

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

На правах рукописи



Зыонг Тьен Нгуен

**Синтез и исследование функциональных
олигоарилоксициклотрифосфазенов**

05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

Биличенко Юлия Викторовна

доцент кафедры химической технологии пластических масс ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор

Киреев Вячеслав Васильевич

профессор кафедры химической технологии пластических масс ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент

Белова Лия Олеговна

профессор кафедры химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»

доктор химических наук, профессор

Зеленецкий Александр Николаевич

заведующий лабораторией твердофазных химических реакций ФГБУН «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова» РАН

кандидат химических наук

Терехов Иван Владимирович

научный сотрудник лаборатории № 612 «Полимерные связующие, клеи и специальные жидкости» ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ.

Защита состоится «24» сентября 2020 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.05.04 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева

https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Биличенко Ю. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние годы выявляется все больше областей применения олигомерных и полимерных фосфазенов и их производных. Высокая химическая универсальность и функциональность позволяют получать органофосфазены с заданными свойствами, отвечающими предъявляемым требованиям. Фосфазены могут быть использованы в различных областях науки и техники, начиная с создания модификаторов для промышленных смол и заканчивая компонентами для стоматологических пломбировочных композиций.

Продукты поликонденсации хлорциклофосфазенов с двухатомными фенолами – гидроксиарилоксициклотрифосфазены (ГАРФ) используют как для синтеза различного типа фосфазеносодержащих полимеров (полиэфиров, фенолоформальдегидных и эпоксидных смол), так и для модификации обычных органических полимеров.

Поэтому представляется актуальным усовершенствование методов синтеза ГАРФ и их производных и расширение возможных направлений их практического применения.

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

- оптимизировать методы синтеза частично замещенных арилхлорциклотрифосфазенов на основе гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) с выделением и идентификацией соответствующих производных фенола или парацетамола;
- разработать оптимальные методы получения смешанных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов на основе указанных соединений и резорцина;
- установить основные закономерности эпоксидирования смешанных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов эпихлоргидрином, а также строение и состав образующихся фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров.

Научная новизна.

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

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

Установлены оптимальные условия эпоксициклирования ФХФ реакцией с эпихлоргидрином в избытке последнего в присутствии KOH, получены и охарактеризованы эпоксициклотрифосфазены с эпоксидным числом от 6 до 11.

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

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации.

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

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

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

Положения, выносимые на защиту:

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

Степень достоверности и апробация результатов: Методологии и методы исследования базируются на использовании как известных опробованных ранее методов синтеза арилоксихлорфосфазенов, так и разработанных лично автором и подтвержденных при изготовлении опытного образца гидроксиарилоксифосфазенов и фосфазеносодержащих эпоксидных смол на их

основе. Основные результаты и положения диссертации опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, две из которых в Web of Science и Scopus, обсуждены на I Коршаковской Всероссийской конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры» (ИНЭОС, Москва, Россия, 2019), 15 Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019» (Москва, Россия, 2019), 14 Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018» (Москва, Россия, 2018), 13 Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017» (Москва, Россия, 2017), 24 Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017» (Москва, Россия, 2017).

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 135 страницах, содержит 35 рисунков, 17 таблиц и состоит из списка сокращений и уловных обозначений, введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературных источников, содержащего 100 наименований.

Введение содержит обоснование актуальности темы диссертационной работы, отражает степень ее разработанности, новизну, теоретическую и практическую значимость, методы исследования, выносимые на защиту положения, степень достоверности и апробацию результатов.

Литературный обзор включает анализ публикаций по теме диссертации и содержит пять разделов: в первом отражены общие представления о фосфазенах, во втором основные методы синтеза и особенности галогенфосфазен, в третьем и в четвертом описаны способы получения и характеристики различных арилоксифосфазенов, а в завершающем разделе проанализированы возможные реакции по получению эпоксифосфазенов пригодных для модификации эпоксидных смол.

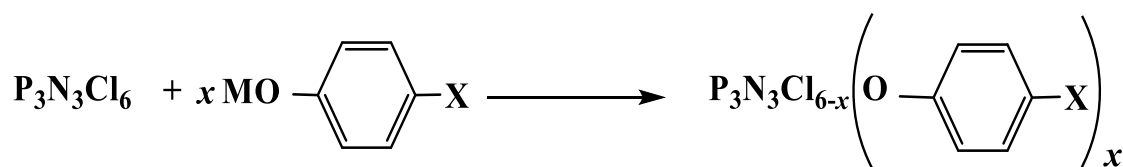
В экспериментальной части приведены физико-химические характеристики исходных веществ и способы их очистки. Описаны методики синтеза и выделения конечных продуктов, а также использованные в работе методы исследования.

