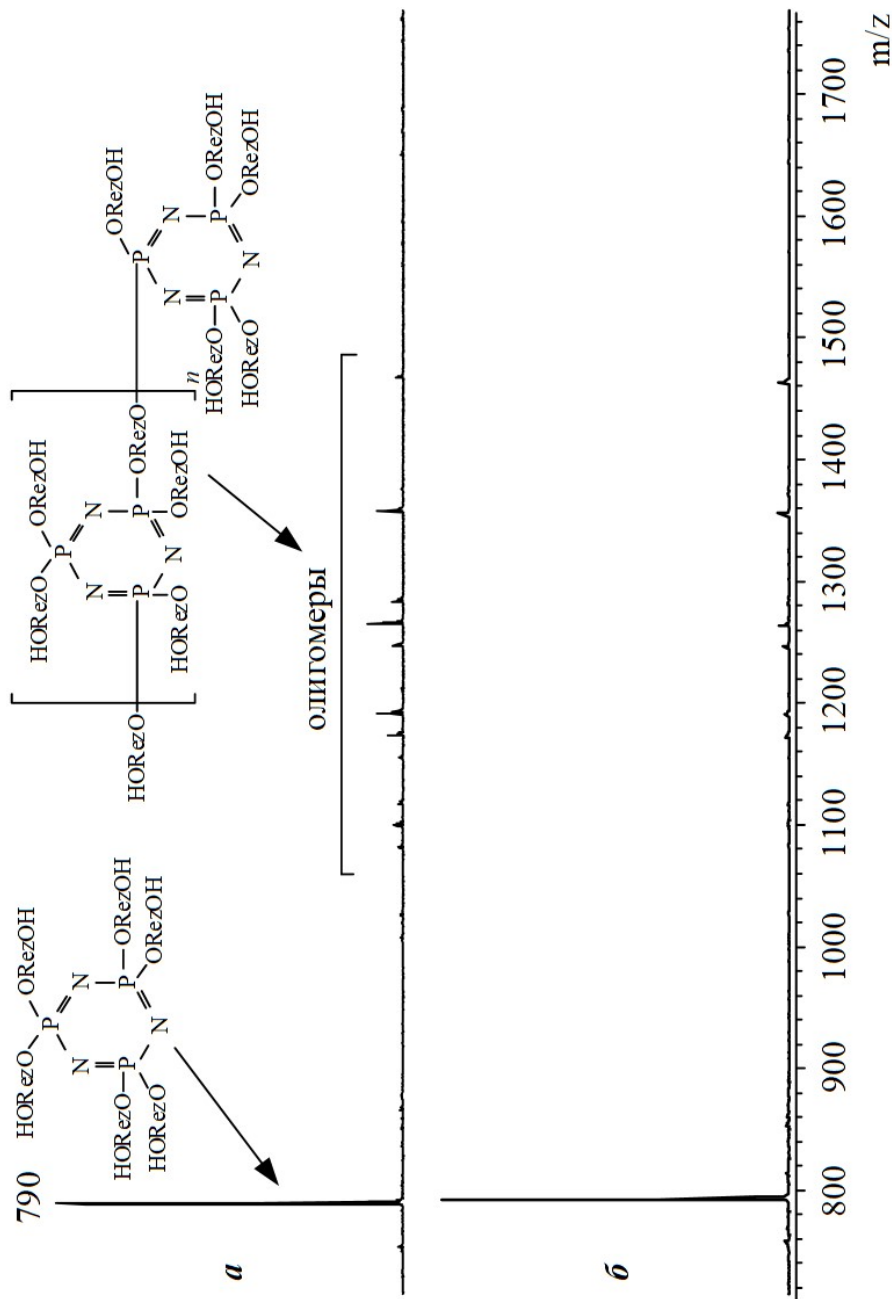
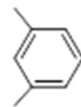


Рисунок 2.3 – MALDI-TOF масс-спектры гидроксарилоксициклотрифосфазенов на основе гексахлорциклотрифосфазена и резорцина полученных в среде пиридина (а) и в смеси пиридин-циклогексан (б) при мольном соотношении ГХФ:резорцин = 1:18 и 1:12, соответственно.



Здесь и далее Rez

Наилучшие результаты реакции гексахлорциклотрифосфазена с резорцином в смеси указанных растворителей были достигнуты при содержании пиридина, не превышающем 50 объемных процентов. (Рисунок 2.4).

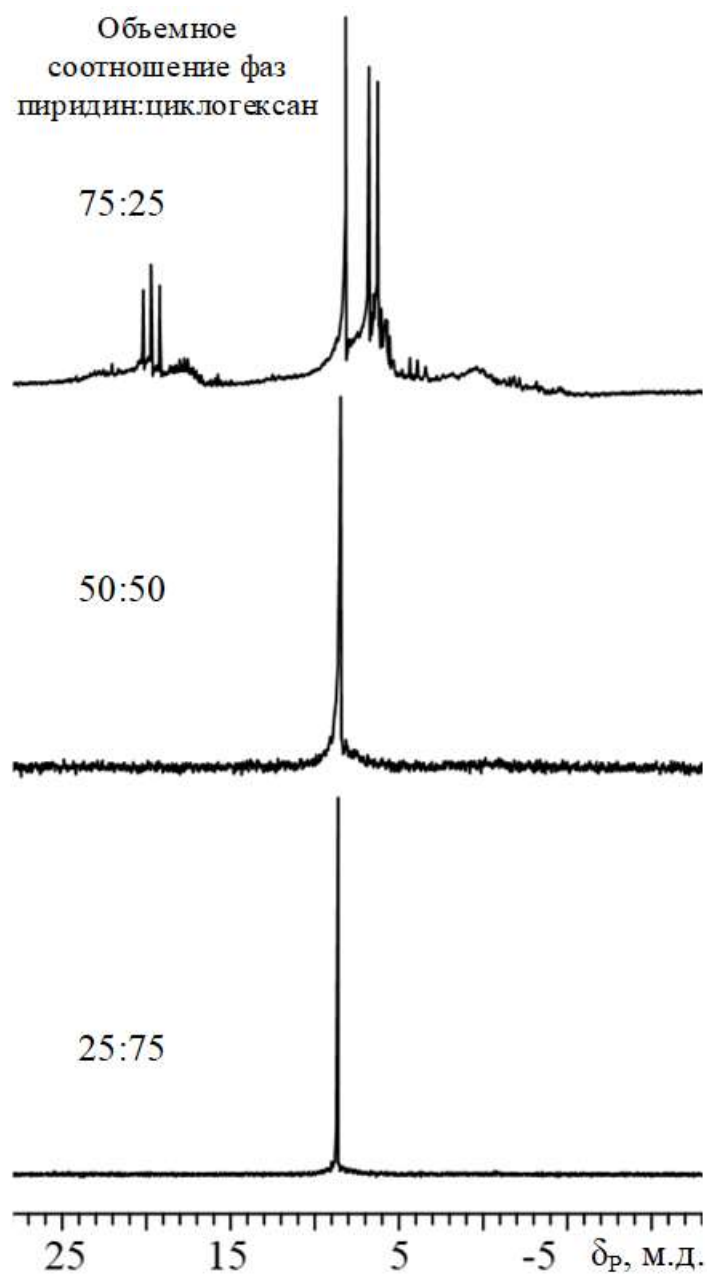


Рисунок 2.4 – ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры гидроксиарилоксициклофосфазенов на основе ГХФ и резорцина синтезированные в смеси пиридин-циклогексан при различном объемном соотношении фаз (указано на рисунке) и мольном соотношении ГХФ:резорцин = 1:12

Как видно из рисунка 2.4 при указанном соотношении фаз продукт характеризуется синглетным сигналом на ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектре, свидетельствующем об эквивалентности всех атомов фосфора.

Реакция резорцина с ХЦФ в смеси пиридин-циклогексан при условиях подобных ГХФ, приводит к образованию гидрокси-м-феноксциклофосфазенов состоящих из трех полностью замещенных соединений: тримерного ( $\delta_p = 9,8$  м.д.), тетрамерного ( $\delta_p = -10,8$  м.д.) и гексамерного ( $\delta_p = -17,0$  м.д.). Эти данные подтверждают MALDI-TOF масс-спектры, содержащие пики  $\text{P}_n\text{N}_n(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_{2n}$  с  $n = 3, 4$  и  $6$  ( $m/z$  соответственно 790, 1052 и 1358) (Рисунок 2.5).

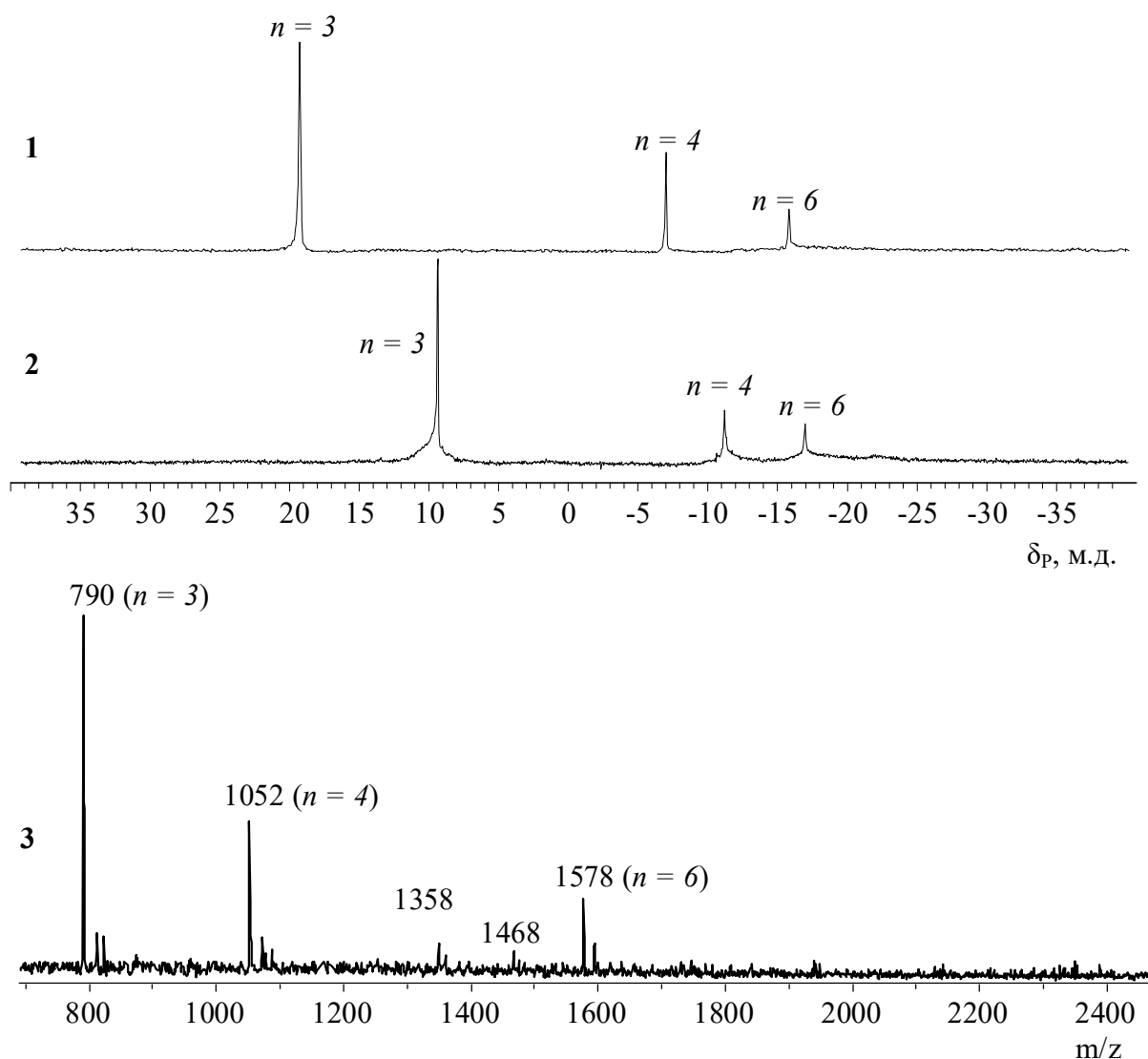
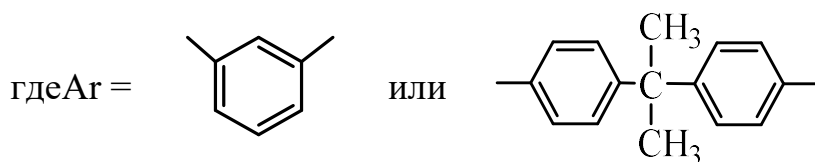
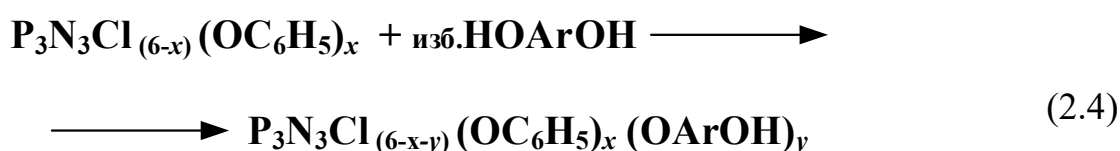
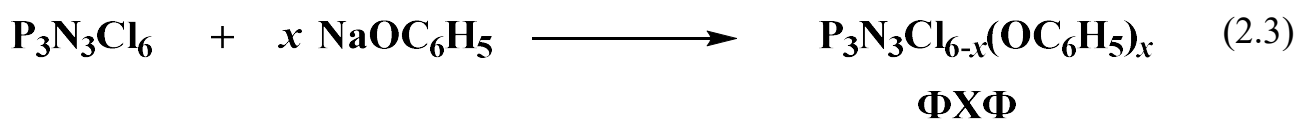


Рисунок 2.5 – ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры (1, 2) и MALDI-TOF масс-спектр (3) исходной смеси ХЦФ (1) и продуктов ее реакции с резорцином в равнообъемной системе пиридин-циклогексан (2, 3). Мольное соотношение  $\text{PNCl}_2$  : резорцин = 1 : 4

Следует отметить, что при реакции хлорциклофосфазенов с резорцином неприемлемо использовать карбонаты калия или натрия, применяемые в качестве акцепторов HCl для синтеза гидроксиарилоксифосфазенов на основе дифенололпропана, из-за побочных реакций, в частности, карбоксилирования резорцина приводящего к образованию малорастворимых карбоновых кислот.

### 2.1.2 Олигомерные гидроксиарилоксициклофосфазены на основе хлорциклофосфазенов пониженной функциональности

Для понижения функциональности арилоксифосфазенов в последующих реакциях полимеробразования часть атомов хлора в хлорциклофосфазенах была замещена на феноксирадикалы (2.3-2.4), которые стабильны и инертны в последующих химических превращениях



**Олигомеры на основе резорцина.** Для получения гидроксиарилоксифосфазенов пониженной функциональности на основе резорцина был использован двухстадийный синтез: на первой стадии получали феноксихлорфосфазены фенолятным способом, а на второй – дозамещали атомы хлора на резорцин. При заданных мольных соотношениях

гексахлорциклотрифосфазен к феноляту натрия равным 3,1 и 4,5 наблюдается образование смеси отдельных соединений, обозначенных ФХФ-1 ( $x = 3,1$ ) и ФХФ-2 ( $x = 4,5$ ), соответственно. Состав этих олигомеров установлен с использованием ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии (Рисунок 2.6 а, б).

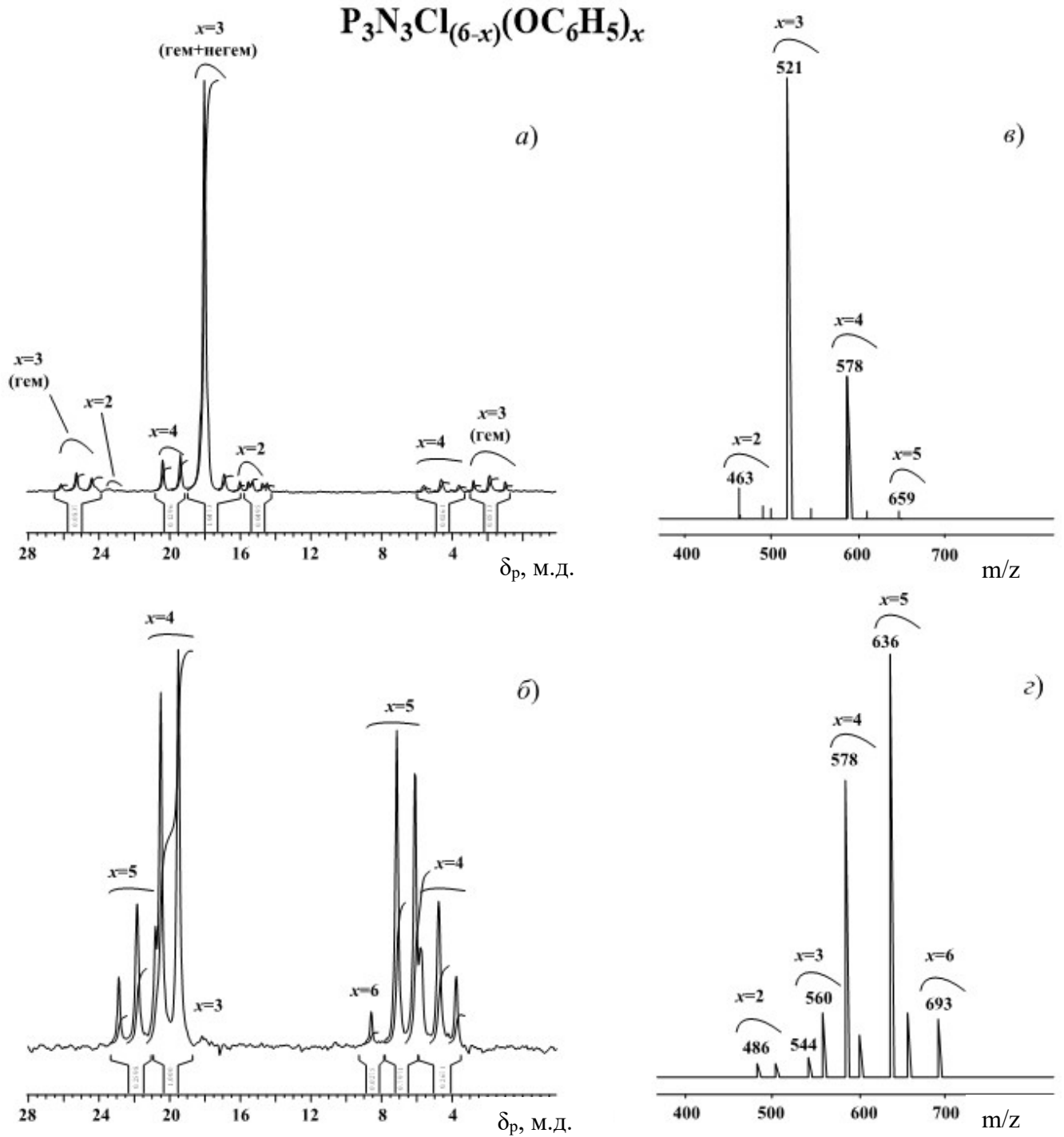


Рисунок 2.6 – ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры (а, б) и MALDI-TOF-масс-спектры (в, з) ФХФ-1 (а, в) и ФХФ-2 (б, з).

В соответствии со статистическим характером замещения, во всех случаях феноксилорфосфазены в основном состоят из соединений, структура которых задается первоначальным соотношением веществ (Рисунок 2.6, в, г).

Олигомер ФХФ-1 преимущественно состоит из три- (~50 %) и тетрафеноксилорциклофосфазенов (~30 %), в то время как олигомер ФХФ-2 имеет более широкий состав гомологов с  $x = 2 \div 6$  с наибольшим количеством при  $x = 5$  (~45 %) и  $x = 4$  (~40 %) (Таблица 2.2).

Таблица 2.2. Состав феноксилорциклотрифосфазенов (ФХФ) общей формулы  $P_3N_3Cl_{(6-x)}(OC_6H_5)_x$

x	Относительное содержание соединений* в составе ФХФ, мас.%	
	ФХФ-1	ФХФ-2
2	7/5	2/-
3	56/80	3/1
4	36/15	44/51
5	1/-	48/46
6	-/-	3/2

\* в числителе – по данным MALDI-TOF, в знаменателе – ЯМР  $^{31}P$  спектров

Дальнейшее замещение оставшихся атомов хлора в феноксилорциклотрифосфазенах на резорцин осуществляли по двум методам синтеза. Первый метод: синтез в системе двух несмешивающихся растворителей пиридин-циклогексан, где пиридин являлся акцептором HCl и средой, в которой растворимы все компоненты. Второй метод: синтез в среде ацетонитрила в присутствии  $K_2CO_3$  в качестве акцептора.

Контроль за степенью замещения атомов хлора в ФХФ, синтезируемых по первому методу, осуществляли по ЯМР  $^{31}P$ -спектрам (Рисунок 2.7).



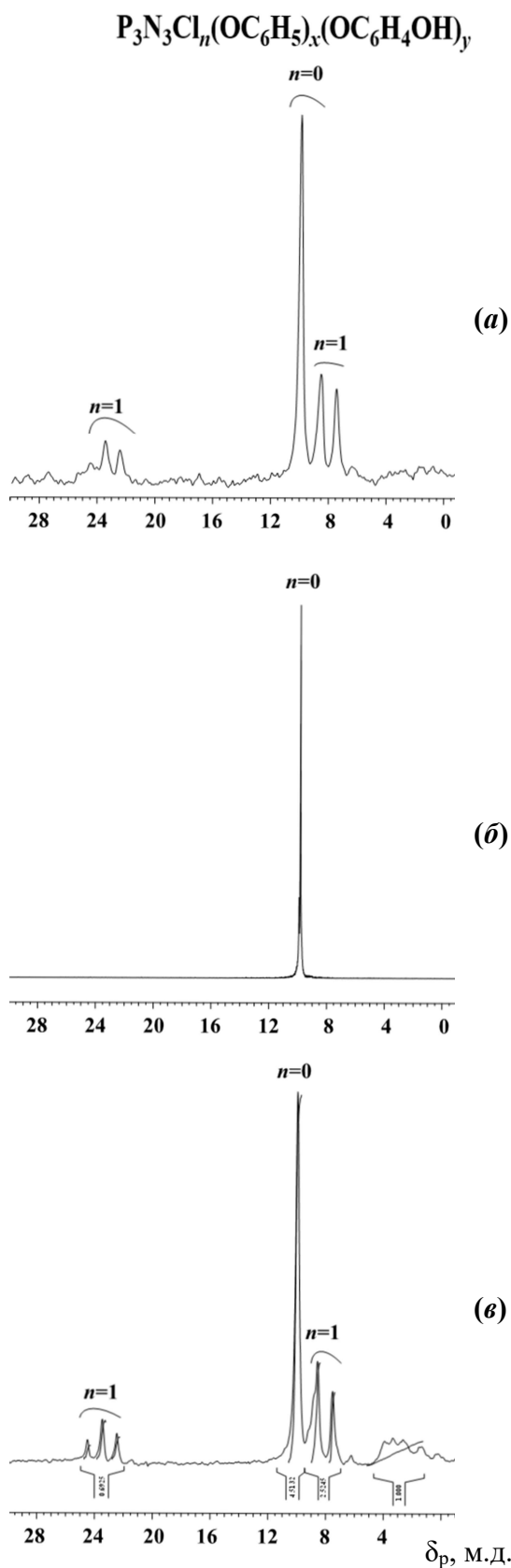


Рисунок 2.7 – ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры продуктов реакции резорцина с ФХФ-1 (а, б) и ФХФ-2 (в) в развнообъемной смеси пиридин-циклогексан (90 °С, 6 ч) при мольном соотношении ФХФ:резорцин = 1:6 (а) и 1:12 (б, в).

В ходе исследования выявлено, что для ФХФ-1 наибольшая степень замещения хлора в образующихся гидроксиарилоксифосфазенах (ГАРФ) при мольном соотношении фосфазен:резорцин = 1:6 за 6 часов составляет 66 % (Таблица 2.3), и только при увеличении данного соотношения до 1:12 образуются полностью замещенные смешанные арилоксифосфазены, не содержащие атомов хлора (Рисунок 2.7, б). Увеличение времени реакции до 12 часов вместо повышения степени замещения приводит к почти полному разрушению образовавшихся ГАРФ под действием пиридина и побочных соединений [5].

Таблица 2.3 Влияние продолжительности реакции на степень замещения атомов хлора в продуктах реакции ФХФ-1 и резорцина\*, общей формулы  $P_3N_3Cl_n(OC_6H_5)_x(OC_6H_4OH)_y$

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

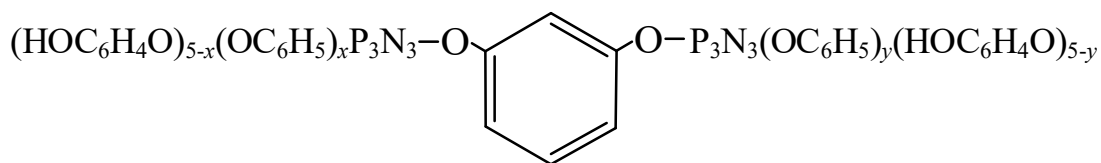
\* в равнообъемной смеси пиридин-циклогексан и при мольном соотношении ФХФ-1 : резорцин = 1:6.

Полностью заместить все атомы хлора в ФХФ-2 не удалось даже при двенадцатикратном мольном избытке резорцина (Рисунок 2.7, в).

Содержание гомологов в ГАРФ, полученных в смеси пиридин-циклогексан при мольных соотношениях ФХФ-1:резорцин = 1:6 (ГАРФ-1-6) и 1:12 (ГАРФ-1-12) оценивали с помощью MALDI-TOF масс-спектров (Таблица 2.4).

По результатам исследования, гидроксиарилоксифосфазен, полученный с использованием двенадцатикратного мольного избытка резорцина (ГАРФ-1-12), включает лишь четыре различных соединения, в отличие от семи гомологов, присутствующих в ГАРФ-1-6. Это обусловлено конверсией части этих семи соединений в полностью замещенные гексаарилоксифосфазены.

Интересно, что ГАРФ-1-12 содержит соединение со значением  $m/z = 1372$ , соответствующее молекуле, которая состоит двух пентазамещенных циклотрифосфазенов соединенных одним *m*-диоксифениленовым мостиком:



В олигомере ГАРФ-1-6 количество таких соединений составляет 10 % и состоят они из трех гомологов с  $m/z = 1172$ , 1299 и 1372.

Для упрощения этапа выделения ГАРФ был разработан второй метод их синтеза в среде кипящего ацетонитрила в присутствии избытка  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в качестве акцептора  $\text{HCl}$ .

Фосфорные спектры олигомеров ГАРФ-1 и ГАРФ-2 полученных по второму методу подобны (Рисунок 2.8). Основное отличие заключается в том, что при синтезе ГАРФ-2 не удалось достичь полного замещения хлора в ФХФ-2. Содержание атомов хлора в конечных продуктах не превышает 5%, что может быть связано с несколькими факторами.

Таблица 2.4. Соединения, содержащиеся в продуктах взаимодействия резорцина с ФХФ-1 и ФХФ-2, согласно данным MALDI-TOF.

m/z	Предполагаемая формула соединений	Относительное содержание, мас. %	
		соединений	фосфора в соединениях
Синтез при мольном соотношении ФХФ-1 : резорцин = 1:6 (ГАРФ-1-6) в равнообъемной смеси пиридин-циклогексан, 90°C, 6 ч			
651	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)$	14	14,3
668	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)_2$	24	13,9
725	$P_3N_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)_2$	12	12,8
741	$P_3N_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)_3$	40	12,5
1172	$(P_3N_3)_2Cl(OC_6H_5)_7(OC_6H_4O)_2$	3	15,8
1299	$(P_3N_3)_2Cl(OC_6H_5)_6(OC_6H_4OH)_3(OC_6H_4O)_2$	4	14,3
1372	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_6(OC_6H_4OH)_4(OC_6H_4O)$	3	13,5
Синтез при мольном соотношении ФХФ-1 : резорцин = 1:12 (ГАРФ-1-12) в равнообъемной смеси пиридин-циклогексан, 90°C, 6 ч			
726	$P_3N_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)_2$	18	12,8
741	$P_3N_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)_3$	63	12,5
757	$P_3N_3(OC_6H_5)_2(OC_6H_4OH)_4$	12	12,3
1372	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_6(OC_6H_4OH)_4(OC_6H_4O)$	7	13,5
Синтез при мольном соотношении ФХФ-1 : резорцин = 1:12 (ГАРФ-1-12') кипящем ацетонитриле в присутствии $K_2CO_3$ за 10 ч			
668	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)_2$	11	13,9
726	$P_3N_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)_2$	16	12,8
741	$P_3N_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)_3$	32	12,5
1262	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_6(OC_6H_4OH)_2(OC_6H_4O)_2$	27	14,7
1372	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_6(OC_6H_4OH)_4(OC_6H_4O)$	14	11,6
Мольное соотношение ФХФ-2 : резорцин = 1:6 (ГАРФ-2-6) кипящем ацетонитриле в присутствии $K_2CO_3$ за 10 ч			
651	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)$	10	14,3
710	$P_3N_3(OC_6H_5)_5(OC_6H_4OH)$	37	13,1
726	$P_3N_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)_2$	16	12,8
1232	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_9(OC_6H_4OH)(-O-)$	18	15,1
1324	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_9(OC_6H_4OH)(OC_6H_4O)$	14	14,0
1939	$(P_3N_3)_3(OC_6H_5)_{13}(OC_6H_4OH)(OC_6H_4O)_2$	5	14,3

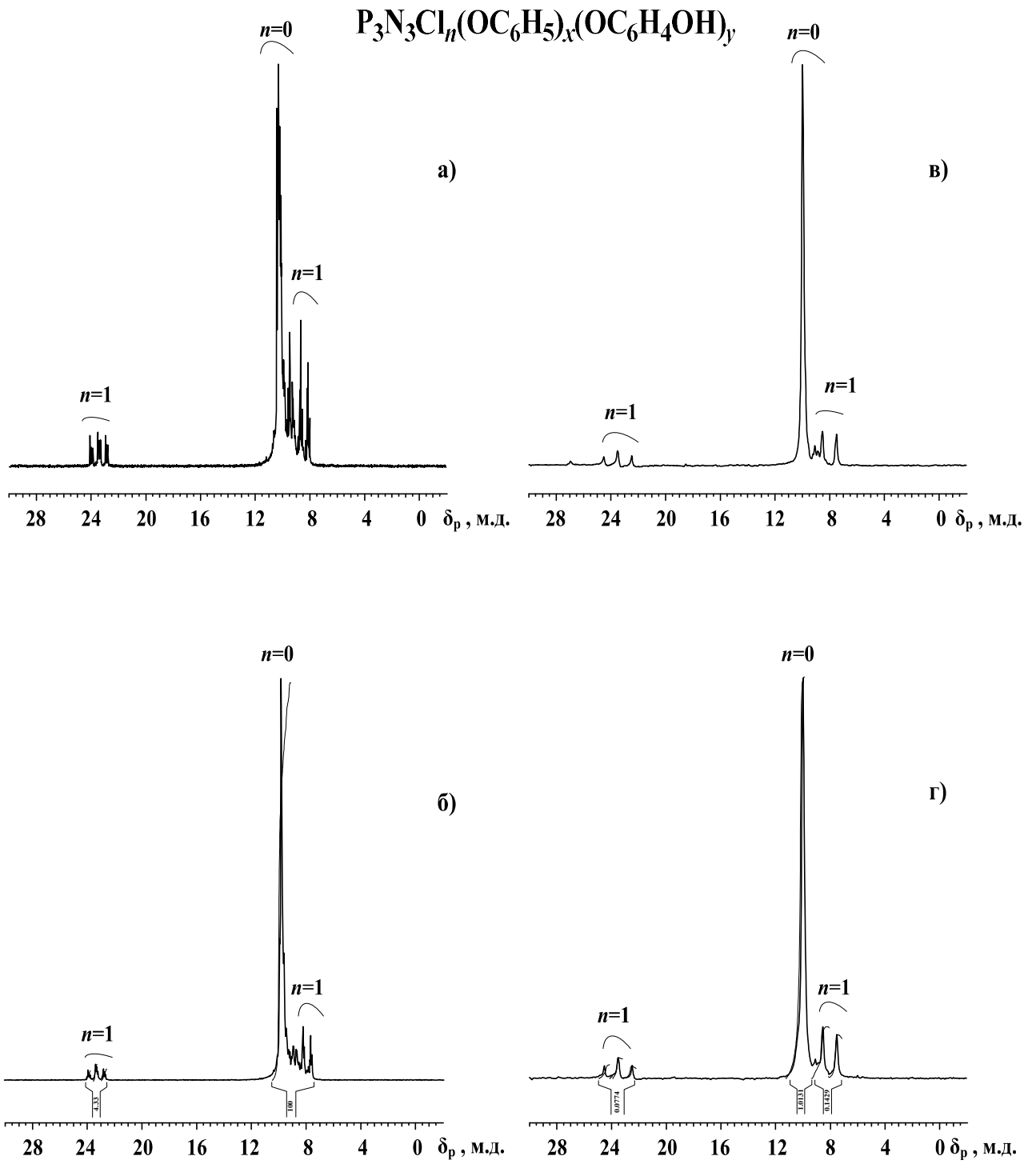
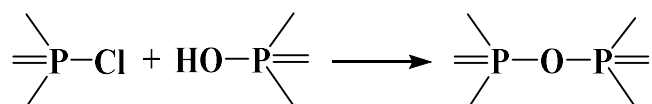


Рисунок 2.8 – ЯМР  $^{31}P$  спектры продуктов, образующихся при взаимодействии ФХФ-1 (а, б) и ФХФ-2 (в, г) с резорцином (при мольном соотношении ФХФ:резорцин 1:6 (а, в) и 1:12 (б, г)). Реакция в ацетонитриле в присутствии избытка  $K_2CO_3$  при  $80^\circ C$  в течение 10 ч

Во-первых, гетерогенность процесса может приводить к неравномерному распределению реагентов и, соответственно, снижению эффективности реакции. Во-вторых, температура реакции (81 °С) может быть недостаточной для полного протекания всех необходимых реакций замещения, учитывая, что она ограничена температурой кипения ацетонитрила.

Состав гомологов, полученных по второму методу ГАРФ-2 (Таблица 2.4) по данным MALDI-TOF близок к аналогичному олигомеру синтезированному первым методом. Только остается не ясной причина появления в составе ГАРФ-2 соединений с Р-О-Р связью между двумя циклофосфазенами ( $m/z = 2232$ ). Вероятно, это происходит в результате побочных реакций гидролиза Р-Сl связи и дальнейшей конденсации двух циклофосфазенов по схеме

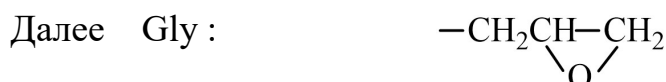
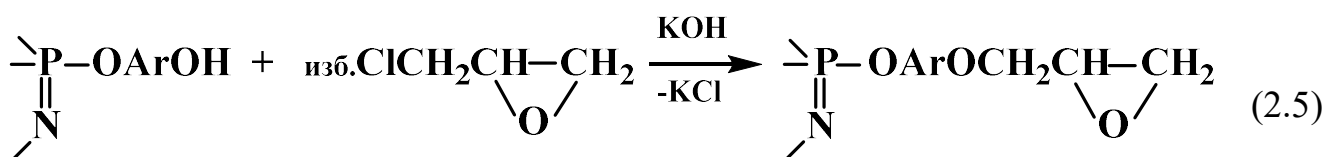


Все олигомеры, синтезированные в этом разделе, представляют собой аморфные вещества, которые хорошо растворяются в обычных растворителях и имеют температуру размягчения в диапазоне 80-120 °С.

Содержание фосфора в этих гидроксиарилоксифосфазенах составляет порядка 10 %, они полностью негорючие и могут быть использованы в качестве добавок к органическим полимерам для повышения их огнестойкости, а также для последующих химических реакций с гидроксильными группами, не затрагивающими фосфазеновый цикл, например, при синтезе фосфазеносодержащих эпоксидных смол.

### 2.1.3 Эпоксидные производные олигомерных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов пониженной функциональности

*Олигомеры на основе резорцина.* Эпоксидирование гидроксиарилоксициклофосфазенов на основе резорцина осуществлено эпихлоргидрином в среде избытка последнего в присутствии твердого КОН при 110 °С (реакция 2.5).



При кипении реакционной смеси процесс завершается за 1-2 часа, а образующиеся производные по данным ПМР-спектров содержат эпоксидные группы в количестве близком к расчетному. На спектрах ЯМР <sup>1</sup>H продуктов, полученных в различных средах (ацетонитриле, ЭХГ), присутствуют сигналы протонов эпоксидных групп в области δ<sub>H</sub> = 2,3-4,2 м.д. (Рисунок 2.9). Основным продуктом эпоксидирования в ацетонитриле и ЭХГ является триэпоксисоединение с m/z = 909 в близких количествах.

Отличие заключается в более высоком содержании димерных соединений при синтезе в ЭХГ; молекулы этих соединений построены из соединенных фрагментов резорцина двух замещенных тримерных циклов, содержащих глицидильные группы (Таблица 2.5).

Эпоксидные олигомеры на основе ГАРФ-1-12, полученные в ацетонитриле и в ЭХГ, соответственно, имеют ЭЧ = 8,7 и 11,4 при расчетных значениях 9,1 и 11,7.

Из-за полного сходства в структуре молекул отдельных соединений и их соотношении в олигомерной смеси для дальнейшего изучения эпоксидирования гидроксиарилоксициклотрифосфазенов был предложен более удобный метод синтеза с использованием эпихлоргидрина в качестве растворителя.

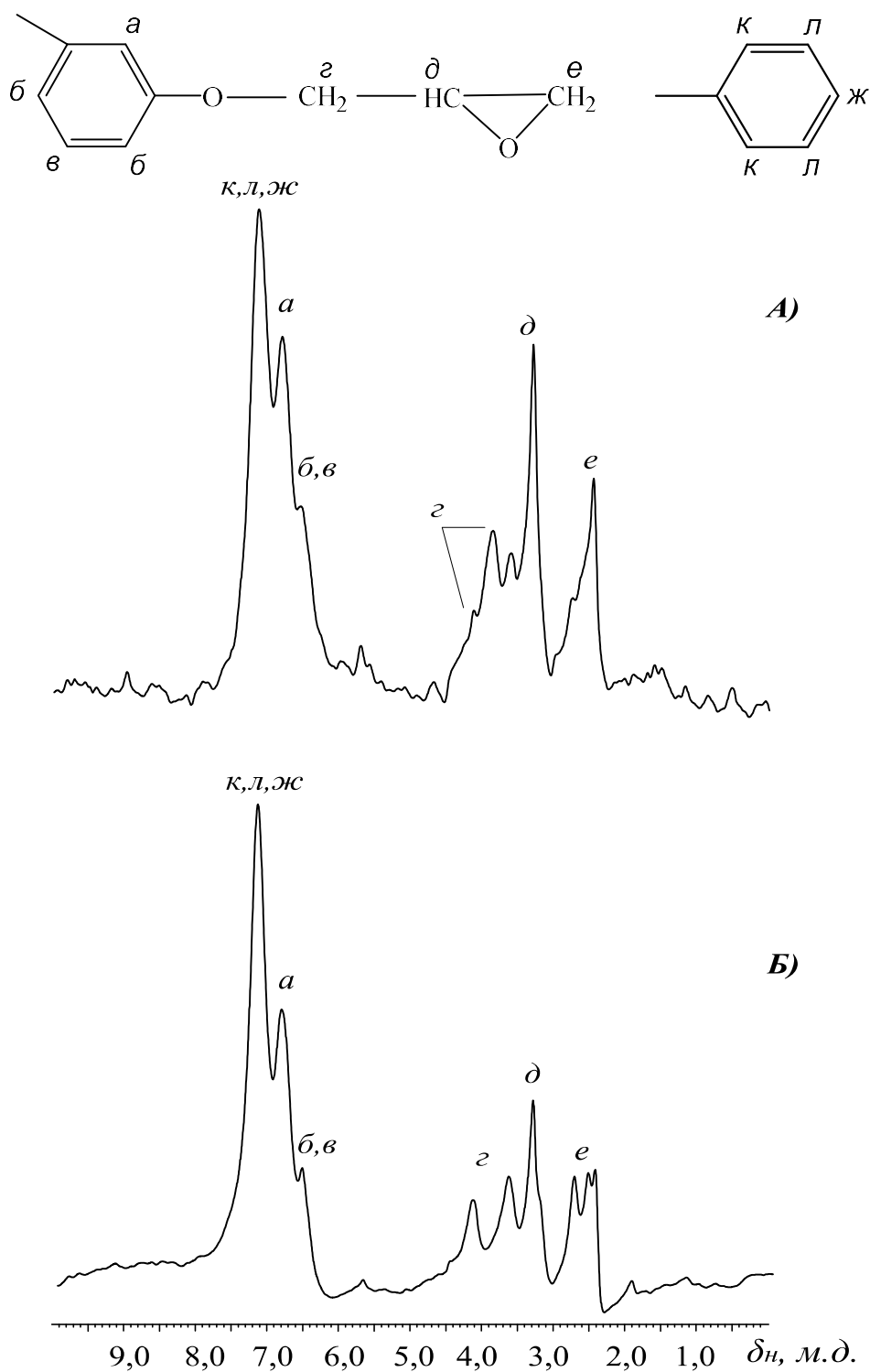


Рисунок 2.9 – ЯМР  $^1\text{H}$  спектры продуктов эпексидирования на основе ГАРФ-1-12 в ацетонитриле (**A**) и в ЭХГ (**Б**)



Таблица 2.5 – Продукты реакции ГАРФ-1-12 и ГАРФ-2-6 с эпихлоргидрином (ЭХГ) образующиеся в присутствии КОН за 1 ч, согласно данным MALDI-TOF

m/z	Предполагаемая формула соединения*	Содержание, мас. %		
		соединений	расчет	
			фосфора	эпоксидное число
Синтез в ацетонитриле при 80 °С и мольном соотношении ГАРФ-1-12:ЭХГ = 1:18				
838	$P_3N_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OGly)_2$	13	11,1	10,2
853	$P_3N_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)(OC_6H_4OGly)_2$	8	10,9	10,0
909	$P_3N_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OGly)_3$	51	10,2	11,7
981	$P_3N_3(OC_6H_5)_2(OC_6H_4OGly)_4$	15	9,5	17,5
1598	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_6(OC_6H_4OGly)_4(OC_6H_4O)$	6	11,6	10,7
	неидентифицируемые вещества	7		-
Синтез на основе ГАРФ-1-12 в избытке ЭХГ при 110°С				
838	$P_3N_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OGly)_2$	14	11,1	10,2
909	$P_3N_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OGly)_3$	55	10,2	14,2
981	$P_3N_3(OC_6H_5)_2(OC_6H_4OGly)_4$	5	9,5	17,5
1598	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_6(OC_6H_4OGly)_4(OC_6H_4O)$	16	11,6	10,7
	неидентифицируемые вещества	10		-
Синтез на основе ГАРФ-2-6 в избытке ЭХГ при 110°С				
693	$P_3N_3(OC_6H_5)_6$	1	13,4	-
709	$P_3N_3(OC_6H_5)_5OC_6H_4OH$	4	13,1	-
765	$P_3N_3(OC_6H_5)_5(OC_6H_4OGly)$	20	12,2	5,6
838	$P_3N_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OGly)_2$	12	11,1	10,9
909	$P_3N_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OGly)_3$	2	10,2	14,2
1232	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_9(OC_6H_4OH)(-O-)$	18	15,1	-
1381	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_9(OC_6H_4OGly)(OC_6H_4O)$	14	13,4	3,1
	неидентифицируемые вещества	29	-	-

В ходе синтеза эпоксифосфазена на основе ГАРФ-2-6 с использованием эпихлоргидрина и КОН за 1 час процесс эпоксирирования происходит полностью с сохранением фосфазенового цикла, что подтверждают  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  ЯМР спектры (Рисунок 2.10).

Однако, лазерный масс-спектр (Рисунок 2.11) фиксирует не только сигналы моноциклофосфазеновых, но и димерных эпоксифосфазенов (Таблица 2.5), а также небольшие пики, относящиеся к исходным гидроксифосфазенам ( $m/z = 709$  и  $1232$ ). Это связано с недостаточной продолжительностью процесса эпоксирирования.

Эпоксифосфазен на основе ГАРФ-2-6 имеет эпоксириное число 4-6 %.

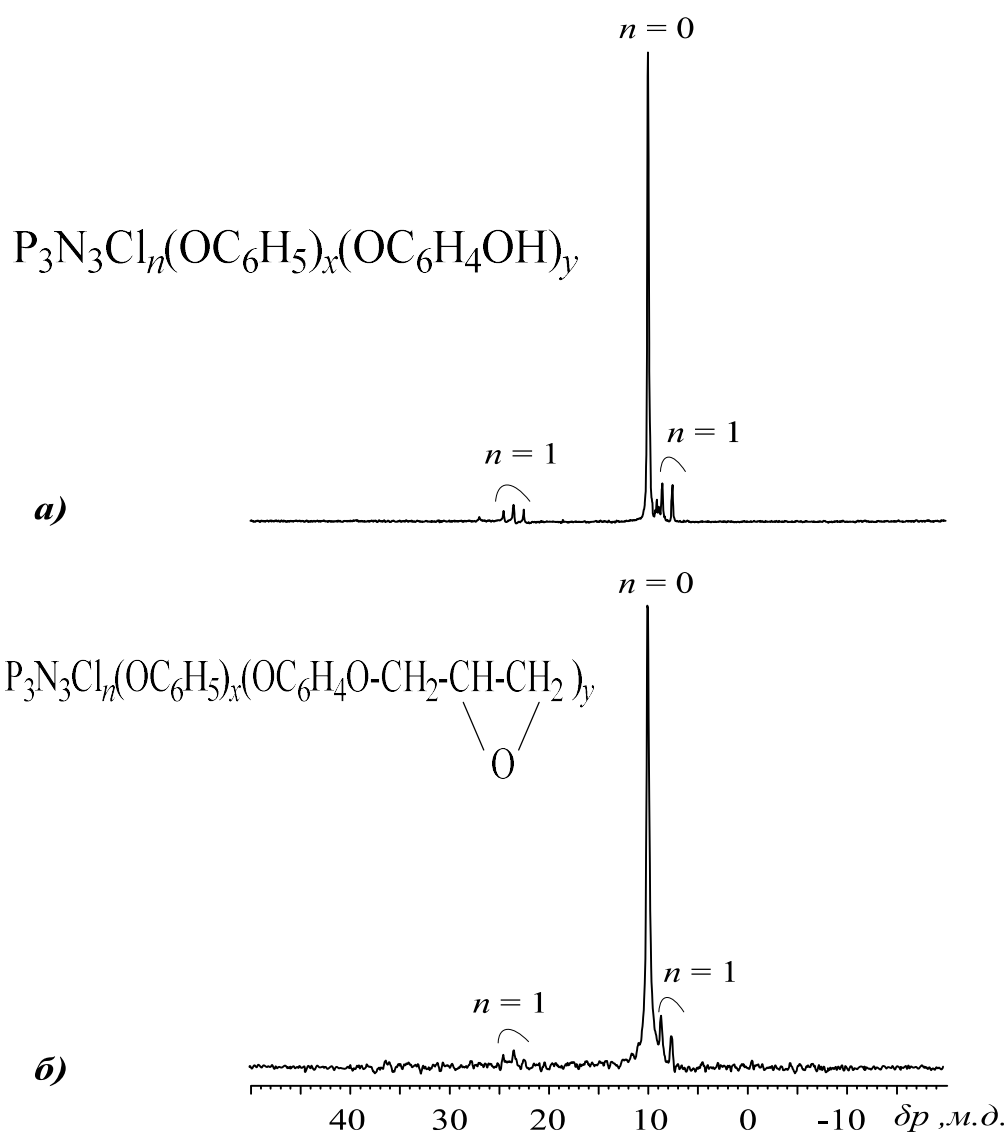


Рисунок 2.10 – ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры ГАРФ-2-6 (а) и продукта его эпоксирирования (б) в ЭХГ за 1 ч в присутствии КОН при  $110^\circ\text{C}$

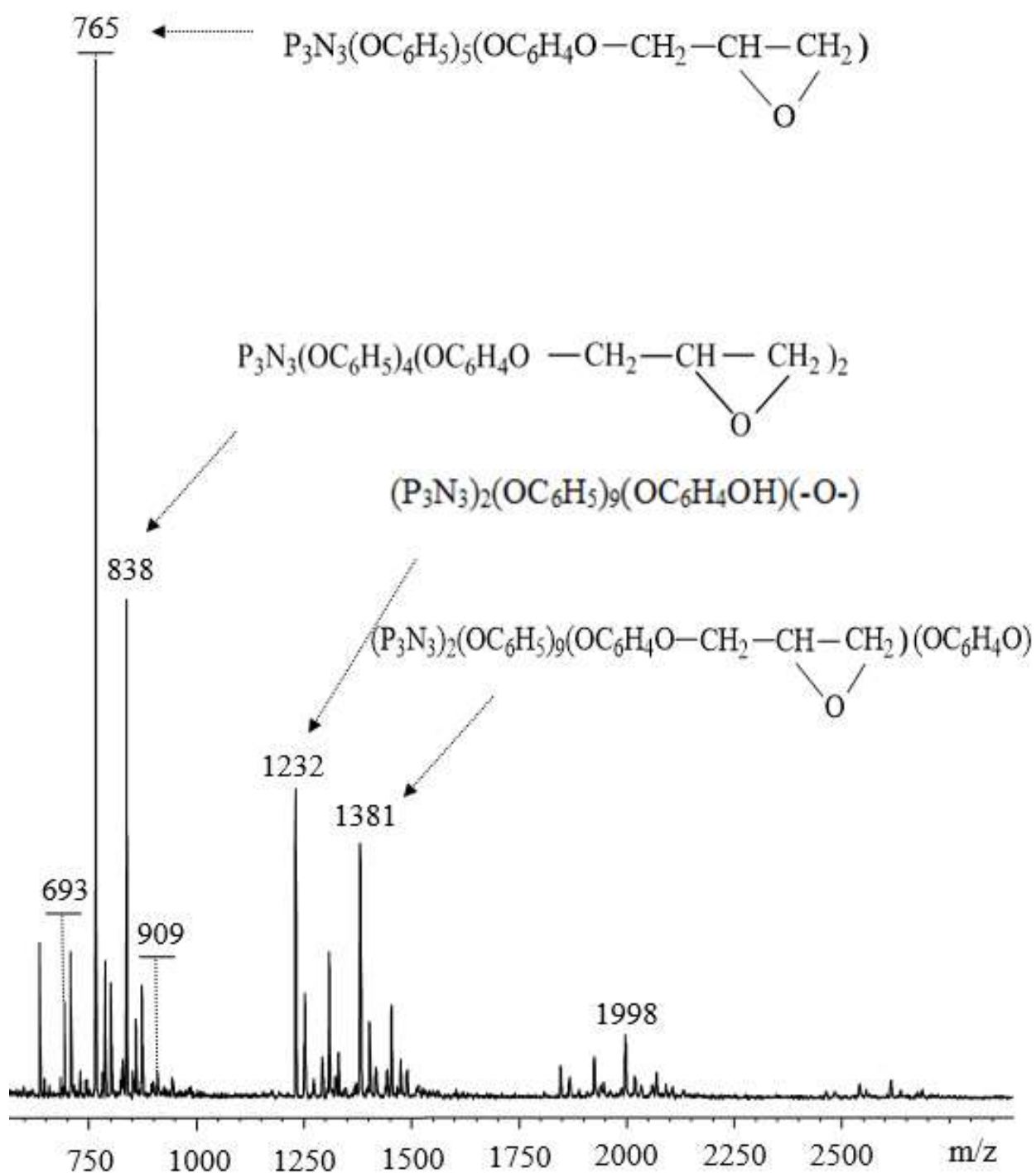
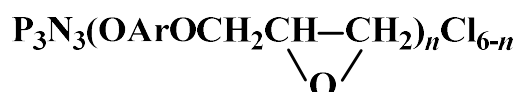


Рисунок 2.11 – MALDI-TOF масс-спектр продукта эпексидирования ГАРФ-2-6 в избытке ЭХГ за 1 ч в присутствии КОН при 110°C

**Эпоксифосфазеновые олигомеры на основе дифенилолпропана.** При эпоксидировании смеси ГАРФ и избыточного дифенилолпропана эпихлоргидрином образуются фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры, содержащие фракции обычного дифенилолпропанового и фосфазенового олигомеров с варьируемым их соотношением.

Ранее был реализован одностадийный синтез эпоксифеноксидолигомеров непосредственным взаимодействием ГХФ и избытка дифенилолпропана в среде эпихлоргидрина как реагента и растворителя. Образующийся фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры включает: эпоксидциклофосфазены (ФЭО) – состоящие в основном из тетра- и пентаэпоксидов общей формулы



с  $n = 4$  и  $5$  и обычного эпоксидифенилолпропанового олигомера.

Повысить содержание фосфазенового эпоксиды в смеси с органическим и одновременно понизить содержание остаточного хлора в первом можно уменьшением функциональности ГХФ, что и было реализовано заменой части атомов хлора в хлорфосфазене на остатки монофенолов.

По данным лазерной масс-спектрометрии основными компонентами образующегося олигомера являются фосфазенсодержащие ди-, три- и тетраэпоксиды, соотношение которых в реакционной смеси можно регулировать величиной  $n$ . Среднее содержание эпоксидных групп в этих фосфазенсодержащих эпоксидных олигомерах составляет 13-14%.

С целью исключения стадий синтеза фенолятов и упрощения процесса эпоксифеноксифосфазеновые олигомеры (ФЭФ) синтезировали прямым взаимодействием ГХФ, фенола и дифенилолпропана в среде эпихлоргидрина как реагента и растворителя в присутствии в качестве акцепторов HCl карбоната калия (на первой стадии) и KOH (на второй) (Рисунок 2.12).

Для сравнения проводили поэтапное замещение атомов хлора в ГХФ сначала на фенокси-группы, а затем на остатки дифенилолпропана – ступенчатый метод (Рисунок 2.12).

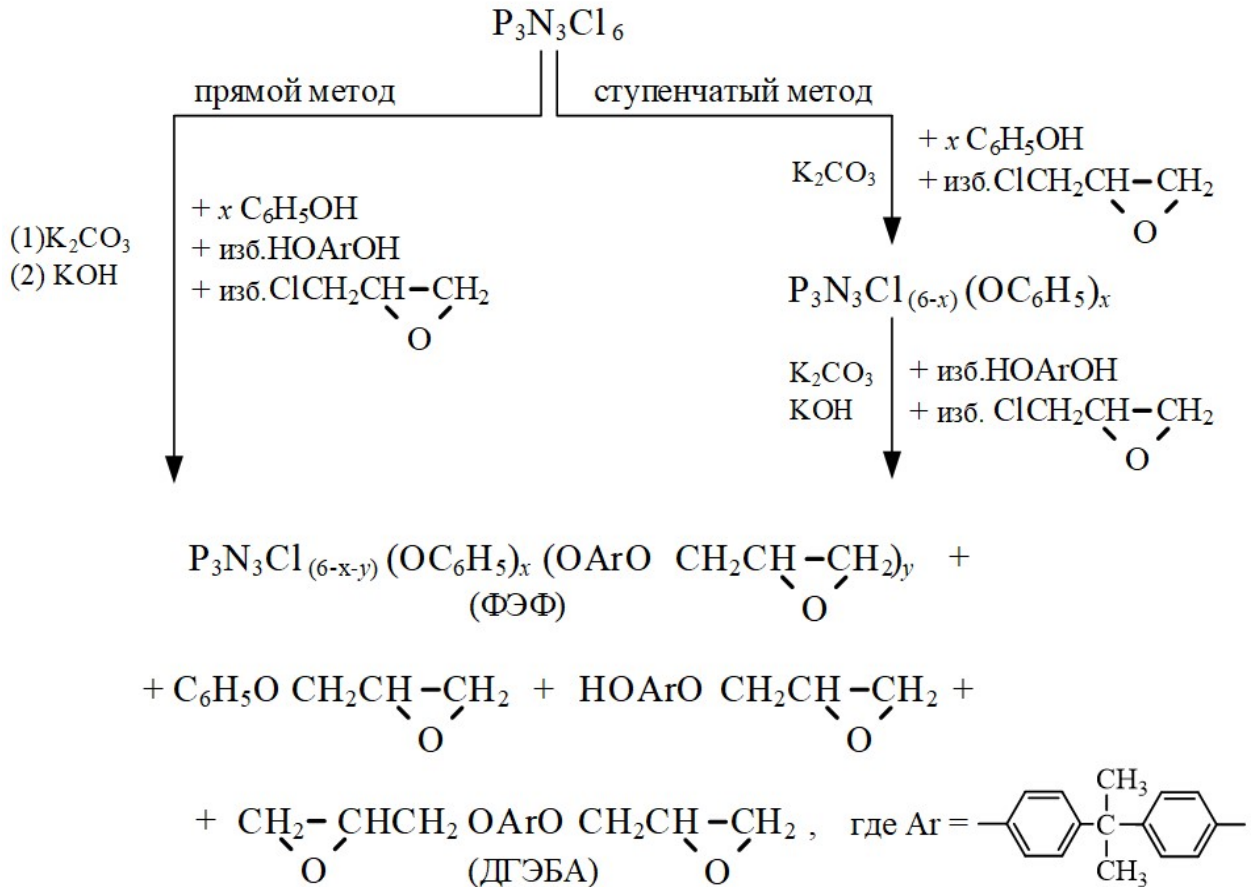


Рисунок 2.12 – Схема синтеза эпоксиарилоксифосфазенов пониженной функциональности

Состав и строение фосфазеновой составляющей образующейся смеси эпоксидов оценивали методами ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии и MALDI-TOF-спектроскопии, а органической компоненты – методом хромато-масс-спектроскопии.

По данным фосфорной ЯМР спектроскопии независимо от мольного соотношения ГХФ:фенол:дифенилолпропан в составе фосфазеновой фракции преобладают соединения с пентазамещенными трифосфазеновыми циклами (триплет  $\delta_p=20-26$  м.д. и дублет  $\delta_p=8-10$  м.д.) вместе с незначительными количествами тетраарилокси-замещенных соединений (дублет в области  $\delta_p=20-22$  м.д. и триплет при  $\delta_p=5-8$  м.д.) (Рисунок 2.13).

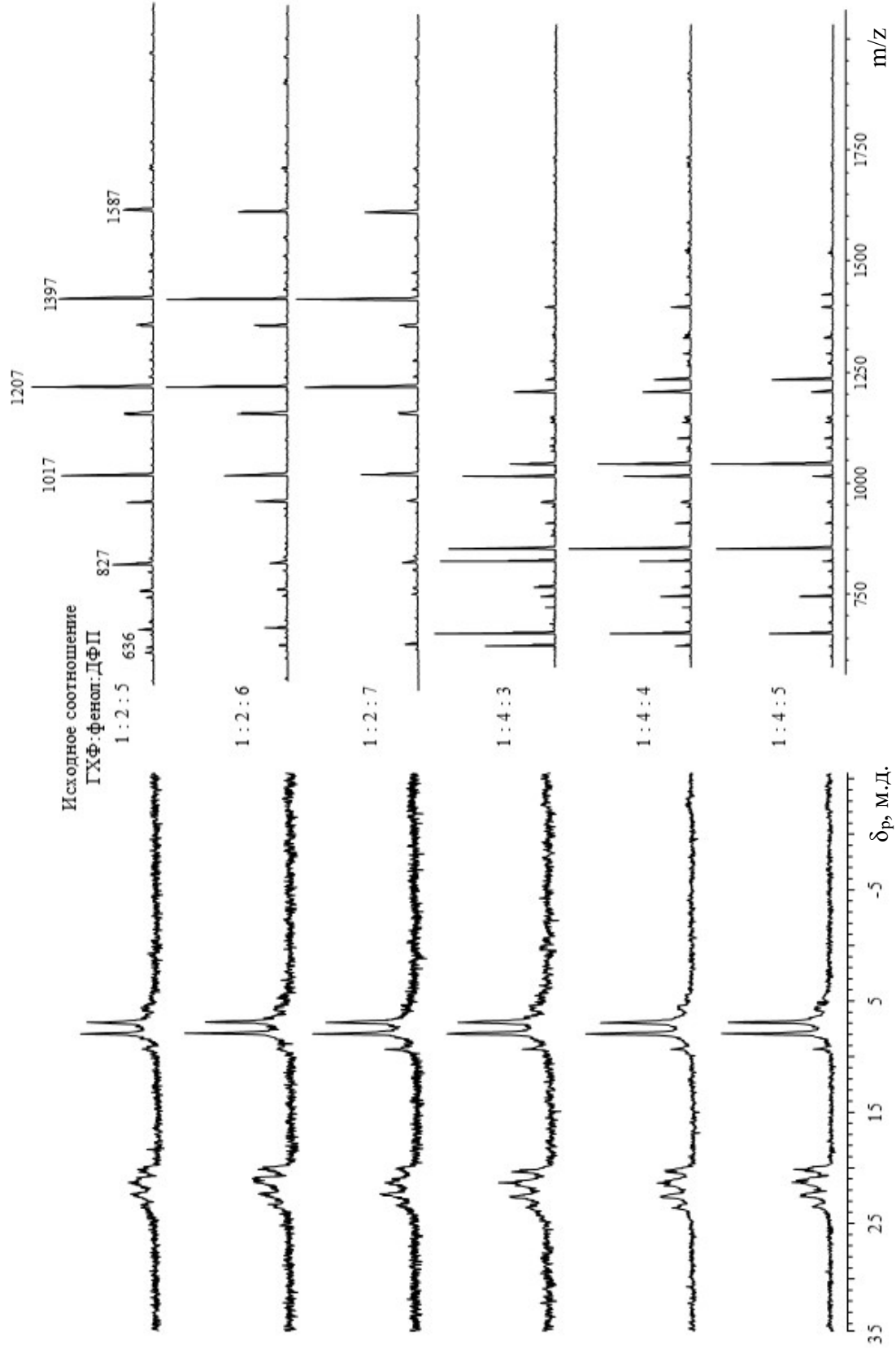


Рисунок 2.13 – ЯМР  $^{31}\text{P}$  (слева) и MALDI-TOF масс (справа) спектры эпоксиариллоксифосфазенов, полученных по прямому методу при мольных соотношениях ГХФ:фенол:дифенилолпропан указанных на рисунке

Данные лазерной масс-спектрометрии подтверждают наличие в фосфазеновой фракции в основном пентаарилокси-замещенных ГХФ, содержащих в виде заместителей остатки фенола и дифенола в различных пропорциях (Рисунок. 2.13).

Содержание соединений с варьируемым количеством замещающих моно- и дифенольных арилокси-радикалов можно регулировать изменением соотношения ГХФ:фенол:дифенилолпропан.

Относительный состав ФЭФ определяли по интенсивности пиков на спектрах MALDI-TOF. На примере мольного соотношения ГХФ:фенол:дифенилолпропан 1:3:5 сопоставлено содержание отдельных соединений в фосфазеновых фракциях, образующихся по прямому и ступенчатому методу (Рисунок. 2.14, Таблица 2.6).

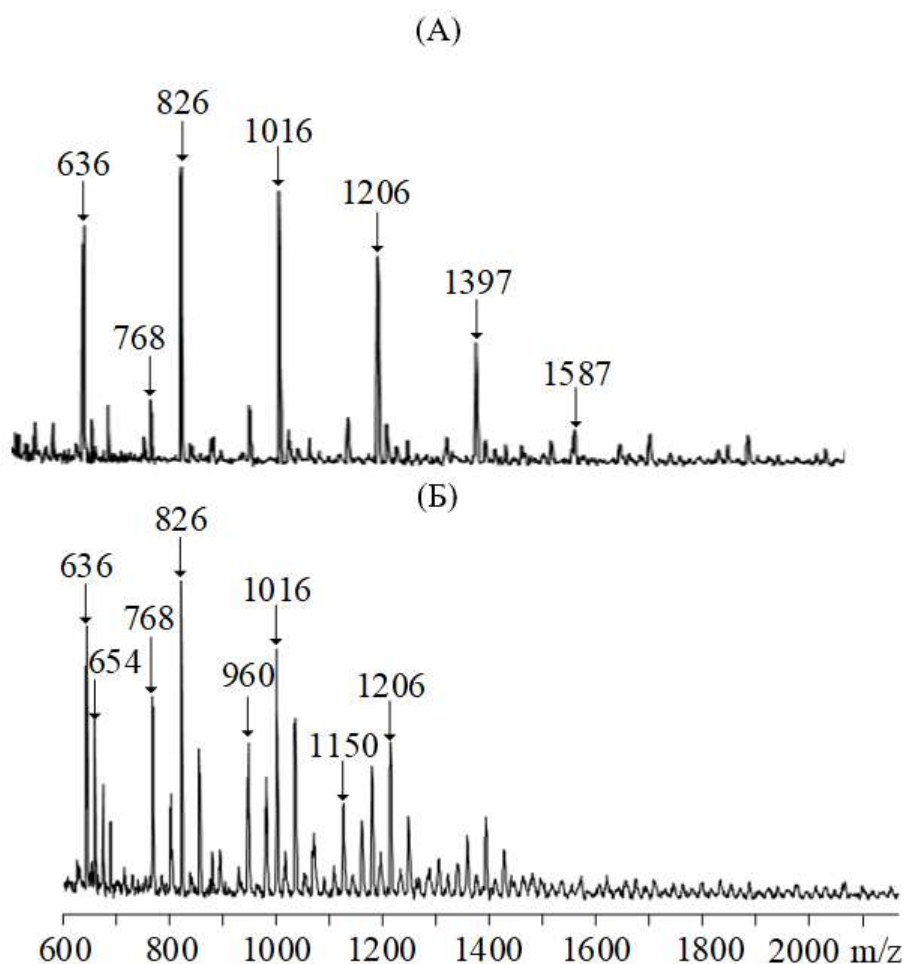
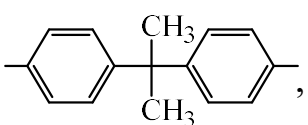


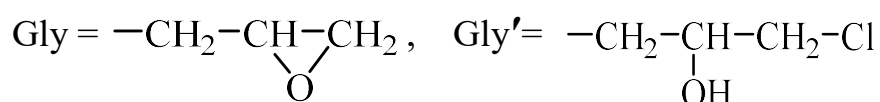
Рисунок 2.14 – MALDI-TOF масс-спектры эпоксициклофосфазенов, синтезированных прямым (А) и ступенчатым (Б) методом при исходных мольных соотношениях ГХФ:фенол:дифенилолпропан = 1:3:5



Таблица 2.6 Состав синтезированных прямым и ступенчатым методами фосфазеновых фракций по данным MALDI-TOF-спектрометрии. Мольное соотношение ГХФ:фенол:дифенилолпропан = 1:3:5

<i>m/z</i>	Формула соединения*	Относительное содержание соединения (мас. %) в продуктах, полученных	
		прямым методом	ступенчатым методом
636	$P_3N_3Cl(OPh)_5$	12,3	3,6
654	$P_3N_3Cl_4(OPh)(OArOGly)$	-	3,0
768	$P_3N_3Cl_2(OPh)_3(OArOGly)$	1,6	7,2
826	$P_3N_3Cl(OPh)_4(OArOGly)$	14,0	8,6
958	$P_3N_3Cl(OPh)_3(OArOGly)(OArOGly')$	-	5,0
960	$P_3N_3Cl(OPh)_3(OArOH)(OArOGly)$	-	8,5
1016	$P_3N_3Cl(OPh)_3(OArOGly)_2$	22,2	9,2
1150	$P_3N_3Cl(OPh)_2(OArOH)(OArOGly)_2$	-	3,0
1206	$P_3N_3Cl(OPh)_2(OArOGly)_3$	25,0	19,3
1397	$P_3N_3Cl(OPh)(OArOGly)_4$	16,7	-
1587	$P_3N_3Cl(OArOGly)_5$	1,0	-

\* Здесь: Ph =  $-C_6H_5$ , Ar = ,





Более однородным является состав ФЭФ, полученного прямым методом: он содержит четыре основных соединения с одной, двумя, тремя и четырьмя эпоксидными группами (Рисунок. 2.14, Таблица 2.6).

Примечательно, что в продукте синтеза по ступенчатому методу отсутствуют соединения с четырьмя и пятью эпоксидными группами, но проявляются в количестве до 10 мас.% арилоксифосфазены с незамещенными дифенилолпропановыми ОН-группами (пики с  $m/z = 960$  и  $1150$  (Рисунок. 2.14)).

Поскольку органическая часть синтезированных эпоксиолигомеров лазерными масс-спектрами не фиксируется, для ее анализа был использован метод хромато-масс-спектрометрии.

Таблица 2.7 Состав эпоксидных олигомеров на основе фосфазенов, полученных прямым методом и определенный методом MALDI-TOF масс-спектрометрии и гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

Мольное соотношение ГХФ:фенола:ДФП	Средняя молекулярная масса		
	Фосфазеновой фракции		Низкомолекулярной фракции по данным ГПХ
	MALDI-TOF	ГПХ	
1:2:6	1211	1000-2100	340
1:4:4	930	800-2000	320

Таблица 2.8 Элементный состав фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, синтезированных прямым методом

ГХФ: фенола: дифенилол- пропан	Содержание, мас.%								
	P			Cl			C		
	Вычислено		Найдено	Вычислено		Найдено	Вычислено		Найдено
	по азоту	по MALDI		по азоту	по MALDI		по азоту	по MALDI	
1:2:6	4,2	4,4	4,6	1,6	1,5	2,2	69,3	69,5	68,4
1:4:4	4,7	5,3	5,4	1,8	2,0	2,7	67,8	68,0	67,0

При расчета состава ФЭО принимали следующие допущения: гексахлорциклотрифосфазен вступает в реакцию сначала с фенолом, затем с дифенилолпропаном или его моноглицидиловым эфиром. При этом степень замещения ГХФ равна пяти. Одновременно с этим происходит образование диглицидиловый эфир дифенилолпропана (ДГЭБА) и незначительное количество моноглицидилового эфира фенола (МГЭФ).

Увеличение содержания фенола в исходной смеси приводит к снижению молекулярной массы фосфазен-содержащих эпоксидных олигомеров, содержащих фосфазены. Напротив, повышение доли дифенилолпропана (диана) способствует увеличению средней молекулярной массы фосфазеновой фракции.

Вычисленные значения ЭЧ синтезированных ФЭО хорошо совпадают с определенными по данным MALDI-TOF и методом меркуриметрического титрования (Таблица 2.9). Незначительные отклонения связаны с протеканием возможных побочных реакций.

Таблица 2.9 Эпоксидное число полученных фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, синтезированных прямым методом

Мольное соотношение ГХФ:фенола:диан	Содержание эпоксидных групп, %		
	Вычислено	Найдено	
		по данным MALDI-TOF	меркуриметрическим титрованием
1:2:5	14,4	14,2	14,4
1:2:6	15,9	16,0	16,1
1:2:7	16,7	17,1	17,4
1:4:3	12,6	13,5	12,2
1:4:4	14,6	14,9	14,7
1:4:5	17,7	16,3	16,4

Прямой метод получения эпоксифосфазенов на основе смеси хлорциклофосфазенов (ХЦФ), фенола и дифенилолпропана в избытке ЭХГ при мольном соотношении рассчитанном на звено  $[\text{NPCl}_2]$ :фенол:дифенилолпропан = 1:1:2 оказался малоэффективным, т.к. наблюдается частичный гидролиз высших хлорциклофосфазенов о чем свидетельствует характерный сигнал в области  $\delta_{\text{P}} = 0$  м.д. на ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектрах (Рисунок 2.15 б).

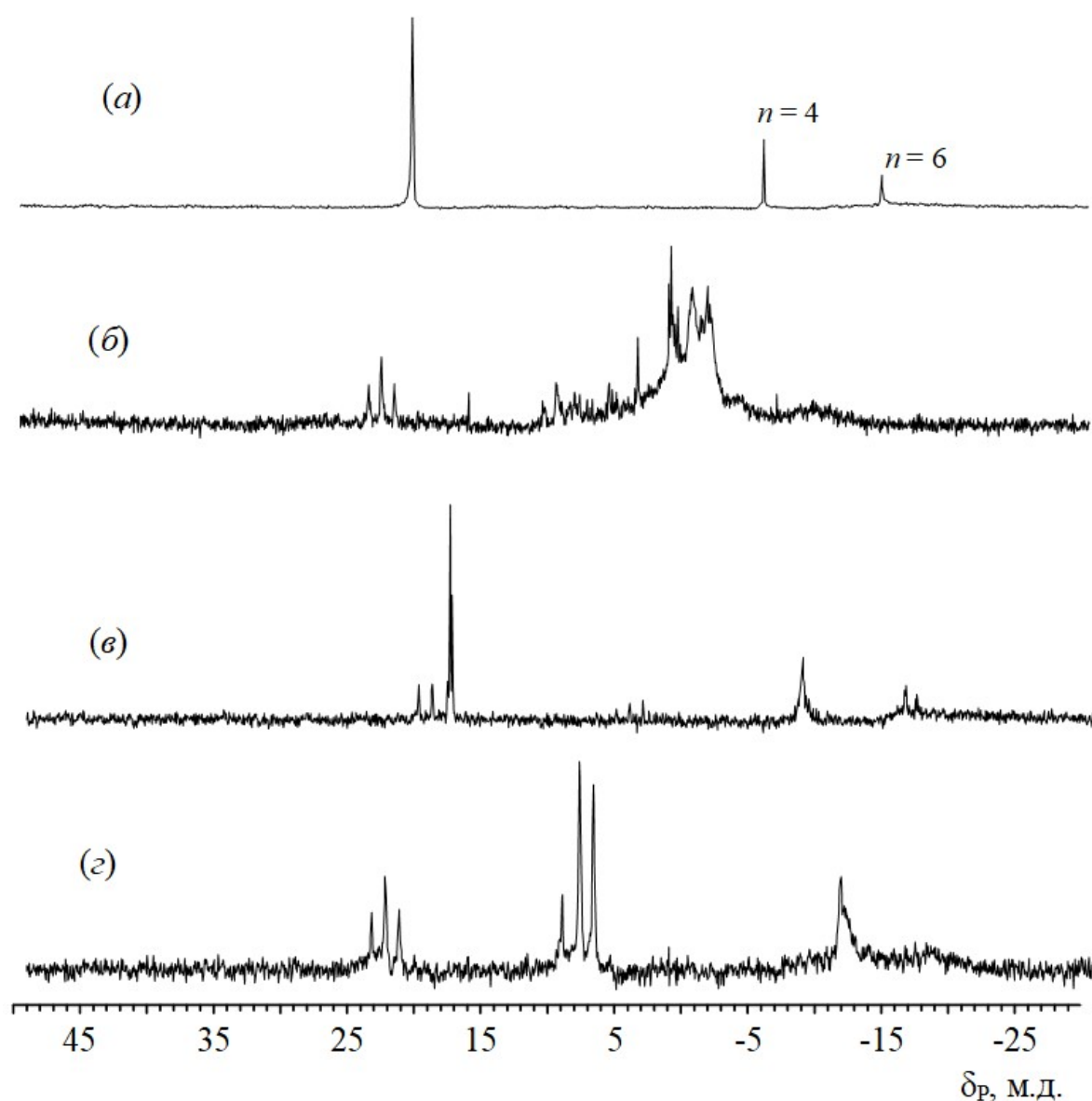


Рисунок 2.15 – ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры смеси хлорциклофосфазенов (а), эпоксидных олигомеров на их основе полученных прямым методом (б); промежуточных феноксихлорциклофосфазенов (в) и смеси эпоксидных олигомеров полученных ступенчатым методом (г)

Однако ступенчатый метод оказался более эффективным при использовании смеси хлорфосфазенов. Анализ данных ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии (Рисунок 2.15) показал присутствие двух групп сигналов в области  $\delta_{\text{P}} = 5 - 25$  м.д. принадлежащих производным гексахлорциклотрифосфазена, а также сигналов в области  $\delta_{\text{P}} = -11 - -15$  м.д., соответствующих производным октахлорциклотетрафосфазена (ОХФ, тетрамер) и додекахлорциклогексафосфазена (гексамер). MALDI-TOF масс-спектры (Рисунок 2.16) смеси содержат пики только четырех основных соединений: два пента- ( $m/z = 1017$  и  $1207$ ) производных тримера и два гептазамещенных ( $m/z = 1402$  и  $1627$ ) производных тетрамера, содержащие, соответственно 2-3 и 3-4 эпоксидные группы вместе с сопутствующими ионизированными формами с ионами натрия и калия. Однако на масс-спектре отсутствуют производные гексамера. Общее содержание эпоксидных групп в полученных олигомерах составило 16,4 %.

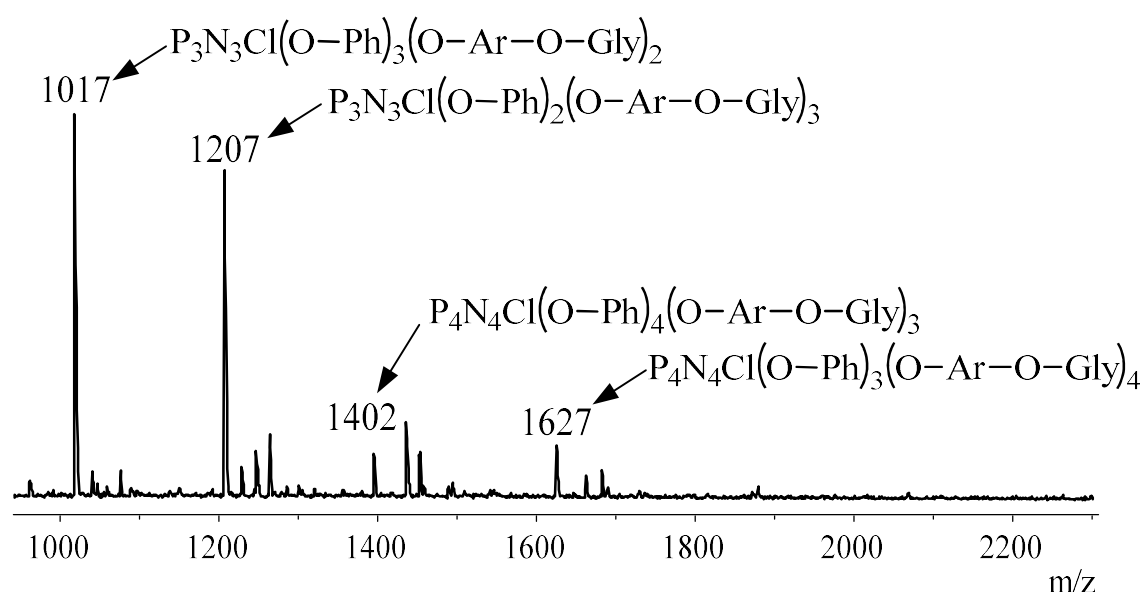
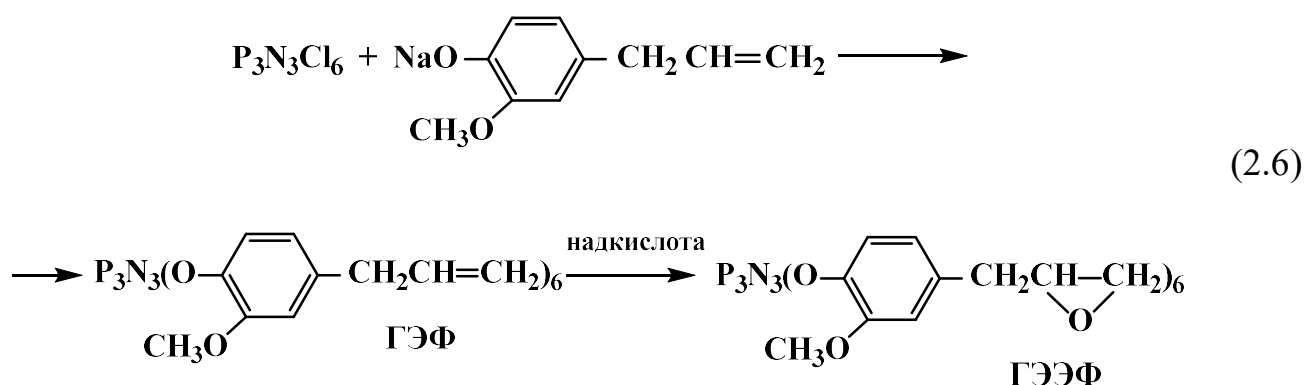


Рисунок 2.16 – MALDI-TOF масс-спектры эпоксициклофосфазенов, синтезированных прямым методом при мольном соотношении ГХФ : фенол : диан = 1:3:5.

### 2.1.4 Эпоксидные производные арилоксициклофосфазенов на основе хлорциклофосфазенов и 4-аллил-2-метоксифенола

В работе исследован синтез олигофосфазенэпоксидов полученных окислением двойной связи в арилоксифосфазенах на 4-аллил-2-метоксифенола (эвгенола) и гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) или смеси хлорциклофосфазенов, а также состав и свойства образующихся по реакции (2.6) соединений:



Гексакис(4-аллил-2-метокси)циклотрифосфазен (ГЭФ), который был синтезирован ранее и охарактеризован как твердое аморфное вещество нам удалось получить в кристаллической форме с  $T_{\text{пл}} = 82 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Это вещество было охарактеризовано спектрами ЯМР  $^{31}\text{P}$  (синглет при  $\delta_{\text{P}} = 9,2 \text{ м.д.}$ ) и ЯМР  $^1\text{H}$  (Рисунок 2.17 а), а также методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 2.18).

Согласно данным рентгенодифракционного исследования, ГЭФ кристаллизуется в виде сольвата с молекулой метиленхлорида, при этом фосфазеновое кольцо имеет конформацию полукресла с выходом атомов N(1) и P(1) из плоскости остальных атомов цикла (среднеквадратическое отклонение  $0,01 \text{ \AA}$ ) на  $0,23$  и  $0,34 \text{ \AA}$  соответственно. Длина связей P-N (Таблица 2.10), а также валентные углы P-N-P и N-P-N в ГЭФ варьируются в достаточно узком диапазоне (Таблица 2.11).

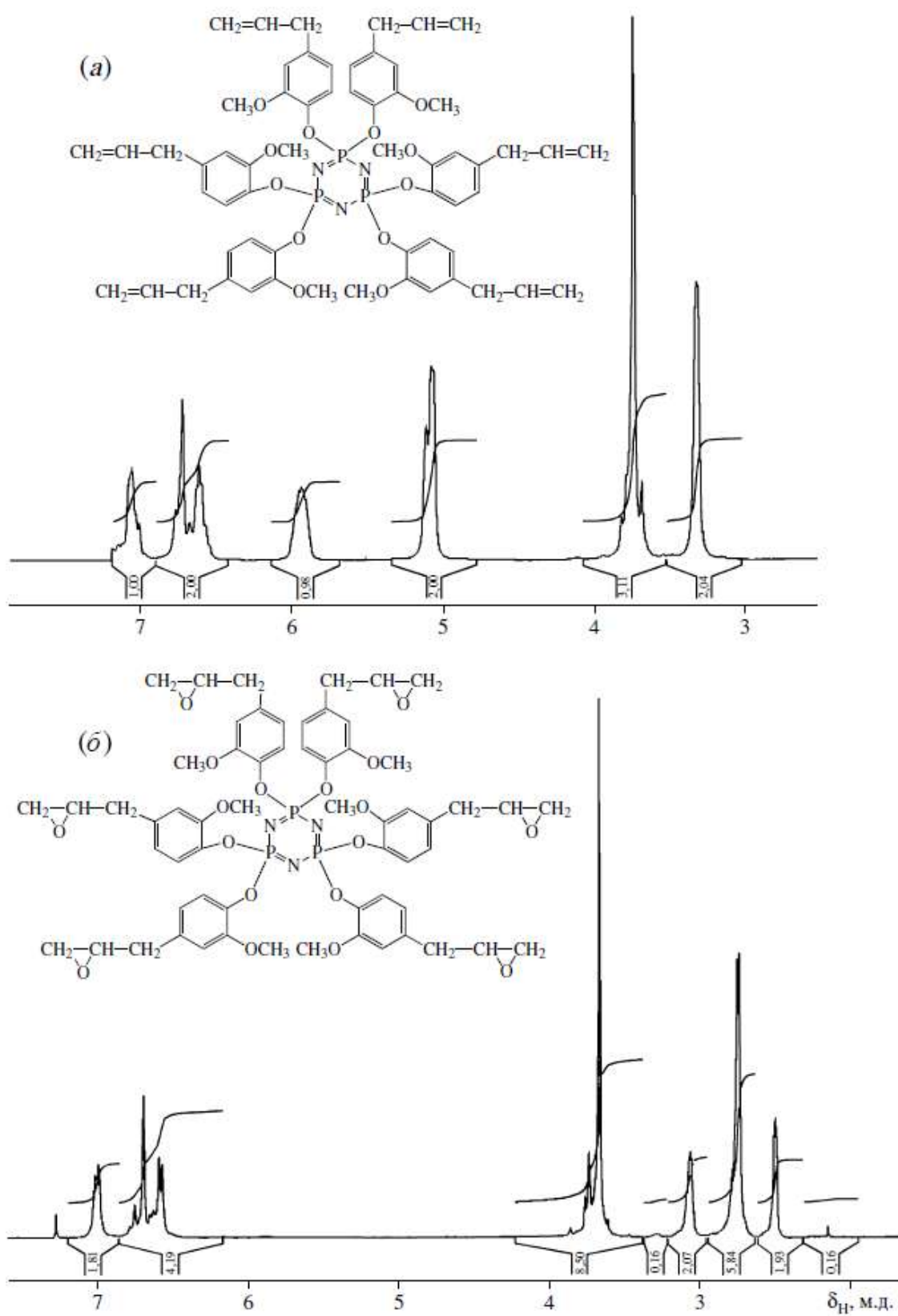


Рисунок 2.17 – ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры гексакис(4-аллил-2-метокси)-циклотрифосфазена (а) и продукта его эпоксидирования (Таблица 2.11 опыт 3)

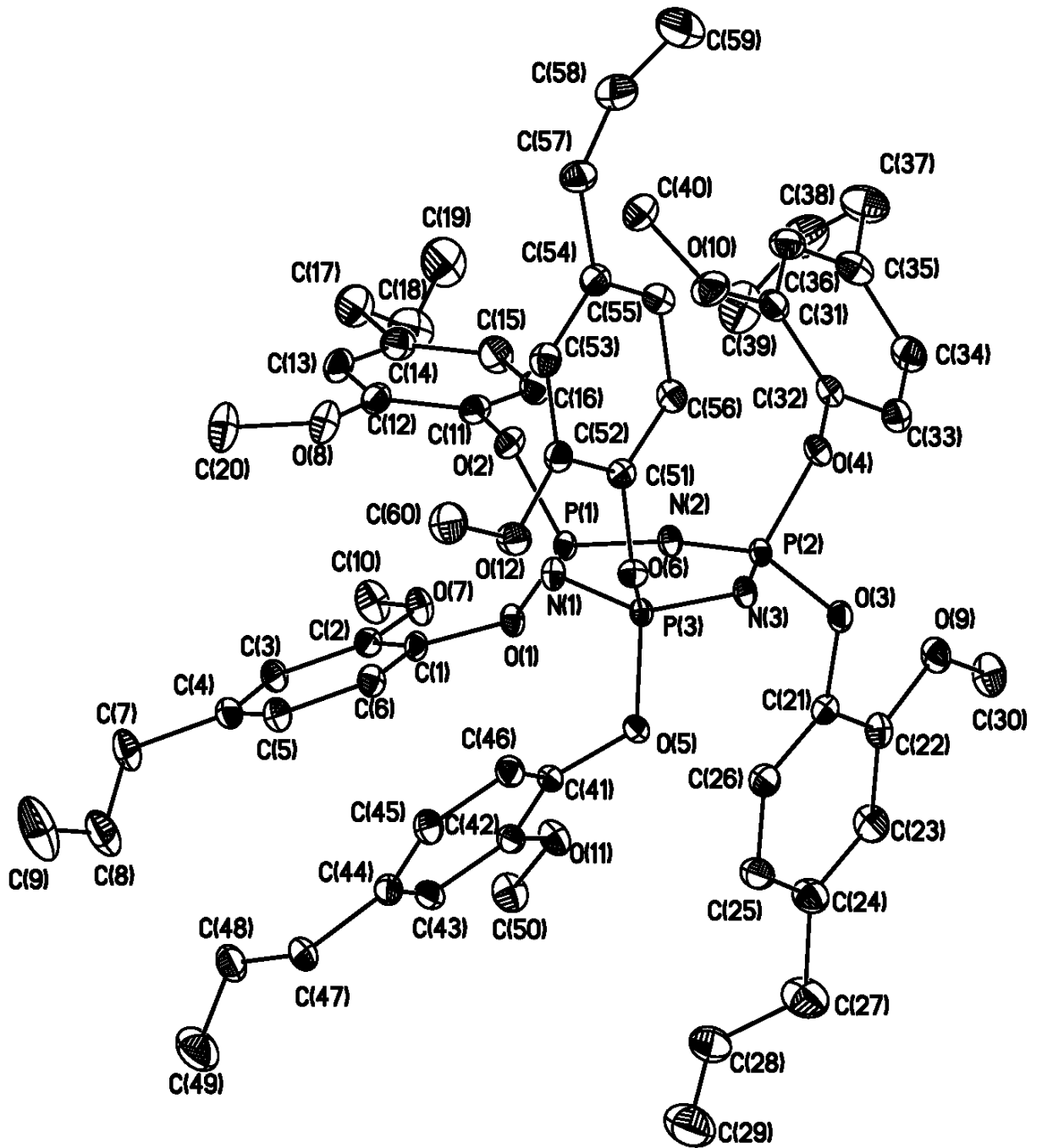


Рисунок 2.18 – Общий вид молекулы гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)-циклотрифосфазена в представлении атомов вероятностными эллипсоидами тепловых колебаний ( $p=50\%$ ).

Боковые группы при атомах P(2) и P(3) расположены почти перпендикулярно плоскости циклофосфазена, в то время как фенильные циклы эвгенола при P(1), наоборот, параллельны фосфазеновому кольцу и друг другу. Учитывая довольно короткие внутримолекулярные расстояния между атомами углерода бензольного цикла и атомами кислорода метокси-групп в эвгеноле (C(1)...O(8) и C(13)...O(7), равных 3,309(2) и 3,463(2) Å, соответственно) для боковых групп при P(1) можно предположить наличие внутримолекулярного стекинг-взаимодействия. Вероятно, именно это взаимодействие влияет на выход атома P(1) из плоскости фосфазенового цикла.

Хотя атом N(3) менее экранирован ароматическими кольцами, атомы азота не участвуют в образовании укороченных контактов.

Анализ межмолекулярных взаимодействий в ГЭФ показал, что сольватная молекула хлористого метилена в кристалле образует симметричный укороченный бифуркатный контакт C-H...O типа (H...O 2,36-2,37 Å, C-H...O 130-135 град, C...O 3,188(2)-3,226(2) Å).

Таблица 2.10 Длина связей в гексакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)-циклотрифосфазене

СВЯЗЬ	Длина связи, Å	СВЯЗЬ	Длина связи, Å	СВЯЗЬ	Длина связи, Å
P(1)-N(1)	1,5825(16)	P(3)-O(6)	1,5846(13)	O(8)-C(12)	1,361(2)
P(1)-N(2)	1,5867(16)	P(3)-O(5)	1,5911(14)	O(8)-C(20)	1,432(3)
P(1)-O(2)	1,5880(14)	O(1)-C(1)	1,398(2)	O(9)-C(22)	1,360(2)
P(1)-O(1)	1,5894(13)	O(2)-C(11)	1,400(2)	O(9)-C(30)	1,431(2)
P(2)-N(2)	1,5771(15)	O(3)-C(21)	1,387(2)	O(10)-C(31)	1,362(2)
P(2)-N(3)	1,5849(15)	O(4)-C(32)	1,409(2)	O(10)-C(40)	1,436(3)
P(2)-O(4)	1,5920(13)	O(5)-C(41)	1,409(2)	O(11)-C(42)	1,359(2)
P(2)-O(3)	1,5926(14)	O(6)-C(51)	1,397(2)	O(11)-C(50)	1,434(2)
P(3)-N(1)	1,5814(16)	O(7)-C(2)	1,359(2)	O(12)-C(52)	1,363(2)
P(3)-N(3)	1,5834(15)	O(7)-C(10)	1,432(2)	O(12)-C(60)	1,431(2)



Таблица 2.11 Валентные углы в гексакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)-циклотрифосфазене

Угол	Величина угла, град	Угол	Величина угла, град
N(1)-P(1)-N(2)	117,80(8)	O(6)-P(3)-O(5)	98,92(7)
N(1)-P(1)-O(2)	104,42(8)	P(3)-N(1)-P(1)	120,63(10)
N(2)-P(1)-O(2)	112,71(8)	P(2)-N(2)-P(1)	121,63(10)
N(1)-P(1)-O(1)	113,57(8)	P(3)-N(3)-P(2)	120,76(9)
N(2)-P(1)-O(1)	102,94(8)	C(1)-O(1)-P(1)	126,65(11)
O(2)-P(1)-O(1)	104,91(7)	C(11)-O(2)-P(1)	122,06(12)
N(2)-P(2)-N(3)	117,96(8)	C(21)-O(3)-P(2)	124,72(12)
N(2)-P(2)-O(4)	111,96(8)	C(32)-O(4)-P(2)	118,57(11)
N(3)-P(2)-O(4)	106,33(7)	C(41)-O(5)-P(3)	122,41(11)
N(2)-P(2)-O(3)	110,16(8)	C(51)-O(6)-P(3)	124,91(11)
N(3)-P(2)-O(3)	110,43(8)	C(2)-O(7)-C(10)	117,03(15)
O(4)-P(2)-O(3)	98,16(7)	C(12)-O(8)-C(20)	116,95(17)
N(1)-P(3)-N(3)	118,37(8)	C(22)-O(9)-C(30)	116,19(16)
N(1)-P(3)-O(6)	109,68(8)	C(31)-O(10)-C(40)	116,59(18)
N(3)-P(3)-O(6)	110,25(8)	C(42)-O(11)-C(50)	117,05(15)
N(1)-P(3)-O(5)	112,20(8)	C(52)-O(12)-C(60)	116,89(16)
N(3)-P(3)-O(5)	105,64(8)		

Эпоксидирование ГЭФ надуксусной и *m*-хлорнадбензойной кислотами в среде метиленхлорида при комнатной температуре протекает более 70 часов и приводит к образованию ГЭЭФ с выходом 75-98 % (Таблица 2.12).