В обсуждении результатов проанализированы методы синтеза гидрокси- и эпоксиарилоксифосфазенов на основе хлорциклофосфазенов, монофенолов (фенола и п-ацетамидофенола) и резорцина.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез арилоксихлорциклотрифосфазенов

Первым этапом работы являлся синтез арилоксихлорфосфазенов, который осуществляли частичным замещением атомов хлора в ГХФ на фенол или п-ацетаминофенол (ААФ) по схеме:



где $\text{M} = \text{H}$ или Na , $\text{X} = \text{H}$ или $\text{NH} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_3$

Синтез феноксихлорциклотрифосфазенов

Существуют два основных метода синтеза феноксихлорфосфазенов (ФХФ): фенолятный и акцепторный, однако более высокий выход продуктов достигается при осуществлении синтеза по фенолятному методу в среде кипящего диоксана в течение 3 часов и составляет порядка 90%.

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

В соответствии со статистическим характером замещения в обоих случаях ФХФ содержат в преобладающем количестве соединения, задаваемые соотношением исходных веществ. Более точно состав ФХФ был установлен по их MALDI-TOF-масс-спектрам (рис. 1, *в, г*). Из анализа интегральных интенсивностей сигналов на ЯМР ^{31}P -спектрах следует, что олигомер ФХФ-1 содержит преимущественно три- (56 %) и тетрафеноксихлорциклофосфазены (36 %), в то время как ФХФ-2 характеризуется более широким распределением гомологов со значением x от 2 до 6 с максимумами при $x = 4$ (39 %) и $x = 5$ (48 %) (табл. 1).

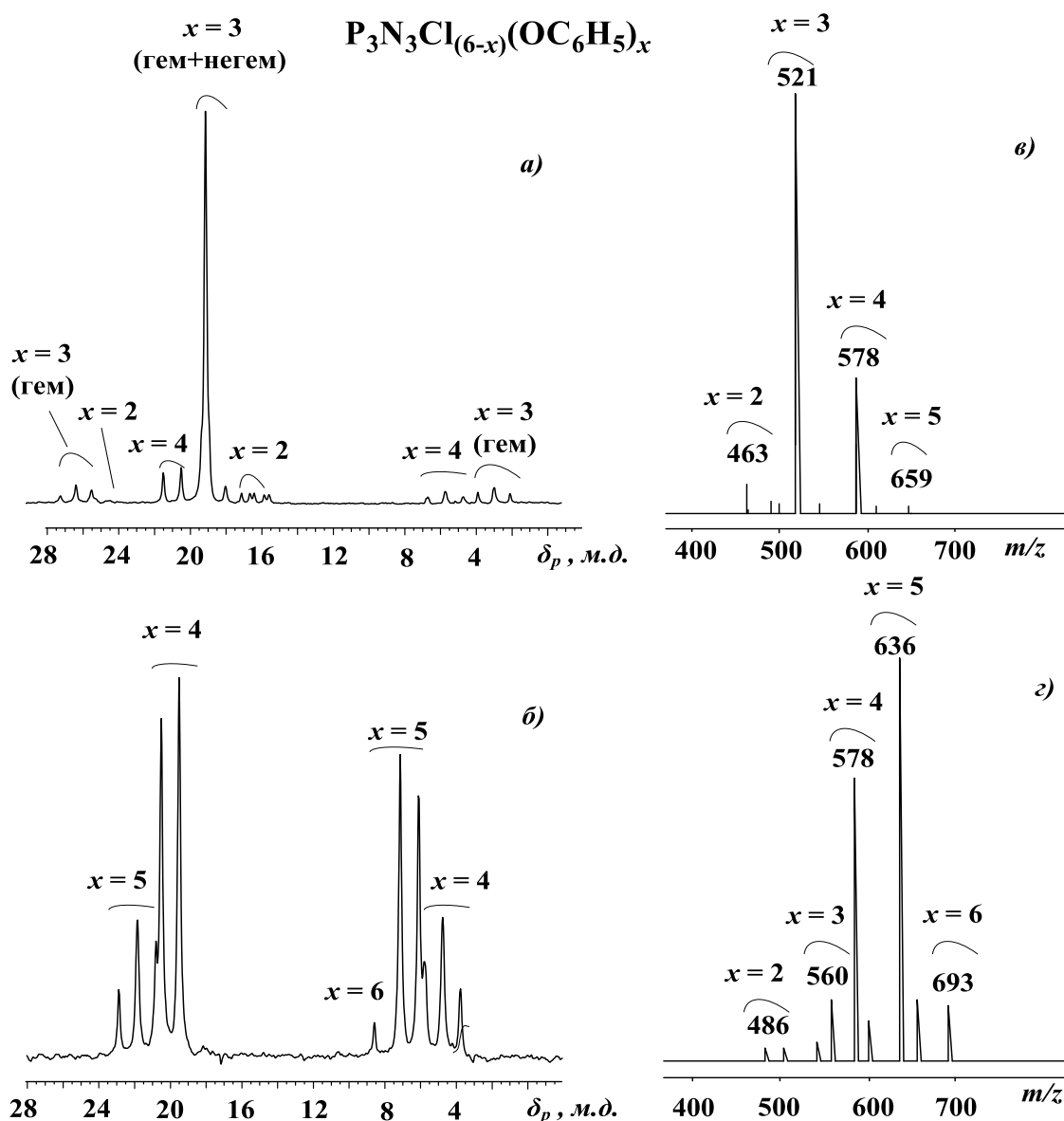


Рис. 1 – ЯМР ^{31}P -спектры (*а, б*) и MALDI-TOF-масс-спектры (*в, з*) ФХФ-1 (*а, в*) и ФХФ-2 (*б, з*).

Таблица 1. Состав арилоксихлорциклотрифосфазенов $P_3N_3(OArX)_xCl_{6-x}$

X	Мольные отношения XArOH:ГХФ	Обозначение	Содержание соединений (масс. %) со значениями x				
			2	3	4	5	6
H	3,1:1	ФХФ-1	2	56	36	4	-
H	4,5:1	ФХФ-2	3	4	39	48	6
$\begin{array}{c} \text{NH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	3,1:1	АХФ-1	10	55	35	-	-