Таблица 2.12 – Эпоксидирование гексакис(4-аллил-2-метокси)циклотрифосфазена

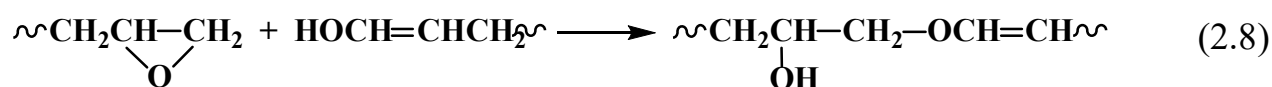
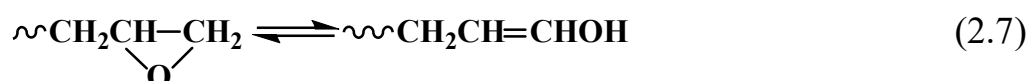
Номер п/п	Эпоксидирующий агент	Катализатор	Выход гексаэпоксида, %	Эпоксидное число, % *
1	м-хлорнадбензойная	нет	90	16,8
2	кислота	есть**	92	17,6
3	надуксусная	нет	83	20,3
4	кислота	есть**	75	13,5

\* Вычислено для гексаэпоксида 21,3 %.

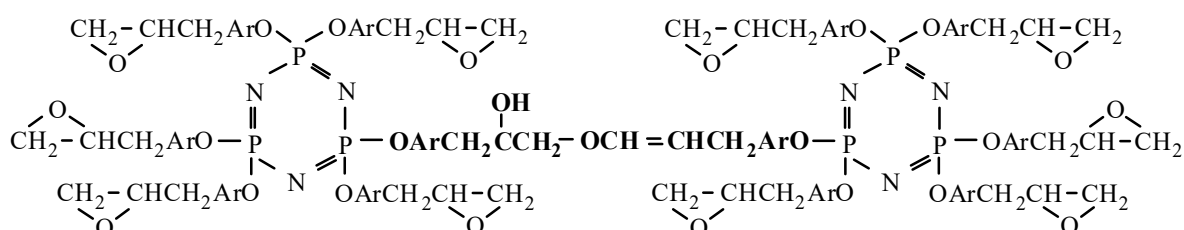
\*\*  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 0,5 % от массы фосфазена.

Строение ГЭЭФ подтверждено ЯМР  $^{31}\text{P}$  (синглет при  $\delta_{\text{P}} = 9,2$  м.д.) и ЯМР  $^1\text{H}$  (Рисунок 2.17 б), однако найденное значение эпоксидного числа (20,3) существенно отличается от вычисленного (21,3).

MALDI-TOF масс-спектр ГЭЭФ (Рисунок 2.19) показывает наличие в продукте реакции двух соединений – одно с  $m/z = 1211$  точно соответствует искомому гексаэпоксида, а второе имеет вдвое большее значение  $m/z = 2422$ , т.е. соответствует димеру. Образование димерной формы может быть вызвано побочной межмолекулярной реакцией енольной формы ГЭЭФ (2.7) с эпоксидной группой другой его молекулы (2.8).



Вычисленное по расчетным значениям эпоксидного числа гекса- и декаэпоксидов и найденному для смеси экспериментально, содержание димера находится в пределах 40-45 %. Оценочный расчет по лазерным спектрам показал содержание декаэпоксида 37 %:



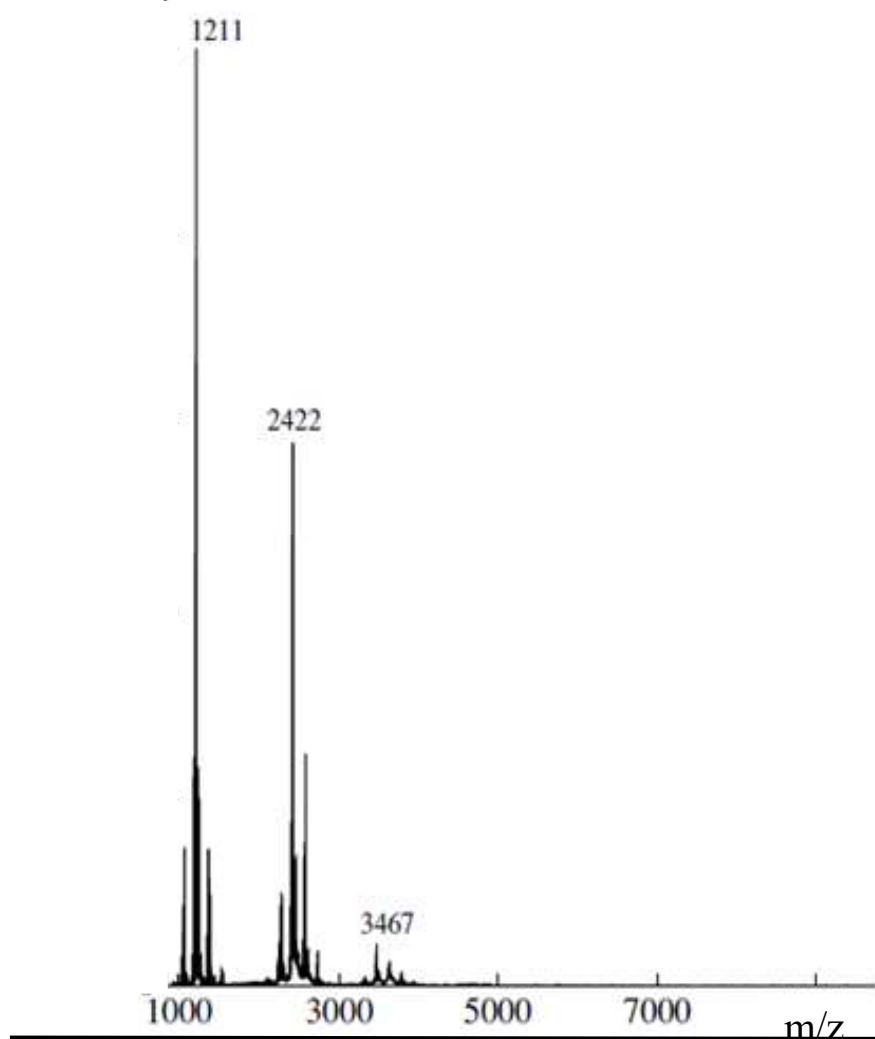


Рисунок 2.19 – MALDI-TOF масс-спектр продукта эпоксицирования соединения опыт 3 в таблице 2.5

С целью упрощения процесса исследована возможность синтеза эпоксицифазенов с использованием исходной смеси хлорциклофазенов без разделения на индивидуальные хлорциклофазены. Анализ ЯМР  $^{31}\text{P}$  и MALDI-TOF масс-спектров (Рисунок 2.20) подтвердил протекание побочных реакций частичного гидролиза, при этом значение эпоксицидного числа олигомерных эпоксицидов было не менее 16 %, что делает их привлекательными для практического применения.

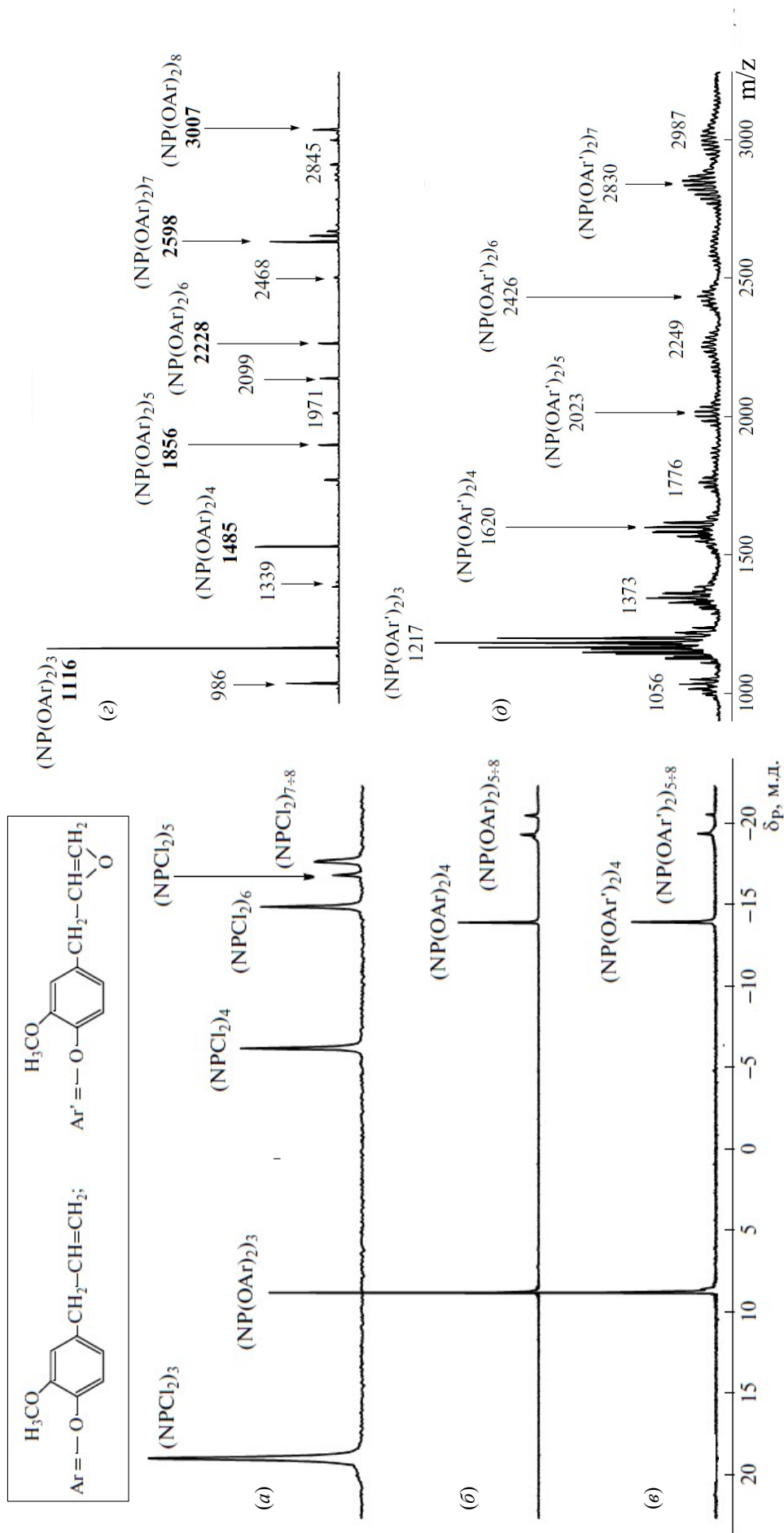


Рисунок 2.20 – ЯМР  $^{31}P$  (а, б, в) и MALDI-TOF (г, д) масс-спектры спектры исходной смеси хлорциклофосфазенов (а), эвгенольных производных смеси циклов (б, в) и продуктов их окислирования (в, д) *m*-хлорнадбензойной кислотой

### 2.1.5 Карбоксильные производные арилоксициклофосфазенов на основе хлорциклофосфазенов и метилового эфира *n*-гидроксibenзойной кислоты

В данном разделе исследованы карбоксильные производные, синтезированные на основе метилового эфира *p*-гидроксibenзойной кислоты и ГХФ, октахлорциклотетрафосфазен (ОХФ) или смеси хлорциклофосфазенов. Исходные хлорфосфазены проанализированы методом  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии (Рисунок 2.21). Сигнал в виде синглета с химическим сдвигом  $-15$  м.д. указывает на содержание в смеси с ГХФ, ОХФ додекахлорциклогексафосфазена (ДХФ).

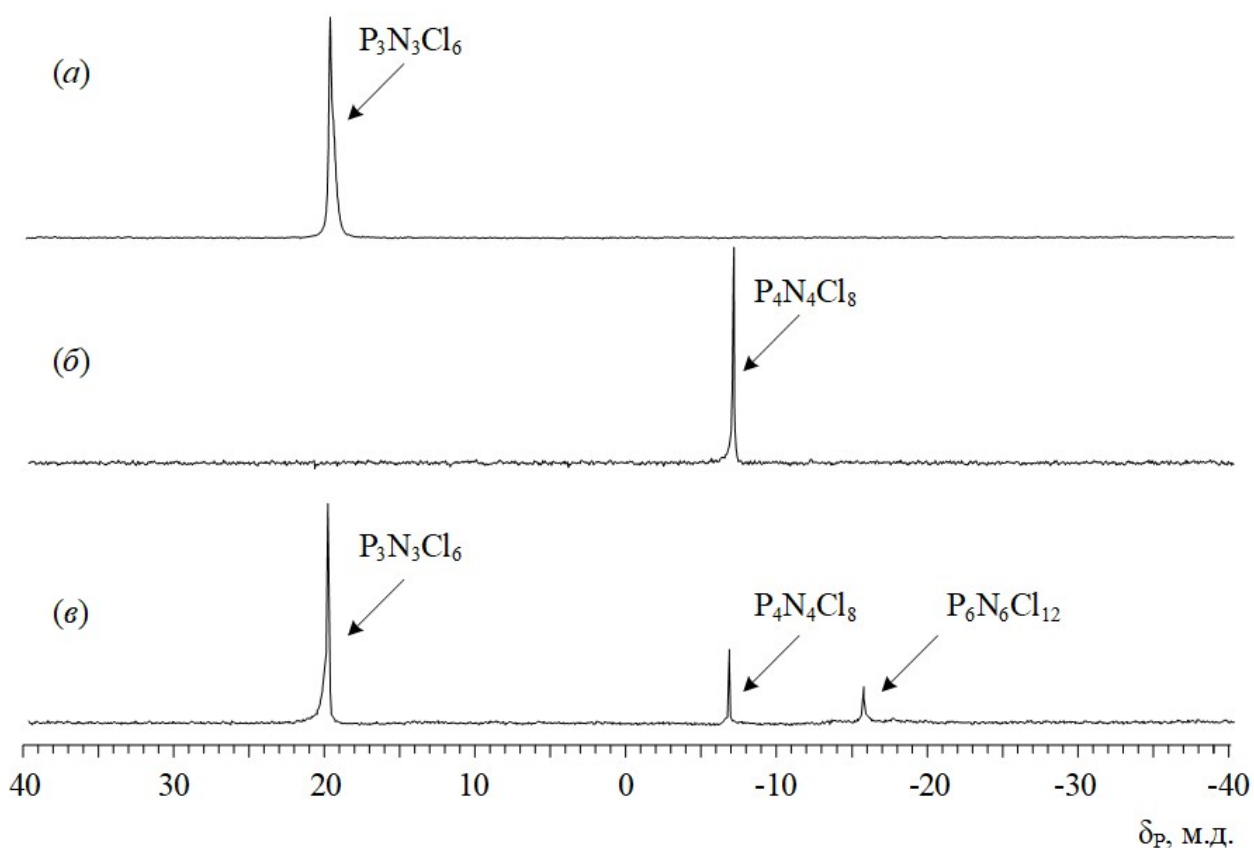


Рисунок 2.21 – ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры гексахлорциклотрифосфазена (а), октахлорциклотетрафосфазена (б) и смеси циклических фосфазенов (в)

Процесс получения карбоксильных производных циклофосфазенов осуществлен в две стадии: нуклеофильное замещение атомов хлора в циклофосфазене на остатки 4-гидрокси-метилбензоата и последующий гидролиз

эфирных групп в образовавшемся соединении с формированием карбоксильных групп.

В качестве нуклеофильного заместителя был выбран метиловый эфир *n*-гидроксibenзойной кислоты (4-гидрокси-метилбензоат, метилпарабен), который не подвергается побочным процессам в ходе реакции замещения и, являясь безопасным и нетоксичным консервантом и антисептиком, применяемым в фармацевтической, пищевой, медицинской промышленности.

Присоединение метилпарабена к циклическому фосфазену без использования акцепторов выделяющегося хлороводорода протекает медленно. Для акцептирования возможно использование соли метилпарабена и щелочных металлов, карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов, а также органических третичных аминов, таких как пиридин и триэтиламин. Однако, применение органических аминов требует дополнительной стадии очистки перед выделением: также амины являются достаточно сильными органическими основаниями и могут приводить к частичному отщеплению метильной группы от молекулы парабена.

При проведении синтеза гексакис(4-метилкарбоксилатофенокси)-циклотрифосфазена взаимодействием метилпарабена и ГХФ в среде ТГФ в присутствии карбоната калия выявлено, что необходимо и достаточно 10 часов для полного замещения ГХФ, подтверждением чего является синглет с химическим сдвигом 9,8 м.д. на  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектре конечного продукта (Рисунок 2.22 а). Продукт взаимодействия  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$  и  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$  – гексакис(4-метилкарбоксилатофенокси)циклотрифосфазен – представляет собой кристаллическое вещество, растворимое в большинстве органических растворителей, таких как ТГФ, ацетон, диоксан, хлороформ и других. Измеренная по ДСК температура плавления продукта составляет 154,5 °С.

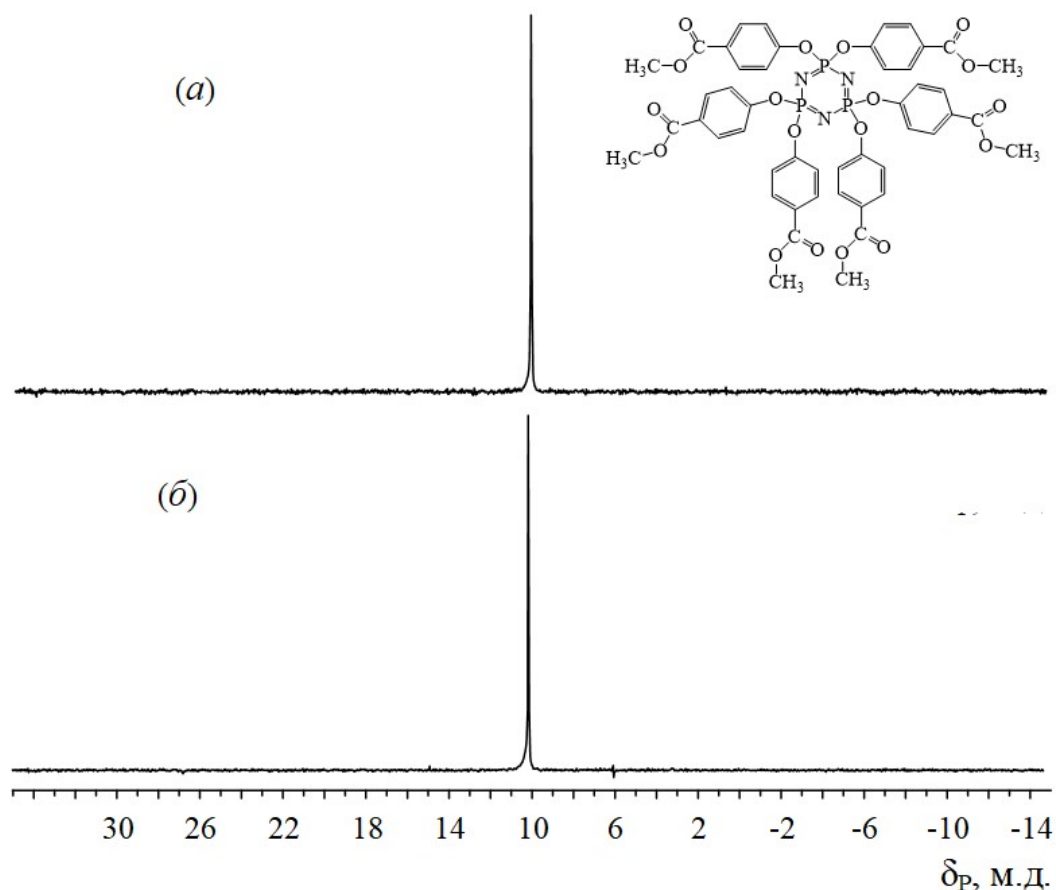


Рисунок 2.22 – ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектр гексакис(4-метилкарбоксилатофенокси)-циклотрифосфазена, полученного в среде ТГФ в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в течение 10 часов (а) и в среде ацетона в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в течение 2 часов (б)

Однако при взаимодействии метил-4-гидроксибензоата с ГХФ в среде ацетона и в присутствии полное замещение всех атомов хлора в молекуле ГХФ достигается за 2 ч, о чем свидетельствует синглет в области 9,8 м.д. на  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектре (Рисунок 2.22 б) и температура плавления конечного продукта. Достоинством данного подхода к синтезу полностью замещенного производного ГХФ является отсутствие трудоемких стадий выделения и очистки конечного продукта, а также мгновенный рост кристаллов гексакис(4-метилкарбоксилатофенокси)циклотрифосфазена во время фильтрации реакционной среды. Замещение ГХФ в среде ацетона протекает намного быстрее, чем в ТГФ. Причины этого не ясны, однако можно предположить, что для данной реакции нуклеофильного замещения типа  $\text{S}_{\text{N}}2$  важна высокая полярность



растворителя и более высокое значение диэлектрической проницаемости ацетона ( $\epsilon=20,7$ ), чем у ТГФ ( $\epsilon=7,4$ ) [14].

Строение гексакис(4-метилкарбоксилатофенокси)циклотрифосфазена также подтверждено ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопией (Рисунок 2.23).

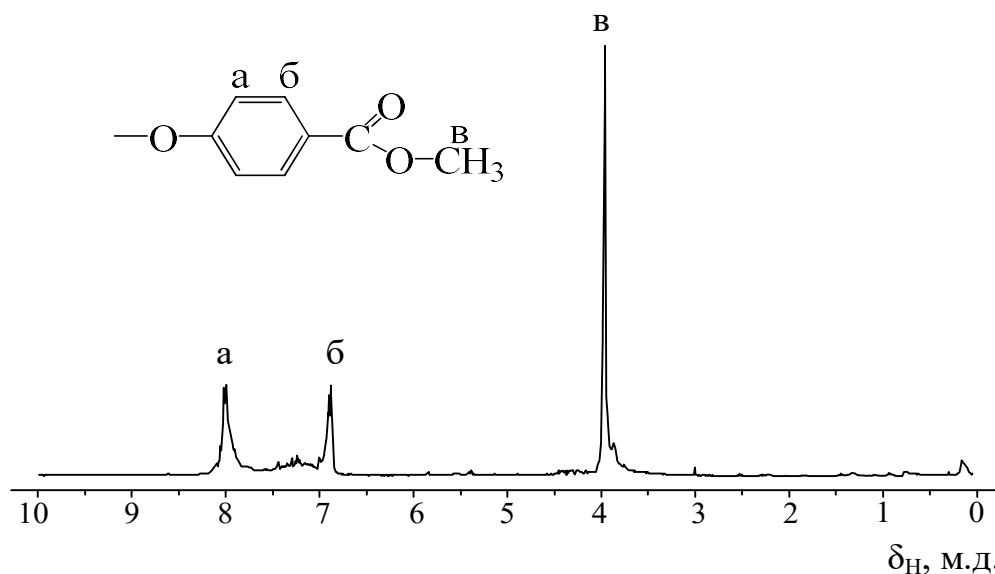


Рисунок 2.23 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр гексакис(4-метилкарбоксилатофенокси)-циклотрифосфазена, полученного в среде ацетона в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в течение 2 часов

Рассмотрение зависимости степени замещения от времени протекания реакции в среде ацетона позволило наглядно удостовериться в полной завершенности процесса, а также выявить конечное время синтеза, достаточное для полного замещения всех атомов хлора молекулы ГХФ. Процесс контролировали отбором небольших аликвот маточного раствора каждые 5 минут, состав которых был исследован методом  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии (Рисунок 2.24).

Спустя 5 минут пребывания смеси при температуре кипения растворителя образуются преимущественно тетра- и пентазамещенные производные тримера, которые в свою очередь расходуются уже через 30 минут, тогда как интенсивность сигнала полностью замещенного продукта растет. Отсутствие моно-, ди- и тризамещенных производных ГХФ обусловлено их расходом на стадии загрузки, смешения и нагревания.



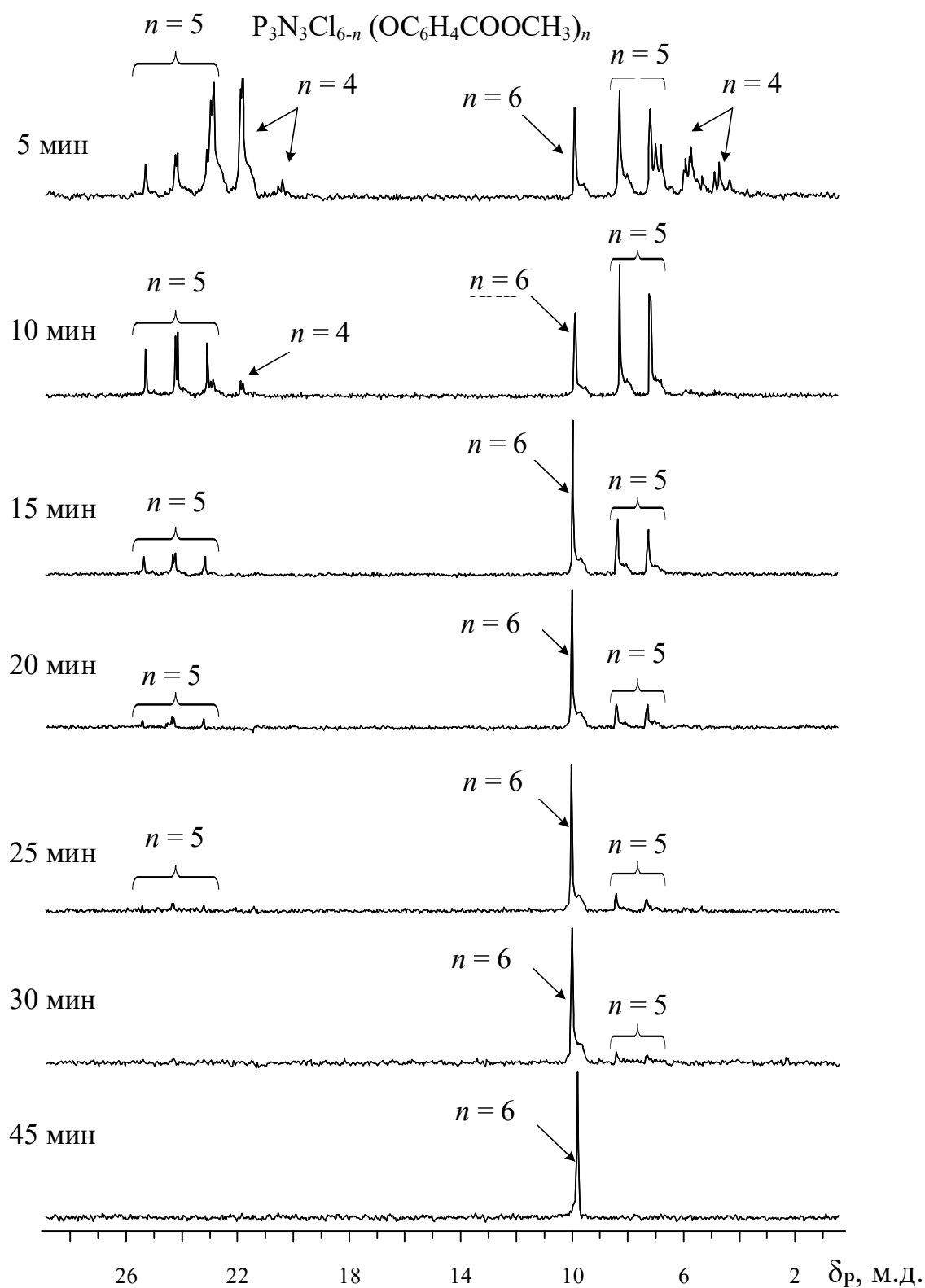


Рисунок 2.24 – Зависимость степени замещения атомов хлора в ГХФ от продолжительности реакции с метиловым эфиром *n*-гидроксibenзойной кислоты в среде ацетона в присутствии  $K_2CO_3$  в течение 2 часов

Отсутствие побочных продуктов и частично замещенных производных ГХФ, а также идентификация конечного продукта реакции ГХФ с метиловым эфиром *n*-гидроксибензойной кислоты подтверждено с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии. Как видно из рисунка 2.25 основным продуктом является гексазамещенное производное ГХФ характеризующееся пиком со значением  $m/z=1047$ . Также на спектре присутствуют сигналы сольватированных форм гексазамещенного производного ионами натрия и калия со значениями  $m/z$  соответственно 1070 и 1086.

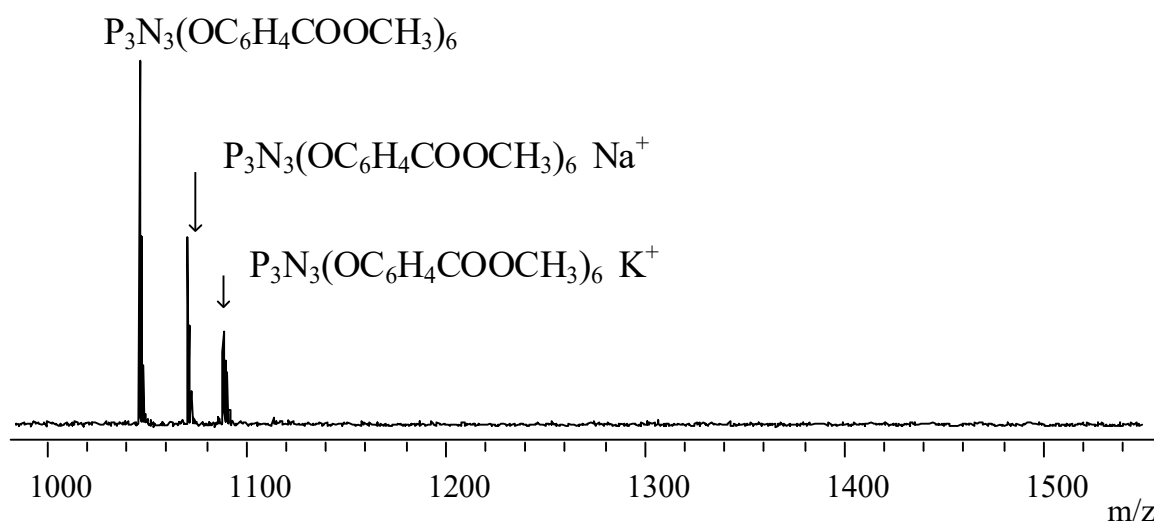
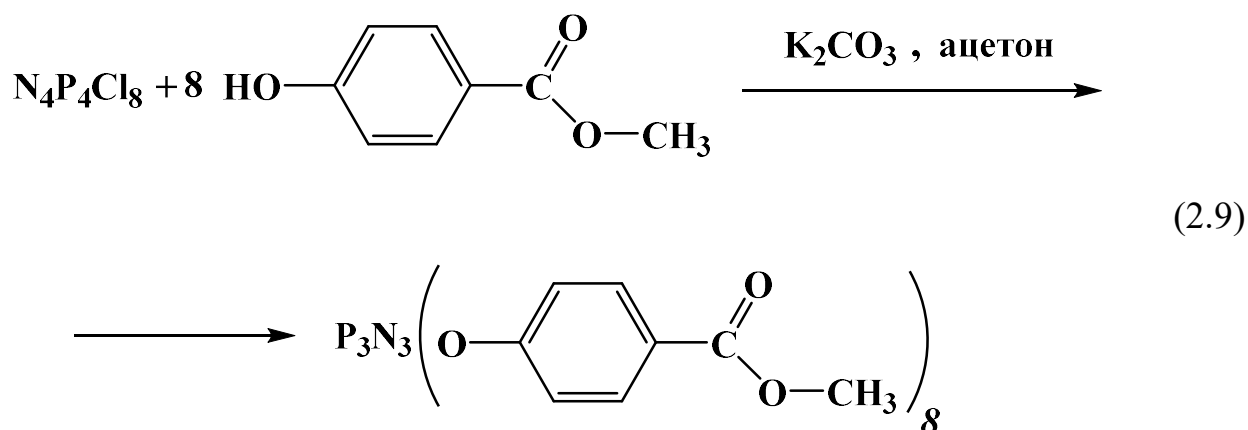


Рисунок 2.25 – MALDI-TOF масс-спектр гексакис(4-метилкарбоксилатофеноксид)циклотрифосфазена, полученного в среде ацетона в присутствии  $K_2CO_3$  в течение 2 часов

Проведение синтеза гексакис(4-метилкарбоксилатофеноксид)циклотрифосфазена в среде ацетона и в присутствии карбоната калия показал наилучший результат по таким параметрам как время процесса, выход продукта и его чистота, поэтому синтез октакис(4-метилкарбоксилатофеноксид)циклотетрафосфазена на основе метилпарабена и октахлорциклотетрафосфазена (ОХФ) осуществляли аналогичным методом (2.9):



Как и предполагалось, полное замещение атомов хлора в ОХФ на метилпарабеновые группы происходит за 2 часа, что подтверждено ЯМР спектром – синглет в области  $-12,4$  м.д. соответствует октакис(4-метилкарбоксилатофенокси)циклотетрафосфазену (Рисунок 2.26 а).

На MALDI-TOF масс-спектре данного соединения присутствуют три пика (Рисунок 2.26 б), первый из которых имеет значение  $m/z=1390$ , согласующееся с молекулярной массой октакис(4-метилкарбоксилатофенокси)-циклотетрафосфазена, а вторые два пика со значениями соответственно  $m/z=1413$  и  $m/z=1429$  соответствуют сольватированным формам производного тетрамера ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .

Октакис-(4-метилкарбоксилатофенокси)-циклотетрафосфазен представляет собой кристаллическое вещество, растворимое в большинстве органических растворителей, таких как ТГФ, ацетон, диоксан, хлороформ и других. Плавление кристаллов данного соединения происходит при температуре  $165$  °С, которая была определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

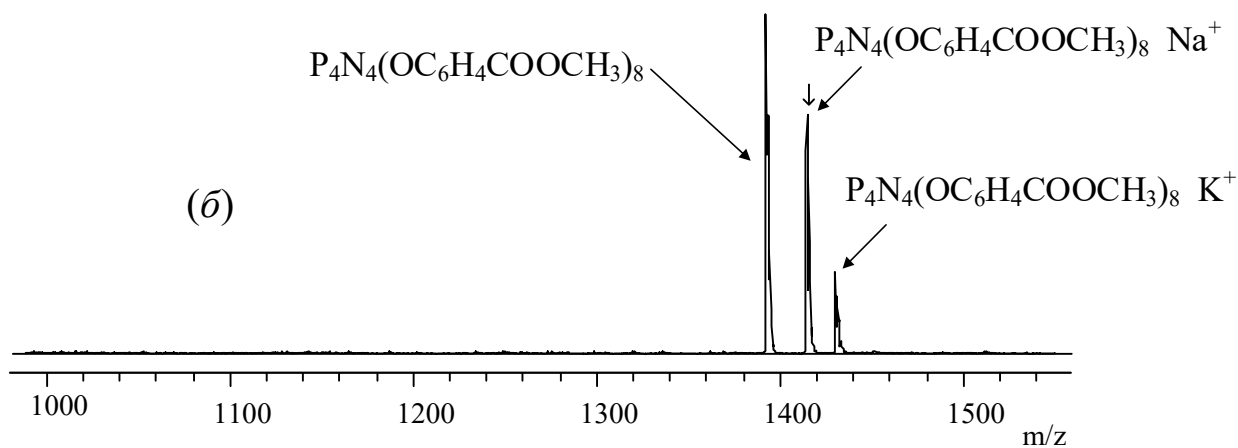
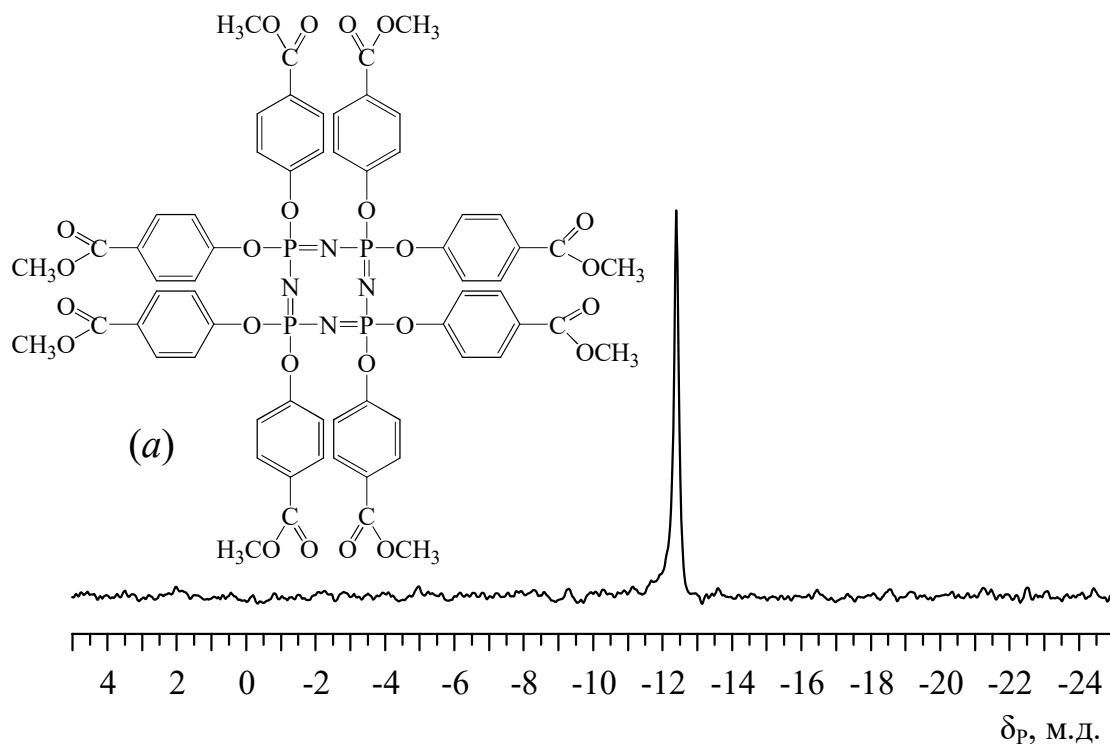


Рисунок 2.26 – ЯМР  $^{31}P$  спектр (a) и MALDI-TOF масс-спектр (б) октакис(4-метилкарбоксилатофенокси)циклотетрафосфазена, полученного в среде ацетона в присутствии  $K_2CO_3$  в течение 2 часов

Реакция нуклеофильного замещения хлора в смеси циклических хлорциклофосфазенов на метилпарабеновые группы также была успешно проведена в присутствии  $K_2CO_3$  в среде ацетона за 2 часа. Полученный продукт был охарактеризован методом ЯМР  $^{31}P$  спектроскопии (Рисунок 2.27).

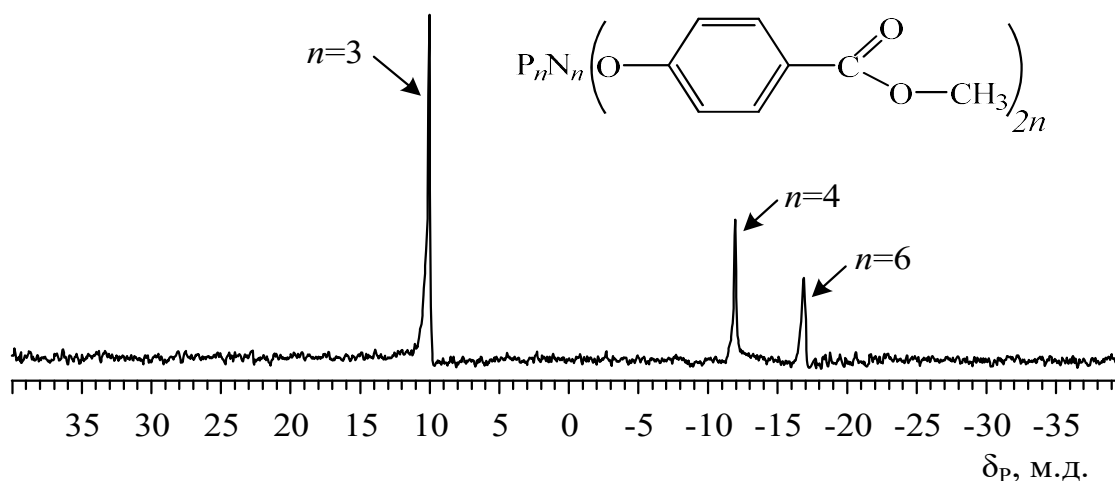
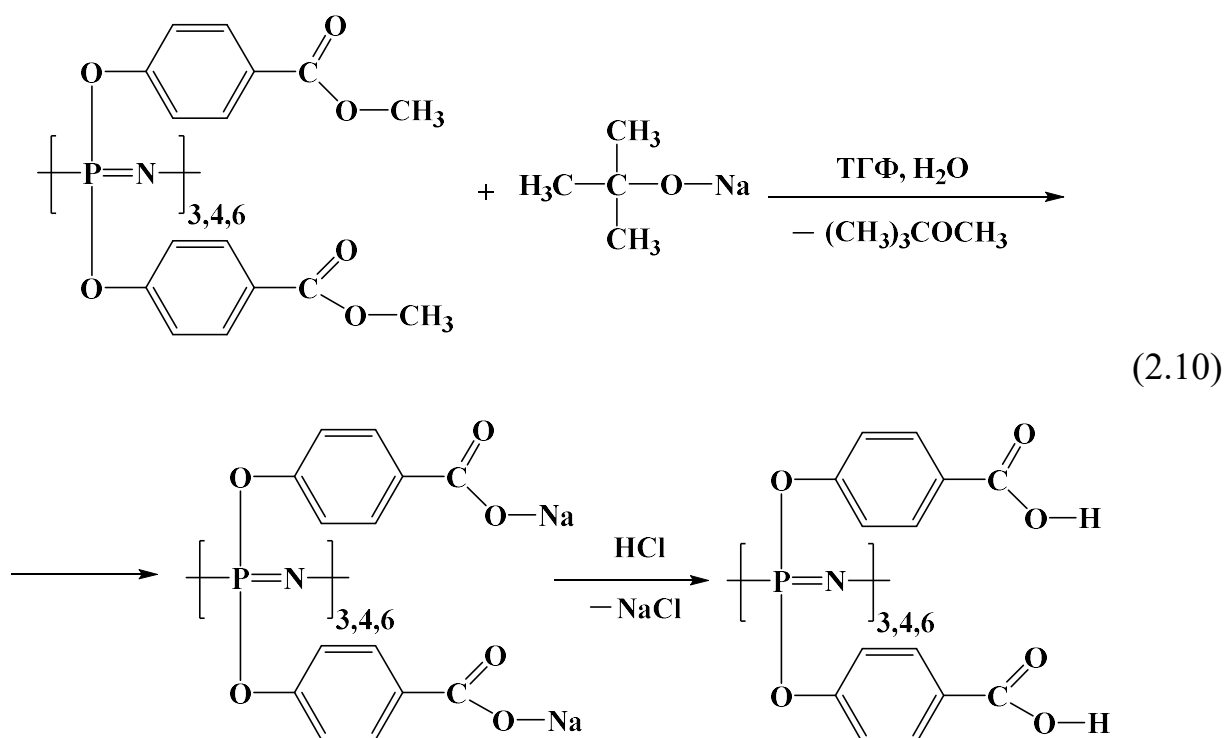


Рисунок 2.27 – ЯМР  $^{31}P$  спектр продукта взаимодействия смеси хлорциклофосфазенов (состав смеси указан на рисунке 2.21(в)) с метилпарабеном в среде ацетона в присутствии  $K_2CO_3$  в течение 2 часов

Как видно из спектра, за два часа протекает полное замещение атомов хлора во всех исходных циклических хлорфосфазенах, о чем свидетельствуют синглетные сигналы в при 9,8 м.д. для производного ГХФ, -12,4 м.д. для производного ОХФ и -17,4 м.д. для производного ДХФ.  $^{31}P$ -ЯМР спектр так же позволил убедиться в соответствии образующихся арилоксифосфазенов составу исходной смеси и отсутствию перегруппировок в ходе реакции высших циклов, которые имеют склонность к ним в ходе нуклеофильных атак.

Полностью замещенные парабеновые производных на основе ГХФ, ОХФ и смеси циклических фосфазенов далее использовали для получения карбоксилсодержащих циклофосфазенов. Образование карбоксильных групп в синтезированных органоциклофосфазенах осуществляли с помощью щелочного гидролиза, протекающего в присутствии гетерогенного катализатора – *трет*-бутоксид натрия [схема (2.10)], поэтому необходимо интенсивное перемешивание

для лучшего контакта реагентов смеси. *Трет*-бутоксид натрия не вступает в побочные реакции, обладает низкой нуклеофильностью и прост в получении.



Исследуемый процесс необратим вследствие неспособности взаимодействовать обогащенного электронами аниона образовавшейся кислоты с нуклеофильной молекулой *трет*-бутилметилового эфира. Выделение кислоты из солей осуществляли путем действия соляной кислоты. Высаждение в воду продукта необходимо для удаления водорастворимого *трет*-бутоксид натрия, при этом сам карбоксилсодержащий фосфазен в воде не растворим и выпадает в осадок в виде белых хлопьев.

Гексакис(4-карбоксифенокси)циклотрифосфазена представляет собой белый порошок, практически нерастворимый в большинстве органических растворителей, за исключением ДМСО и подщелоченной воды. Продукт был охарактеризован методами ЯМР  $^{31}\text{P}$  и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. Синглет в области 9,8 м.д. на ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектре позволил удостовериться в целостности фосфазенового кольца после пребывания в щелочном растворе (Рисунок 2.28 а). ЯМР  $^1\text{H}$  спектр карбоксилсодержащего производного ГХФ дал возможность наглядно

удостовериться в полноте завершения процесса за счет отсутствия сигнала в области  $\delta_{\text{H}} = 3,9$  м.д. относящегося к негидролизованным метокси группам (Рисунок 2.28 б). Сигналы протонов в области 7-8 м.д. соответствуют паразамещенному бензольному кольцу. Образец для ЯМР спектроскопии был приготовлен путем растворения в подщелоченной дейтерированной воде (1 М NaOD+D<sub>2</sub>O) с образованием хорошо растворимой натриевой соли. Это объясняет отсутствие протона карбоксильной группы на ЯМР <sup>1</sup>H спектре.