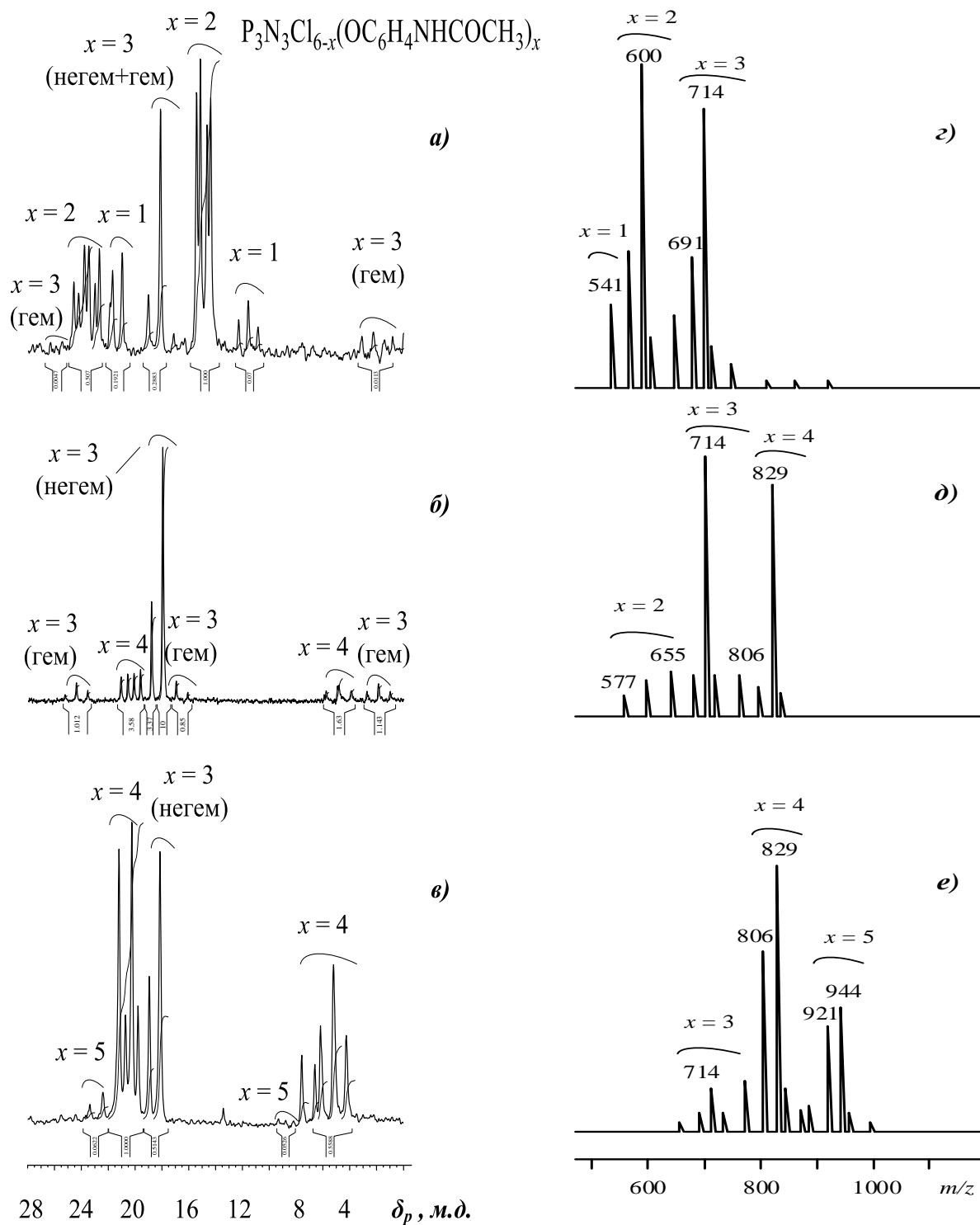


Рис. 2 – ЯМР ^{31}P спектры (**а**, **б**, **в**) и MALDI-TOF масс-спектры (**г**, **д**, **е**) продуктов, полученных в присутствии K_2CO_3 в среде кипящего диоксана за 20 часов при мольных соотношениях ГХФ: ААФ 1 : 2 (**а**, **г**); 1 : 3,1 (**б**, **д**); 1 : 4 (**в**, **е**)

Синтез *p*-ацетамидофеноксихлорциклотрифосфазенов

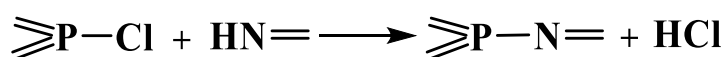
Интересным представлялось использование в качестве понижающего функциональность ГХФ – *p*-ацетамидофенола, содержащего помимо гидроксильной группы ацетамидную, которая в дальнейшем может участвовать в химических реакциях.

Продукты частичного замещения атомов хлора в ГХФ на остатки *p*-ацетамидофенола, полученные за 20 часов в среде кипящего диоксана в присутствии K_2CO_3 при мольных соотношениях ГХФ:ААФ 1:2, 1:3,1, 1:4, содержат по три гомолога с преобладающим содержанием соединения, задаваемого соотношением исходных веществ (рис. 2).

Анализ ЯМР ^{31}P спектров (рис. 2 *a, б, в*), также показал, что ди-, три- и тетра-производные ГХФ содержат четко выраженные дуплетные сигналы, которые свидетельствуют о присутствии в продуктах *цис*-, *транс*- изомеров.

Подробно состав АХФ был определен по их MALDI-TOF-масс-спектрам (рис. 2 *г, д, е*; табл. 1). У каждого пика есть сателлиты, с массами, больше на 23, что относится к ионизированной форме молекул фосфазенов с ионами Na^+ .

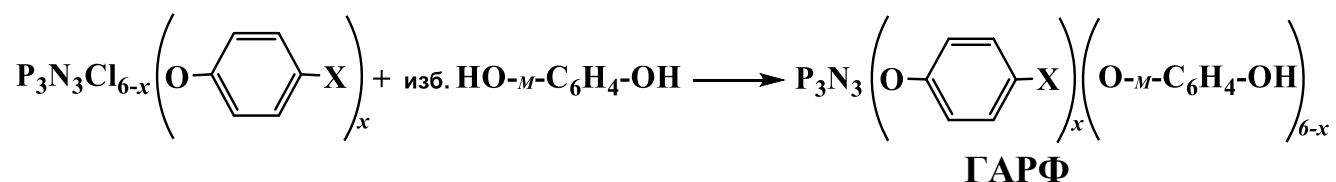
Продукт полученный при мольном соотношении ГХФ : ААФ = 1:3,1 содержит порядка 55 % три-, 35% тетра- и 10% ди-производных. Кривая ДСК этого продукта, свидетельствует о его аморфной структуре, а экзотермические пики – о протекании химических реакций. Так пик при $195^\circ C$ вероятно относится к процессам сшивания по ацетамидной группе



а при $280^\circ C$ обусловлен деструкцией ацетамидофенокси-фрагментов АХФ.