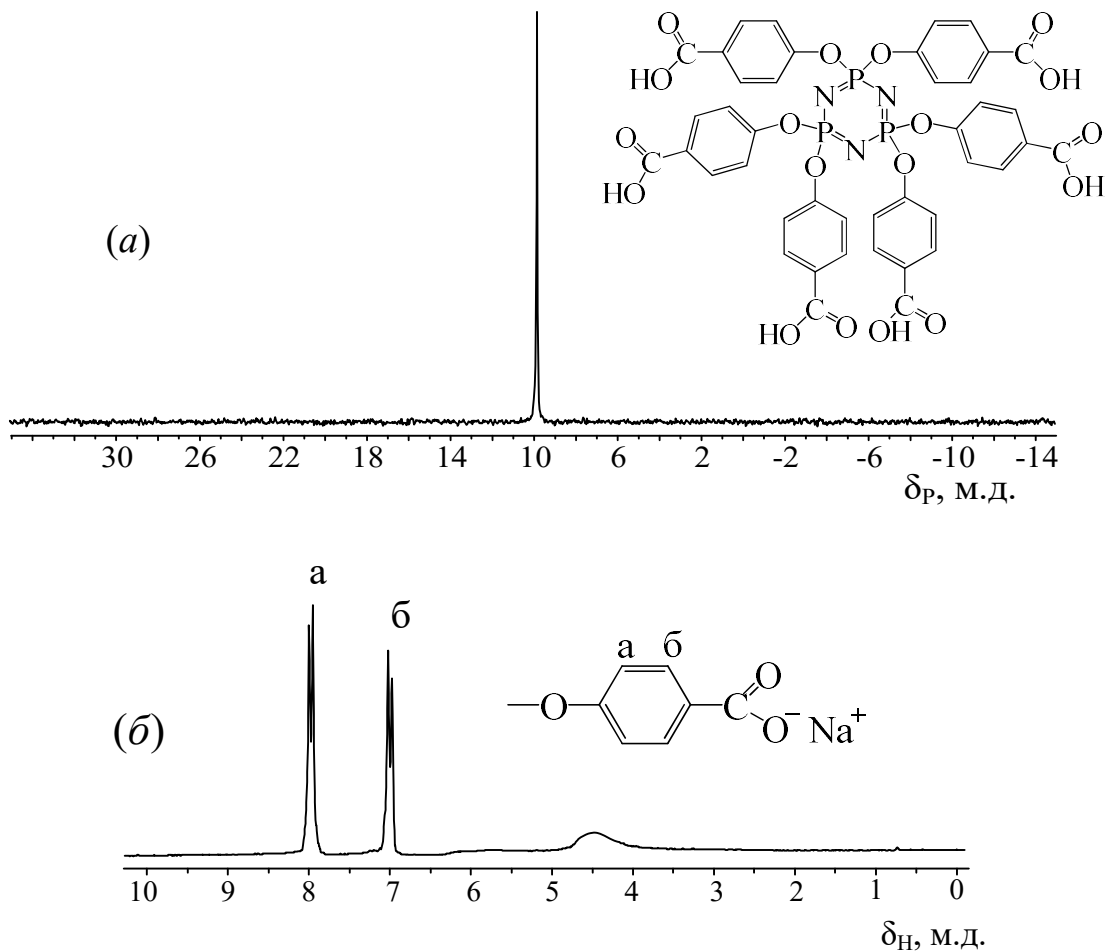


Рисунок 2.28 – ЯМР <sup>31</sup>P (а) и ЯМР <sup>1</sup>H (б) спектры гексакис(4-карбоксифеноксид)циклотрифосфазена

MALDI-TOF масс-спектр продукта щелочного гидролиза (Рисунок 2.29) указывает на наличие в нем преимущественно гексакис(4-карбоксифеноксид)циклотрифосфазена в виде пика в области  $m/z = 957$ , а также его сольватных форм с ионами натрия и калия (сигналами в

области  $m/z$  980 и 996). На спектре также присутствуют сигналы малой интенсивности в области 1020 и 1060, отвечающие не полностью гидролизованному производному ГХФ и их сольватным формам, а также сигналы в области 1900-2500, соответствующие возможным агломератам, образовавшимся в ходе анализа. Сигналы в области  $m/z=860$  могут быть отнесены к продуктам частичного декарбоксилирования карбоксифенокси групп под действием лазерного излучения на образец при проведении MALDI-TOF.

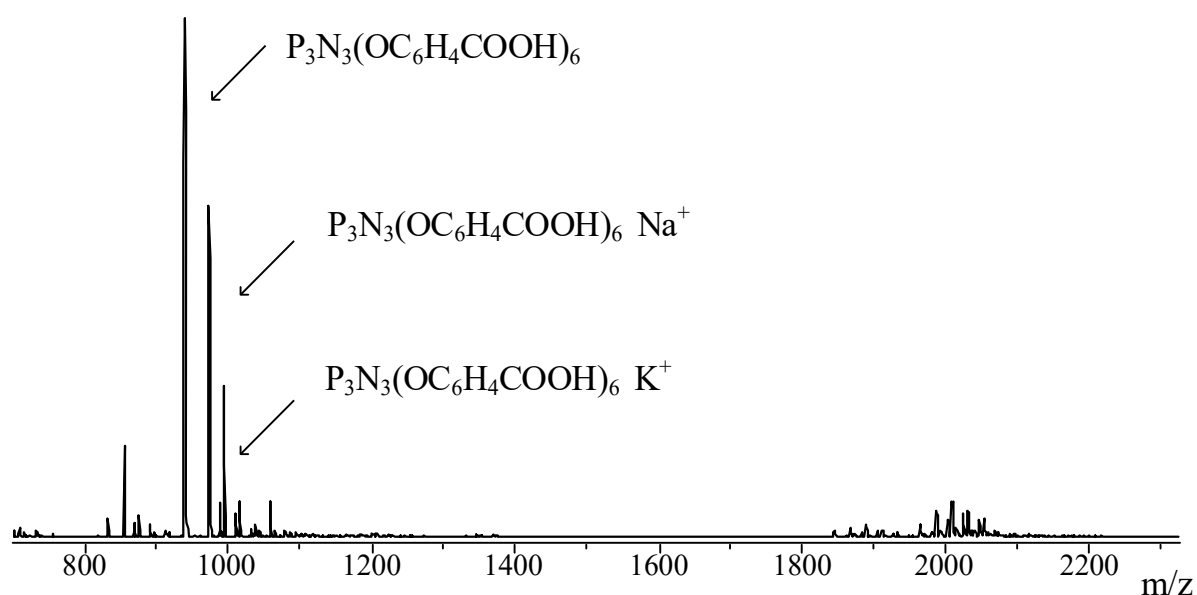


Рисунок 2.29 – MALDI-TOF масс-спектр продукта щелочного гидролиза гексакис(4-метилкарбоксилатофенокси)циклотрифосфазена

Экспериментальное среднее значение кислотного числа соединения составляет 32,1 мг калиевой щелочи на 1 г вещества, что несколько отличается от вычисленного значения равного 35,1. Возможной причиной различия экспериментального и вычисленного значений КЧ является присутствие малых количеств примесей не полностью карбоксилированных производных гексахлорциклотрифосфазена и возможным частичным декарбоксилированием.

Продукт щелочного гидролиза октакис(4-метилкарбоксилатофенокси)-циклотетрафосфазена также был охарактеризован ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  спектроскопией. Синглет в области  $-12,4$  м.д. на ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектре (Рисунок 2.30 а) относится к октакис(4-карбоксифенокси)-циклотетрафосфазену, а



его протонный спектр идентичен спектру тримерного производного представленному на рисунке 2.29 б.

Изучение карбоксилсодержащего производного октахлорциклотетрафосфазена MALDI-TOF масс-спектрометрией показало наличие в продукте соединений со значением  $m/z=1277$  соответствующем октакис(4-карбоксифенокси)-циклотетрафосфазену и его сольватным формам с ионами натрия и калия со значениями  $m/z = 1300$  и  $1316$ , соответственно. Сигналы в области  $m/z= 1150-1200$ , молекулярные массы которых отличаются от массы целевого продукта на 44 единицы, отвечают продуктам частичного декарбоксилирования, образовавшимся под влиянием высокоэнергетического воздействия импульсного лазерного излучения на образец в ходе проведения MALDI-TOF (Рисунок 2.30 б).

Экспериментально найденное кислотное число для карбоксилсодержащего производного ОХФ составляет 34,3 мг щелочи на 1 г вещества (вычислено 35,1).

Конечный продукт щелочного гидролиза октакис(4-метилкарбоксилатофенокси)циклотетрафосфазена представляет собой белый порошок, растворимый в ДМСО и подщелоченной воде. На кривой ДСК (Рисунок 2.31) при нагревании наблюдается эндотермический пик с максимумом при 284 °С, соответствующий плавлению продукта.

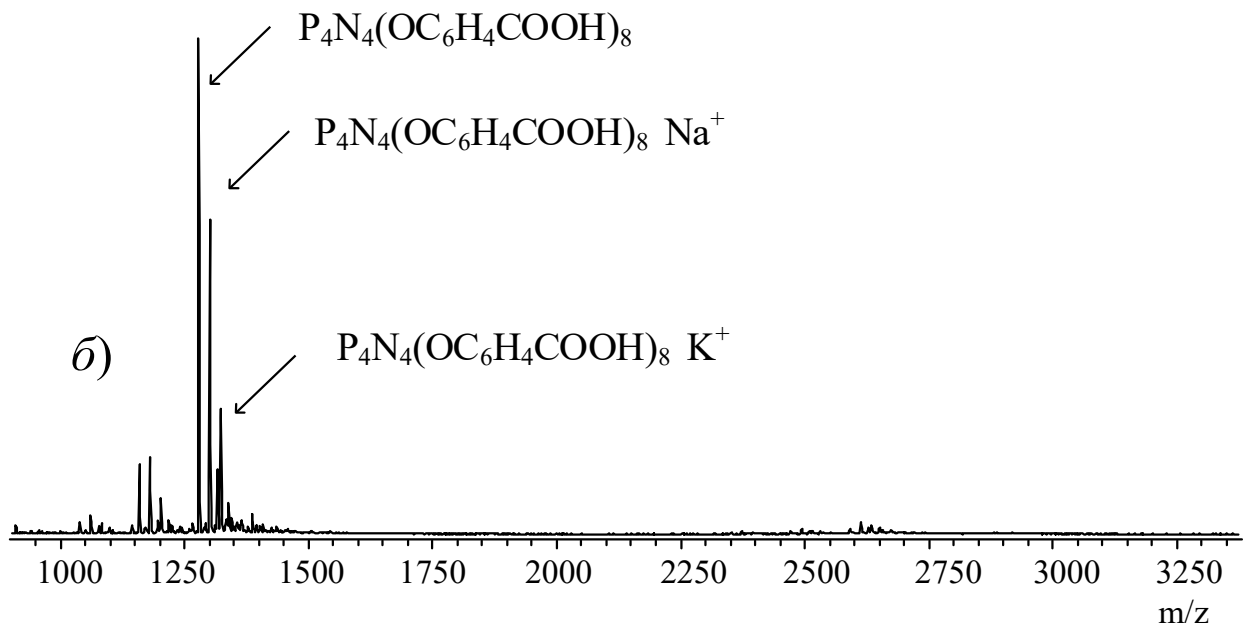
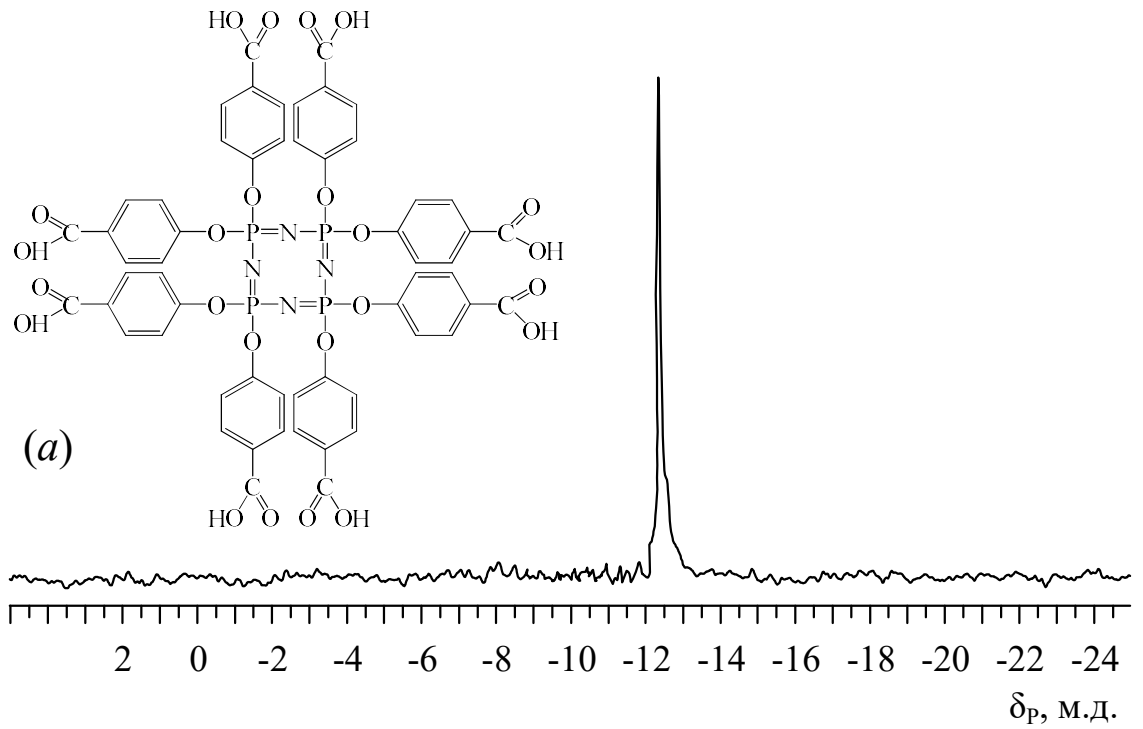


Рисунок 2.30 – ЯМР  $^{31}P$  спектр (а) и MALDI-TOF масс-спектр (б) продукта щелочного гидролиза октакис(4-метилкарбоксилатофенокси)-циклотетрафосфазена

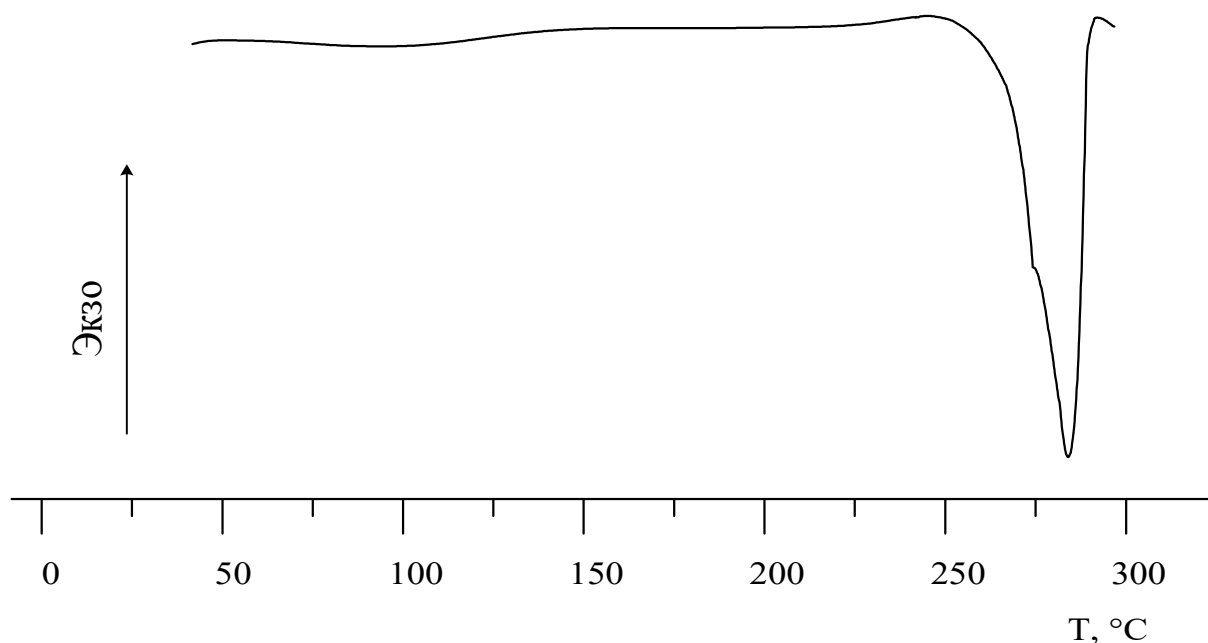


Рисунок 2.31 – Кривая ДСК продукта щелочного гидролиза октакис(4-метилкарбоксилатофенокси)циклотетрафосфазена

При щелочном гидролизе продукта взаимодействия смеси хлорциклофосфазенов с метилпарабеном (Рисунок 2.27) сохраняется целостность фосфазеновых циклов, что подтверждает ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектр (Рисунок 2.32), содержащий синглетные сигналы гексакис(4-карбоксифенокси)циклотрифосфазена ( $\delta_{\text{P}} = 9,8$  м.д.), октакис(4-карбоксифенокси)циклотетрафосфазена ( $-12,4$  м.д.) и додекакис(4-карбоксифенокси)циклогексафосфазена ( $-17,4$  м.д.), а его ЯМР  $^1\text{H}$  спектр идентичен приведенному на рисунке 2.27.

Измеренное кислотное число карбоксилсодержащей смеси органофосфазенов составляет 33,1 мг калиевой щелочи на 1 г вещества, что сопоставимо с расчетным значением  $\text{КЧ} = 35,1$  мг КОН/г.

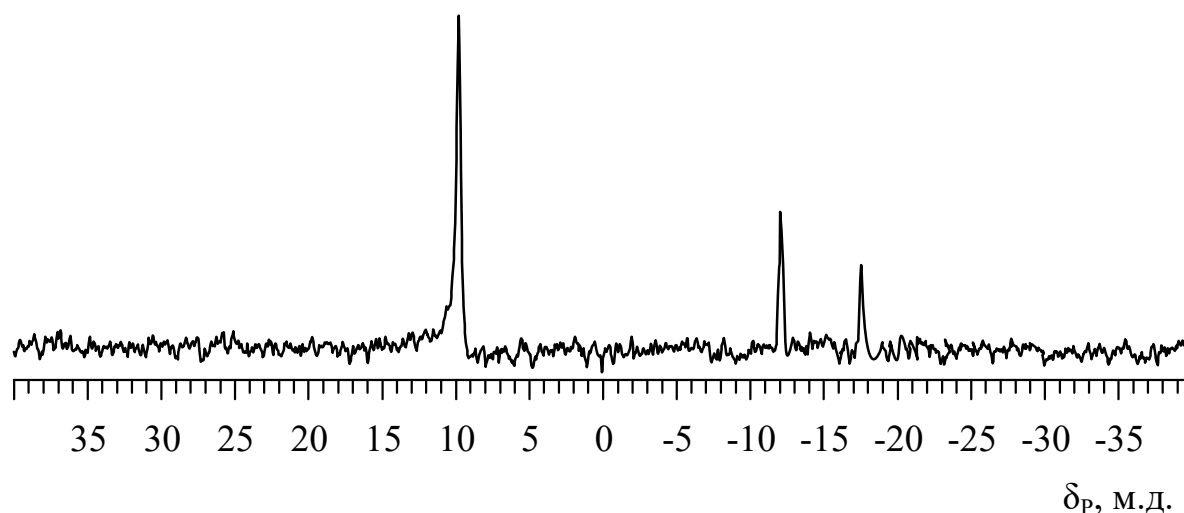
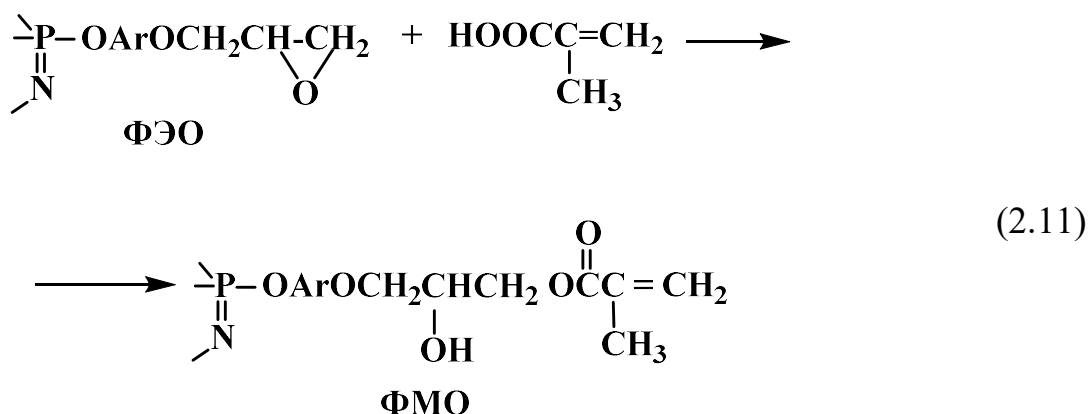


Рисунок 2.32 — ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектр продукта щелочного гидролиза, образующегося при взаимодействии смеси хлорциклофосфазенов с метилпарабеном

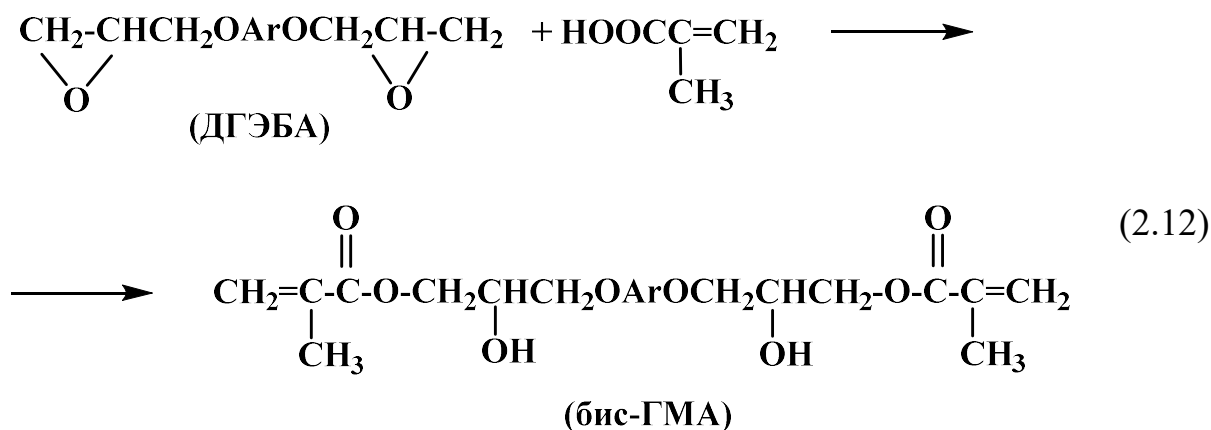
Несмотря на простоту получения карбоксилсодержащих органоциклофосфазенов, они имеют один существенный недостаток — ограниченную растворимость в большинстве органических растворителей, что может сказаться при последующем растворении и переработке. Поэтому представлялось целесообразным понизить функциональность конечного соединения введением остатков различных фенолов в циклофосфазены, что может улучшить растворимость конечных продуктов. Предполагается, что наличие двух разных арилокси- заместителей позволит снизить возможность образования внутри- и межмолекулярных водородных связей, что повлияет на растворимость конечного продукта.

### 2.1.6 Метакриловые производные олигомерных арилоксициклофосфазенов

С целью получения сополимеризуемых с другими виниловыми мономерами ненасыщенных олигоарилоксифосфазенов были синтезированы их метакриловые производные по реакции 2.11:



Исходные фосфазенэпоксиды содержали различное количество диглицидилового эфира дифенилолпропана (ДГЭБА), который также реагирует с метакриловой кислотой (МАК) образуя диметакриловый эфир ДГЭБА – бис-ГМА (2.12)



Структуру исходных ФЭО подтверждали спектрами ЯМР  $^{31}\text{P}$  на котором присутствует характерный синглетный сигнал при  $\delta_p = 8,5$  м.д. свидетельствующий о сохранении фосфазенового цикла в процессе их образования, а также ЯМР  $^1\text{H}$ , содержащими все предполагаемые сигналы протонов (Рисунок 2.33 а).

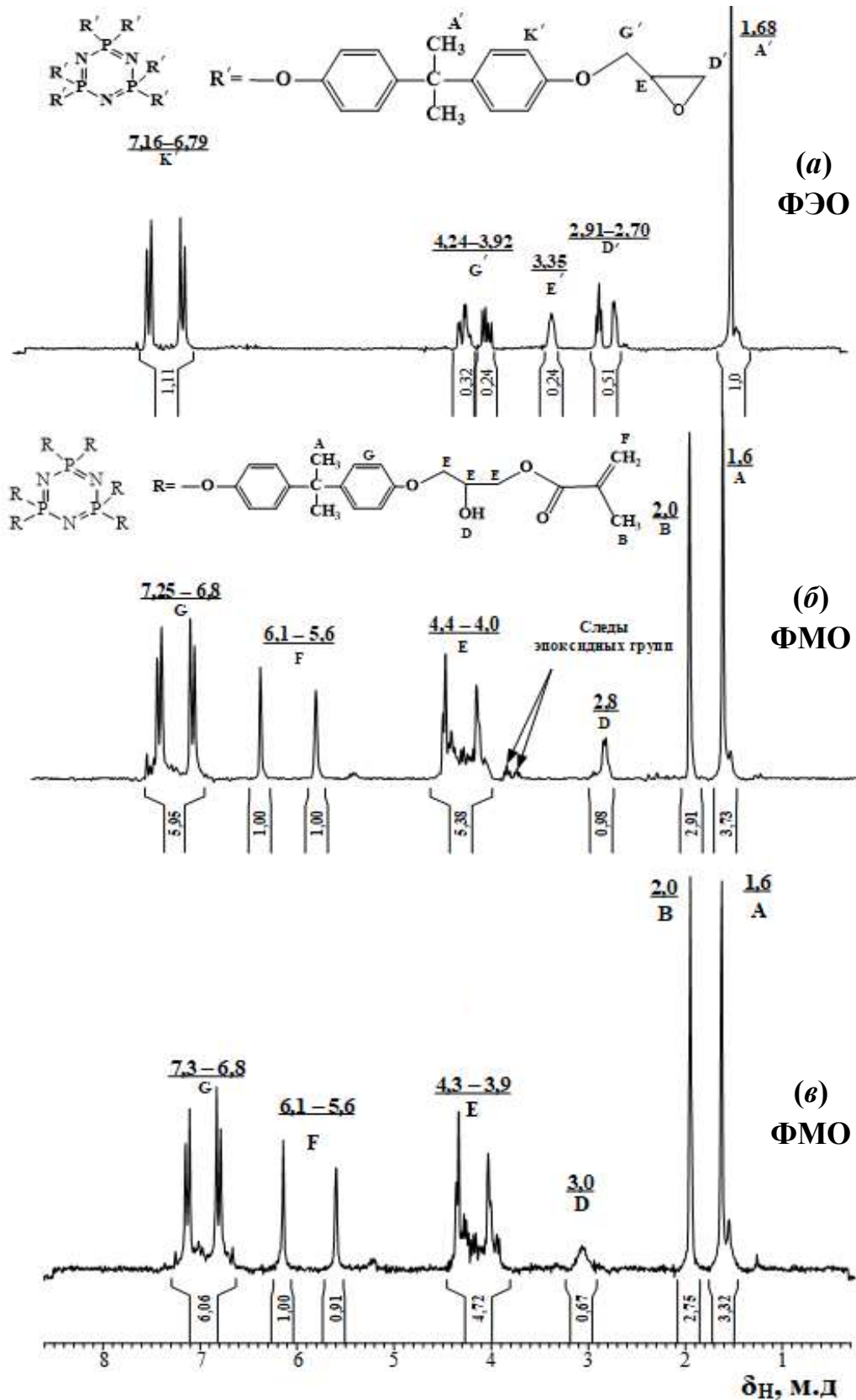


Рисунок 2.33 – ЯМР  $^1\text{H}$  спектры исходного ФЭО (а) и продуктов взаимодействия ФЭО с метакриловой кислотой при мольном отношении эпоксидные группы:МАК = 1:1,3: ФМО-12(б); ФМО -16 (в)

Получаемые фосфазенсодержащие метакриловые олигомеры (ФМО) содержали различные количества органического (бис-ГМА) и фосфазенового компонентов. Их количество регулировали мольным соотношением ГХФ:дифенол (1:12, 1:16 и 1:24) при синтезе исходного фосфазенового эпоксида. При указанных соотношениях ФМО содержали фосфазеновую фракцию в пределах от 20 до 40 мас.% (Таблица 2.13)

Таблица 2.13 – Характеристики метакриловых олигофосфазенов (ФМО)

Олигомеры	Бромное число*, гBr <sub>2</sub> /100г	Содержание фосфазеновой фракции в ФМО, мас.%		
		Вычислено**	Найдено	
			по содержанию фосфора	по ЯМР <sup>1</sup> H спектрам
ФМО-12	56,1/58,1	43,4	32,4	38
ФМО-16	53,5/55,7	31,5	26,3	29
ФМО-24	51,0/53,1	20,3	19,7	23

\* в числителе найдено, в знаменателе вычислено;

\*\* по соотношению исходных веществ.

Протекание реакции МАК со смесью эпоксиолигомеров контролировали по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H и данным функционального анализа (Таблица 2.13). Из этой таблицы следует, что содержание фосфазенметакрилатов и бис-ГМА в образующихся олигомерах соответствует их количеству в исходной смеси ФЭО предшественников. Тем не менее, количество метакриловых групп, определенное по бромному числу, немного меньше, чем было рассчитано для предполагаемой смеси олигомеров.

Сравнение спектров ЯМР <sup>31</sup>P этих трех синтезированных ФМО позволяет сделать вывод полноте протекании процесса, так для ФМО-16 и ФМО-24 характерно наличие только синглета при  $\delta_p = 8,4$  м.д. В отличие от ФМО-12 на ЯМР <sup>31</sup>P спектре которого присутствуют слабоинтенсивные сигналы в области  $\delta_p = 8,0$

м.д., которые вероятно можно отнести к фосфазенам с одной или двумя непрореагировавшими эпоксидными группами.

Из анализа ЯМР  $^1\text{H}$  спектров синтезированных ФМО (Рисунок 2.33 б, в) и сопоставления интегральных интенсивностей сигналов протонов метильных групп в метакрилатном ( $\delta_{\text{H}}^{\text{CH}_3\text{-мет}} = 2,0$  м.д.) и изопропиловом фрагменте ( $\delta_{\text{H}}^{\text{CH}_3\text{-ип}} = 1,6$  м.д.) соотношение  $\delta_{\text{H}}^{\text{CH}_3\text{-ип}}/\delta_{\text{H}}^{\text{CH}_3\text{-мет}}$  для бис-ГМА будет равно 1, а для ФМО = 0,5. Аналогично и для соотношений  $\delta_{\text{H}}^{\text{C}=\text{CH}_2}/\delta_{\text{H}}^{\text{CH}_3\text{-ип}}$ , по которым было рассчитано содержание фосфазеновой фракции в полученных ФМО (Таблица 2.13).

По данным MALDI-TOF масс-спектров (Рисунок 2.34) основными соединениями входящими в состав фосфазеновой компоненты ФМО является целевой  $\text{P}_3\text{N}_3[\text{OArOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_6$  (+Na) с  $m/z = 2372$  и продукт содержащий пять метакриловых групп (+Na) с  $m/z = 2283$ .

Однако, необходимо отметить, что под воздействием лазера в процессе десорбции и ионизации при MALDI-TOF спектрометрии происходят побочные процессы разрушения о чем свидетельствуют слабоинтенсивные сигналы при  $m/z = 2137, 2320$  и  $2394$ , обусловленные, вероятно, нестабильностью синтезированных ФМО.

В связи со способностью акрилатов к самопроизвольной полимеризации, проверена стабильность ФМО при длительном хранении в обычных условиях. Как видно (Рисунок 2.35) значительное повышение динамической вязкости наблюдается после 4-6 недель хранения при обычных условиях. Введение уже 1 мас.% ФМО в метилметакрилат приводит к образованию с количественным выходом гель-фракции уже через 50-60 минут в процессе его блочной полимеризации в присутствии 1% мас. динитрилазобисизомаасленой кислоты.

Полученные многофункциональные ФМО, можно сополимеризовать с ММА, при этом наблюдается рост выхода гель-фракции даже при незначительных количествах фосфазеновых компонентов в смеси ФМО (Рисунок 2.36).



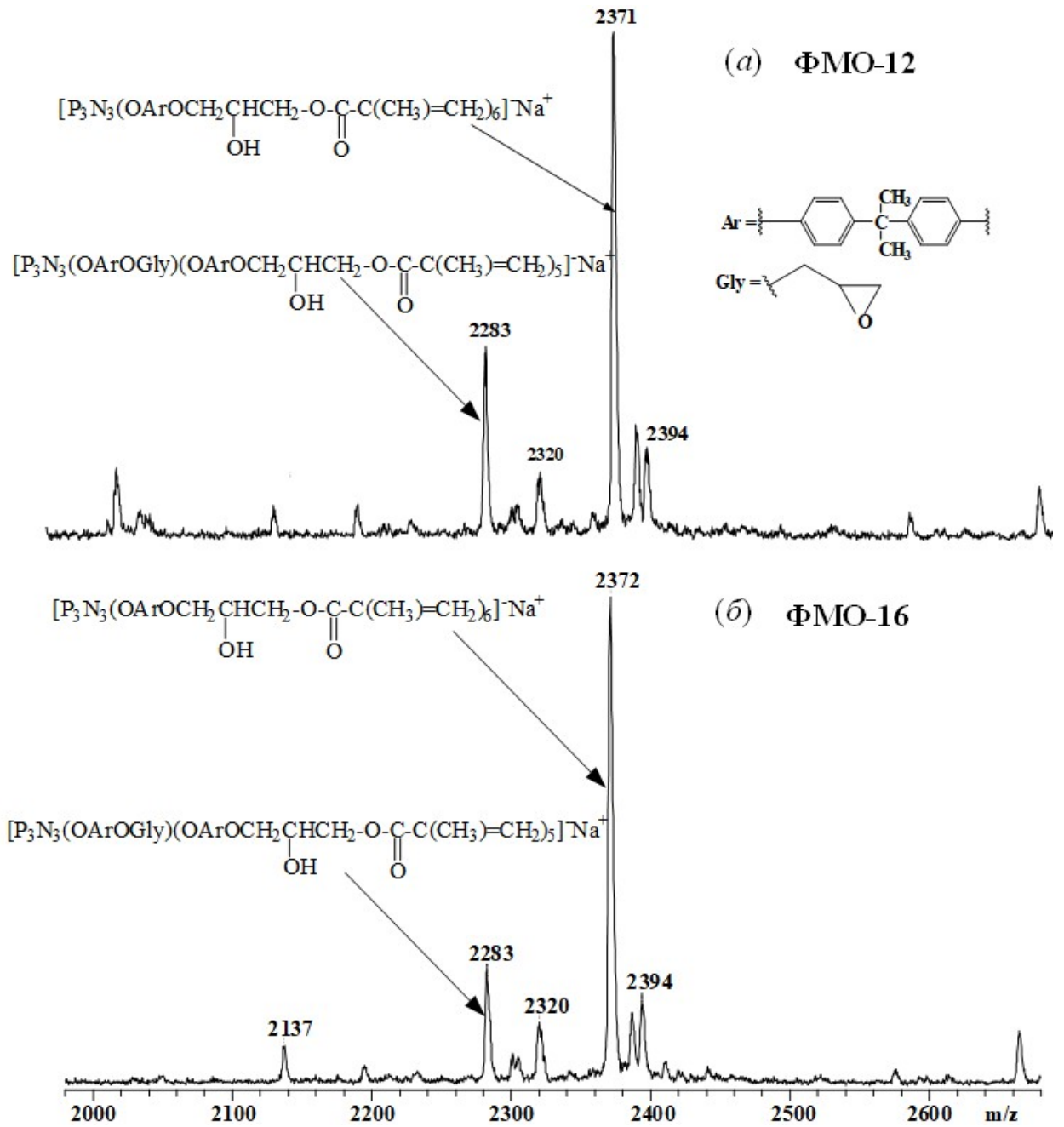


Рисунок 2.34 – MALDI-TOF масс-спектры ФМО-12 (a) и ФМО-16 (b)

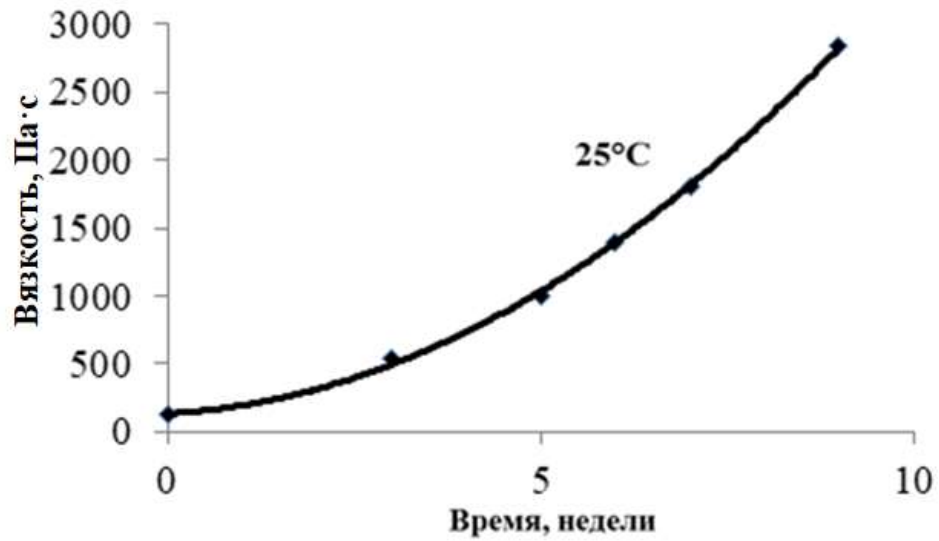


Рисунок 2.35 – Зависимость динамической вязкости синтезированных ФМО-24 от времени при 25°C и присутствии 0,5 мас.% гидрохинона

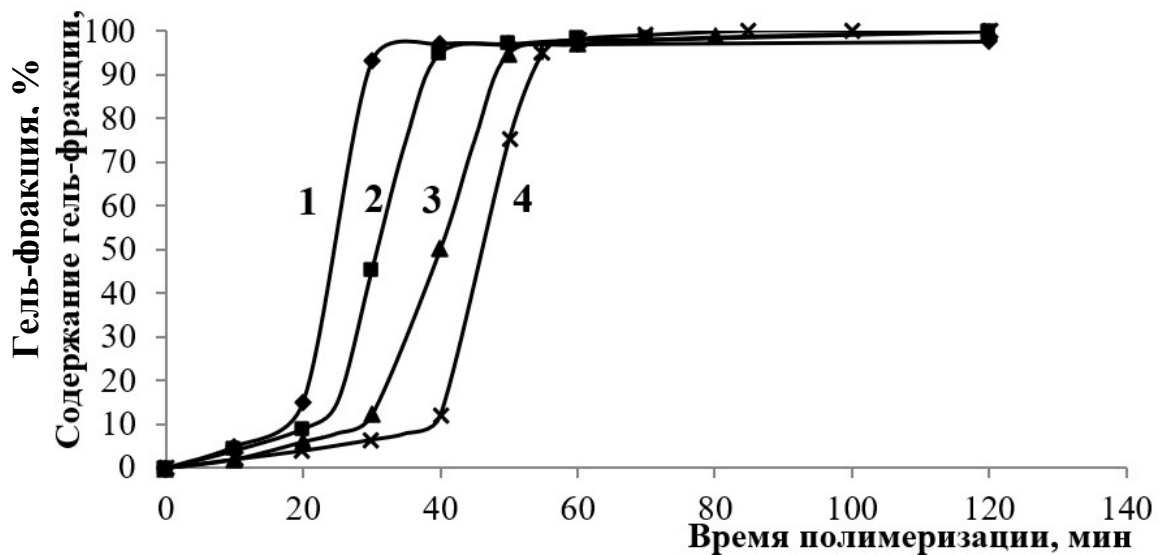
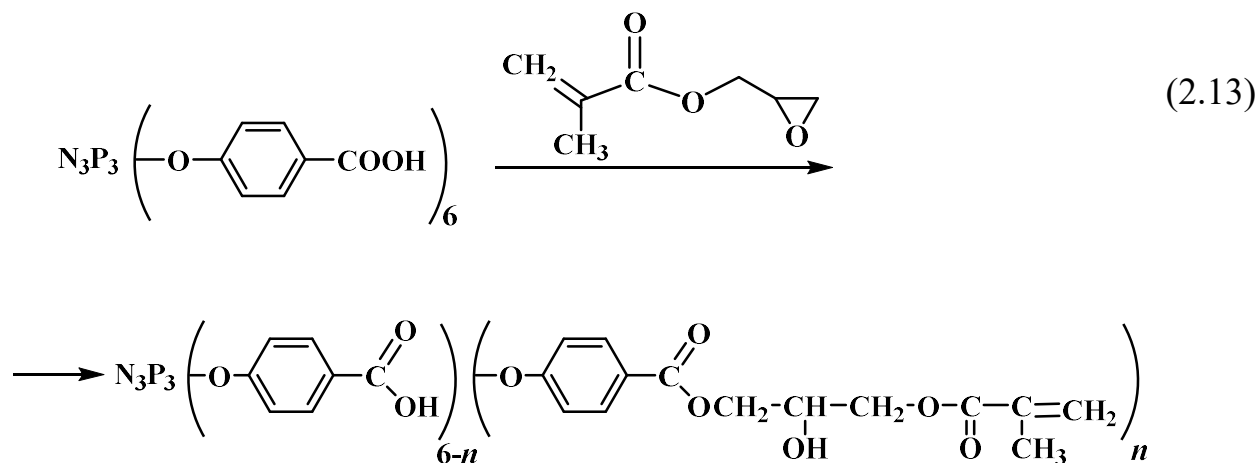


Рисунок 2.36 – Изменение содержания гель-фракции от продолжительности блочной сополимеризации ФМО-24 с ММА при 80°C, 1% ДАК. Содержание фосфазенового олигомера 25 (1), 10 (2), 5 (3) и 1 мас.% (4)

Метакриловые производные фосфазенов были получены также реакцией гексакарбоксылным производных фосфазенов и глицидилметакрилата (ГМА) (2.13):



Растворимость органофосфазена с шестью карбоксильными группами в большинстве органических растворителей ограничена вследствие образования множественных водородных связей. Пиридин и триэтиламин, способные растворять гексакарбоксылное производное ГХФ, не могут быть использованы, так как вызывают полимеризацию эпоксидного кольца глицидилметакрилата. Поэтому в качестве растворителя выбран диметилсульфоксид, являющийся хорошим биполярным апротонным растворителем, обладающим сильной растворяющей способностью и меньшей токсичностью в сравнении с диметилформамидом и диметилацетамидом. ГМА вводили в недостатке, для того чтобы осталось некоторое количество карбоксильных групп. Если в конечном продукте будет пониженное содержание карбоксильных групп, то это приведет к ухудшению адгезии к тканям зуба, в это же время избыток ухудшит их растворимость в стоматологической композиции. Продукт охарактеризован методами  $\text{P}^{31}$  и  $\text{H}^1$  ЯМР спектроскопии, а также MALDI-TOF масс-спектрометрии (Рисунок 2.37). На ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектре наблюдается синглет в области 9,8 м.д., что свидетельствует об отсутствии процесса деструкции фосфор-азотного скелета при модификации и сохранении целостности фосфазенового кольца (Рисунок 2.37 а).

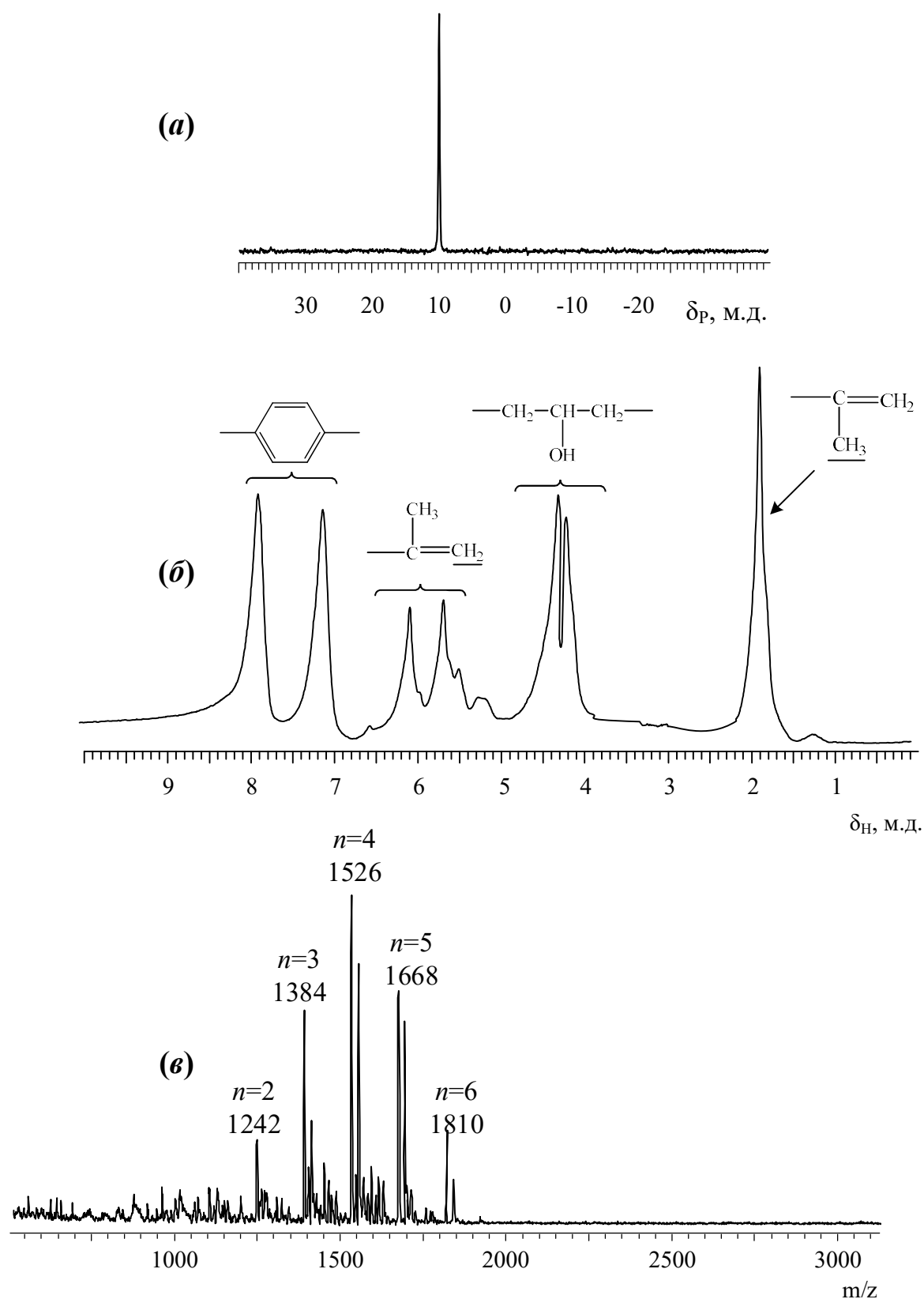


Рисунок 2.37 – ЯМР  $^{31}\text{P}$  (а), ЯМР  $^1\text{H}$  (б) и MALDI-TOF (в) масс-спектры продукта взаимодействия гексакис(4-карбоксиофенокси)циклотрифосфазена и ГМА

О протекании процесса также судили с помощью  $^1\text{H}$ -ЯМР спектроскопии по образованию характерных сигналов в области 7-8 м.д. для протонов бензольного кольца карбоксильного фрагмента производного ГХФ, сигналов протонов в области 5-6 м.д. при двойной связи метакрилового фрагмента, а также по отсутствию сигнала в области 3 м.д., принадлежащего протонам метильной группы нераскрытого эпоксидного кольца (Рисунок 2.37 б). Соотношение интегральных интенсивностей протонов бензольного кольца карбоксильного фрагмента и протонов у двойной связи метакрилового фрагмента позволило убедиться в завершенности процесса модифицирования.

Как видно из MALDI-TOF масс-спектра, основные сигналы соответствуют продуктам присоединения от двух ( $n=2$ ) до 6 ( $n=6$ ) молекул глицидилметакрилата к гексакис(4-карбоксифеноксид)циклотрифосфазену (Рисунок 2.37 г). Также присутствуют сателлитные пики с увеличенной на 23 единицы массой, принадлежащие ионизированной форме соединения с ионом  $\text{Na}^+$  (Таблица 2.14). Полимеризация эпоксидного кольца или метакрилатных групп в подобранных условиях не протекает, о чем свидетельствует отсутствие иных сигналов на лазерных спектрах.

Таблица 2.14 – Основные продукты взаимодействия гексакис(4-карбоксифеноксид)циклотрифосфазена и ГМА по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии

Структурная формула соединения	m/z
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH})_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$	1242
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH})_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_3$	1384
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_4$	1526
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH})_1(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_5$	1668
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_6$	1810

Аналогичная модификация была проведена на смеси органофосфазенов с шестью, восьмью и двенадцатью карбоксильными группами. Три сигнала в аналогичных и исходными карбоксильными производными областях 9,8 м.д., -12,4 м.д. и -17,4 м.д. на  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектре полученного продукта взаимодействия арилоксифосфазена с ГМА, подтверждают целостность фосфоразотных циклов, а также позволяют убедиться в отсутствии процессов деструкции и реакции перегруппировки.

Наличие всех характерных сигналов для протонов метакрилового фрагмента ГМА и бензольного кольца на ЯМР  $^1\text{H}$  спектре свидетельствует о протекании процесса модификации. Вид спектра идентичен приведенному на рисунке 2.37 б.

С целью снижения функциональности, образования менее сшитой сетки и физико-механических свойств в целом, синтезировали метакриловые арилоксифосфазены на основе смешанных органофосфазенов, содержащих одновременно карбоксильные и эвгенольные группы. Подобный продукт, обладающий одновременно эвгенольные, карбоксильные и метакрилатные группы может найти свое применение в качестве фотоотверждаемой добавки, улучшающую адгезию к тканям зубов и совместимую с базовыми стоматологическими композициями.

Глицедилметакрилат вводили к раствору трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис(4-карбоксилатофенокси)циклотрифосфазена в ДМСО при мольном соотношении ГМА:арилоксифосфазен как 3:1.

Синглет в области 9,8 м.д. на  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектре полученного продукта свидетельствует о сохранении целостности фосфазенового кольца в ходе процесса модификации (Рисунок 2.38 а).

Продукт взаимодействия органофосфазена с ГМА охарактеризован с помощью  $^1\text{H}$ -ЯМР спектроскопии. На спектре присутствуют характерные сигналы для протонов бензольного кольца в области 7-8 м.д., а также характерные сигналы для протонов эвгенольной и метакрилатных групп, что свидетельствует о возможности проведения подобной модификации при наличии различных функциональных групп в молекуле фосфазена (Рисунок 2.38 б). Сравнивая

величины интегральных интенсивностей сигналов бензольного кольца и метакрилатных групп на спектре продукта, возможно судить о количестве метакриловых групп, приходящихся на молекулу арилоксифосфазена.

Более полная идентификация полученного модификатора была произведена с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии, спектр которого представлен на рисунок 2.38 в. Как видно из масс-спектра, в состав модификатора входят исходные, не вступивший во взаимодействие, арилоксициклофосфазены  $P_3N_3(C_6H_4COOH)_n(Evg)_{6-n}$  в интервале с  $n = 2-4$  и  $m/z = 1036-1100$ , а также продукты присоединения одной и двух молекул ГМА  $P_3N_3(C_6H_4COOH)_n(C_6H_4COOCH_2CH(OH)CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2)_{n-m}(Evg)_{6-n}$ , например, к трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис-(4-карбоксилато-фенокси)циклотрифосфазену, представленные характерными пиками с  $m/z = 1179$  и  $1322$  соответственно.

Наличие остаточных количеств исходного циклофосфазена объясняется тем, что присоединение оксиранового кольца к карбоксильному производному арилоксициклофосфазена ограничено невысокой нуклеофильностью карбоксильных групп. Улучшение присоединения возможно при повышении температуры процесса, однако оно также может привести к самопроизвольной полимеризации как оксиранового кольца, так и метакрилатных групп глицидилметакрилата.

Модифицирующие добавки на основе карбоксильного производного ГХФ и ГМА представляют собой вязкие жидкости коричневого цвета, растворимые в таких растворителях как хлороформ, ТГФ, ацетон и другие, а также в стоматологической композиции, состоящей из бисфенолглицидилметакрилата и триэтиленгликольдиметакрилата.

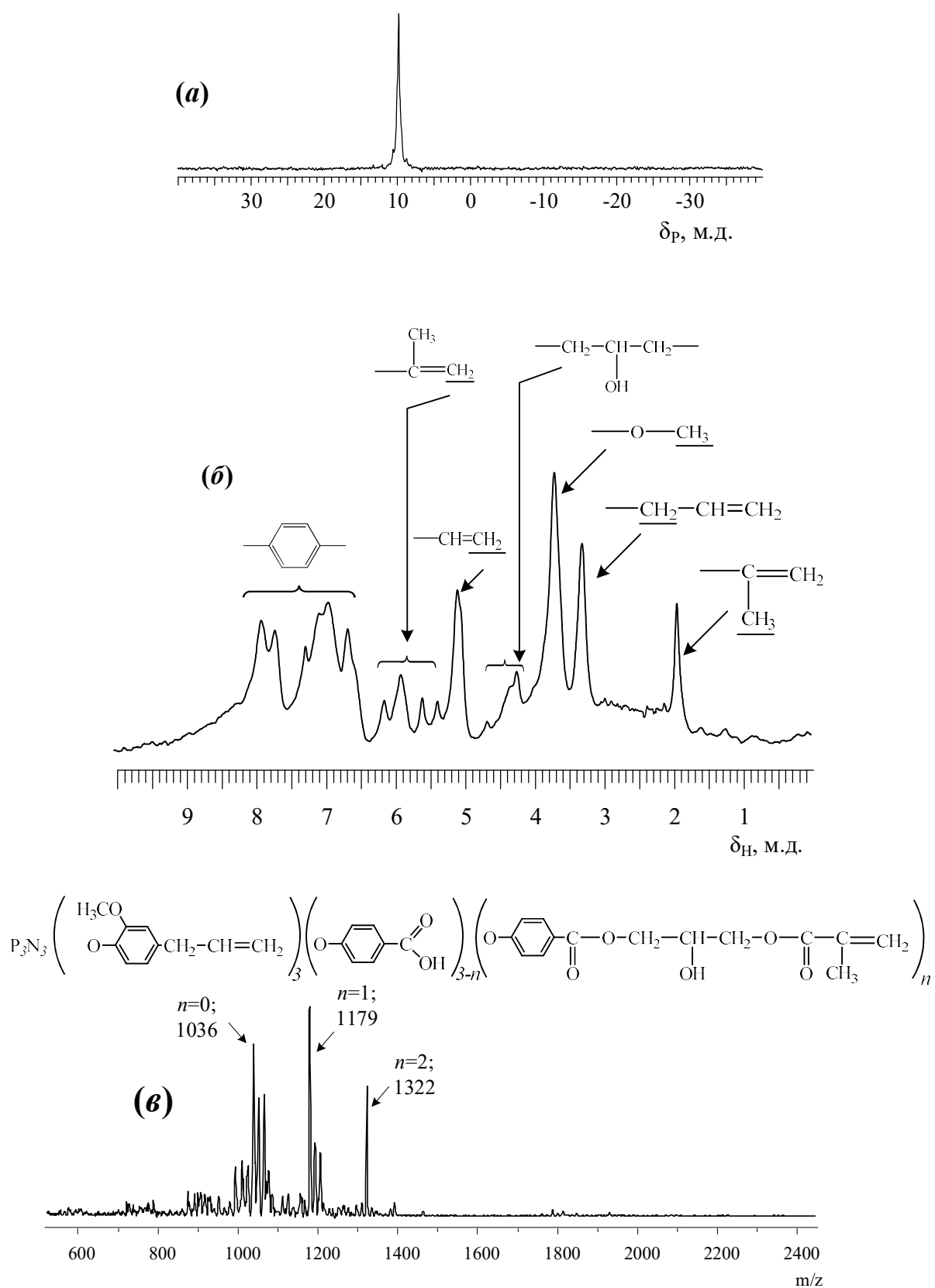


Рисунок 2.38 – ЯМР  $^{31}P$  (а), ЯМР  $^1H$  (б) и MALDI-TOF (в) масс-спектры продукта взаимодействия трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис(4-карбоксилатофенокси)циклотрифосфазена с ГМА



## 2.2 Олигомерные арилоксициклофосфазены со смешанными функциональными группами в арилокси-радикалах

Для синтеза арилоксициклофосфазенов содержащих одновременно различные функциональные группы использовали феноляты 4-метилкарбоксифенола (метилпарабен) и 4-аллил-2-метоксифенола (эвгенол). Применяли два варианта последовательного введения данных фенолятов в реакцию с гексахлорциклофосфазеном (Рисунок 2.39, таблица 2.15.):

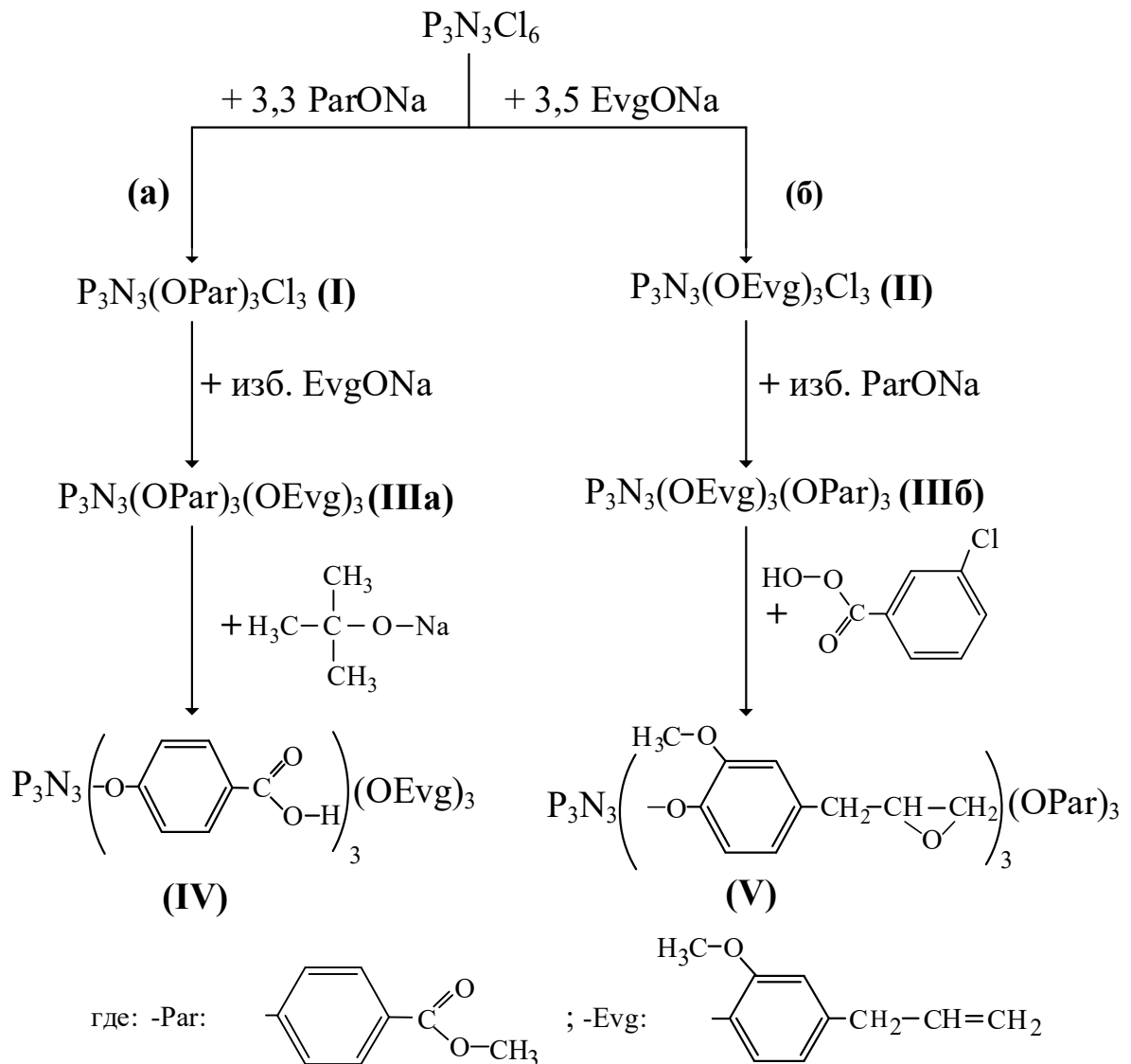


Рисунок 2.39 – Схема синтеза арилоксициклофосфазенов со смешанными функциональными группами

Таблица 2.15 – Условия получения и выходы соединений I-V (Рисунок 2.39)

Обозначение	Условия синтеза			Выход, %	ЯМР $^{31}\text{P}$ $\delta_{\text{P}}$ , м.д.
	растворитель	T, °C	время, ч		
I	ацетон	64	2	86	17-18 (основной синглетный сигнал)
II	диоксан	102	5	82	То же
IIIa	диоксан	102	8	70	10,4
IIIб	ацетон	56	8	75	10,4
IV	тетрагидрофуран	65	3	58	9,0
V	метиленхлорид	25	40	72	9,8

Получаемые на первой стадии арилоксихлофосфазены I и II содержат в своем составе смеси ди-, три- и тетразамещенные циклофосфазены с преобладанием тризамещенных производных ( $\delta_{\text{P}}=17-18$  м. д.), по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров (Рисунок 2.40). Суммарное количество ди- и тетразамещенным арилоксихлорфосфазенов не более 10%.

На следующей стадии проводили замещение оставшихся атомов хлора в фосфазенах I и II на 4-аллил-2 метоксифенол (эвгенол, EvgOH) в случае IIIa и метил-4-гидроксибензоат (*n*-метилпарабен, ParOH) при синтезе IIIб. Процесс осуществляли в более мягких условиях, что приводило к образованию полностью замещенных фосфазеновых циклов.

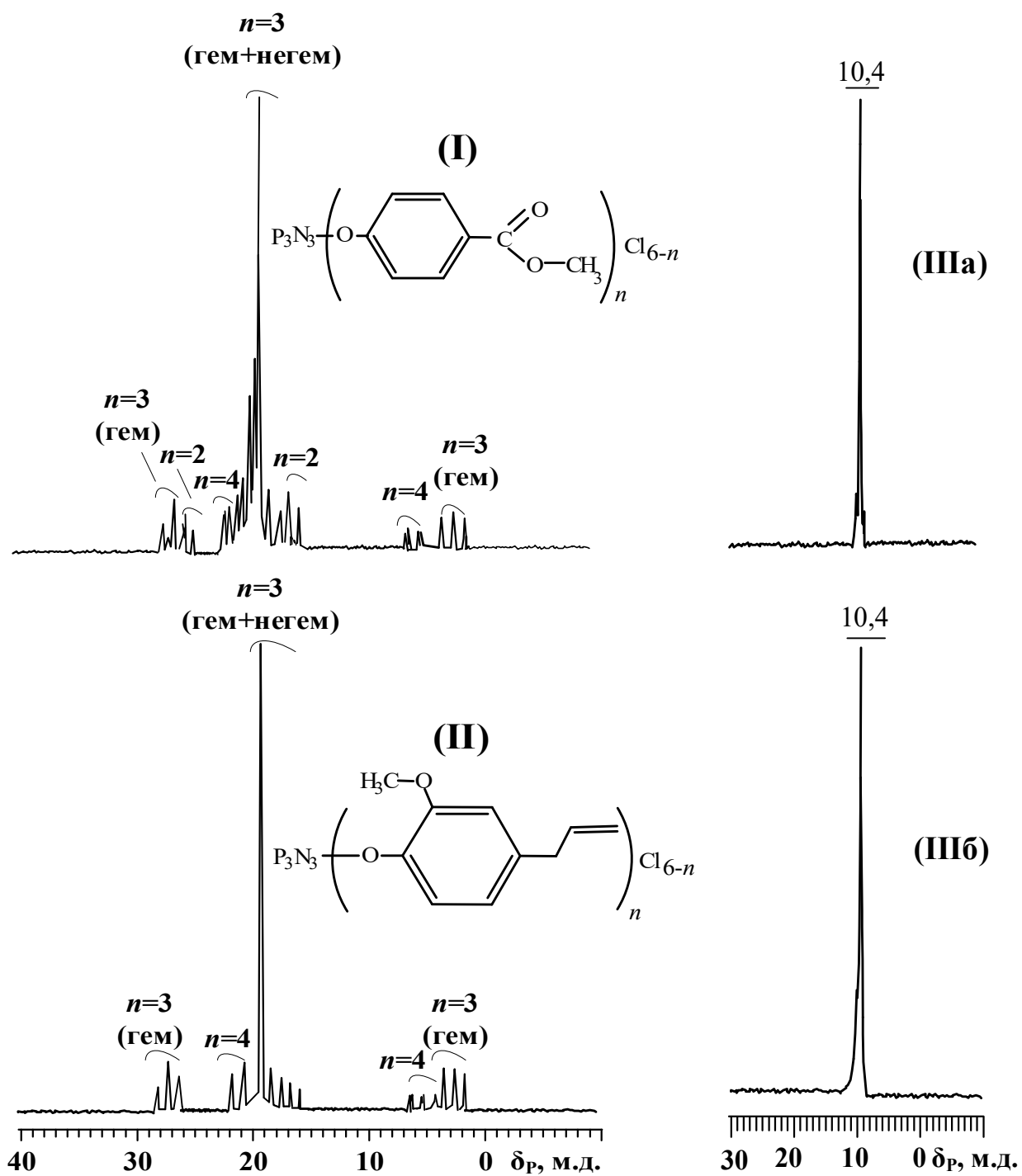


Рисунок 2.40 –  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектры соединений I, II, IIIa и IIIб.

Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  для соединений IIIa и IIIб полностью совпадают и имеют синглетный сигнал при  $\delta_p = 10,4$  м.д., что указывает на отсутствие побочных реакций. Однако MALDI-TOF масс-спектры продуктов IIIa и IIIб (Рисунок 2.41) имеют ряд отличий. При реакции соединения I с EvgONa образующийся продукт IIIa включает три гомолога общей формулы  $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OPar})_n(\text{OEvg})_{6-n}$  с  $n = 4$  ( $\approx 7\%$ ),  $n = 3$  ( $51\%$ ) и  $n = 2$  ( $\approx 42\%$ ). В то время как лазерный спектр продукта реакции II с ParONa (синтез IIIб) имеют всего 4 пика, соответствующих двум соединениям и их ионизированным формам  $\text{Na}^+$ , где  $n = 3$  ( $\approx 43\%$ ), а  $n = 2$  ( $\approx 57\%$ ).

Последующие химические реакции функциональных групп проводили на примере соединений IIIa обработкой его трет-бутилатом Na (синтез IV) или эпексидированием алильных групп *m*-хлорнадбензойной кислотой (синтез V) в приведенных выше условиях. Перевод сложноэфирных групп в карбоксильные во фрагментах ParO проходит с образованием преимущественно двух соединений общей формулы  $\text{P}_3\text{N}_3(\text{PhCOOH})_n(\text{OEvg})_{6-n}$ ,  $n = 3$  ( $\approx 24\%$ ) и  $n = 2$  ( $\approx 76\%$ ).

Необычным является увеличенное количество эвгенольных радикалов в исходном IIIa и образовавшемся из него продукте IV с 57 до 76% за счет понижения доли парабенновых 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 % табл. 1) в сравнении с расчетным.

Не следует также исключать вероятность частичной замены парабенновых заместителей на эвгенольные по реакции переарилирования, при этом не происходит сдвига сигналов атомов фосфора в циклофосфазеновах, который остается при  $\delta_p = \sim 9,8$  м.д.

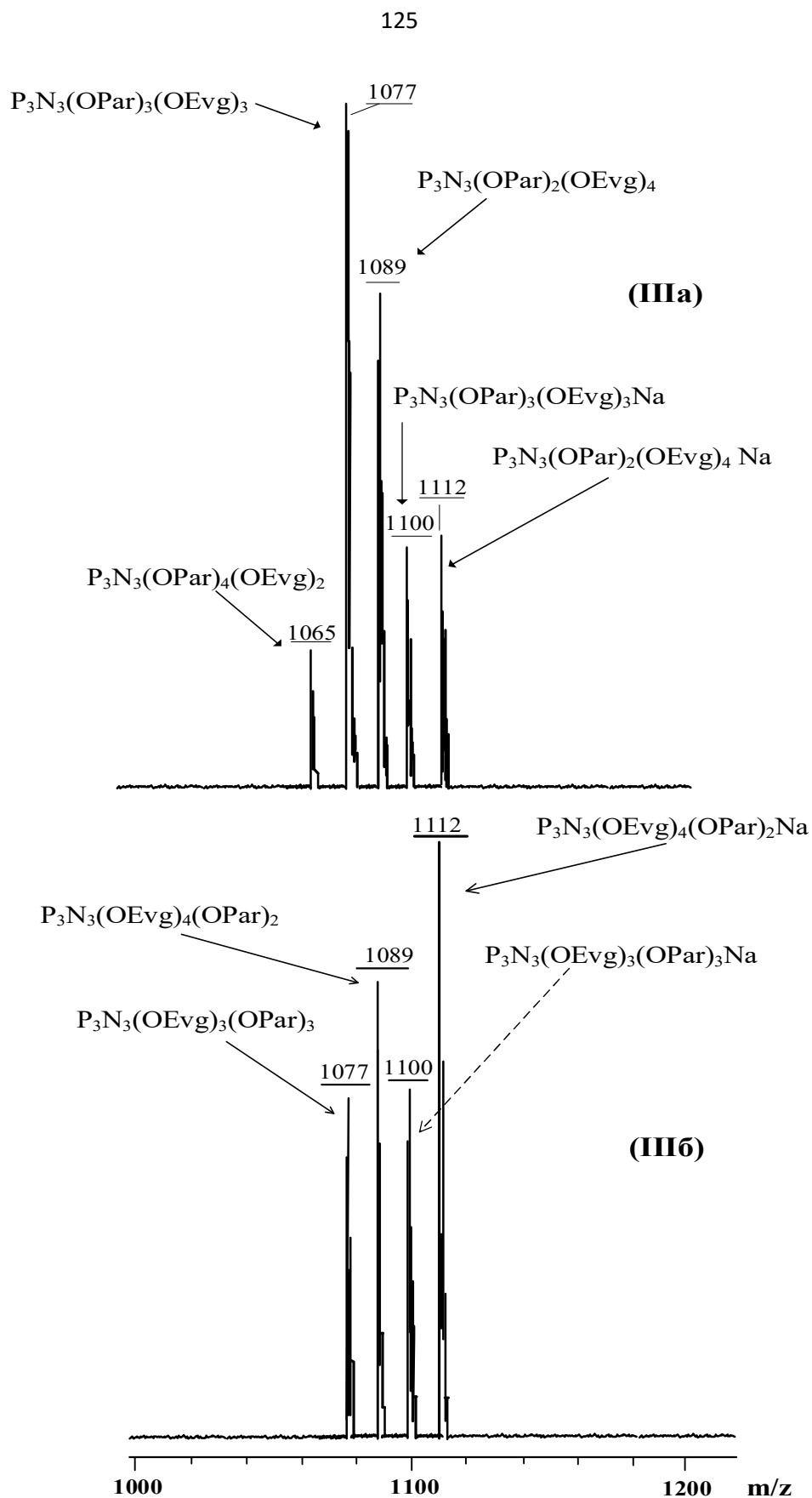


Рисунок 2.41 – MALDI-TOF масс-спектры соединений IIIa и IIIб

Менее однородным является состав соединения V, который получен окислением *m*-хлорнадбензойной кислотой аллильных групп в ШБ (Рисунок 2.42). По данным MALDI-TOF масс-спектрометрии в состав олигомера V преимущественно входят три типа соединений, преобладающее количество которых содержат 2-3 остатка метилпарабена, 1-4 неокисленных аллильных и 1-4 эпоксидных групп эвгенольных радикалов. При этом в V содержится до 14 % продуктов, полученных в результате присоединения к эпоксидным группам воды содержащейся в *m*-хлорбензойной кислоте.

Из анализа данных лазерной спектроскопии можно заключить: во-первых, если увеличивать до 12:1 мольное соотношение *m*-хлорнадбензойной кислоты : ШБ, то в состав продуктов будут входить два основных соединения, содержащие 3 и 4 эпоксидные группы, соответственно, с  $m/z=1127$  и  $m/z=1155$ .

Во-вторых, при значительном избытке надбензойной кислоты в составе продукта V обнаружено до 14 % побочных продуктов превращений указанных выше, что можно объяснить, с одной стороны, присутствием воды, которая всегда содержится в надбензойной кислоте, а, с другой, большим количеством эпокси-групп.

Также избыток *m*-хлорнадбензойной кислоты оказывает влияние на реакция эпоксидных групп с образующейся при окислении *m*-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.

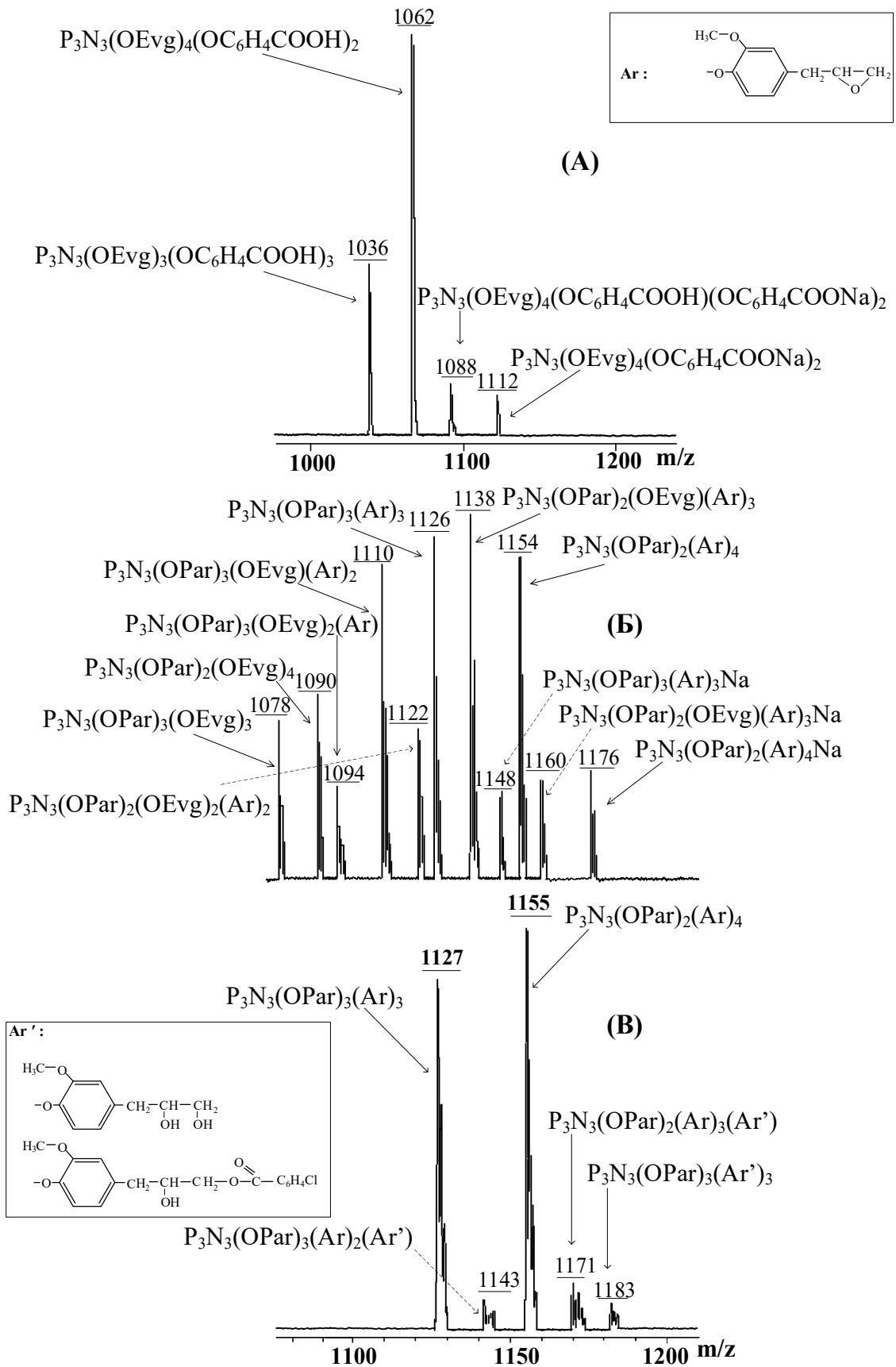
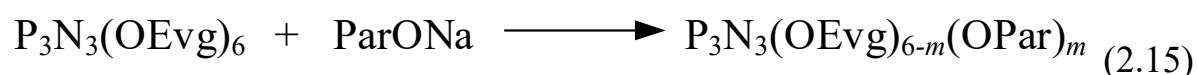
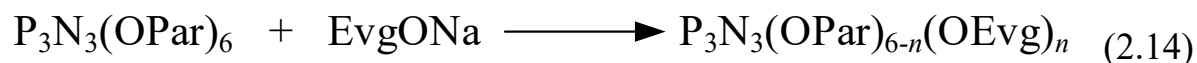


Рисунок 2.42 – MALDI-TOF масс-спектры продуктов IV (A) и V (Б, В), полученных при мольном соотношении IIIб:надбензойная кислота = 1:6 (Б) и 1:12 (В).

С целью определения вероятности протекания упомянутого выше переарилирования арилокси-радикалов, связанных с атомами фосфора, на остатки другого функционального фенола были исследованы модельные реакции (2.14) и (2.15).



Анализ MALDI-TOF масс-спектров продуктов реакции (2.14) (Рисунок 2.43) указывает на значительное уменьшение количества метилпарабеновых радикалов и увеличение доли смешанных соединений с повышенным содержанием эвенольных радикалов. Удивительно, что в продукте реакции (2.14) содержится до 17 % гекса-эвгенольного производного. Это указывает на полное замещение парабенового радикала в циклофосфазене на эвгенольный.

В случае реакции (2.15) наблюдается обратная зависимость. На MALDI-TOF масс-спектрах продукта этой реакции (Рисунок 2.44) присутствуют лишь два незначительных пика по интенсивности, которые соответствуют гомологам с одинаковым количеством остатков обоих фенолов (по три), и их доля составляет не более 7%. Интересно отметить, что в продуктах реакции (2.15) не обнаружено соединения с одним и двумя метилпарабеновыми радикалами, это вероятно свидетельствует об их более высокой реакционной способности.



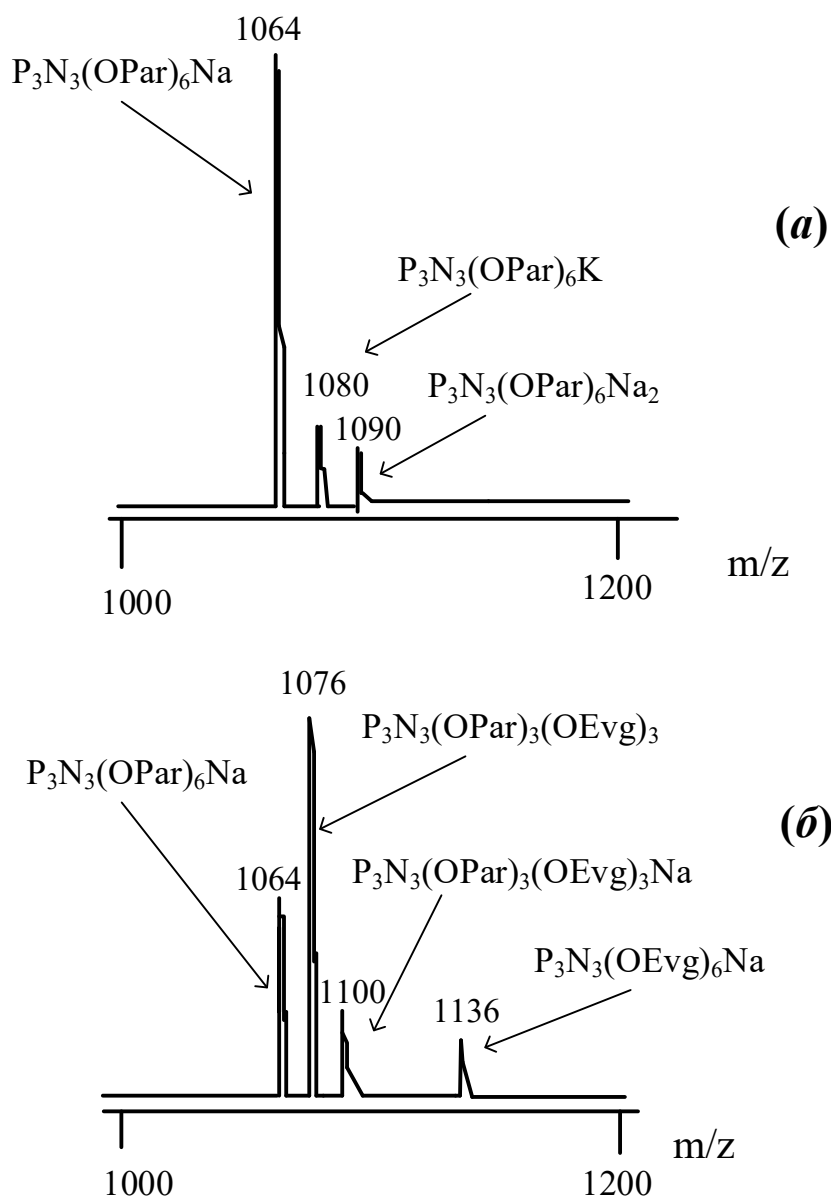


Рисунок 2.43 – МАЛДИ-ТОФ масс-спектры исходного  $P_3N_3(OPar)_6$  (а) и продукта его взаимодействия с эвгенолом при мольном соотношении 1:3,5 (б). Синтез в среде диоксана при 102 °С в течении 8 часов

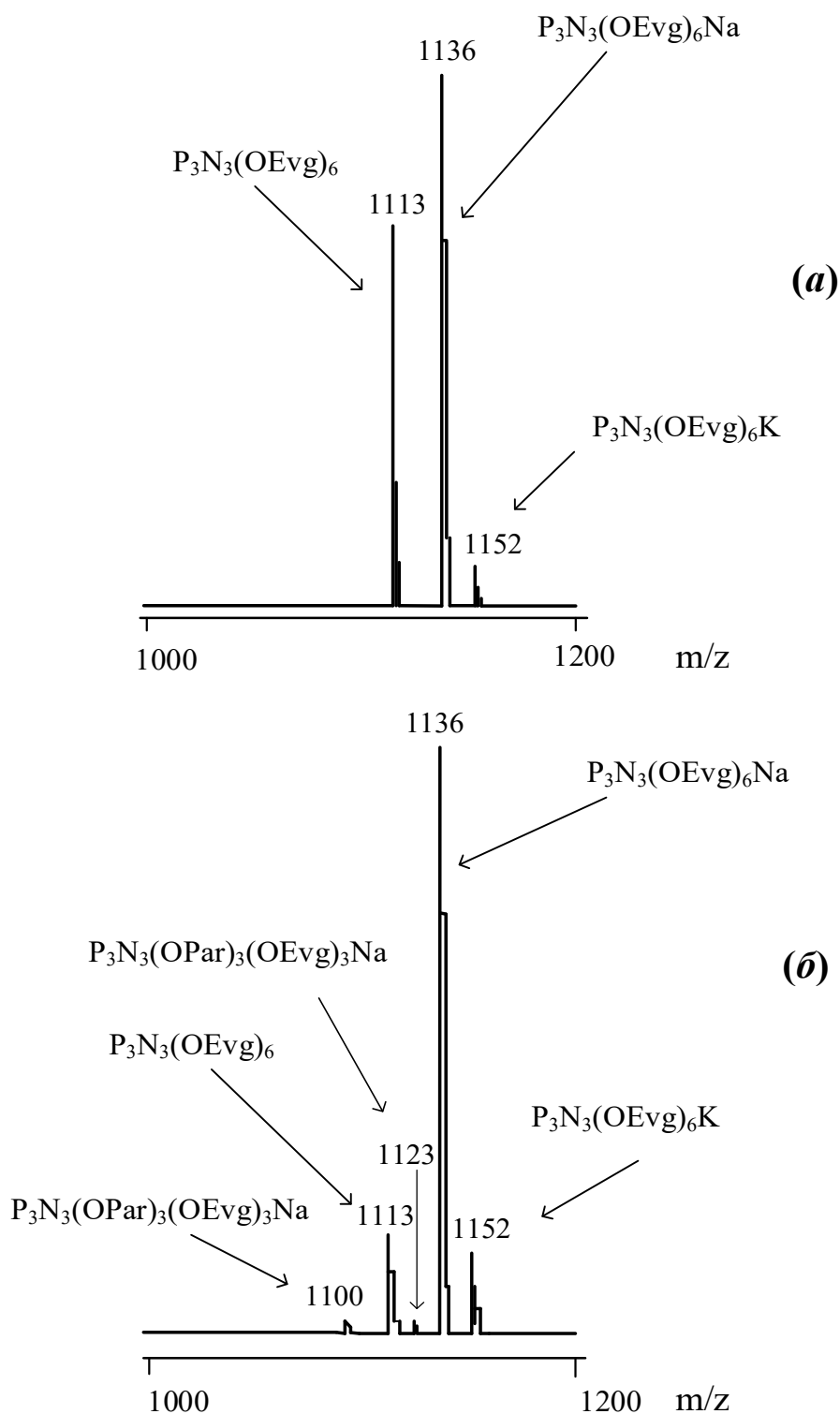
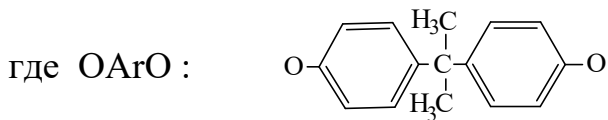
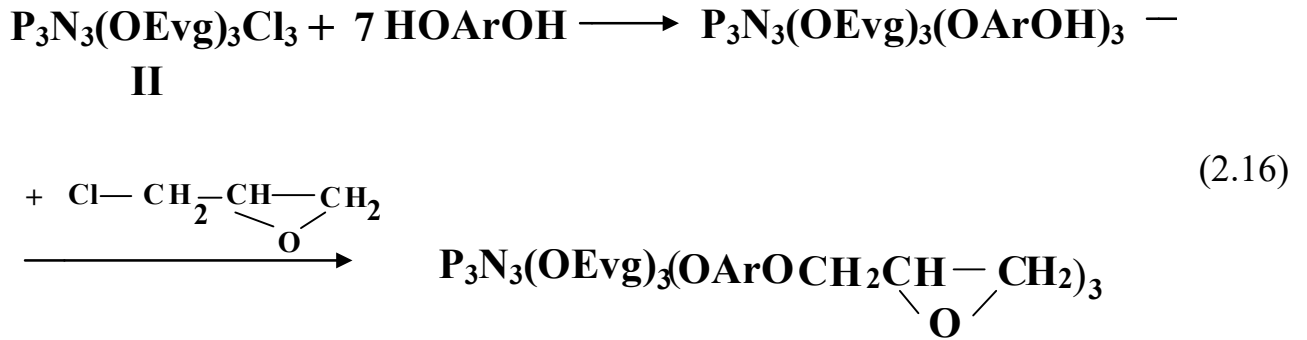


Рисунок 2.44 – MALDI-TOF масс-спектры исходного  $P_3N_3(OEvg)_6$  (a) и продукта его реакции с Na-метилпарабенном в среде ацетона при 64 °C за 8 часов при их мольном соотношении 1:3,3 (б), соответственно

Интересным представлялось провести реакцию замещения оставшихся атомов хлора в соединении II, но вместо метилпарабена использовать избыток дифенилолпропан для полного замещения хлора (2.16):



Соединение II синтезировали в среде ацетонитрила или в диоксане, а дальнейшее получение гидроксиарилоксифосфазенов ГАРФ-3 (синтез в ацетонитриле) и ГАРФ-4 (синтез в диоксане), и их эпоксицирование осуществляли в ацетонитриле. Образующиеся олигомеры VI и VII имеют близки основные характеристики, но по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии отличаются составом составляющих их индивидуальных соединений (Рисунок 2.44 и 2.45, Таблица 2.15).

Сопоставление лазерных масс-спектров промежуточных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов показывает на содержание в ГАРФ-4 преимущественно трех основных соединений, а в ГАРФ-3 более семи, причем с возрастающей молекулярной массой циклофосфазеновой фракции за счет содержания в их составе соединений с большим количеством остатков дифенилолпропана (Рисунок 2.45 и 2.46).

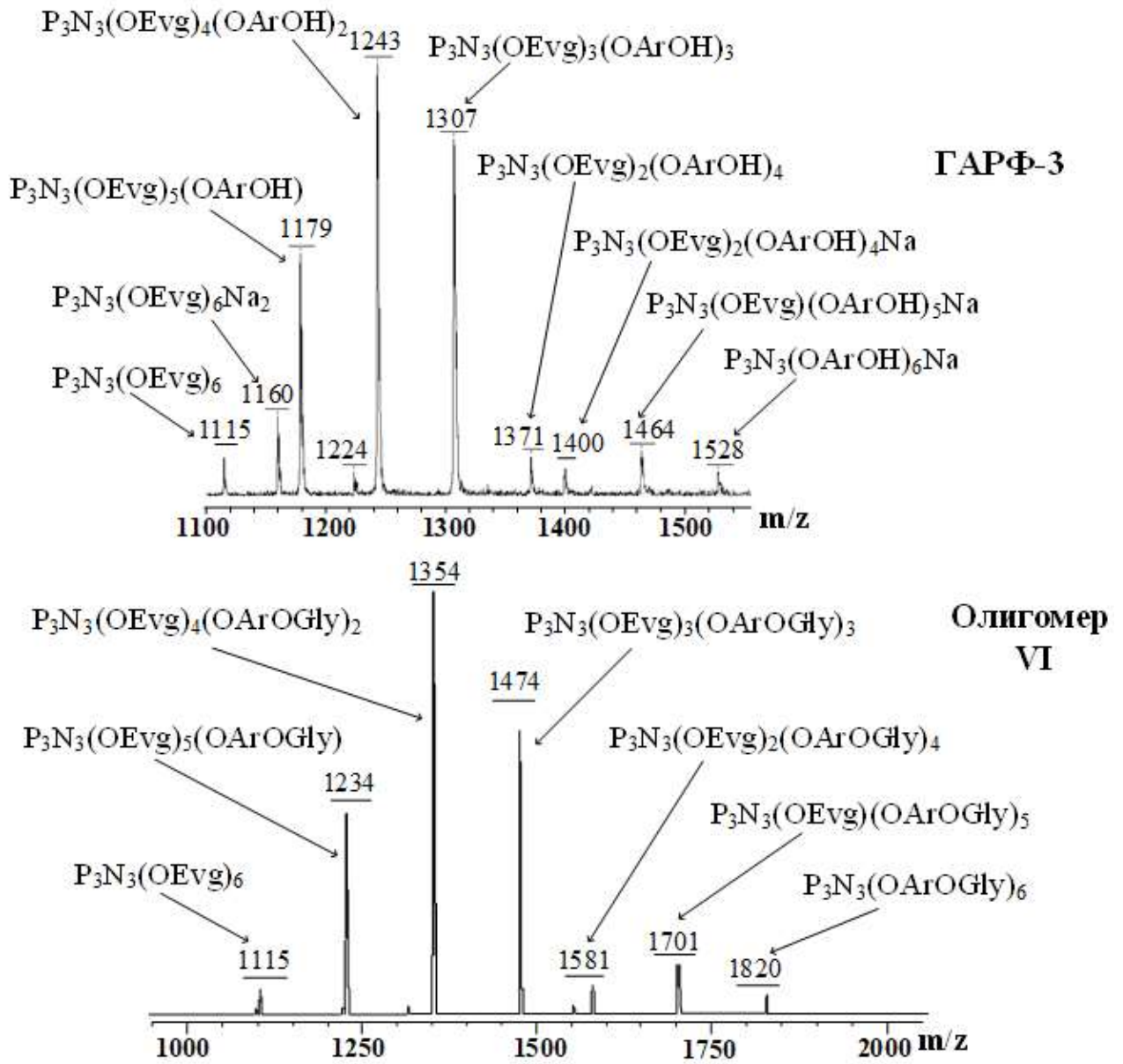


Рисунок 2.45 – MALDI-TOF масс-спектры ГАРФ-3 и эпоксидного олигомера VI на его основе.