2. Синтез гидрокси-*m*-феноксиарилоксициклотрифосфазены (ГАРФ)

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

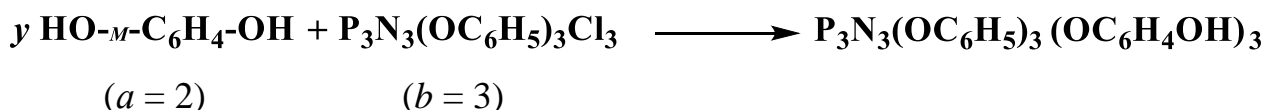


Смешанные гидрокси-*m*-фенокси(фенокси)циклотрифосфазены

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

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

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



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

Следовательно, возможность гелеобразования зависит от избытка резорцина, т.е. от величины y (правая часть неравенства). Минимальный избыток резорцина, при котором гелеобразование отсутствует, соответствует $y = 3$.

Однако в указанной выше реакции для достижения полного замещения атомов хлора необходимо использовать избыток резорцина $y > 3$.

Контроль за степенью замещения атомов хлора в ФХФ осуществляли по ЯМР ^{31}P -спектрам. При их анализе было установлено, что в случае реакции ФХФ-1 с резорцином по методу 1 максимальная степень замещения атомов хлора в образующихся ГАРФ при мольном соотношении фосфазен:резорцин = 1:6 за 6 часов достигает 66 %, и лишь при повышении указанного соотношения до 1:12 образуются не содержащие хлора смешанные арилоксифосфазены. Увеличение продолжительности реакции до 12 часов, вместо повышения степени замещения приводит к почти полному разрушению образовавшихся ГАРФ под действием пиридина и образованию водорастворимых побочных соединений.

В случае ФХФ-2 добиться полного замещения атомов хлора не удалось даже при мольном соотношении фосфазен:резорцин равном 1:12.

Содержание индивидуальных соединений в ГАРФ, синтезируемых в равнообъемной смеси циклогексан:пиридин при мольных соотношениях ФХФ-1:резорцин = 1:6 (ГАРФ-1-6) и 1:12 (ГАРФ-1-12) было установлено с помощью MALDI-TOF-масс-спектров (табл. 2).

Как следует из таблицы в составе олигомера, полученного при большом избытке дифенола (ГАРФ-1-12), содержится всего четыре соединения вместо

семи в ГАРФ-1-6, за счет конвертации части из этих семи в полностью замещенные гексаарилоксициклотрифосфазены. Во всех случаях в реакционной смеси обнаруживаются олигомерные продукты, молекулы которых построены из соединенных *m*-диоксифениленовыми фрагментами двух фосфазеновых циклов.

Таблица 2. Состав *m*-гидроксифеноксиарилоксициклотрифосфазенов по данным MALDI-TOF спектрометрии.

<i>m/z</i>	Предполагаемая формула соединений	Содержание соединений, масс. %
Мольное соотношение ФХФ-1 : резорцин = 1:6 (ГАРФ-1-6)		
651	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)$	14
668	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)_2$	24
725	$P_3N_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)_2$	12
741	$P_3N_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)_3$	40
1172 – 1372	Соединения с двумя фосфазеновыми циклами	~ 10
Мольное соотношение ФХФ-1 : резорцин = 1:12 (ГАРФ-1-12)		
726	$P_3N_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)_2$	18
741	$P_3N_3(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)_3$	63
757	$P_3N_3(OC_6H_5)_2(OC_6H_4OH)_4$	12
1372	$(P_3N_3)_2(OC_6H_5)_6(OC_6H_4OH)_4(OC_6H_4O)$	7
Мольное соотношение ФХФ-2 : резорцин = 1:6 (ГАРФ-2-6)		
651	$P_3N_3Cl(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)$	10
710	$P_3N_3(OC_6H_5)_5(OC_6H_4OH)$	37
726	$P_3N_3(OC_6H_5)_4(OC_6H_4OH)_2$	16
1232 – 1939	Соединения с двумя и тремя фосфазеновыми циклами	37

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

ЯМР ^{31}P -спектры полученных по второму методу ГАРФ-2 подобны спектрам олигомеров ГАРФ-1. Единственным отличием является невозможность достижения полного замещения атомов хлора в исходных ФХФ-2: содержание хлора в конечных ГАРФ-2 составляет не более 5 % независимо от использованного избытка резорцина. Причиной этого является гетерогенность процесса и недостаточная для этого метода температура реакции (80°C) ограниченная температурой кипения ацетонитрила.