Здесь и на рисунке 2.46 Gly:  $-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$

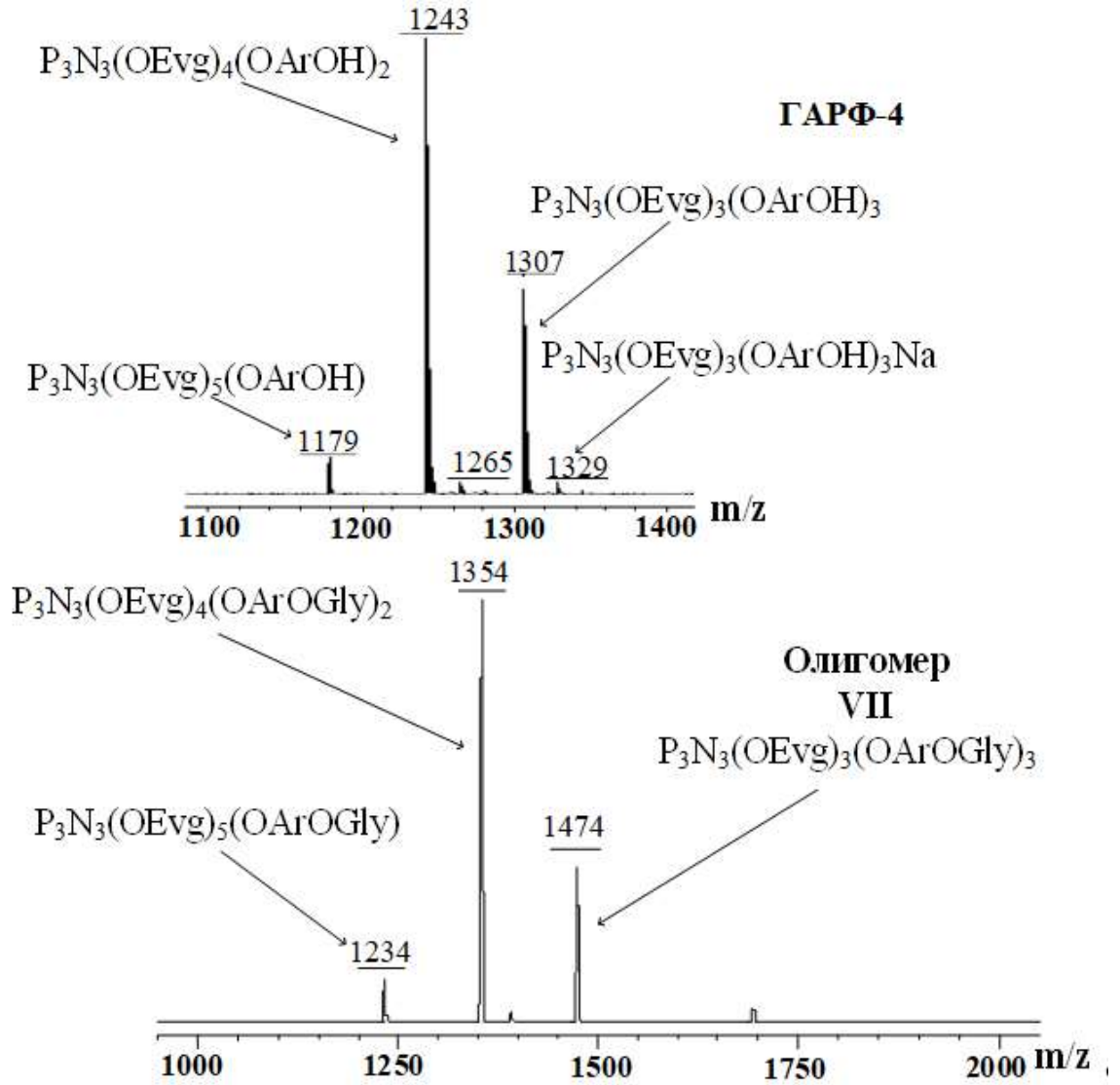


Рисунок 2.46 – MALDI-TOF масс-спектры ГАРФ-4 и эпоксидного олигомера VII на его основе

Олигомер VI включает семь индивидуальных соединений с числом эпоксидных групп от 1 до 6 с преобладающим содержанием ди- и три-эпоксидных гомологов (Рисунок 2.45, Таблица 2.16). Продукт VII также содержит в основном ди- и три-замещенные эпокси-соединения, но со значительно большим количеством диэпоксида. Хотя составы этих олигоэпоксидов значительные различаются, их основные свойства остаются близкими (Таблица 2.17), что позволяет применять их в качестве связующих ПКМ. Тем не менее, олигомер VI представляется более привлекательным в связи с более высоким выходом, тогда как олигомер VII может обеспечить образование сетки при отверждении более плотной и однородной.

Таблица 2.16 – Состав фосфазеновых фракций в олигомерах VI и VII

Формула соединения	m/z*	Относительное содержание соединения, мас. % **	Эпоксидное число**
Олигомер VI			
$P_3N_3(OEv_g)_6$	1115/1113	2	-
$P_3N_3(OEv_g)_5(OArOGly)$	1234/1233	16	3
$P_3N_3(OEv_g)_4(OArOGly)_2$	1354/1353	43	6
$P_3N_3(OEv_g)_3(OArOGly)_3$	1474/1473	28	9
$P_3N_3(OEv_g)_2(OArOGly)_4$	1581/1593	3	11
$P_3N_3(OEv_g)(OArOGly)_5$	1701/1713	6	13
$P_3N_3(OArOGly)_6$	1820/1833	2	14
Олигомер VII			
$P_3N_3(OEv_g)_5(OArOGly)$	1234/1233	4	3
$P_3N_3(OEv_g)_4(OArOGly)_2$	1354/1353	70	6
$P_3N_3(OEv_g)_3(OArOGly)_3$	1475/1473	26	9

\* в числителе найдено, в знаменателе вычислено;

\*\* по данным MALDI-TOF.

Таблица 2.17 – Некоторые характеристики олигомеров VI и VII

Растворитель при синтезе соединения <b>II</b>	Олигомер	Выход, %	$\eta^{50}$ , Па·с	Эпоксидное число		Содержание фосфора, %
				общее	фосфазеновой фракции*	
ацетонитрил	<b>VI</b>	76	30,0	16,1	7,0	3,09
диоксан	<b>VII</b>	62	34,5	16,7	6,9	3,12

\* расчет по MALDI-TOF масс-спектрам

Аналогичным образом получены эпоксидные производные на основе олигомера I и дифенилолпропана. Процесс состоял из последовательного синтеза гидроксифосфазена и последующего его эпоксидирования в избытке эпихлоридина (Таблица 2.18).

Таблица 2.18 – Состав фосфазеновых фракций в гидроксильные и эпоксидных олигомерах, полученных на основе олигомера I

m/z*	Формулы соединений	Относительное содержание соединений, мас. %*
$P_3N_3(OPar)_n(OArOH)_{6-n}$		
1195/1194	$P_3N_3(OPar)_4(OArOH)_2$	30
1271/1270	$P_3N_3(OPar)_3(OArOH)_3$	64
1347/1346	$P_3N_3(OPar)_2(OArOH)_4$	9
$P_3N_3(OPar)_n(OArOGly)_{6-n}$		
1252/1251	$P_3N_3(OPar)_4(OArOGly)_2$	31
1329/1327	$P_3N_3(OPar)_3(OArOGly)_3$	61
1404/1403	$P_3N_3(OPar)_2(OArOGly)_4$	8

\* в числителе найдено, в знаменателе вычислено;

\*\* по данным MALDI-TOF.

При взаимодействии олигомера I с дифенилолпропаном в ацетонитриле в присутствии карбоната калия за 8 часов происходит полное замещение атомов хлора в арилоксихлорциклотрифосфазене, о чем свидетельствует синглетный сигнал на фосфорных спектрах.

Составы промежуточного гидроксид- и эпоксифосфазенов по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии включают в себя по три гомолога, что соответствует составу исходного олигомера I (Таблица 2.18).

В таблице 2.19 перечислены некоторые идентифицированные в настоящей работе гексаарилоксициклотрифосфазены, содержащие различные функциональные группы. Как видно из этой таблицы существуют широкие возможности регулирования состава и строения смешанных арилоксифосфазенов путем варьирования последовательности введения и природы второго реагента (ROH), а также последующих химических превращений не затрагивающих фосфазеновый цикл.



Таблица 2.19 – Смешанные гексаарилоксициклотрифосфазены  $P_3N_3(OAr)_x(OR)_{6-x}$ \*

Номер п/п	Ar	R	Содержание (%) соединений с найденными по MALDI-TOF значениями $x$			
			$x=2$	$x=3$	$x=4$	$x=5$
1.	Evg	Par	-	43	57	-
2.	Evg	$C_6H_4COOH$	-	24	76	-
3.	Evg	$C_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OH$	-	28	69	3
4.	Evg	$C_6H_4C(CH_3)_2C_6H_3OGly$	-	26	70	4
5.	$C_6H_3(OCH_3)OGly$	Par	-	44	56	-
6.	Par	Evg	7	51	42	-
7.	$C_6H_4COOH$	Evg	2	18	80	-
8.	$C_6H_4COOH/C_6H_4COOMet^{**}$	Evg	3	21	76	-
9.	Par	$C_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OH$	9	64	30	-
10.	Par	$C_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OGly$	8	61	31	-
11.	Ph	$m-C_6H_4OH^{***}$	-	-	16	37
12.	Ph	$m-C_6H_4OGly^{****}$	-	2	12	21

\* состав исходных арилоксихлорциклотрифосфазенов приведен в таблице 1.2;

\*\* Met – метакриловые группы, количество которых составляет 1-2 группы на фосфазеновый цикл;

\*\*\* продукт содержит около 10 % хлор- и 37 % олигопроизводных, молекулы которых состоят из несколько фосфазеновых циклов;

\*\*\*\* продукт содержит 4 % исходных *m*-гидроксифеноксидциклотрифосфазенов и 50 % олигомеров, с несколькими фосфазеновыми циклами.

## 2.3 Свойства и применение фосфазенсодержащих олигомеров

### 2.3.1 Отверждение эпоксифосфазенов обычными отвердителями

Олигомерные эпоксифосфазены подобно обычным эпоксидным смолам могут быть отверждены теми же отвердителями – двухосновными кислотами и их ангидридами, полиаминами или полиамидами. Ниже приведены некоторые характеристики двух исследованных фосфазенсодержащих олигомеров (VIII и IX) (таблица 2.20), полученных одновременным взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ), дифенилолпропана (ДФП) и эпихлоргидрина (ЭХГ) в присутствии КОН и использованных для отверждения обычными отвердителями приведенными в таблице 2.21

Таблица 2.20 – Характеристики эпоксиарилоксифосфазенов

Олигомер	Соотношение исходных компонентов	Содержание фосфазеновой фракции, мас.%	$\eta^{40}$ , Па·с	Эпоксидное число, %	Содержание остаточного хлора, %
ГХФ: дифенилолпропан					
VIII	1:12	30	140	18,3	< 3
IX	1:8	50	220	16,9	< 3
ГХФ: фенол:дифенилолпропан					
X	1:4:4	47	6	16,1	< 3
XI	1:3:5	50	11	15,5	< 3
XII	1:2:6	54	14	14,4	< 3

Таблица 2.21 – Параметры гелеобразования систем олигомер IX – отвердитель\*

Отвердитель	Температура отверждения, °С	Параметры гелеобразования, мин**			$k_{\eta} \cdot 10^3$ , мин <sup>-1</sup>	$E_{\text{акт}}$ (кДж/моль) расчет по	
		$t_{\text{н}}$	$t_{\text{пг}}$	$t_{\text{г}}$		$k_{\eta}$	$t_{\text{г}}$
ТЭТА	45	5	24	27	85,2	125	98
	50	4	14	17	110,0		
	55	3	5	6	150,0		
МТГФА	90	140	380	475	–	–	–
Л-20***	40	–	–	272	15,8	62	39
	50	–	–	247	28,6		
	60	–	–	122	59,6		

\* в случае триэтилентетрамина (ТЭТА) или метилтетрагидрофталевого ангидрида (МТГФА) использовали олигомер IX с содержанием фосфазенового компонента 50 мас.%, а в случае Л-20 – олигомер VIII с 30 мас.% фосфазенэпоксида;

\*\*  $t_{\text{н}}$ ,  $t_{\text{пг}}$ ,  $t_{\text{г}}$  – соответственно времена начала образования геля, существования переходного состояния и время гелеобразования;

\*\*\* низкомолекулярный полиамид в количестве 1 мас.ч. на 2 мас.ч. эпоксида.

Несмотря на относительно высокие значения вязкости олигомеров VIII и IX при 40°C уже при 70°C они имеют ее ниже 2-3 Па·с (Рисунок 2.47), при этом скорость сдвига практически не влияет на температурную зависимость вязкости обеих систем до начала их отверждения.

Введение отвердителей, приведенных в таблице 2.21, существенно понижает вязкость систем, особенно в случае МТГФА (Рисунок 2.48).

В отличие от триэтилентетрамина низковязкий метилтетрагидрофталевого ангидрид (МТГФА) выступает в качестве отвердителя «горячего типа» для эпоксидных олигомеров и начинает действовать только при температуре выше 80 °С. При более низких он ведет себя как активный разбавитель.

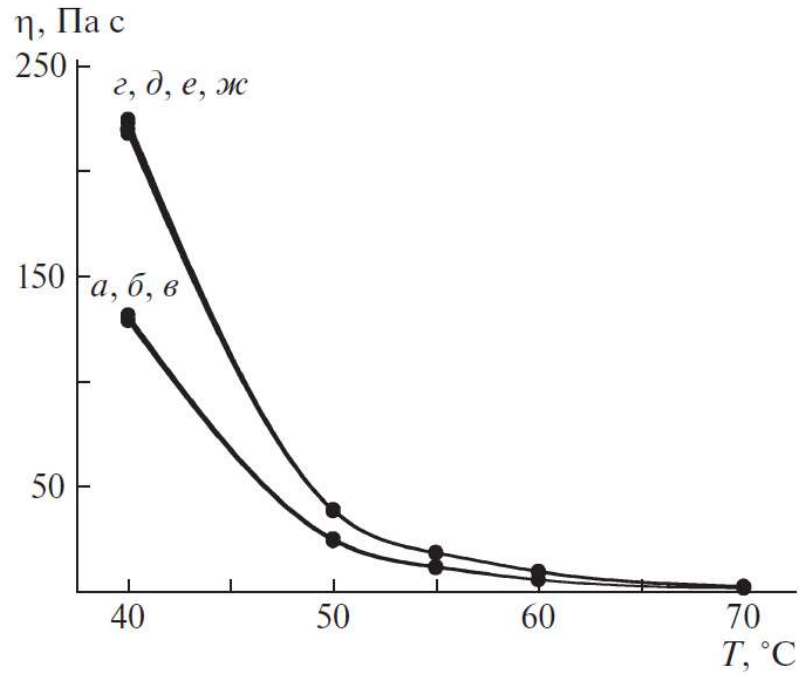


Рисунок 2.47 – Зависимость вязкости от температуры для олигомеров VIII (а–в) и IX (г–ж). Скорость сдвига  $\gamma$ ,  $\text{c}^{-1}$ : а, г – 10; б – 7; в, е – 4; д – 5; ж – 4; з – 3.

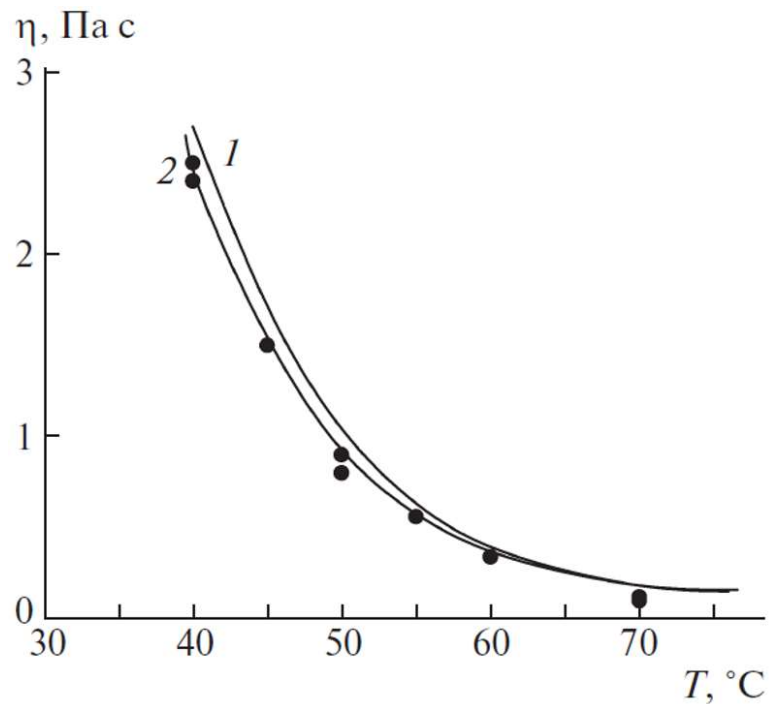


Рисунок 2.48 – Температурная зависимость вязкости систем эпокси фосфазен:отвердитель МТГФА. 1 – олигомер VIII, 2 – IX. Скорость сдвига  $70 \text{ c}^{-1}$

Добавление в эпоксиэфазен эквивалентного количества МТГФА снижает начальную вязкость в системы в 50 – 100 раз (до 0,1 – 0,2 Па·с), что значительно улучшает технологические свойства пропиточных составов на основе этих связующих.

Исследование реокинетики отверждения фосфазенсодержащих олигомеров позволило оценить параметры этого процесса (Таблица 2.21).

Системы с ангидридом в процессе отверждения при 90 °С имеют одинаковый ход изменения относительной вязкости для обоих исходных эпоксидов и значения параметров  $t_n$ ,  $t_{пр}$  и  $t_r$  в десятки раз превышающие соответствующие показатели для систем с тетраамином. Это делает перспективным использование композиций фосфазенэпоксид – метилтетрагидрофталевого ангидрида для процессов формирования армированных изделий методом мокрой намотки.

Использование фенола в качестве дополнительного реагента приводит к снижению средней функциональности продукта до 1,9–2,2 (что ближе к коммерческим смолам типа ДГЭБА) по сравнению с 2,2–2,5 для смесей, основанных только на дифенилолпропане. Однако значение вязкости ФЭО, полученного при соотношении ГХФ:фенол:дифенилолпропан = 1:4:4, и промышленной эпоксидной смолы на основе дифенилолпропана (такой как диглицидиловый эфир дифенилолпропана (ДГЭБА)), сопоставимы. В то же время вязкость ФЭО, полученных при любом соотношении ГХФ:фенол:дифенилолпропан, значительно ниже, чем у эпоксидных смол, на основе дифенилолпропана. Таким образом, очевидно, что технологические свойства ФЭО, максимально приближены к обычным эпоксидным смолам на основе дифенилолпропана. Отвержденные обычными отвердителями с образованием композиций с пониженной воспламеняемостью, повышенной температурой стеклования, прочностью на изгиб и модулем упругости, в то время как другие характеристики этих композиций находятся на уровне имеющихся в коммерческих эпоксидных материалов.

### 2.3.2 Отверждение функциональными олигофосфазенами

Для получения композитов с повышенным содержанием фосфора и, следовательно, более огнестойких, для отверждения фосфазенэпоксидов использовали олигокарбоксифосфазен IV (Рисунок 2.49).

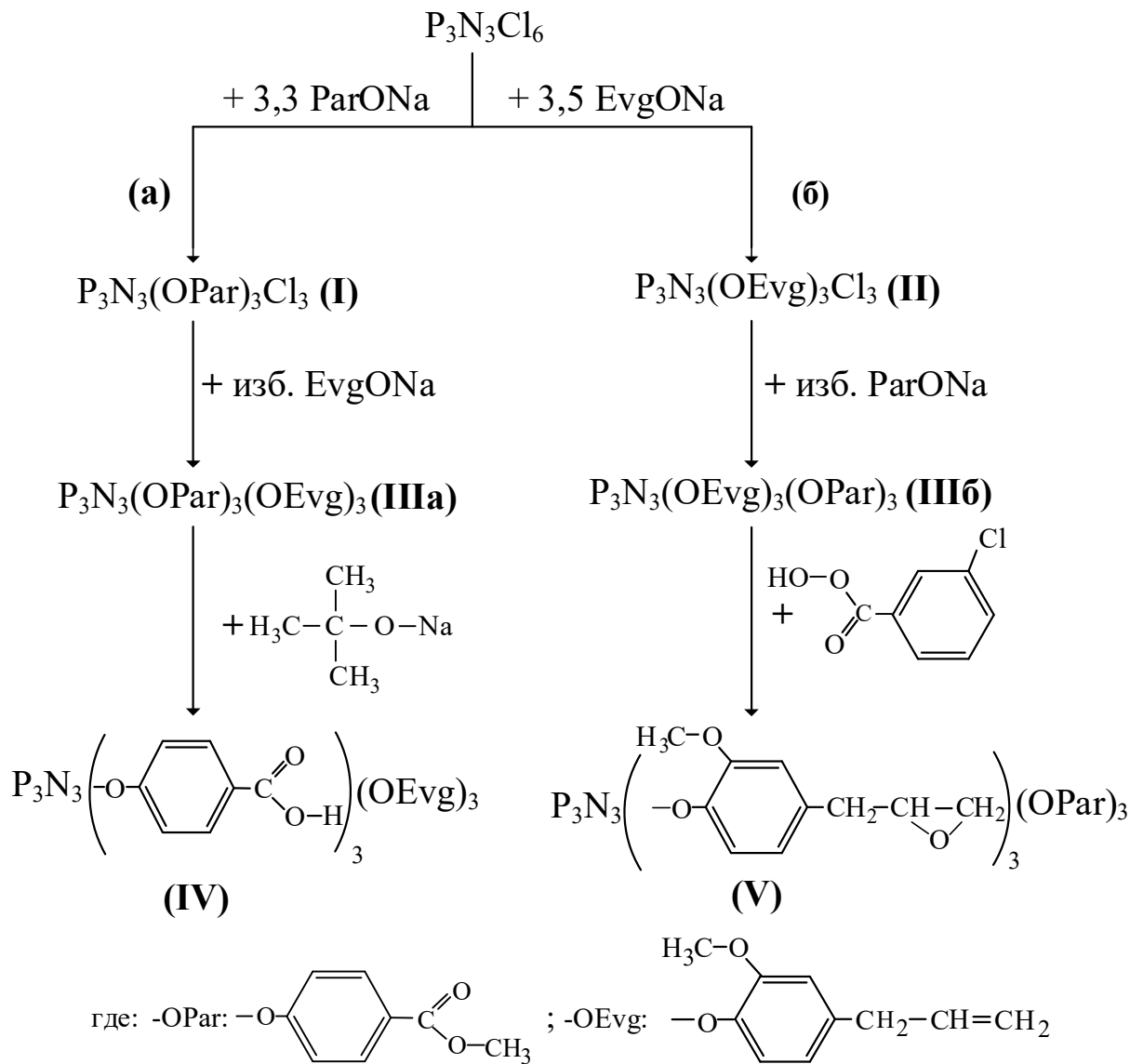


Рисунок 2.49 – Схема получения арилоксициклофосфазенов со смешанными функциональными группами

Отверждение композиций на основе ЭД-20 + IV (образец сравнения) и олигофосфазенов V или VII осуществляли при 200 °С за 4-6 часов. Этот процесс осуществляется за счет взаимодействия карбоксильных групп отвердителя IV с эпоксидными группами эпоксифосфазенов.

Доля гель-фракции увеличивается быстрее в системе V + IV, чем в системе ЭД-20 + IV. Это, вероятно, связано с более выраженными межмолекулярными взаимодействиями между компонентами олигофосфазенов, обладающими близкими свойствами (Рисунок 2.50).

Указанное предположение подтверждает, что степень отверждения системы V + IV остается независимой от количества олигомеров в исходной смеси в пределах 25-75 мас. %.

Контроль за процессом отверждения осуществляли методами ДСК и ТГА, результаты которых представлены в таблице 2.22. Отверждение системы ЭД-20 + IV происходит с выделением тепла, при этом изменение энтальпии  $\Delta H$  не превышает 50 Дж/г. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), процесс отверждения происходит в температурном диапазоне от 125-140 °С до 210-220 °С. В этот период фиксируется небольшая потеря массы, что свидетельствует о незначительных количествах побочных реакциях, включая отсутствие декарбоксилирования.

В отличие от системы ЭД-20 + IV смесь двух фосфазеновых компонентов (V + IV или VII + IV) процесс отверждения проходит с поглощением тепла с небольшим эндотермическим эффектом  $-\Delta H \sim 6$  Дж/г. На рисунке 2.51 приведена типичная кривая ДСК для система олигомеров V + IV при их соотношении 50:50, подобный вид характерен и для систем V + IV и VII + IV.

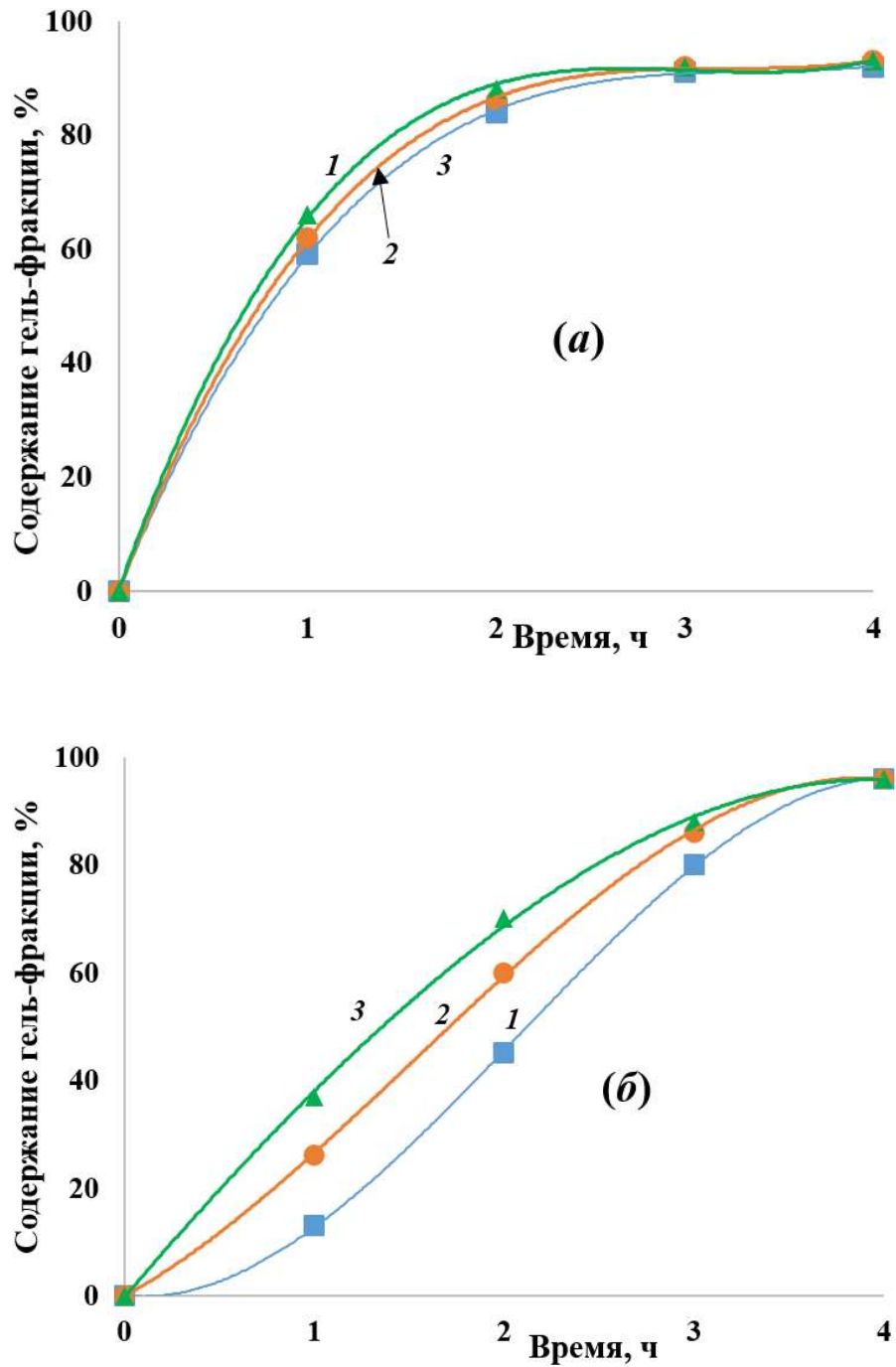


Рисунок 2.50 – Зависимость содержания гель-фракции от времени отверждения смесей V + IV (а) и ЭД-20 + IV (б) при 200 °С. Массовая доля IV в смеси с эпоксидами: а: 1 – 75, 2 – 50, 3 – 25 %; б: 1 – 15, 2 – 20, 3 – 35 %



Таблица 2.22 Параметры кривых ТГА и ДСК систем:

ЭД-20 + IV, V + IV, ЭД-20 + V + IV и VII + IV

Содержание IV, мас.%	Потеря массы, %		Температурные интервалы пиков отверждения, °С (ДСК)			$\Delta H$ , Дж/г
	при 200 °С	при 250 °С	начала	максимального значения	окончание	
Система ЭД-20 + IV						
15	пик отсутствуют					-
25	-	-	140	190	225	28
30	-	-	125	190	220	40
35	-	-	125	180	210	52
50	-	-	125	180	210	50
Система олигомеров V + IV						
0*	8	16	нет	нет	нет	нет
25	7	15	140	150	220	-6,5
50	6	12	140	150	230	-6,7
75	5	10	150	160	245	-6,8
100	5	8	нет	нет	нет	нет
Система олигомеров ЭД-20 + V + IV						
50:25:25**	-	-	125	170	200	-0,9
37,5:37,5:25**	-	-	140	165	185	0,8
25:25:50**	-	-	135	175	210	7,2
Система олигомеров VII + IV						
25	5	9	130	160	190	9
35	4	8	125	165	200	10
50	4	7	130	180	215	12

\* потеря массы чистого эпоксида V при 540 °С составляет 71 %;

\*\*приведено количество ЭД-20:V:IV в массовых процентах, соответственно.

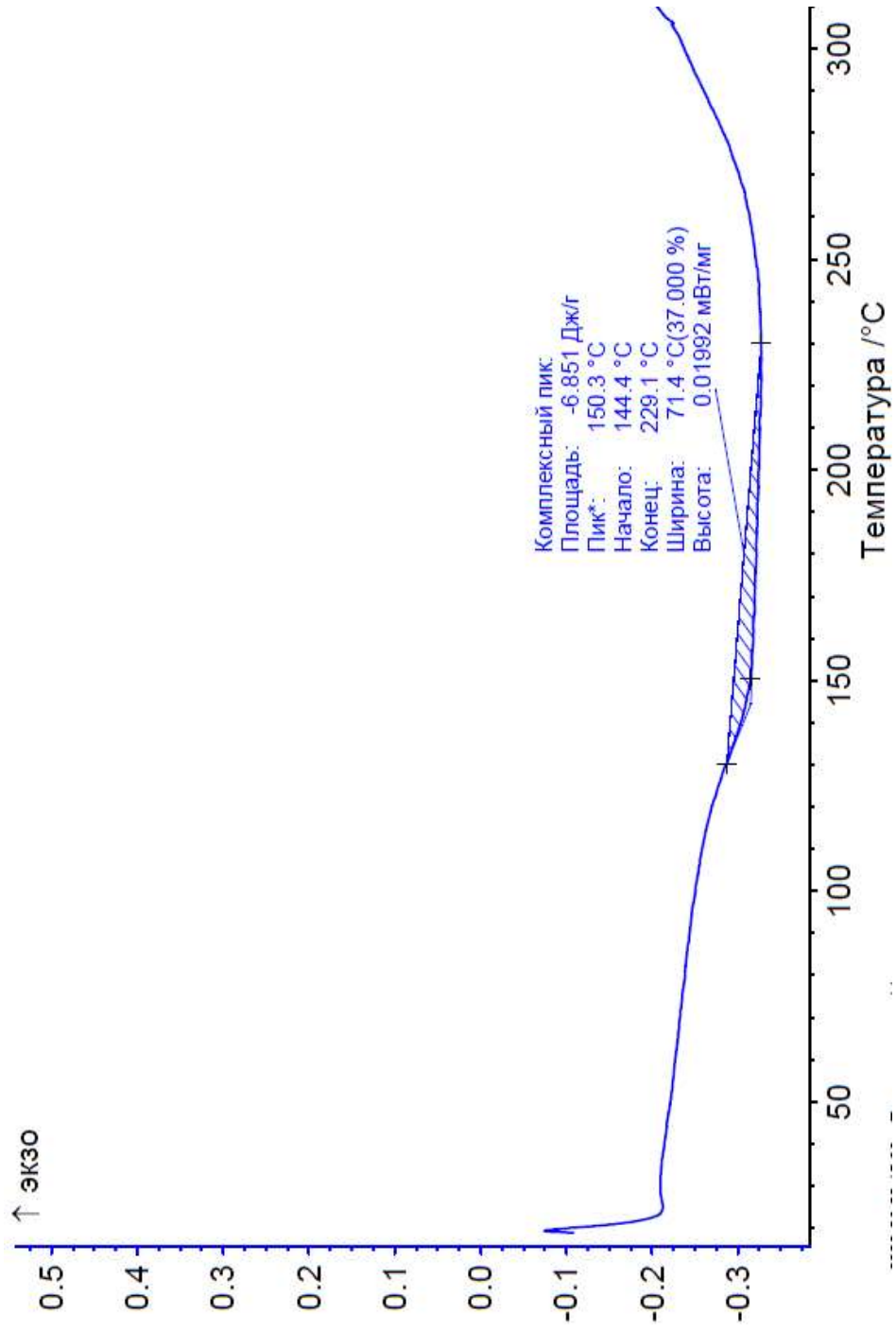


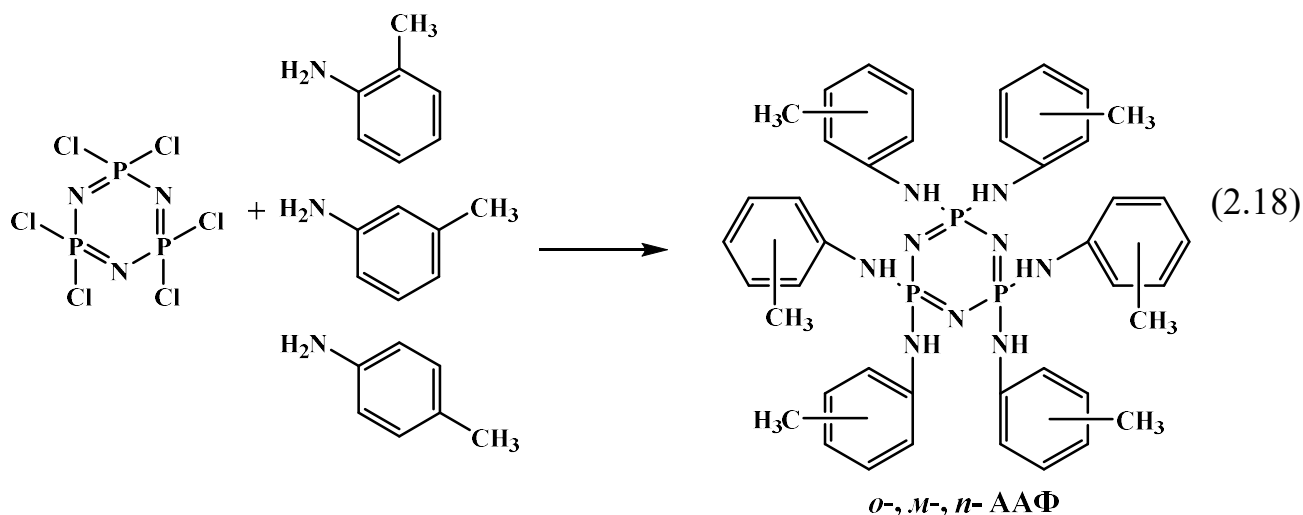
Рисунок 2.51 – ДСК смеси V + IV при их соотношении 50:50

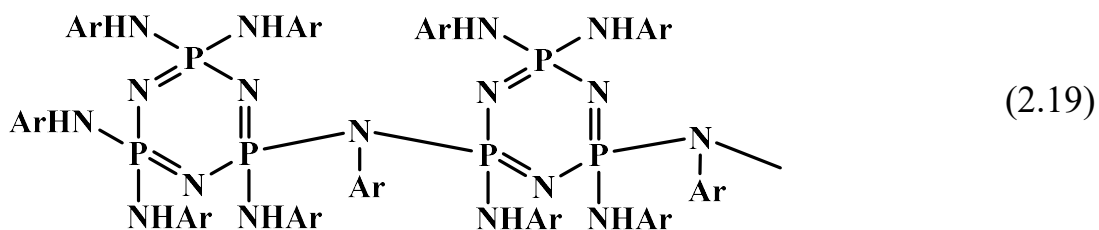
Как следует из данных таблицы 2.23, введение фосфазенового модификатора увеличивает время начала гелеобразования, особенно существенно после его 25 %-ного содержания. Более заметное различие в значениях  $\tau_2$  прослеживается для олигомера VII, имеющего узкое распределенное по составу гомологов – всего три соединения с 1, 2 и 3 эпоксидными группами (Таблица 2.16).

Таблица 2.23 – Время гелеобразования композиций ЭД-20 с фосфазенэпоксидами  $P_3N_3(OEvg)_{6-n}(OArOGly)_n$ . Отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон, 200 °С, скорость сдвига  $0,1 \text{ с}^{-1}$

Эпоксифосфазен	Массовая доля эпоксифосфазена, %	Время гелеобразования $\tau_2$ , мин
VI	5	23
	10	28
	15	32
	25	34
VII	5	53
	10	58
	15	62
	25	64

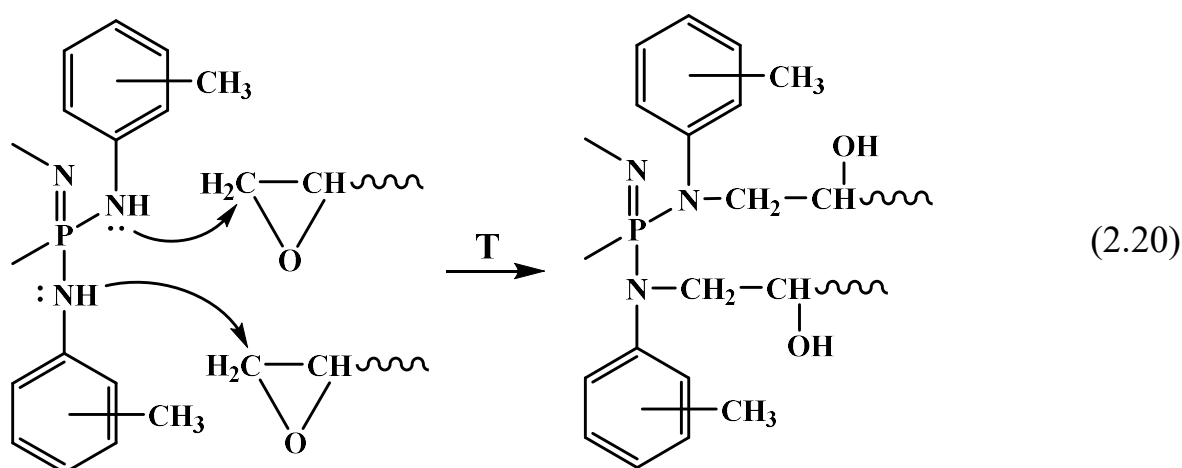
В качестве отвердителей эпоксидных олигомеров также были использованы арилоаминофосфазены (ААФ), полученные на основе ГХФ и *o*-, *m*- или *p*-метиланилина (соответственно, *o*-, *m*- или *p*-ААФ). Синтез этих фосфазенов осуществляли в кипящем диглиме при незначительном избытке метиланилина в присутствии триэтиламина в течении 5 часов (2.18).





По данным ДСК и ТГА анализа следует, что *n*-ААФ плавится при 175 °С, а *o*- и *m*-ААФ имеют одинаковую температуру плавления равную 230 °С, и все они остаются термически стабильны до этой температуры.

Несмотря на то, что атомы азота вторичных амидов имеют низкую нуклеофильность, они способны вступать в реакции с эпоксидными группами, поэтому их можно использовать, в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров (2.20)



Для исследования отверждающей способности ариламинофосфазенов использовали олигомер марки ЭД-20, которая является одной из самых распространенных в промышленности. Смеси эпоксидного олигомера с ААФ готовили при различном содержании последнего от 5 до 15 мас.%. Отверждение проводили при 200°С, поскольку начиная с этой температуры проходит полное растворение ААФ в смоле без разложения отвердителя. Продолжительность процесса составила 4 часа для *m*- и *n*-ААФ, т.к. за это время образцы, содержащие 15 мас. %, полностью затвердевали. Образцы содержащие *o*-ААФ не удалось отвердить и за 15 часов.

Из таблицы 2.24 видно, что в случае, содержание гель-фракции в образцах отверждаемых композиций возрастает и при 15 мас. % *m*- и *n*-ААФ в смеси, содержание гель-фракции достигает 97 и 98% соответственно.

Таблица 2.24 – Зависимость содержания гель-фракции в отвержденных эпоксидных композициях от количества ААФ

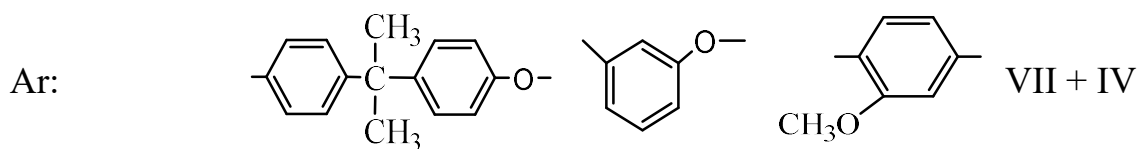
Отвердитель	Количество ААФ в композиции, %	Количество гель-фракция, %
<i>o</i> -ААФ	5	0
	10	2,8
	15	2,9
<i>m</i> -ААФ	5	1,8
	10	11,7
	15	97,1
<i>n</i> -ААФ	5	4,5
	10	43,9
	15	90,4

Вероятно низкое содержание гель-фракции в образцах содержащих *o*-ААФ, связано со стерическими трудностями. Поскольку в *o*-ААФ кроме громоздких бензольного и фосфазенового кольца, доступу к –NH группе препятствует близко расположенная к ней метильная группа.

В следствие нерастворимости аминоксфазенов в эпоксиолигомере, они выполняют функции наполнителя и одновременно отвердителя. При этом содержание фосфора в композициях повышено до 20%, что делает композиционные полимерные материалы полностью негорючему и соответственно относятся к категории V-0 по стандарту UL-94.

### 2.3.3 Огнестойкость композиций на основе фосфазенсодержащих олигомеров

Синтезированные в настоящей работе ФЭО включают соединения общей формулы  $P_3N_3(OArCH_2CH-CH_2)_6$  и содержат в фосфазеновой фракции более 5% фосфора:



Содержание фосфора,  
%:

- в чистом олигомере	5,1	8,2	7,6	~8
- в смеси с 50% органического эпоксида	2,6	4,1	3,8	-

Фосфазенэпоксид с 50 % органического эпоксида содержат 2,6-4,7 % фосфора и обладают высокой огнестойкостью от категории 1 (самозатухающие) до полностью негорючих 0 по UL94 (Таблица 2.25).

Таблица 2.25 – Характеристики эпоксиарилоксифосфазенов

Олигомер	Соотношение исходных компонентов	Категория огнестойкости по UL94
ГХФ: дифенилолпропан		
VIII	1:12	1
IX	1:8	1
ГХФ: фенол: дифенилолпропан		
X	1:4:4	0
XI	1:3:5	1
XII	1:2:6	1
ГХФ: фенол: резорцин		
XIII	1:3:10	0
XIV	1:4:8	0

Регулировать этот параметр можно введением необходимого количества органического эпоксида, и задаваемого соотношениями ГХФ : дифенол при синтезе ФЭО каким-либо из рассмотренных выше методов.

### 2.3.4 Применение фосфазеновых эпоксидных олигомеров

В работе установлены возможности использования фосфазенэпоксидов в качестве модификаторов других олигомеров и полимеров, и в качестве компонентов связующих термо- и огнестойких материалов.

Модификацию связующего на основе эпоксидной смолы марки ЭХД-М осуществляли введением различных количеств эвгенольного эпоксиды ГЭЭФ (Таблица 2.11) с эпоксидным числом ~17 %.

Из таблицы 2.26 следует, что эпокси фосфазен в количестве 5-10 мас.% не уменьшает основные прочностные показатели микропластиков, но существенно увеличивает их в случае углепластиков, особенно при его содержании 5-10 мас.%. Причиной этого может быть включение в образующуюся при отверждении трехмерную сетку 4-5 членных фосфазеновых узлов, меняющих ее структуру и являющихся центрами релаксации напряжений.

Таблица 2.26 – Механические свойства органо- и углепластиков на основе связующего ЭХД-М, модифицированного эпокси фосфазеном на основе эвгенольного производного\*

Армирующий наполнитель	Разрушающее напряжение $\sigma_p$ , кгс/мм <sup>2</sup>	Величина показателя (кгс/мм <sup>2</sup> ) при введении эпокси фосфазена, мас.%			
		0,0	1,0	5,0	10,0
Микропластики					
Нить УКН-5000	при растяжении	282	314	300	318
Жгут Армос	то же	518	517	514	531
Углепластики					
Нить УКН-5000	при растяжении	124	-	148	139
то же	при сжатии	47	-	59	58
то же	при изгибе	150	-	180	147

\*Результаты получены Ю.Н. Антипиным и К.И. Гусевым (ЦНИИСМ, г. Хотьково)

### **2.3.5 Стоматологические пломбировочные композиции, модифицированные фосфазен-метакрилатными олигомерами**

Ранее на кафедре химической технологии пластических масс совместно с ЗАО «ВЛАДМИВА» была разработана технология получения олигометакрилатсилсесквиоксановых олигомеров, оказавшихся эффективными модификаторами базовой стоматологической композиции на основе бис-метакрилатов.

Наличие атомов фосфора в фосфазен-метакрилатных олигомерах (ФМО) позволило надеяться на достижение более высокой адгезии композиции к тканям зуба, состоящим преимущественно из фосфатно-кальциевого основного цемента – гидроксиапатита.

Как видно из таблицы 2.27 введение в состав композиции от 5 до 15 мас.% ФОМ с различным содержанием метакрилатных групп существенно повышает адгезию к тканям зуба и к металлу, причем до значений близких или превышающих требуемые ГОСТ 51202-98.

В то же время прочность на сжатие, изгиб и микротвердость возрастают в 1,5 раза, а водорастворимость уменьшается в 2 раза (Таблица 2.28).

Как видно, введение до 10 мас.% синтезированных метакрилатсодержащих олигомерных фосфазенов в выпускаемую в настоящее время базовую стоматологическую композицию на основе бисметакрилатов существенно повышает требуемые ГОСТ характеристики пломбировочных составов. В настоящее время эти модификаторы проходят расширенные испытания и в связи с их доступностью и несложной технологией производства могут быть рекомендованы к практической реализации.



Таблица 2.27 – Адгезионные показатели модифицированных ФМО отвержденных стоматологических композиций\*

Содержание ФМО**, мас. %	Адгезия, МПа ***	
	к ткани зуба	к металлу
<b>ФМО-12</b>		
0	3,5/2,2	2,8/1,5
5	13,6/6,7	9,6/6,7
10	14,5/6,4	14,1/6,4
15	<b>16,3/7,3</b>	<b>15,9/6,3</b>
<b>ФМО-16</b>		
5	11,6/7,4	7,4/5,3
10	12,6/7,3	8,1/6,8
15	<b>14,8/7,9</b>	<b>10,6/6,8</b>
<b>ФМО-24</b>		
5	10,3/5,8	8,3/6,5
10	11,7/6,8	9,3/6,8
15	<b>14,7/7,9</b>	<b>12,9/8,9</b>
Требования ГОСТ 51202-98	не менее 7	не менее 5

\* Здесь и в Таблица 2.28 приведены результаты полученные Посоховой В.Ф. и Клюкиным Б.В. (ЗАО «ОЭЗ «ВЛАДМИВА», г. Белгород)

\*\* Обозначения по таблице 2.6, аналогично и в таблице 2.7

\*\*\* В числителе для наполненных, в знаменателе для ненаполненных образцов.

Таблица 2.28 – Физико-механические характеристики отвержденных наполненных стоматологических композиций, модифицированных ФМО

Модификатор	Содержание модификатора мас. %	Разрушающее напряжение, МПа		Микро-твердость, кг/мм <sup>2</sup>	Водо-растворимость, мг/мм <sup>3</sup>
		при сжатии	при изгибе		
нет	0	275	95	106	5,6
ФМО-12	5	385	142	117	2,8
ФМО-16	5	382	139	117	3,4
ФМО-24	10	<b>397</b>	<b>152</b>	<b>119</b>	<b>3,4</b>
ОМССО*	5	310	123	98	-

\* Применяемый в настоящее время олиго-γ-метакрилоксипропилсилсесквиоксан.

### 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Характеристики исходных соединений

2-Гидроксиэтилметакрилат (монометакриловый эфир этиленгликоля). Прозрачная жидкость со сладковатым запахом. Растворим в воде. Чувствителен к свету, бурно реагирует с аминами и перокси-соединениями. Продукт компании «ВитаХим», CAS 868-77-9, чистота 98%  $T_{\text{кип}} = 205-208^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} = -12^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho = 1,073 \text{ г/см}^3$  ( $20^{\circ}\text{C}$ ).

4-аллил-2-метоксифенол (эвгенол). Бесцветная, желтеющая на воздухе жидкость с сильным запахом гвоздики. CAS 97-53-0.  $T_{\text{кип}} = 252,7^{\circ}\text{C}$ .

4-гидроксиметилбензоат (метилпарабен, метиловый эфир пара-гидроксибензойной кислоты). Белое кристаллическое вещество с характерным запахом. Продукт компании «Acros», CAS 99-76-3, чистота 99%.  $T_{\text{кип}} = 275^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} = 125^{\circ}\text{C}$ .

Ацетон (диметилкетон, пропанон-2). Бесцветная легколетучая жидкость с характерным запахом. Смешивается с водой и органическими растворителями. Продукт компании «НеваРеактив», CAS 67-64-1, чистота 99%.  $T_{\text{кип}} = 56,1^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} = -95^{\circ}\text{C}$ .

Ацетонитрил. Бесцветная жидкость, продукт фирмы «Компонент реактив», марки «Для хроматографии», использован без дополнительной очистки. CAS 75-05-8.  $T_{\text{кип}} = 81,5 \div 81,6^{\circ}\text{C}$ .

Гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ, тример). Бесцветные кристаллы. Выделяли из смеси хлорциклофосфазенов дробной перекристаллизацией из гексана.  $T_{\text{пл}} = 113^{\circ}\text{C}$ .

Гидроксид калия КОН (едкий кали, каустический поташ). Бесцветные гигроскопичные кристаллы. Водные растворы имеют сильную щелочную реакцию. Хорошо растворим в воде, глицерине и спирте. Продукт компании

«КомпонентРеактив», CAS 1310-58-3, чистота 99,6%. Использовали без очистки.  $T_{\text{кип}} = 1324^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} = 404^{\circ}\text{C}$ .

Гидроксид натрия NaOH (едкий натр, каустическая сода). Бесцветные ромбические кристаллы. Сильно гигроскопичен. Хорошо растворим в воде. Продукт компании «КомпонентРеактив», CAS 1310-73-2, чистота 99,2%..  $T_{\text{кип}} = 1403^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} = 323^{\circ}\text{C}$ .

Глицидилметакрилат (2,3-эпоксипропилметакрилат). Бесцветная вязкая жидкость с резким запахом. Плохо растворим в воде. Продукт компании «ВитаРеактив», CAS 106-91-2, чистота 99,3%.  $T_{\text{кип}} = 189^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} = -65^{\circ}\text{C}$ .

Диметилсульфоксид. Бесцветная жидкость без запаха со специфическим сладковатым вкусом. Биполярный апротонный растворитель. Продукт компании «НеваРеактив», CAS 67-68-5, чистота 99%.  $T_{\text{кип}} = 189^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} = 18,4^{\circ}\text{C}$ .

Диоксан-1,4. Бесцветная подвижная жидкость с эфирным запахом. Смешивается с водой, спиртом, эфиром. Продукт компании «КомпанентРеактив», CAS 123-91-2, чистота 99%.  $T_{\text{кип}} = 101^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} = 12^{\circ}\text{C}$ .

Дифенилолпропан (ДФП, диан, бисфенол А, 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан). Белое вещество в гранулах. Хорошо растворим в полярных органических растворителях, при нагревании растворим в бензоле, хлорбензоле и уксусной кислоте. CAS 80-05-7.  $T_{\text{пл}} = 155 - 157^{\circ}\text{C}$ .

Дихлорметан (хлористый метилен). Продукт компании «РеаХимЛаб», CAS 75-09-2, категория ЧДА.  $T_{\text{кип}} = 40^{\circ}\text{C}$ ..

Карбонат калия (углекислый калий, поташ). Белые гигроскопические кристаллы. Растворим в воде. Продукт компании «Лаверна», CAS 584-08-7. Обезвоживали прокаливанием.  $T_{\text{пл}} = 891^{\circ}\text{C}$ .

Метакриловая кислота. Бесцветная жидкость с резким запахом. Смешивается с водой, спиртом, эфиром и другими растворителями. Продукт компании «КомпанентРеактив», CAS 79-41-4.  $T_{\text{кип}} = 162^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} = 16^{\circ}\text{C}$ .

*m*-хлорнадбензойная кислота. Бесцветные кристаллы, содержание воды 3-5 %.  
Продукт компании «Acros Organics», CAS 937-14-4.  $T_{пл} = 69-71^{\circ}\text{C}$ .

Натрий. Серебристо-белый металл, в тонких слоях с фиолетовым оттенком, пластичен, свежий срез натрия блестит. Продукт компании «НеваРеактив», CAS 7440-23-5.  $T_{кип}=883^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{пл}=97^{\circ}\text{C}$ .

Октахлорциклотетрафосфазен (ОХФ, тетрамер) Белое кристаллическое вещество. Хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Очищали перекристаллизацией из *n*-гексана и сублимацией при пониженном давлении.  $T_{пл}=123^{\circ}\text{C}$ .

Пентахлорид фосфора. Бесцветное кристаллическое вещество, с зеленоватым оттенком. Дымит во влажном воздухе вследствие гидролиза. Хорошо растворим в четыреххлористом углероде, сероуглероде. Ограниченно растворим в бензоле, диэтиловом эфире. Бурно реагирует с водой. Использовали без дополнительной очистки.  $T_{пл}=160^{\circ}\text{C}$ .

Перекись бензоила (дибензоилпероксид). Бесцветное кристаллическое вещество. Не растворим в воде, плохо растворим в спиртах. Хорошо растворим в простых и сложных эфирах, ацетоне и бензоле. Способен воспламеняться и гореть при нагревании или механическом воздействии. Продукт компании «КамХимКом», CAS 94-36-0, чистота 95%.  $T_{пл}= 107^{\circ}\text{C}$ .

Петролейный эфир. Смесь предельных углеводородов. Бесцветная жидкость с резким запахом. CAS 110-86-1.  $T_{пл} = 41,8^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{кип} = 115,58^{\circ}\text{C}$ .

Пиридин. Бесцветная жидкость с резким запахом. Смешивается во всех соотношениях с водой и большинством органических растворителей. С водой образует азеотропную смесь. CAS 8032-32-4.  $T_{пл} = -73^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{кип} = 40-70^{\circ}\text{C}$ .

Резорцин (1,3-дигидроксибензол, мета-дигидроксибензол). Бесцветные кристаллы с характерным ароматическим запахом. Легко растворим в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, воде. CAS 108-46-3.  $T_{пл} = 110,8^{\circ}\text{C}$ .

Смесь гексахлорциклотрифосфазена, октахлорциклотетрафосфазена и додекахлорциклогексафосфазена  $P_nN_nCl_{2n}$ . Кристаллическая смесь светло-серого цвета. Хорошо растворима в органических растворителях. Примерный состав смеси по данным  $^{31}P$ -ЯМР спектроскопии –  $P_3N_3Cl_6 = 65\%$ ,  $P_4N_4Cl_8 = 23\%$ ,  $P_6N_6Cl_{12} = 12\%$ . От линейных фосфазенов циклическую смесь очищали с помощью перекристаллизации из петролейного эфира.

Соляная кислота  $HCl$  (хлористый водород, хлороводородная кислота). Бесцветная и едкая жидкость, «дымящаяся» на воздухе. Растворима в воде. Продукт компании «КомпонентРеактив», CAS 7647-01-0.  $T_{кип}=48^{\circ}C$ ,  $T_{пл} = -30^{\circ}C$ .

Тетрагидрофуран (тетраметиленоксид, оксолан, 1-оксациклопентан). Бесцветная легколетучая жидкость с характерным запахом. Является апротонным растворителем. Смешивается с водой и многими органическими растворителями. Продукт компании «ТК Спектр-Хим», CAS 109-99-9.  $T_{кип}=66^{\circ}C$ ,  $T_{пл} = -108,4^{\circ}C$ .

Трет-бутанол (2-метилпропанол-2). Бесцветные легкоплавкие ромбические кристаллы. Хорошо растворим в органических растворителях. Смешивается с водой, образуя с ней азеотропную смесь. Продукт компании «КомпанентРеактив», CAS 75-65-0, чистота 99%.  $T_{кип} = 82,2^{\circ}C$ ,  $T_{пл} = 25,5^{\circ}C$ .

Фенол (гидроксibenзол). Бесцветные игольчатые кристаллы, розовеющие на воздухе из-за окисления. Обладает специфическим запахом. Умеренно растворим в воде, в растворах щелочей, в спирте, в бензоле, в ацетоне. Продукт компании «НеваРеактив», CAS 108-95-2, чистота 99,4 %.  $T_{кип} = 181,8^{\circ}C$ ,  $T_{пл} = 40,9^{\circ}C$ .

Фенолфталеин (4,4'-диоксифталофенон). Бесцветные кристаллы. Обладает плохой растворимостью в воде, но хорошей в диэтиловом эфире и в спиртах. Является кислотно-основным индикатором, изменяющий окраску от бесцветного до фиолетового. Продукт компании «РусХим», CAS 77-09-8, чистота 99%.  $T_{кип} = 548,7^{\circ}C$ ,  $T_{пл} = 261-263^{\circ}C$ .

Хлорбензол. Бесцветная жидкость с характерным запахом. Плохо растворим в воде, смешивается с органическими растворителями. Очищали перегонкой при

131 °С. Продукт компании «РусХим», CAS 108-90-7, чистота 96%.  $T_{\text{кип}} = 132^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} = -46^{\circ}\text{C}$ .

Хлорид аммония. Белый кристаллический, слегка гигроскопический порошок без запаха. Легко растворим в холодной воде, растворим в этаноле. CAS 12125-02-9.

Хлороформ (трихлорметан, метилтрихлорид). Бесцветная летучая жидкость со сладким запахом эфира. Практически не растворим в воде. Смешивается с большинством органических растворителей. Продукт компании «КомпонентРеактив», CAS 67-66-3, чистота 99,8 %.  $T_{\text{кип}} = 61,2^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} = -63,5^{\circ}\text{C}$ .

Циклогексан. Бесцветная жидкость. Смешивается с абсолютным спиртом, эфиром, ацетоном, бензолом. Образует бинарные азеотропные смеси с большинством растворителей. CAS 110-82-7.  $T_{\text{пл}} = 6,55^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} = 80,74^{\circ}\text{C}$ .

Цинк: хрупкий переходный металл голубовато-белого цвета. При нагревании реагирует с галогенами, с образованием галогенидов. Обладает токсичными свойствами. CAS 7440-66-6.  $T_{\text{пл}} = 419,6^{\circ}\text{C}$ .

Эвгенол (4-аллил-2-метоксифенол). Бесцветная жидкость с резким запахом гвоздики, обретающая желтый окрас при длительном контакте с воздухом. Растворим в пропиленгликоле и эфирных маслах, в воде нерастворим. Продукт компании «НеваРеактив», CAS 97-53-0, чистота 99,9%.  $T_{\text{кип}} = 252,7^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} = -7,5^{\circ}\text{C}$ .

Эпихлоргидрин (1-хлор-2,3-эпоксипропан). Бесцветная жидкость с резким запахом. Смешивается с органическими растворителями и водой. CAS 106-89-8.  $T_{\text{кип}} = 118^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} = -48^{\circ}\text{C}$ .

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

### 3.2 Методики синтеза

#### *Синтез хлорциклофосфазенов в присутствии металлического цинка*

Реакцию частичного аммонолиза пентахлорида фосфора проводили в трехгорлой колбе, объемом 500 мл, снабженной механическим перемешивающим устройством с гидрозатвором, обратным холодильником, термометром и системой улавливания хлороводорода путем отдувки его осушенным азотом через разбавленный водный раствор гидроксида натрия. В реакционную установку загружали 50 г (0,24 моль) пентахлорида фосфора, 16 г (0,3 моль) хлорида аммония, 1,57 г (0,024 моль) цинка и 250 мл хлорбензола.

Синтез проводили при 130 °С в течении 3 ч при перемешивании. По окончании реакции к раствору прибавляли 71,2 г (0,72 моль) обезвоженного карбоната калия и перемешивали 15 мин. Полученную смесь фильтровали от солей, растворитель удаляли отгонкой в вакууме при температуре 70-80 °С до постоянной массы остатка. Суммарный выход хлорфосфазенов составил 74%. Состав продуктов реакции определяли по интенсивности сигналов атомов фосфора соответствующих гомологов на ЯМР <sup>31</sup>P-спектрах и относительное содержание составляет 65-70% гексахлорциклотрифосфазена, 20-23% октахлорциклотетрафосфазена, около 8-10% додекахлорциклогексафосфазена и до 2 % линейных хлоролигомеров.

#### *Синтез гидроксиарилоксициклофосфазенов на основе дифенилолпропана*

В трехгорлую колбу с механическим перемешивающим устройством, термометром, обратным холодильником при перемешивании загружали 31,45 г дифенилолпропана (0,1379 моль, 8-кратный избыток на звено NPCl<sub>2</sub>) в виде раствора в 40 мл хлорбензола и 2 г (0,0057 моль) хлорциклофосфазенов (гексахлорциклотрифосфазена N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> или смеси хлорциклофосфазенов [NPCl<sub>2</sub>]<sub>n=3-8</sub>), растворенных в 10 мл хлорбензола. Смесь нагревали до 110°С и выдерживали до полного растворения твердых реагентов. Затем добавляли по каплям 3,5 мл пиридина (0,0431 моль). Синтез вели при перемешивании при температуре 110°С в течение 12 ч. По окончании реакции хлорбензол отгоняли в



вакууме. Полученный продукт растворяли в ацетоне или спирте и осаждали в подкисленную воду.

Водный слой декантировали, выпавший в осадок продукт промывали раствором соды, затем многократно дистиллированной водой и сушили в вакууме. Получили 30,60 г продукта (выход 95%), содержащего 8,17 г гидроксиариленоксифосфазенов и 22,42 г дифенилолпропана.

*Синтез гекса(м-гидроксифенокси)циклотрифосфазена в среде пиридина и циклогексана*

В трехгорлую колбу, снабжённую механическим перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром, загружали 1 г (0,0029 моль) ГХФ и при перемешивании растворяли в 15 мл циклогексана. После полного растворения ГХФ к циклогексану приливали раствор 3,79 г (0,0345 моль) резорцина в 15 мл пиридина (молярное соотношение ГХФ : резорцин = 1: 18). Реакционную смесь перемешивали при 90°C в течение 2 ч, затем смесь пиридина и циклогексана отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в уксусной кислоте и высаждали в 500 мл воды. Твердый осадок декантировали, отфильтровывали и промывали подкисленной, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Продукт сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Полученное вещество представляет собой белый или бледно-желтый порошок, не растворимый в воде и хорошо растворимый в полярных растворителях. Выход гекса(м-гидроксифенокси)циклотрифосфазен ( $\delta_p = 9,8$  м.д.) составляет 1,89г (84% от расчетного).

*Синтез олигомеров на основе смеси хлорциклофосфазенов*

В трехгорлую колбу, снабжённую механическим перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром, загружали 1 г (0,0087 моль в пересчете на звено вида  $\text{NPCl}_2$ ) смеси хлорциклофосфазенов и при

перемешивании растворяли в 15 мл циклогексана (мольное соотношение  $\text{NPCl}_2$  : резорцин = 1:4). После полного растворения ГХФ к циклогексану приливали раствор 3,79 г (0,0345 моль) резорцина в 15 мл пиридина. Реакционную смесь перемешивали при  $90^\circ\text{C}$  в течение 2 часов.

Продукт выделяли аналогично вышеописанному, получая белый или бледно-желтый порошок, нерастворимый в воде и хорошо растворимый в полярных растворителях. Выход олиго(*m*-гидроксифеноксид)циклофосфазенов составил 1,81 г (80.4%).

*Синтез смешанных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов на основе феноксихлорциклотрифосфазена ФХФ-1 и резорцина в смеси пиридина и циклогексана*

В круглодонную колбу с обратным холодильником и мешалкой, загружали циклогексан и ФХФ-1; после полного растворения последнего в колбу добавляли раствор резорцина в пиридине. Синтез вели в течении 6 часов при постоянном перемешивании и температуре  $90^\circ\text{C}$ . После окончания реакции растворители отгоняли в вакууме на роторном испарителе. Остаток растворяли в ледяной уксусной кислотой, раствор осаждали в 10-кратный избыток воды, выпавший осадок многократно промывали, отфильтровывали и высушивали. Загрузки компонентов и выход продуктов приведены в таблице 5.

*Синтез смешанных гидроксиарилоксисодержащих циклотрифосфазенов на основе феноксихлорциклотрифосфазена ФХФ-2 и резорцина в ацетонитриле в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$*

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

По окончании реакции и охлаждения раствор отфильтровывали от солей и отгоняли растворитель на роторном испарителе. К остатку добавляли хлороформ, в котором растворим продукт реакции, но не растворяется избыток резорцина; для растворения последнего добавляли 10-кратное количество воды. После разделения образовавшейся двухфазной системы из органического слоя отгоняли на роторном испарителе хлороформ, а остаток высушивали. Загрузки компонентов и выход продуктов приведены в таблице 6.

*Эпоксидирование гидроксиарилоксициклотрифосфазенов на основе феноксихлорциклотрифосфазенов и резорцина*

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

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

*Прямой метод синтеза фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров пониженной функциональности*

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, оснащённую обратным холодильником, механической мешалкой и термометром, загружали 1 г (0,0028 моль) ГПУ, 2,68 г (0,0144 моль) бисфенола А, 0,54 г (0,0058 моль) фенола и 65 мл эпихлоргидрина. Реакционную смесь нагревали до 50-55°С и термостатировали при этой температуре в течение 30 минут до полного растворения всех твердых веществ. После этого добавляли 2,32 г (0,0414 моль) гидроксида калия и процесс проводили в течение 2 часов при температуре 60°С. В конце синтеза горячий раствор отфильтровывали, а избыток растворителя отгоняли. Полученную смесь

эпоксидных олигомеров высушивали в вакууме при температуре 85°C. Продуктом реакции является вязкая жидкость слабого цвета. Выход составил 3,96 г (71%).

*Ступенчатый метод синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров пониженной функциональности*

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, оснащенную обратным холодильником, механической мешалкой и термометром, добавляли 1 г (0,0028 моль) ГПУ, 0,54 г (0,0058 моль) фенола, 0,95 г (0,0069 моль) карбоната калия и 65 мл эпихлоргидрина. Реакционную смесь нагревали до 60°C и процесс проводили в течение 2 часов при этой температуре. Затем реакционную смесь охлаждали до 50°C, загружали 3,28 г (0,0144 моль) бисфенола А и инкубировали при этой температуре в течение 15 минут до полного растворения бисфенола А. После этого добавляли 2,32 г (0,0414 моль) гидроксида калия и процесс проводили в течение 3 часов при температуре 60°C. В конце синтеза горячий раствор отфильтровывали, а избыток растворителя отгоняли. Полученную смесь эпоксидных олигомеров высушивали в вакууме при температуре 85°C. Продуктом реакции была слегка окрашенная вязкая жидкость. Выход составил 4,18 г (75%).

*Синтез гексакис(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазена (ГЭФ)*

Синтез осуществляли следующим образом. К раствору 11,81 г эвгенола в 35 мл ТГФ при перемешивании и комнатной температуре небольшими порциями вводили 1,66 г тонких пластинок металлического Na. После образования суспензии фенолята к ней добавляли раствор 3,13 г ГХФ в 25 мл ТГФ (мольное соотношение ГХФ : фенолят Na = 1 : 8) и нагревали при 50°C в течение 11 ч. Для удаления образовавшегося NaCl и избытка фенолята к реакционной смеси добавляли избыток дистиллированной воды, образовавшийся на стенках колбы вязкий продукт светло-коричневого цвета растворяли в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили раствор безводным сульфатом натрия. После удаления растворителя продукт многократно

перекристаллизовывали из смеси метиленхлорида и этанола ( 1 : 1 по объему) и получали белые моноклинные кристаллы ГЭФ с температурой плавления  $82 \pm 1$  °С.

*Эпоксидирование гексакис(4-аллил-2-меток-сифеноксид)циклотри-фосфазена (ГЭЭФ)*

Синтез проводили в 20%-ном (относительно массы реагентов) растворе метиленхлорида избытком *m*-хлорнадбензойной или надуксусной кислот при комнатной температуре и перемешивании в течение 70 ч. Полученный раствор эпоксидных производных в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  промывали водным раствором сульфита натрия, соды, затем дистиллированной водой и сушили прокаленным сульфатом натрия. После отгонки метиленхлорида и сушки при 40°С и остаточном давлении 1.3 кПа получали вязкий слабо окрашенный продукт.

*Синтез гексакис(4-метилкарбоксилатофеноксид)циклотрифосфазена в среде ТГФ в течение 6 часов.*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, в 150 мл ТГФ загружали 13,10 г (0,0862 моль) метилпарабена и 1,99 г (0,0862 моль) металлического натрия. Реакционную массу выдерживали при перемешивании до полного растворения натрия. Затем к полученной смеси добавляли 5 г (0,0144 моль) ГХФ.

Реакционную смесь нагревали до 66°С при перемешивании в течение 6 часов. По окончании реакции полученную смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Продукт очищали путем многократной перекристаллизации вещества из гексана. Выход составил 11,4 г (80%).

*Синтез гексакис(4-метилкарбоксилатофенокси)циклотрифосфазена в среде ТГФ в течение 24 часов.*

Синтез аналогичен предыдущему, однако время увеличено до 24 часов. Продукт очищали путем многократной перекристаллизации вещества из гексана. Выход составил 12,2 г (86%).

*Синтез гексакис(4-метилкарбоксилатофенокси)циклотрифосфазена в среде ТГФ, в присутствии  $K_2CO_3$  и в течение 10 часов.*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, загружали 5,0 г (0,0144 моль) гексахлорциклотрифосфазена, 13,10 г (0,0862 моль) метилпарабена, 13,88 г (0,10 моль) карбоната калия и 150 мл ТГФ.

Синтез проводили при температуре 66°C и перемешивании в течении 10 часов. По окончании реакции полученную смесь фильтровали, удаляли растворитель при пониженном давлении и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Продукт очищали путем перекристаллизации вещества. Продукт очищали путем многократной перекристаллизации вещества из гексана. Выход составил 12,3 г (82%).

*Синтез гексакис(4-метилкарбоксилатофенокси)циклотрифосфазена в среде ацетона в присутствии  $K_2CO_3$  в течение 2 часов.*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, загружали 5,0 г (0,0144 моль) гексахлорциклотрифосфазена, 13,10 г (0,0862 моль) метилпарабена, 13,88 г (0,100 моль) карбоната калия и 150 мл ацетона.

Синтез проводили при температуре 56°C и перемешивании в течении 2 часов. По окончании реакции полученную смесь фильтровали, удаляли растворитель при пониженном давлении и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

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

*Синтез октакис(4-метилкарбоксилатофенокси)циклотетра- фосфазена в среде ацетона в присутствии  $K_2CO_3$  в течение 2 часов.*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, загружали 5,0 г (0,01078 моль) октахлорциклотетрафосфазена, 13,10 г (0,0862 моль) метилпарабена, 13,38 г (0,0969 моль) карбоната калия и 150 мл ацетона.

Синтез проводили при температуре 56°C и перемешивании в течении 2 часов. По окончании реакции полученную смесь фильтровали, удаляли растворитель при пониженном давлении и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Продукт очищали путем многократной перекристаллизации вещества из гексана. Выход составил 11,8 г (79%).

*Синтез (4-метилкарбоксилатофенокси)циклофосфазенов на основе смеси хлорциклофосфазенов в среде ацетона в присутствии  $K_2CO_3$  в течение 2 часов.*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, загружали 5,0 г (0,0431 моль) гексахлорциклотрифосфазена, 13,10 г (0,0862 моль) метилпарабена, 11,9 г (0,0862 моль) карбоната калия и 150 мл ацетона.

Синтез проводили при температуре 56°C и перемешивании в течении 2 часов. По окончании реакции полученную смесь фильтровали, удаляли растворитель при пониженном давлении и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Продукт очищали путем многократной перекристаллизации вещества из гексана. Выход составил 13,7 г (92%).

### *Синтез трет-бутоксид натрия*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, загружали 120 мл (1,266 моль) *трет*-бутанола и 8,73 г (0,3797 моль) металлического натрия.

Процесс вели при температуре 30°C до полного растворения металлического натрия. По окончании реакции избыток *трет*-бутанола отгоняли при пониженном давлении, а реакционную смесь сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Продукт использовали без очистки. Выход составил 110 г (91%).

### *Синтез гексакис(4-карбоксилатофенокси)циклотрифосфазена*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством и обратным холодильником, загружали 24,4 г (0,2542 моль) *трет*-бутоксид натрия и 150 мл ТГФ. Полученный раствор охлаждали до 0°C на ледяной бане. Второй раствор готовили в конической колбе, используя 5 г (0,00480 моль) гексакис(4-метилкарбоксилатофенокси)-циклотрифосфазена и 50 мл ТГФ. К раствору *трет*-бутоксид натрия добавляли дистиллированную воду (1 мл) с последующим добавлением приготовленного раствора органоциклофосфазена. Полученную реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. Конечный раствор высаждали в подкисленную воду (1000 мл), фильтровали, многократно промывали дистиллированной водой и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Продукт очищали многократным промыванием дистиллированной водой. Выход составил 3,26 г (71%).

### *Синтез октакис(4-карбоксилатофенокси)циклотетрафосфазена*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством и обратным холодильником, загружали 21,4 г (0,1906 моль) *трет*-бутоксид натрия и 150 мл ТГФ. Полученный раствор



охлаждали до 0°C на ледяной бане. Второй раствор готовили в конической колбе, используя 5 г (0,00360 моль) октакис(4-метилкарбоксилатофенокси)-циклотетрафосфазена и 50 мл ТГФ. К раствору *трет*-бутоксид натрия добавляли дистиллированную воду (1 мл) с последующим добавлением приготовленного раствора органоциклофосфазена. Полученную реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. Конечный раствор высаждали в подкисленную воду (1000 мл), фильтровали, многократно промывали дистиллированной водой и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Продукт очищали многократным промыванием дистиллированной водой. Выход составил 3,54 г (77%).

#### *Синтез смеси (4-карбоксилатофенокси)циклофосфазенов*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством и обратным холодильником, загружали 29,3 г (0,3052 моль) *трет*-бутоксид натрия и 150 мл ТГФ. Полученный раствор охлаждали до 0°C на ледяной бане. Второй раствор готовили в конической колбе, используя 2 г (0,00576 моль) смесь (4-метилкарбоксилатофенокси)-циклофосфазенов и 50 мл ТГФ. К раствору *трет*-бутоксид натрия добавляли дистиллированную воду (1 мл) с последующим добавлением приготовленного раствора органоциклофосфазенов. Полученную реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. Конечный раствор высаждали в подкисленную воду (1000 мл), фильтровали, многократно промывали дистиллированной водой и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Продукт очищали многократным промыванием дистиллированной водой. Выход составил 1,34 г (73%).

*Синтез трис(4-метилкарбоксифенокси)-трифеноксциклоотри-фосфазена с последовательным введением метилпарабена и фенола.*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, загружали 5,0 г (0,0144 моль) гексахлорциклотрифосфазена, 6,57 г (0,0432 моль) метилпарабена, 13,82 г (0,10 моль) карбоната калия и 150 мл ацетона.

Реакцию вели в течение 2 часов при температуре 56°C при перемешивании. По завершению реакции приготовленную смесь фильтровали, удаляли растворитель при пониженном давлении и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

В отдельной колбе готовили фенолят натрия на основе 4,06 г (0,0431 моль) фенола и 0,987 г (0,0431 моль) металлического натрия в 50 мл диоксана. После полного растворения натрия полученный раствор фенолята добавляли к ранее подготовленному производному ГХФ и при 101°C процесс вели в течение еще 8 часов.

По окончании процесса реакцию смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Продукт очищали путем многократной перекристаллизации вещества из гексана. Выход составил 9,87 г (79%).

*Синтез трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис-(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена в среде ацетона.*

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) метилпарабена, 7,078 г (0,0431 моль) эвгенола, 11,91 г (0,0862 моль) карбоната калия и 150 мл ацетона.

Реакцию вели в течение 20 часов при температуре 56°C при перемешивании. По окончании реакции полученную смесь фильтровали, удаляли растворитель при пониженном давлении и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

Продукт очищали путем многократной перекристаллизации вещества из гексана. Выход составил 11,52 г (74%).

*Синтез трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис-(4-метилкарбокси-фенокси)циклотрифосфазена в среде диоксана.*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, в 150 мл диоксана загружали 7,08 г (0,04310 моль) эвгенола и 0,99 г (0,0431 моль) металлического натрия. Реакционную массу выдерживали при перемешивании до полного растворения натрия. После полного растворения металлического натрия к полученной смеси добавляли 5 г (0,0144 моль) ГХФ. Реакционную смесь нагревали до 101°C при перемешивании в течение 5 часов.

В отдельной колбе готовили фенолят метилпарабена на основе 6,57 г (0,0431 моль) метилпарабена и 0,99 г (0,0431 моль) металлического натрия в 30 мл диоксана. После полного растворения натрия полученный раствор фенолята добавляли к реакционной смеси и при 101°C процесс вели в течение еще 10 часов. По окончании реакции полученную смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Продукт очищали путем многократной перекристаллизации вещества из гексана. Выход составил 13,54 г (87%).

*Синтез трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис-(4-метилкарбокси-фенокси)циклотрифосфазена с последовательным введением метилпарабена и эвгенола.*

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) метилпарабена, 5,96 г (0,0431 моль) карбоната калия и 100 мл ацетона. Реакцию вели в течение 2 часов при температуре 56°C при перемешивании. По завершению реакции

приготовленную смесь фильтровали, удаляли растворитель при пониженном давлении и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

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 полученный раствор фенолята добавляли к ранее подготовленному производному ГХФ и при 101°C процесс вели в течение еще 8 часов.

По окончании процесса реакцию смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Продукт очищали путем многократной перекристаллизации вещества из гексана. Выход составил 14,32 г (92%).

*Синтез бис(4-аллил-2-метоксифенокси)-тетраakis-(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена с последовательным введением фенолов.*

Синтез аналогичен предыдущему, но с другим соотношением реагентов: 5 г (0,0144 моль) ГХФ, 8,74 г (0,0575 моль) метилпарабена, 7,94 г (0,0575 моль) карбоната калия на первой стадии и 4,72 г (0,0287 моль) эвгенола, 0,66 г (0,0287 моль) металлического натрия на второй стадии. Продукт очищали путем многократной перекристаллизации вещества из гексана. Выход составил 10,61 г (69%).

*Синтез (4-аллил-2-метоксифенокси)-пентаkis-(4-метилкарбоксифенокси)-циклотрифосфазена с последовательным введением фенолов.*

Синтез аналогичен предыдущему, но с другим соотношением реагентов: 5 г (0,0144 моль) ГХФ, 10,93 г (0,0718 моль) метилпарабена, 9,93 г (0,0718 моль) карбоната калия на первой стадии и 2,36 г (0,0144 моль) эвгенола, 0,33 г (0,0144 моль) металлического натрия на второй стадии. Продукт очищали путем многократной перекристаллизации вещества из гексана. Выход составил 10,78 г (71%).

*Синтез трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис-(4-карбоксилатофенокси)циклотрифосфазена.*

Синтез аналогичен получению гексакис(4-карбоксилатофенокси)циклотрифосфазена. Загружали 23,6 г *трет*-бутоксид натрия (0,2454 моль) и 5 г трис(4-аллил-2-метоксифенокси)трис(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена (0,00464 моль). Продукт очищали многократным промыванием дистиллированной водой. Выход составил 3,09 г (64%).

*Синтез пентакис(4-карбоксилатофенокси)-гидроксициклотри-фосфазена*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную обратным холодильником, механическим перемешивающим устройством и термометром, загружали 5 г (0,0144 моль) ГХФ, 10,93 г (0,0718 моль) метилпарабена и 11,91 г (0,0862 моль) карбоната калия и 150 мл ацетона.

Синтез вели при температуре 56°C и перемешивании в течении 2 часов. По окончании процесса смесь нагревали до 95°C и добавляли при постоянном перемешивании 50 мл 13 н водного раствора гидроксида калия. Реакцию продолжали в течение 2 часов, после чего продукт осаждали добавлением 300 мл воды и извлекали декантацией. Продукт очищали многократным промыванием водой и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Выход составил 7,59 г (63%).

*Синтез метакрилсодержащих олигофосфазенов на основе гексакис(4-карбоксилатофенокси)циклотрифосфазена и глицидилметакрилата (ГМА)*

В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную обратным холодильником, механическим перемешивающим устройством и термометром, загружали 1 г (0,001 моль) гексакис-(4-карбоксилатофенокси)-циклотрифосфазена и 10 мл диметилсульфоксида. Смесь перемешивали до полного растворения твердых частиц, после чего к образовавшемуся раствору добавляли 0,45 г (0,003 моль) глицидилметакрилата. Реакционную смесь нагревали до 100°C и перемешивали

при данной температуре в течение 24 часов. По окончании синтеза горячий раствор высаждали при перемешивании в 50 мл дистиллированной воды. Продукт выделяли декантированием из воды, многократно промывали свежей дистиллированной водой, и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 85°C. Выход составил 1,16 г (84%).

*Синтез метакрилсодержащих олигофосфазенов на основе смеси (4-карбоксилатофенокси)циклофосфазенов и ГМА*

Синтез аналогичен предыдущему. Загружали 1 г (0,003 моль) смеси (4-карбоксилатофенокси)циклофосфазенов, 10 мл ДМСО и 0,45 г (0,003 моль) ГМА. Продукт очищали многократным промыванием дистиллированной водой. Выход составил 1,23 г (89%).

*Синтез метакрилсодержащих олигофосфазенов на основе трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис-(4-карбоксилатофенокси)циклотри-фосфазена и ГМА*

Синтез аналогичен предыдущему. Загружали 1 г (0,0009 моль) трис(4-аллил-2-метоксифенокси)трис(4-карбоксилатофенокси)циклотрифосфазена, 10 мл ДМСО и 0,41 г (0,0028 моль) ГМА. Продукт очищали многократным промыванием дистиллированной водой. Выход составил 0,94 г (79%).

*Синтез метакрилового производного циклофосфазена на основе гексахлорциклотрифосфазена, метилпарабена и 2-гидроксиэтил-метакрилата*

а) 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) метилпарабена, 5,96 г (0,0431 моль) карбоната калия и 100 мл ацетона. Реакцию вели в течение 2 часов при температуре 56°C при перемешивании. По завершению реакции к полученной смеси добавляли 5,61 г (0,0431 моль) 2-гидроксиэтилметакрилата и 5,96 г (0,0431

моль) карбоната калия и реакционную массу перемешивали при температуре 56°C в течение еще 10 часов.

По окончании процесса реакционную смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Продукт очищали путем многократной перекристаллизации вещества. Выход составил 10,26 г (73%).

б) Загрузки исходных соединений и процесс получения конечного продукта аналогичны, однако изменена последовательность введения метилпарабена и 2-гидроксиэтилметакрилата в реакционную массу. Выход составил 11,39 г (81%).

### *Синтез фосфазенсодержащих метакриловых олигомеров*

*Стадия 1.* В трехгорлую колбу с механической мешалкой, обратным холодильником и насадкой Дина-Старка загружали 3,48 г ГХФ (0,01 моль), 54,72 г ДФП (0,24 моль), 40 г свежесушенного  $K_2CO_3$  и 500 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали при 80°C 5 часов и после охлаждения фильтрования и удаления растворителя на роторном испарителе получили 55,0 г смеси гексагидроксициклотрифосфазена (ГАРФ), и избыточного ДФП. По данным ЯМР  $^{31}P$ -спектроскопии образовавшийся ГАРФ содержит преимущественно гексагидроксиарилоксициклотрифосфазен  $P_3N_3(OArOH)_6$ .

*Стадия 2.* 15,3 г указанной смеси растворяли в 250 мл эпихлоргидрина и после образования гомогенного раствора постепенно добавляли при 60°C 8,1 г твердых пластинок КОН, содержащего 12 % воды. Скорость введения КОН определяли по температуре реакционной смеси, которая не должна превышать 70°C. После 6-часового перемешивания при указанной температуре охлажденную смесь отфильтровывали от солей и удаляли эпихлоргидрин отгонкой под вакуумом. Остаток растворяли в ацетоне, повторно отфильтровывали, отгоняли ацетон и высушивали продукт в вакууме.

Получали 16,7 г вязкой смолы с эпоксидным числом 21,6%, содержащей 28% эпоксифосфазена, который по данным ЯМР  $^{31}P$  и MALDI-TOF содержал

преимущественно гексаарилоксициклотрифосфазен с небольшой примесью соответствующего пентаэпоксида.

*Стадия 3.* Синтезированный фосфазенсодержащий эпоксидный олигомер растворяли в 250 мл толуола, вводили 3 мл метакриловой кислоты, 0,1 мас.% триметилбензиламмоний хлорида (катализатор) и 0,5 % гидрохинона (стабилизатор). Процесс осуществляли при 100°C, контролируя его по содержанию в реакционной смеси МАК. По достижении ее постоянного содержания охлажденный раствор промывали 3%-ным водным раствором карбоната калия, затем несколько раз водой. Раствор олигомера в толуоле сушили прокаленным сульфатом магния и после добавления 0,3 % гидрохинона отгоняли толуол в вакууме. Получили 17 г ФМО-24 с содержанием фосфазеновой фракции МГФ около 20 %.

Аналогично синтезировали ФМО-16 и ФМО-12.

*Синтез метакрилсодержащих олигофосфазенов на основе гексакис-(4-карбоксилатофенокси)циклотрифосфазена и ГМА*

В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную обратным холодильником, механическим перемешивающим устройством и термометром, загружали 1 г (0,001 моль) гексакис-(4-карбоксилатофенокси)-циклотрифосфазена и 10 мл диметилсульфоксида. Смесь перемешивали до полного растворения твердых частиц, после чего к образовавшемуся раствору добавляли 0,45 г (0,003 моль) глицидилметакрилата. Реакционную смесь нагревали до 100°C и перемешивали при данной температуре в течение 24 часов. По окончании синтеза горячий раствор высаждали при перемешивании в 50 мл дистиллированной воды. Продукт выделяли декантированием из воды, многократно промывали свежей дистиллированной водой, и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 85°C. Выход составил 1,16 г (84%).



*Синтез метакрилсодержащих олигофосфазенов на основе смеси (4-карбоксилатофенокси)циклофосфазенов и ГМА*

Синтез аналогичен предыдущему. Загружали 1 г (0,003 моль) смеси (4-карбоксилатофенокси)циклофосфазенов, 10 мл ДМСО и 0,45 г (0,003 моль) ГМА. Продукт очищали многократным промыванием дистиллированной водой. Выход составил 1,23 г (89%).

*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).

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 (0.04310 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 натрий-парабен 12.5 г (0.0718 моль). 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)-три-(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

многokратно промывали дистиллированной водой, после чего сушили в вакууме до постоянной массы.

Продукт очищали многokратным промыванием дистиллированной водой. Выход **IV** составил 58% (2.8 г).

*Синтез трис(4-эпокси-2-метоксифенокси)-трис-(4-метилкарбоксифенокси)-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) *m*-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, выходом 72 %.

*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 и получали Na-соль эвгенола, к которой 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 количество ДФП и избыток  $K_2CO_3$ . 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-3.

Эпоксидирование ГАРФ-3 осуществляли в избытке эпихлоргидрина как в предыдущем опыте. С выходом 76 % получали эпокси фосфазен VI.

#### *Синтез фосфазенэпоксидного олигомера типа VII*

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 гДФП, 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.

Стадия три. Полученный в количестве 13,68 г гидроксиарилоксициклотрифосфазен (ГАРФ-4) 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 VII с общим выходом 62 % с учетом выхода промежуточных соединений на предыдущих стадиях.

Аналогичным методом получены эпоксидные олигомеры на основе олигомера I.

### *Отверждение эпоксидных олигомеров*

Отверждение эпоксифосфазенов проводили в присутствии изометилтетрагидрофталевого ангидрина (МТГФА) нагреванием на воздухе при 140°C в течение 1-5 часов. Количество отвердителя рассчитывали по содержанию эпоксидных групп. Полноту отверждения оценивали по содержанию гель-фракции, определяемой в аппарате Сокслета, растворитель – диоксан.

### *Получение композиций стоматологического назначения*

В планетарный смеситель СПЛ-1.6 загружали 30.0 г триэтиленгликоль диметакрилата (ТГМ-3), 70.0 г бис-феноксиглицидилоксиметакрилата (бис-ГМА), выбранные для исследования количества (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 %) от массы бисметакрилатов фосфазенсодержащих метакрилатов и 1,0 мас.% фотоиницирующих добавок: камфорохинон/4-этилдиметиламинобензоат в равномольном соотношении; смесь перемешивали при 45 °С в течение одного часа до образования гомогенной композиции.

Наполнение указанной композиции проводили смешением связующего с 70 мас.% силанизированного стеклонаполнителя Varium Borosilicate EEG102-07. Перемешивание проводили в течение 5 часов до образования однородной массы. Отверждение осуществляли при 40°C под действием УФ-излучения лампы Rainbow curing light с LED в течении 40-60 с.

*Физико-механические свойства* отвержденных композиций определяли согласно ГОСТ 31574-2012 «Материалы стоматологические полимерные восстановительные». Предел прочности при сжатии и изгибе, модуль упругости при изгибе, определяли с помощью испытательной машины Model 3345 (Instron, США); микротвердость оценивали с помощью твердометра HVS-100B.

Измерение адгезии к тканям зуба для модифицированных фосфазенами композиций проводили в соответствии с методикой ГОСТ Р 56924-2016 (ИСО 4049:2009).

### 3.3 Методы анализа

Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  и ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на приборе «Bruker AM-360» на частотах 146 и 360 МГц соответственно.

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.

Рентгенодифракционный анализ кристаллов ГЭФ проводили при 100 К на автоматическом трехкружном дифрактометре "Smart APEX2 CCD" (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}} \leq 58^\circ$ ).

Масс-спектрометрический анализ MALDI-TOF осуществляли на приборе MALDI Bruker Autoflex Speed (Bruker Daltonics Inc., Германия), оснащенным твердотельным лазером ( $\lambda$  355 nm) в режиме рефлектрона и регистрации положительных ионов (диапазон регистрируемых масс 200-1500 Да). В качестве матрицы использовали дитранол, который растворяли в абсолютизированном ТГФ (30 мг/мл). Тот же растворитель использовали для приготовления раствора аналита 2 (мг/мл). 10 мкл раствора аналита смешивали с 30 мкл раствора матрицы, 1 мкл полученной смеси наносили на стальную мишень MTP 384 ground steel (Bruker Daltonics Inc., Германия). Энергия лазера подбиралась индивидуально для каждого образца, частота облучения 50 Гц, при регистрации масс-спектра суммировались данные, полученные при 10 последовательных облучениях. Для сбора и обработки данных использовали программный комплекс Bruker Compass for flexSeries 1.4.

Количественное определение углерода, водорода, азота, (конфигурация CHNS/O) проводили на приборе Thermo Flash 2000.

Вязкость определяли на приборе Брукфильда при скорости сдвига 50 с $^{-1}$ .

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

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы реакции хлорциклофосфазенов с функциональными фенолами и синтезированы ряды новых арилоксициклофосфазенов (АЦФ), содержащих в связанных с атомами фосфора арилокси-радикалах гидроксильные, сложноэфирные, карбоксильные, аллильные, эпоксидные и метакриловые функциональные группы.

Установлены взаимосвязи между условиями указанных реакций, выходом и составами АЦФ, в которых идентифицировано более 70 индивидуальных соединений.

Полученные результаты существенно расширяют синтетические возможности химии олигомерных и полимерных фосфазенов и делают их более доступными для практического использования.

Реологическими и термо-химическими методами установлены оптимальные температурно-временные условия получения на основе АЦФ полностью негорючих полимерных композиционных материалов.

### **Выводы:**

1. Синтезированы и охарактеризованы циклофосфазеновые олигомеры, содержащие в связанных с атомами фосфора арилоксирадикалах одинаковые или различные функциональные группы. Установлены состав и строение этих олигомеров, а также возможность их использование в качестве модификаторов органических полимеров и компонентов связующих для огнестойких или негорючих полимерных композиционных материалов с повышенной термостойкостью.

2. Взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) с Na-фенолятом 4-аллил-2-метоксифенола получен и впервые выделен в кристаллическом виде гексакис(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазен, рентгеноструктурный анализ которого выявил нехарактерное для тримерного цикла нарушение его планарности.

3. Эпоксидированием аллильных связей гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)-циклотрифосфазена надкислотами получен олигоэпоксид, содержащий до 70 % гексакс(4-глицидил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена и более 30 % димерного эпоксида, образование которого объяснено межмолекулярным взаимодействием эпоксидной группы одного цикла с ее енольной формой другого эпоксида.

4. Установлены оптимальные условия взаимодействия хлорциклофосфазенов или их частично замещенных производных с дифенилолпропаном и резорцином и получены полигидроксиарилоксициклофосфазены с максимальной степенью замещения хлора и отсутствием гелеобразования.

5. Реакцией гидроксиарилоксициклотрифосфазенов с эпихлоргидрином синтезированы ряды фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО), содержащих до 5 мас.% фосфора, и способных к отверждению обычными или фосфазенсодержащими отвердителями с образованием огнестойких или полностью негорючих композиций.

6. Обнаружено явление частичной или полной замены арилокси-групп в исходных олигоарилоксициклофосфазенах при взаимодействии их с фенолятами других фенолов.

7. На основании реологических исследований и данных совмещенного термического анализа установлены оптимальные условия отверждения ФЭО различными отвердителями и возможности их переработки существующими методами.

8. Обнаружено явление изменения экзотермического эффекта на эндотермический при отверждении ФЭО карбоксилсодержащими фосфазеновыми олигомерами.

9. Использование ФЭО для модификации эпоксидных смол или в качестве компонентов связующих позволило повысить огнестойкость образующихся полимерных композиционных материалов при сохранении или повышении их физико-химических и механических характеристик.



10. Метакрилатсодержащие олигофосфазены прошли успешные испытания в качестве модификаторов стоматологических пломбировочных материалов в 1,5-2 раза повышающих их основные характеристики и рекомендованы для практического использования.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность и признательность за помощь в выполнении отдельных экспериментов и исследований д.х.н., профессору И.Ю. Горбуновой, д.т.н., профессору И.Д. Симонову-Емельянову, д.т.н., профессору В.П. Чуеву, к.х.н. В.Ф. Посоховой, к.х.н., доценту И.С. Сиротину, к.х.н., доценту Н.С. Бредову, к.х.н, доценту Е.М. Чистякову, к.х.н. К.А. Бригаднову, к.х.н. Р.С. Борисову, к.ф-м.н. И.Б. Сокольской, к.х.н. В.А. Полякову, Р.А. Мусинову и всем сотрудникам кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

MALDI-TOF	–	Matrix Assisted Laser Desorbtion/Ionization - time-of-flight
Ph	–	Фенил
АФО	–	Арилоксифосфазеновые
ДМСО	–	Диметилсульфоксид
ДСК	–	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ДФП	–	4,4'-дигидроксидифенил-2,2-пропана (диан)
ДХФ	–	Додекахлорциклогексафосфазен (гексамер)
Бис-ГМА	–	2,2-бис-[4-(3-метакрилоилокси-2-гидроксипропокси)-фенил] пропана
ГАРФ	–	Гидроксиарилоксициклофосфазен
ГМА	–	Глицидилметакрилат
ГПХ	–	Гель-проникающая хроматография
ГХФ	–	Гексахлорциклотрифосфазен (тример)
ГЭМ	–	2-гидроксиэтилметакрилат
ГЭФ	–	Гексакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена
ГЭЭФ	–	Продукт эпоксидирования гексакис-(4-аллил-2-метокси- фенокси)циклотрифосфазена
ДФП	–	Дифенилолпропан
ДГЭБА	–	Диглицидиловый эфир бисфенола А
МАК	–	Метакриловая кислота
МБПА	–	4,4'-метилен-бис-(2,6-изопропиланилин)
МТГФА	–	Изометилтетрагидрофталевый ангидрид
МГФ	–	Метакрилат-гидроксифосфазен
ММА	–	Метилметакрилат
Парабен	–	Метилловый эфир <i>n</i> -бензойной кислоты, метилпарабен
ОХФ	–	Октахлорциклотерафосфазен (тетрамер)
ПКМ	–	Полимерные композиционные материалы
ФМО	–	Фосфазен-метакрилатный олигомер

ФХФ	–	Феноксихлорциклофосфазен
ФЭО	–	Фосфазен-эпоксидный олигомер
ТГМ-3	–	Триэтиленгликольдиметакрилат
<i>Трет</i> -BuONa	–	Натрия <i>трет</i> -бутоксид
ТГФ	–	Тетрагидрофуран
ТЭА	–	Триэтиламин
ХЦФ	–	Хлорциклофосфазены
Эвгенол	–	4-аллил-2-метоксифенол
ЭО	–	Органический эпоксид
ЭФ	–	Фосфазеновый эпоксид
ЭХГ	–	Эпихлоргидрин
ЯМР	–	Ядерный магнитный резонанс.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Hofmann, A.W. (Hrsg.): Aus Justus Liebigs und Friedrich Wöhlers Briefwechsel in den Jahren 1829-1873 / A.W. Hofmann - Verlag: Braunschweig Vieweg. 1888. - 63 S.
2. Liebig, J. About some nitrogen compounds/ J. Liebig // *Annales pharmaceutiques françaises*. - 1834. - V. 11. - S. 139-150. doi:10.1002/jlac.18340110202.
3. Rose, H. Ueber eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff / H. Rose // *Annales pharmaceutiques françaises*. - 1834. - V. 11. - S. 129-139. doi:10.1002/jlac.18340110202.
4. Gladstone, J.H. On chlorophosphuret of nitrogen. and its products of decomposition / Gladstone J.H., Holmes J.D. On // *Journal of the Chemical Society*. – 1864. - № 17. - P. 225-237.
5. Gladstone, J.H.. Holmes J.D. Sur le chlorophosphure d'azote et ses produits de décomposition. // *Annales de Chimie et de Physique*. - 1864. - V.3. - P. 465-467.
6. Wichelhaus, H. Ueber chlorphosphorstickstoff / H. Wichelhaus // *Berichte*. - 1870. - Bd 3. - S. 163-166.
7. Stokes, H.N. Ueber Chlorphosphorstickstoff und zwei seiner homologen Verbindungen / H.N. Stokes // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. - 1895. - 28. - S. 437-439.
8. Stokes, H.N. On the chloronitrides of phosphorus / H.N. Stokes // *Journal of the American Chemical Society*. - 1897. - V. 19. - P. 782-796.
9. Stokes, H.N. On trimetaphosphimic acid and its decompositionproducts / H. N. Stokes // *American Chemical Journal*. - 1896. - V. 18. - P. 629.
10. Stokes, H.N. On the metaphosphimic acid / H.N. Stokes // *American Chemical Journal*. – 1898. - V. 20. - P. 740.
11. Schenck, R. Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.). / R. Schenck, G. Römer // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. - 1924. - B. 57. - Nr. 8. - S. 1343-1355.

12. Meyer, K.H. Sur le chlorure de poly-phosphornitrile, caoutchouc inorganique / K.H.Meyer, W. Lotmar, G.W. Pankow // *Helvetica Chimica Acta*. - 1936. - 19(1). - P. 930-948.
13. Steinman, R. The Preparation and Physical Properties of Trimeric Phosphonitrilic Chloride / R. Steinman, F.B. Schirmer, L.F. Audrieth // *Journal of the American Chemical Society*. - 1942. - V. 64. - № 10. - P. 2377-2378.
14. Patat, F., and F. Kollinsky. Über die polymerisation des phosphornitrilchlorids / F. Patat, F. Kollinsky // *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physic*. - 1951. - V. 6.1. - P. 292-317.
15. Patat, F., Frömbling, K. Über die Polymerisation des Phosphornitrilchlorids II. / F. Patat, K. Frömbling // *Monatshefte für Chemie*. - 1955. - 86. - P. 718-734.
16. Konecny, J. O. Polymerization of dichlorophosphinic nitrides / J.O. Konecny, C.M. Douglas // *Journal of Polymer Science*. - 1959. - V. 36(130). - P. 195-203.
17. Shaw, R.A. Isomeric phenyl derivatives of the phosphonitrilic chlorides / R.A. Shaw, C. Stratton // *Chemistry & Industry*. - 1959. - 52p.
18. Shaw, R.A. Infrared absorption spectra of trimeric and tetrameric phosphonitrilic halide derivatives / R.A. Shaw // *Chemistry & Industry*. - 1959. - 54p.
19. Ray, S.K. Primary and secondary alkylamino-derivatives of trimeric phosphonitrilic chloride. S.K. Ray, R.A. Shaw. *Chemistry & Industry*. - 1959. - 53p.
20. Wells, F.B.G. Phenyl derivatives of cyclotriphosphazatriene (Phenyltriphosphonitriles). / F.B.G. Wells, R.A. Shaw // *Chemistry & Industry*. - 1960. - P. 1189-1190.
21. Becke-Goehring, M. Phosphonitrilic Chlorides from Phosphorus Pentachloride / M. Becke-Goehring, E. Fluck // *Angewandte Chemie International Edition in English*. - 1962. - V. 1. - № 6. - P. 281-285.
22. Becke-Goehring, M. Über Phosphorstickstoffverbindungen. XIV. Die Verbindungen mit der Zusammensetzung  $P_2NCl_7$  / M. Becke-Goehring, W. Lehr // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. - 1963. - V. 325. - № 5-6. - P. 287-301.

23. Глушкова, М.А. Ершова М.М., Буслаев Ю.А. Синтез фосфонитрилхлорида в нитробензоле / М.А. Глушкова, М.М. Ершова, Ю.А. Буслаев // Журнал неорганической химии. - 1964. - Т. 10. - № 4. - С. 1943-1943.

24. Becke-Goehring, M. Über Phosphor-Stickstoff-Verbindungen. XVI. Die Synthese der Phosphornitrid-dichloride / M. Becke-Goehring, W. Lehr // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. - 1964. - V. 327. - № 3-4. - P. 128-138.

25. Живухин, С.М. Синтез фосфонитрилхлоридов / С.М. Живухин, В.Б. Толстогузов, В.В. Киреев и др. // Журнал неорганической химии. - 1965. - Т. 10. - № 2. - С. 332-334.

26. Живухин, С.М. Синтез фосфонитрилхлоридов в присутствии катализаторов / С.М. Живухин, В.В. Киреев, Г.С. Колесников и др. // Журнал органической химии. - 1969. - Т. 4. - С. 1051-1056.

27. Emsley, J. Elucidation of the reaction of phosphorus pentachloride and ammonium chloride by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy / J. Emsley, P.V. Udy // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. - 1970. - P. 3025-3029.

28. Emsley, J. Factors influencing the preparation of the cyclic phosphonitrilic chlorides / J. Emsley, P.V. Udy // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. - 1971. - P. 768-772.

29. Живухин, С.М. Реакция тримера фосфонитрилхлорида с ароматическими диоксисоединениями / С.М. Живухин, В.В. Киреев, А.Н. Зеленецкий // Журнал прикладной химии. - 1966. - Т. 39. - № 1. - С. 234-237.

30. Киреев, В.В. Полифосфазены / В.В. Киреев, Г.С. Колесников, И.М. Райгородский // Успехи химии. - 1969. - Т. 38. - № 8. - С. 1504-1534.

31. Allcock H.R. The synthesis of functional polyphosphazenes and their surfaces // Applied organometallic chemistry. - 1998. - V.12. - P. 659-666.

32. Andrianov, A.K. Polyphosphazenes for biomedical applications / A.K. Andrianov. - John Wiley & Sons, 2009. - 461p.

33. Чуев, В.П. Метакрилатсодержащие олигофосфазены как перспективные модификаторы полимерных композиционных материалов для стоматологии/ Чуев В.П., Гапочкина Л.Л., Бузов А.А. и др. // Институт Стоматологии. - №3. - 2010. - С. 94-96.
34. Andrianov, A.K., Allcock, H.R. Polyphosphazenes in Biomedicine, Engineering, and Pioneering Synthesis / A.K. Andrianov, H.R. Allcock // ACS Symposium Series 1298. - Washington, D.C.: American Chemical Society. - 2018. - P. 272.
35. Allcock, H. Phosphorus-nitrogen compounds: cyclic, linear, and high polymeric systems / H. Allcock - Amsterdam: Elsevier, 2012. -497p.
36. Gleria, M. Polyphosphazenes: A Review / M. Gleria, R.D. Jaeger // New Aspects in Phosphorus Chemistry V. - 2005. - V. 250. - P. 165-251.
37. Qian, L. Bi-phase flame-retardant effect of hexa-phenoxy-cyclotriphosphazene on rigid polyurethane foams containing expandable graphite / L. Qian, F. Feng, S. Tang // Polymer. - 2014. - V. 55. - № 1. - P. 95-101.
38. El Gouri, M. Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin / El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S.E. et al. // Polymer Degradation and Stability. - 2009. - V. 94. - № 11. - P. 2101-2106.
39. Chiou, J.-Y. Fine dispersion of phosphazene-amines and silicate platelets in epoxy nanocomposites and the synergistic fire-retarding effect / J.-Y. Chiou, T.-K. Huang, K.-H. Hsieh, J.-J. Lin // Journal of Polymer Research. - 2014. - V. 21. - № 6. - P. 467.
40. Lu, S., Hamerton, I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers / S. Lu, I. Hamerton // Progress in Polymer Science. - 2002. - V. 27. - № 8. - P. 1661-1712.
41. 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.

42. Киреев, В.В. Синтез и модификация олигоарилоксициклотрифосфазенов на основе 4,4'-дигидроксибензил-2,2'-пропана / В.В. Киреев, Е. М. Чистяков, С. Н. Филатов и др. // *Высокомолекулярные соединения, Серия Б.* - 2011. - Т. 53. - № 7. - С. 1142-1149.

43. 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.

44. Medici, A. Functionalization of phosphazenes. 1. Synthesis of phosphazene materials containing hydroxyl groups / A. Medici, G. Fantin, P. Pedrini et al. // *Macromolecules.* - 1992. - V. 25. - № 10. - P. 2569-2574.

45. Liu, J. Synthesis, characterization and curing properties of a novel cycloliner phosphazene-based epoxy resin for halogenfree flame retardancy and high performance / J. Liu, J. Tang, X. Wang et al. // *RSC Advances.* - 2012. - V.2. - № 13. - P. 5789-5799.

46. 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.

47. Zhu, L. Crosslinked Poly[cyclotriphosphazene-co-(4,4'-sulfonyldiphenol)] Microspheres via Precipitation Polymerization and Their Superior Thermal Properties / L. Zhu, Y. Zhu, Y. Pan et al // *Macromolecular Reaction Engineering.* - 2007. - V. 1. - № 1. - P. 45-52.

48. Xiaojun, G. Synthesis of novel epoxy-group modified phosphazene-containing nanotube and its reinforcing effect in epoxy resin / G. Xiaojun, H. Xiaobin, W. Hao et al // *European Polymer Journal.* - 2011. - V. 47. - № 5. - P. 903-910.

49. 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.

50. E. H. Kober, H. F. KnowLederle and G. F. Ottmann, US Patent, 3462518, C07D,C07F, C10M, 1969.



51. Fantin, G. Functionalization of poly(organophosphazenes)-III synthesis of phos-phazene 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.
52. Reed, N. N. Stealth Star Polymers: A New High-Loading Scaffold for Liquid-Phase Organic Synthesis / N. N. Reed, K. D. Janda // *Organic Letters*. - 2002. - V. 4. - № 9. - P. 1311-1313.
53. Allcock, H. R. The Synthesis and Characterization of Small Molecule and High Polymeric Phosphazenes Bearing Cinnamate Groups / H. R. Allcock, C. G. Cameron // *Macromolecules*. - 1994. - V. 27. - P. 3125-3130.
54. H. R. Allcock, C. G. Cameron and D. E. Smith, US Patent, 5464932, C08G, 1995.
55. Chang, J. Y. Preparation of Star-Branched Polymers with Cyclotriphosphazene Cores / J. Y. Chang, H. J. Ji, M. J. Han et al // *Macromolecules*. - 1994. - V. 27. - № 6. - P. 1376-1380.
56. Inoue, K. Synthesis of well-defined polystyrene with multi-functional end groups utilizing cyclotriphosphazene / K. Inoue, S. Negayama, T. Itaya et al // *Macromolecular Rapid Communications*. - 1997. - V. 18. - № 3. - P. 225-231.
57. Yuan, W. Synthesis, characterization and degradation of hexa-armed star-shaped poly(l-lactide)s and poly(d,l-lactide)s initiated with hydroxyl-terminated cyclotriphosphazene / W. Yuan, L. Zhu, X. Huang et al // *Polymer Degradation and Stability*. - 2005. - V. 87. - № 3. - P. 503-509.
58. Николаев А.Ф. Пластические массы / А. Ф. Николаев, Ван Эр-Тень, Г.А. Зырянова и др. // *Пластические массы*. - 1966. - № 3. - P. 17.
59. Lee, H.; Neville, K. *Handbook of Epoxy Resins*/ H. Lee, K. Neville. - McGraw-Hill: New York, 1967. - 897p.
60. Potter, W. G. *Epoxy Resins* / W. G. Potter // Springer-Verlag: New York, 1970. - P. 92-209.

61. Lubin, G., Ed. Handbook of Composites / G. Lubin // Van Nostrand Reinhold: New York, 1982. - P. 57-89.
62. Gouri, M. Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin / M. Gouri, A. Bachiri, S. E. Hegazi et al // Polymer Degradation and Stability. - 2009. - V. 94. - No. 11. - P. 2101-2106.
63. Gouri, M. Synthesis and thermal degradation of phosphazene containing the epoxy group / M. Gouri, S. E. Hegazi, M. Rafik et al // Annales de Chimie: Science des Matériaux. - 2010. - V. 35. - No. 1. - P. 27-39.
64. Gouri, M. A phosphazene compound multipurpose application—Composite material precursor and reactive flame retardant for epoxy resin materials / M. Gouri, A. Bachiri, S. Hegazi et al // Journal of Materials and Environmental Science. - 2011. - V. 2. - P. 319-334.
65. Gour, M., 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) / M. Gour, A. Harfi // Journal of Materials and Environmental Science. - 2012. - V. 3. - No. 1. - P. 17-33.
66. Liu, H. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy / H. Liu, X. Wang, D. Wu // Polymer degradation and stability. - 2014. - T. 103. - P. 96-112.
67. Wang, D. Cyclotriphosphazene based materials: Structure, functionalization and applications / D. Wang, X. Xu, Y. Qiu et al // Progress in Materials Science. - 2024. - P. 101232.
68. Hayes, R. F. The mechanism of a phosphazene–phosphazane rearrangement / R. F. Hayes, C. W. Allen // Dalton Transactions. - 2016. - V. 45. - Iss. 5. - P. 2060-2068.

69. Dagdag, O. Anticorrosive properties of Hexa (3-methoxy propan-1, 2-diol) cyclotri-phosphazene compound for carbon steel in 3% NaCl medium: Gravimetric, electrochemical, DFT and Monte Carlo simulation studies / O. Dagdag, A. El Harfi, M. El Gouri et al // *Heliyon*. - 2019. - V. 5. - No. 3. - Article 1340. DOI:10.1016/j.heliyon.2019.e01340.

70. Chen-Yang, Y. A flame-retardant phosphate and cyclotriphosphazene-containing epoxy resin: Synthesis and properties / Y. W. Chen-Yang, H. F. Lee, C. Y. Yuan // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2000. - V. 38. - No. 6. - P. 972-981.

71. Lakshmikandhan, T. Development of phosphazene imine-modified epoxy composites for low dielectric, antibacterial activity, and UV shielding applications / T. Lakshmikandhan, K. Sethuraman, A. Chandramohan et al // *Polymer Composites*. - 2017. - V. 38. - P. E24-E33.

72. Xu, G.-R. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance / G.-R. Xu, M.-J. Xu, B. Li // *Polymer Degradation and Stability*. - 2014. - V. 109. - P. 240-248.

73. You, G. A well-defined cyclotriphosphazene-based epoxy monomer and its application as a novel epoxy resin: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy / G. You, Z. Cai, H. Peng et al // *Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements*. - 2014. - V. 189. - No. 4. - P. 541-550.

74. Chistyakov, E. M. Thermal polycondensation of hexa-p-hydroxymethylphenoxy cyclotriphosphazene / E. M. Chistyakov, V. V. Kireev, S. N. Filatov et al // *Polymer Science, Series B*. - 2012. - V. 54. - No. 7-8. - P. 407-412.

75. Филатов С.Н. Синтез функциональных производных олигоорганоксициклотрифосфазенов и полимеров на их основе. дис. ¼ д-ра хим. наук. Москва, 2016.

76. Liu, F. Preparation and properties of novel inherent flame-retardant cyclotriphosphazene-containing epoxy resins / F. Liu, H. Wei, X. Huang et al // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. - 2010. - V. 49, No. 5. - P. 1002-1011.

77. Bai, Y. Novel cycloliner cyclotriphosphazene-linked epoxy resin for halogen-free fire resistance: Synthesis, characterization, and flammability characteristics / Y. Bai, X. Wang, D. Wu // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. - 2012. - V. 51, No. 46. - P. 15064-15074.

78. Терехов И.В. Функциональные олигомерные арилоксициклотрифосфазены и полимерные композиции на их основе. Дис. канд. хим. наук. Москва, 2014.

79. Jian, S. Novel spirocyclic phosphazene-based epoxy resin for halogen-free fire resistance: synthesis, curing behaviors, and flammability characteristics / S. Jian, W. Xiaodong, W. Dezheng // *ACS Applied Materials Interfaces*. - 2012. - V. 4, No. 8. - P. 4047-4061.

80. Hua, F., Xiaodong, W., Dezheng, W. Fabrication of spirocyclic phosphazene epoxy-based nanocomposites with graphene via exfoliation of graphite platelets and thermal curing for enhancement of mechanical and conductive properties / F. Hua, W. Xiaodong, W. Dezheng // *Industrial Engineering Chemistry Research*. - 2013. - V. 52, No. 30. - P. 10160-10171.

81. Gleria, M. Aspects of Phosphazene Research / Gleria M., De Jaeger R. // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. - 2001. - V. 11. - No. 1. - P. 1-45.

82. Bertani, R. New phosphazene-based chain extenders containing allyl and epoxide groups / Bertani R., Boscolo-Boscoletto A., Dintcheva N. et al // *Designed Monomers and Polymers*. - 2003. - V. 6. - No. 3. - P. 245-266.

83. Scaffaro, R. Effect of adding new phosphazene compounds to poly(butylene terephthalate)/polyamide blends. I: Preliminary study in a batch mixer / Scaffaro R., Botta L., La Mantia F. P. et al // *Polymer Degradation and Stability*. - 2005. - V. 90. - No. 2. - P. 234-243.

84. Zhang, X. Hexa(eugenol)cyclotriphosphazene modified bismaleimide resins with unique thermal stability and flame retardancy / Zhang X., Akram R., Zhang S. et al // *Reactive and Functional Polymers*. - 2017. - V. 113. - P. 77-84.

85. Liu, T. Flame retardant eugenol-based thiol-ene polymer networks with high mechanical strength and transparency / T. Liu, L. Sun, R. Ou et al // *Chemical Engineering Journal*. - 2019. - V. 368. - P. 359-368.

86. Li, J. The flame-retardant properties and mechanisms of poly(ethylene terephthalate)/hexakis (para-allyloxyphenoxy) cyclotriphosphazene systems / J. Li, F. Pan, X. Zeng et al. // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2015. - V. 132. - № 44. - P. 42711.

87. Fantin, G. Functionalization of poly(organophosphazenes)-III synthesis of phosphazene materials containing carbon-carbon double bonds and epoxide groups // Fantin G., Medici A., Fogagnolo M., Pedrini P., Gleria M., Bertan R., Facchin G. // *European Polymer Journal*. - 1993. - V. 29. - № 12. - P. 1571-1579.

88. Dagdag, O. Dendrimeric Epoxy Resins Based on Hexachlorocyclotriphosphazene as a Reactive Flame Retardant Polymeric Materials: A Review / O. Dagdag, A. El Bachiri, O. Hamed et al // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. - 2021. - V. 31. - P. 3240-3261.

89. Zhou, X. Polyphosphazenes-based flame retardants: A review / X. Zhou, S. Qiu, X. Mu et al. // *Composites Part B: Engineering*. – 2020. - V. 202. - P. 108397. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108397>

90. Usri, S.N. A Review on Synthesis, Structural, Flame Retardancy and Dielectric Properties of Hexasubstituted Cyclotriphosphazene / S.N. Usri, Z. Jamain, M. Z.H. Makmud // *Polymers*. - 2021. - V. 13. - № 17. - P. 2916. <https://doi.org/10.3390/polym13172916>

91. Солдатенков А. Основы органической химии душистых веществ для прикладной эстетики и ароматерапии / А.Т. Солдатенков, Н.М. Колядина, Ле Туан Ань и др.; под ред. АТ. Солдатенкова. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. - 240 с.

92. Pramod, K. Eugenol: A Natural Compound with Versatile Pharmacological Actions / K. Pramod, S. H. Ansari, J. Ali // *Natural Product Communications*. - SAGE Publications Inc. - 2010. - V. 5.- № 12.- P. 1999-2006.

93. Khalil, A.A. Essential oil eugenol: sources, extraction techniques and nutraceutical perspectives / A.A. Khalil, U.U. Rahman, M.R. Khan et al // RSC Advances. - Royal Society of Chemistry. - 2017. - V. 7. - № 52. - P. 32669-32681.
94. Kimura, T. Electrical properties of a cyclotriphosphazene matrix polymer: Cyclotri(trifluoroethoxy, acryloyloxyethyleneoxy) phosphazene matrix polymer / T. Kimura, M. Kajiwara // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. - 1992. - V. 2.- P. 431-441.
95. Li, J. Effect of trisilanolphenyl-POSS on rheological, mechanical, and flame-retardant properties of poly(ethylene terephthalate)/cyclotriphosphazene systems / J. Li, X. Yan, X. Zeng et al. // Journal of Applied Polymer Science. - 2018. - V. 135. - P. 45912.
96. MJ, X. Hexa-[4-(glycidylcarbonyl) phenoxy] cyclotriphosphazene chain extender for preparing high-performance flame retardant polyamide 6 composites / X. MJ, K. Ma, J. DW. et al // Polymer. - 2018. - V. 146. - P. 63-72.
97. Bezman, I. Nitrile Formation by Reaction of Triphosponitrilic Chloride with Carboxylic Acid Salts / I. Bezman, W. Reed // Journal of the American Chemical Society. - 1960. - V. 82. - № 9. - P. 2167-2168.
98. Allcock, H. Recent advances in phosphazene (phosponitrilic) chemistry / H. Allcock // Chemical Reviews - 1972. - V. 72. - № 4. - P. 315-356.
99. Fantin, G. Cyclophosphazenes containing acetyl salicylic (aspirin) substituents / G. Fantin, M. Fogagnolo, M. Gleria et al. // Tetrahedron. - 1996. - V. 52. - № 28. - P. 9535-9540.
100. Bing, B. Synthesis, thermal property and hydrolytic degradation of a novel star-shaped hexa[p-(carbonylglycinomethylester)phenoxy]-cyclotriphosphazene / B. Bing, B. Li // Science in China Series B: Chemistry. - 2009. - V. 52. - № 12. - P. 2186–2194.
101. Chistyakov, E.M. Synthesis and structure of hexa-p-acetamidophenoxy cyclotriphosphazene / E.M. Chistyakov, S.N. Filatov, V.V. Kireev et al. // Russian Journal of General Chemistry. - 2012. - V. 82. - № 6. - P. 1065-1068.

102. Yang, Z. Improved thiophene solution selectivity by  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions in pervaporative poly [bis (p-methyl phenyl) phosphazene] desulfurization membrane. / Z. Yang, W. Zhang, T. Wang, J. Li. // *Journal of Membrane Science*. - 2014 - V. 454 - P. 463-469.
103. Xu, G.R. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance. / G. R. Xu, M. J. Xu, B. Li. // *Polymer Degradation and Stability*. - 2014 - V. 109 - P. 240-248.
104. Panfilova, D.V. Evaluation of thermal properties of carboxy-phenoxy cyclotriphosphazenes / D.V. Panfilova, E.M. Chistyakov, A.S. Tupikov et al. // 16th International multidisciplinary scientific geoconference SGEM Albena. Bulgaria. 2016. - 2016. - V.1. - P. 103-109.
105. Allcock, H.R. Oxidation of poly [bis (4-methylphenoxy) phosphazene] surfaces and chemistry of the surface carboxylic acid groups. / H.R. Allcock, R.J. Fitzpatrick, L. Salvati. // *Chemistry of Materials*. - 1992 - V. 4 - N 4 - P. 769-775.
106. Allcock, H.R. Controlled formation of carboxylic acid groups at polyphosphazene surfaces: oxidative and hydrolytic routes. / H.R. Allcock, C.T. Morrissey, W.K. Way et al. // *Chemistry of Materials* - 1996 - V. 8 - N 12 - P. 2730-2738.
107. Fantin, G. Cyclophosphazenes containing acetyl salicylic (aspirin) substituents / G. Fantin, M. Fogagnolo, M. Gleria et al. // *Tetrahedron*. - 1996. - V. 52. - № 28. - P. 9535-9540.
108. Allcock, H.R. An ionically crosslinkable polyphosphazene: poly[bis(carboxylatophenoxy)phosphazene] and its hydrogels and membranes / H.R. Allcock, S. Kwon // *Macromolecules*. - 1989. - V. 22. - № 1. - P. 75-79.
109. Miyata, K. Synthesis of heteroarm star-shaped block copolymers with cyclotriphosphazene core and their compatibilizing effects on PPO/Nylon 6 blends / K. Miyata, Y. Watanabe, T. Itaya et al. // *Macromolecules*. - 1996. - V. 29. - № 11. - P. 3694-3700.

110. Song, S.-C. Synthesis and hydrolytic properties of polyphosphazene/(diamine)platinum/saccharide conjugates / S.-C. Song, Y.S. Sohn // *Journal of Controlled Release*. - 1998. - V. 55. - N 2–3. - P. 161-170.

111. Song, S.-C. Synthesis and antitumor activity of poly (organophosphazene)/doxorubicin conjugates / S.-C. Son, C.O. Lee, Y.S. Sohn // *Bulletin-Korean Chemical Society*. - 1999. - V. 20. - N 2. - P. 250-252.

112. Andrianov, A.K. Synthesis and biologically relevant properties of polyphosphazene polyacids / A.K. Andrianov, Y.Y. Svirkin, M.P. LeGolvan // *Biomacromolecules*. - 2004. - V. 5. - P. 1999-2006.

113. Cho, Y. Functionalization of organophosphazene trimers: synthesis and characterization of hexakis (dicarboxylic amino acid ester) cyclotriphosphazenes and their salt derivatives / Y. Cho, H. Baek, Y.S. Sohn // *Polyhedron*. - 1999. - V. 18. - №13. - P. 1799-1804.

114. Mutwiri, G. Poly [di (sodium carboxylatoethylphenoxy) phosphazene](PCEP) is a potent enhancer of mixed Th1/Th2 immune responses in mice immunized with influenza virus antigens / G. Mutwiri, P. Benjamin, H. Soita et al. // *Vaccine*. - 2007. - V. 25. - N 7. - P. 1204-1213.

115. Li, B. Temperature-controlled synthesis and luminescent properties of two novel coordination polymers modeled by hexa-carboxylate ligand derived from cyclotriphosphazene / B. Li, X. Dai, X.Meng et al. // *Chemical Society Dalton Transactions*. - 2013. - V. 43. - P. 2558-2593.

116. Ling, Y. A metal–organic framework based on cyclotriphosphazene-functionalized hexacarboxylate for selective adsorption of CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> over CH<sub>4</sub> at room temperature / Y.Ling, C.Song, Y.Feng et al. // *CrystEngComm*. - 2015. - V. 17. - N 33. - P. 6314-6319.

117. Magiri, R. Intradermal immunization with inactivated swine influenza virus and adjuvant polydi(sodium carboxylatoethylphenoxy)phosphazene (PCEP) induced humoral and cell-mediated immunity and reduced lung viral titres in pigs / R.Magiri, K.Lai, A.Chaffey et al. // *Vaccine*. - 2018. - V. 36. - №. 12. - P. 1606-1613.



118. Erkovan, A.O. Catalytic activation of persulfate by 3D Cd(II) coordination polymers based on a flexible cyclotriphosphazene-functionalized ligand / A.O.Erkovan, A.Seifi, B.T.Aksoy et al. // *Polyhedron* . - 2023 . - V. 241. - P. 116472. doi:10.1016/j.poly.2023.
119. Dagdag, O. Progress in the Field of Cyclophosphazenes: Preparation, Properties, and Applications / O. Dagdag, H. Kim. // *Polymers*. - 2023. - V. 16. - №. 1. - P. 122. doi:10.3390/polym16010122.
120. Allcock, H.R. Patent US 5053451A. - 1990. - USA. The Pennsylvania Research Corporation
121. Miyata, K. Synthesis and thermal properties of polyesters from cyclotriphosphazene / K. Miyata, K. Muraoka, T. Itaya et al. // *European Polymer Journal* - 1996. - V. 32. - N 11. - P. 1257-1261.
122. Stewart, F.F. Synthesis and Characterization of Esterified Poly[(aryloxy)phosphazene]s / F.F. Stewart, R.P. Lash, R.E. Singler. // *Macromolecules* - 1997. - V. 30. - N 11. - P. 3229-3233.
123. Stone, M.L. An initial study of hexavalent phosphazene salts as draw solutes in forward osmosis / M.L. Stone, A.D. Wilson, M.K. Harrup et al. // *Desalination* - 2013. - V. 312. - P. 130-136.
124. Evans, T. Preparation of  $[\text{NP}(\text{p-OC}_6\text{H}_4\text{Li})_2]_3$  by metal-halogen exchange, and its reactions with electrophiles / T. Evans, T. Fuller, H.R. Allcock // *Journal of the American Chemical Society* - 1979. - V. 101. - № 1. - P. 242-242.
125. Wisianneilson, P. Carboxylic acid, ester, and lithium carboxylate derivatives of poly(methylphenylphosphazene) / P. Wisianneilson, M.Safiqul Islam, S.Ganapathiappan et al. // *Macromolecules*. - 1989. - V.22. - №11. - P. 4382-4384.
126. Allcock, H.R. Side-group construction in high polymeric phosphazenes via lithiophenoxy intermediates / H.R. Allcock, T.J. Fuller, T.L. Evans // *Macromolecules* - 1980. - V. 13. - № 6. - P. 1325-1332.

127. Chistyakov, E.M. Methacrylate Composites Containing Maleic Derivatives of Cyclotriphosphazene / E.M. Chistyakov, S.N. Filatov, V.V. Kireev et al. // *Polymer Science (B)* - 2013. - V. 55. - № 5-6. - P. 355-359.

128. de Jong, E.R. Synthesis and characterization of bifunctional dendrimers: preliminary use for the coating of gold surfaces and the proliferation of human osteoblasts (HOB) / E.R.de Jong, N.Deloch, W.Knoll et al. // *New Journal of Chemistry*. - 2015. - V. 39. - №. 9. - P. 7194-7205.

129. Wang, L. Cyclotriphosphazene core-based dendrimers in biomedical applications: An update on recent advances / L.Wang, Y.Yang, X.Shi et al. // *Journal of Materials Chemistry B* - 2018. - V. 6. - №. 6. - P. 884-895.

130. Fontana, G. Functionalization of poly(organophosphazenes)—V. Modification of the physico-chemical properties of poly[bis(4-methylphenoxy)phosphazene] through functionalization with anhydride groups / G. Fontana, F. Minto, M. Gleria et al. // *European Polymer Journal* - 1996. - V. 32. - № 11. - P. 1273-1283.

131. Andrianov, A.K. Characterization of poly[di(carboxylatophenoxy)phosphazene] by aqueous gel permeation chromatography / A.K. Andrianov, M.P. Le Golvan // *Journal of Applied Polymer Science* - 1996. - V. 60. - № 12. - P. 2289-2295.

132. Payne, L.G. Poly[di(carboxylatophenoxy)phosphazene] (PCPP) is a potent immunoadjuvant for an influenza vaccine / L.G. Payne, S.A. Jenkins, A.L. Woods et al. // *Vaccine* - 1998. - V. 16. - № 1. - P. 92-98.

133. Tunca, U. Synthesis and characterization of aromatic poly (ether ketone) s containing cyclotriphosphazene units / U. Tunca, G. Hizal. // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. - 1998. - V. 36. - № 8. - P. 1227-1236.

134. Payne, L.G. PCPP as a parenteral adjuvant for diverse antigens / L.G. Payne, G. Van Nest, G.L. Barchfeld et al. // *Developments in Biological Standards*. - 1998. - V. 92. - P. 79-87.

135. Andrianov, A.K. Poly(dichlorophosphazene) As a Precursor for Biologically Active Polyphosphazenes: Synthesis, Characterization, and Stabilization / A.K.

Andrianov, J. Chen, M.P. LeGolvan // *Macromolecules*. - 2004. - V. 37. - № 2. - P. 414-420.

136. Andrianov, A.K. Polyphosphazene Polyelectrolytes: A Link between the Formation of Noncovalent Complexes with Antigenic Proteins and Immunostimulating Activity / A.K. Andrianov, A. Marin, B.E. Roberts // *Biomacromolecules*. - 2005. - V. 6. - № 3. - P. 1375-1379.

137. Andrianov, A.K. Polyphosphazenes as vaccine adjuvants / A.K. Andrianov // *Vaccine adjuvants and delivery systems*. - 2007. - Ch.15. - P. 355-378.

138. Andrianov A.K. Poly[di(carboxylatophenoxy)phosphazene] is a potent adjuvant for intradermal immunization / A.K. Andrianov, D.P. DeCollibus, H.A. Gillis et al. // *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*. - 2009. - Vol. 106. - № 45. - P. 18936-18941.

139. Eng, N.F. The Potential of Polyphosphazenes for Delivery of Vaccine Antigens and Immunotherapeutic Agents / N.F Eng, S.Garlapati, V.Gerds et al. // *Current Drug Delivery*. - 2010. - V. 7. - № 1. - P. 13-20.

140. Andrianov, A.K. PCPP-formulated H5N1 influenza vaccine displays improved stability and dose-sparing effect in lethal challenge studies / A.K. Andrianov, D.P. Decollibus, A. Marin et al. // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. - 2011. - V. 100. - № 4. - P. 1436-1443.

141. Dar A. Administration of poly [di (sodium carboxylatoethylphenoxy)] phosphazene (PCEP) as adjuvant activated mixed Th1/Th2 immune responses in pigs / A. Dar, K. Lai, D. Dent et al. // *Veterinary Immunology and Immunopathology*. - 2012. - V. 146. - № 3-4. - P. 289-296.

142. Teasdale, I. Polyphosphazenes: Multifunctional, Biodegradable Vehicles for Drug and Gene Delivery / I. Teasdale, O. Brüggemann // *Polymers*. - 2013. - V. 5. - № 1. - P. 161-187.

143. Burova, T.V. Grinberg. Interpolyelectrolyte complexes of lysozyme with short poly[di(carboxylatophenoxy)phosphazene]. Binding energetics and protein

conformational stability / T.V. Burova, N.V. Grinberg, A.S. Dubovik et al. // *Polymer*. - 2017. - V. 108. - P. 97-104.

144. Anzai M. Studies on the reaction product of hexachlorocyclotriphosphazene and 2-hydroxyethyl methacrylate and on the physical properties of its polymer / M. Anzai, M. Ohashi // *The Journal of Nihon University School of Dentistry*. - 1984. - V. 26. - № 2. - P. 109-118.

145. Brown, D.E. Homo- and copolymerization of (methacryloyl ethenedioxy) pentachlorocyclotriphosphazene / D.E. Brown, C.W. Allen // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. - 1991. - V. 1. - № 2. - P. 189-198.

146. Inoue, K. Preparation and polymerization of 2-(p-methacryloyloxymethylphenoxy)-2,4,4,6,6-pentakis(2,2,2-trifluoroethoxy)-cyclotriphosphazene / K. Inoue, H. Nitta, T. Tanigaki // *Macromolecular Rapid Communications*. - 1990. - V. 11. - № 9. - P. 467-470.

147. Inoue, K. Polymerization of 2-(4-methacryloyloxyphenoxy) pentachlorocyclotriphosphazene / K. Inoue, S. Kaneyuki, T. Tanigaki // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. - 1992. - V. 30. - № 1. - P. 145-148.

148. van de Grampel, J.C. Selected chemistry of cyclophosphazenes and cyclothiaphosphazenes / J.C. van de Grampel // *Polymer*. - 1992. - V. 112. - P. 247-271.

149. Dez, I. Synthesis and radical polymerization of methacrylate monomers containing cyclotriphosphazene: Thin-layer grafts of their polymers on a poly(vinyl alcohol) surface / I. Dez, R. De Jaeger // *Macromolecules*. - 1997. - V. 30. - № 26. - P. 8262-8269.

150. Dez, I. Synthesis and Radical Polymerization of Methacrylate Monomers Containing Cyclotriphosphazene. Thin-Layer Grafts of Their Polymers on a Poly(vinyl alcohol) Surface / I. Dez, R. De Jaeger // *Macromolecules*. - 1997. - V. 30. - № 26. - P. 8262-8269.

151. Selvaraj, I.I. Copolymerization of 2-(4'-vinyl-4-biphenyloxy) pentachlorocyclotriphosphazene with acrylate and methacrylate monomers / I.I. Selvaraj, V. Chandrasekhar // *Polymer*. - 1997. - V. 38. - № 14. - P. 3617-3623.

152. Kenzo, K. Synthesis and Functionality of Cyclophosphazene-Based Polymers / K. Inoue, T. Itaya // *Bulletin of the Chemical Society of Japan* - 2001. - V. 74. - № 8. - P. 1381-1395.
153. Cui, Y. Novel micro-crosslinked poly(organophosphazenes) with improved mechanical properties and controllable degradation rate as potential biodegradable matrix / Y. Cui, X. Zhao, X. Tang et al. // *Biomaterials*. - 2004. - V. 25. - № 3. - P. 451-457.
154. Muraki, T. Enhancement of thermal stability of polystyrene and poly(methyl methacrylate) by cyclotriphosphazene derivatives / T. Muraki, M. Ueta, E. Ihara et al. // *Polymer Degradation and Stability*. - 2004. - V. 84. - № 1. - P. 87-93.
155. Chandrasekhar, V. *Inorganic and Organometallic Polymers – Inorganic and Organometallic Polymers* / V.Chandrasekhar. – Springer, 2005. 339 p.
156. Shan, D. Improving the miscibility of biodegradable polyester/polyphosphazene blends using cross-linkable polyphosphazene / D. Shan, Z. Huang, Y. Zhao et al. // *Biomedical Materials*. - 2014. - V. 9. - N 6. - P. 061001. DOI 10.1088/1748-6041/9/6/061001
157. Dental cavity filling composite material: пат. 4579880 US; заявл. 24.04.84; опубл. 01.04.86.
158. Hirose, H. Studies on Polyfunctional Cyclophosphazene Monomers for Dental Use (I) Synthesis of Monomers and Physical Properties of Monomers / H. Hirose, M. AnzaI, M. Yoneyama et al. // *The Journal of Nihon University School of Dentistry*. - 1987. - V. 29. - № 4. - P. 287-297.
159. One-bottle dental bonding composition: пат. 7129281B2 US; заявл. 18.03.2003; опубл. 31.10.2006.
160. Чистяков, Е. Метакриловые производные олигомерных арилоксифосфазенов / Е.Чистяков, А.И. Четверикова и др. // *Успехи в химии и химической технологии*. - 2008. - Т. 22. - № 5 (85) - С. 101-103.
161. Chistyakov, E. Methacrylate composites containing maleic derivatives of cyclotriphosphazene / // *Polymer Science Series B*. - 2013. - V. 55. - N 5-6. - P. 355-359.

162. Casella, G. Cyclo- and Polyphosphazenes for Biomedical Applications / G. Casella, S. Carlotto, F. Lanero et al. // *Molecules*. - 2022. - V. 27. - P. 8117. <https://doi.org/10.3390/molecules27238117>
163. Kireev, V.V. Polymeric dental composites modified with carboxy phosphazene methacrylates / V.V. Kireev, E.M. Chistyakov, S.N. Filatov et al. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. - 2015. - V. 88. - N 5. - P. 866-870.
164. Facchin, G. Thermosetting resins and azo dyes based on phosphazenes / G. Facchin, L. Guarino, M. Modesti et al. // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. - 1999. - V. 9. - P. 133-150.
165. Facchin, G. Poly (organophosphazenes) containing azo dyes / G. Facchin, M. Gleria, F. Minto et al. // *Macromolecular Rapid Communications*. - 1995. - V. 16. - P. 211-217.
166. Liu, R. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin / R. Liu, X. Wang // *Polymer Degradation and Stability*. - 2009. - V. 94. - №. 4. - P. 617-624.
167. Selvaraj, I.I. Copolymerisation of 2-(4'-vinyl-4-biphenyloxy) pentachlorocyclotriphosphazene with acrylate and methacrylate monomers / I.I. Selvaraj, V. Chandrasekhar // *Polymer*. - 1997. - V. 38 - № 14 - P. 3617-3623.
168. Du Pont, J.G. Organophosphazenes 11: Copolymers derived from 2-(2-propenyl) pentafluorocyclotriphosphazene and vinylbenzyl chloride or styrene / J.G. Du Pont, C.W. Allen // *Macromolecules*. - 1979. - V. 12 - № 2 - P. 169-172.
169. Allen, C.W. Organophosphazenes 19: Copolymerisation of 2-( $\alpha$ -ethoxyvinyl) pentafluorocyclotriphosphazene with styrene and methyl methacrylate / C.W. Allen, R.P. Bright // *Macromolecules*. - 1986. - V. 19 - № 3 - P. 571-574.
170. Allen, C.W. Organophosphazenes 22. Copolymerisation of ( $\alpha$ -methylethyl)phenyl pentafluorocyclotriphosphazene with styrene and methyl methacrylate / C.W. Allen, J.C. Shaw, D.E. Brown // *Macromolecules*. - 1988. - V. 21. - №. 9. - P. 2653-2657.

171. Bosscher, G. Novel alkenyl substituted cyclophosphazenes for the synthesis of thermally stable polymers / G. Bosscher, H. Hagen, A. Meetsma et al. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. - 1996. - V. 110. - №1-4. - P. 67-70.

172. Wang, L. Cyclotriphosphazene core-based dendrimers in biomedical applications: An update on recent advances/ L. Wang, Y. Yang, X. Shi et al. // Journal of Materials Chemistry B. - 2018. - V. 6. - №. 6. - P. 884-895.

173. Magiri, R. Intradermal immunization with inactivated swine influenza virus and adjuvant polydi(sodium carboxylatoethylphenoxy)phosphazene (PCEP) induced humoral and cell-mediated immunity and reduced lung viral titres in pigs / R. Magiri, K. Lai, A. Chaffey et al. // Vaccine. - 2018. - V. 36. - №. 12. - P. 1606-1613.