Что касается содержания индивидуальных соединений в ГАРФ синтезируемых методом 2 (табл. 2), то по данным MALDI-TOF он близок к такому для олигомеров, полученных методом 1.

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

Смешанные гидрокси-м-фенокси(п-ацетамидофенокси)циклотрифосфазены

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

ЯМР ³¹P спектр ГАРФ-3 содержит уширенный синглетный сигнал при 10 м.д. относящийся к гексазамещенному производному фосфазена и малоинтенсивные сигналы в области 8 м.д., соответствующие пока не установленным соединениям. ЯМР ¹H спектр продукта содержит все необходимые для предполагаемой формулы сигналы протонов.

Анализ MALDI-TOF масс-спектров ГАРФ-3 показал, что наряду с пиками соответствующих пента- ($m/z= 798, 839, 880$) и гексазамещенным соединениям ($m/z= 953$ и 912) в состав данного продукта входит соединение, молекулы которых построены из соединенных м-диоксифениленовыми «мостиками» двух или трех фосфазеновых циклов (таблица 3).

Сопоставление лазерных масс-спектров ГАРФ-3-6 со спектрами ГАРФ-1 и ГАРФ-2, а также данных таблиц 2 и 3, позволяют сделать следующие заключения.

- 1) Замещение оставшихся в ФХФ-1 или АХФ-1 атомов хлора на остатки резорцина наиболее полно протекают в смеси пиридин:циклогексан, в которой образующийся ГАРФ-1-12 не содержит остаточного хлора, а производные ААФ (продукт ГАРФ-3-6) включают три соединения с одним незамещенным атомом хлора.
- 2) Образование соединений, содержащих два или три фосфазеновых цикла, мало зависит от соотношения ФХФ (АХФ) : резорцин, а в основном определяется

условиями реакции. В смеси пиридин:циклогексан указанных олигомеров образуется не более 10% , в то время как в среде кипящего ацетонитрила в случае ФХФ-1 их доля составляет 41%. И даже в случае ФХФ-2 с минимальным содержанием остаточного хлора, олигомерных соединений в составе ГАРФ-2 обнаружено 37%.

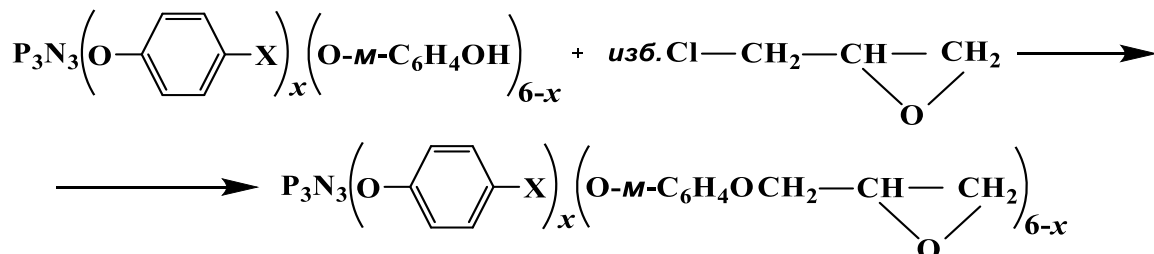
Приведенные в табл. 3 предполагаемые индивидуальные соединения составляют только 68% от общей массы ГАРФ-3-6; остальные более высокомолекулярные продукты сложного состава на приведенном масс-спектре не фиксируются, при этом доля соединений с одним фосфазеновым циклом ($m/z = 798-953$) составляет всего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

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

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

3. Синтез эпоксидных олигомеров реакциями ГАРФ с эпихлоргидрином

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



Эпоксидирование смешанных фенокси-*m*-гидрокси-феноксициклотрифосфазенов

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

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

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

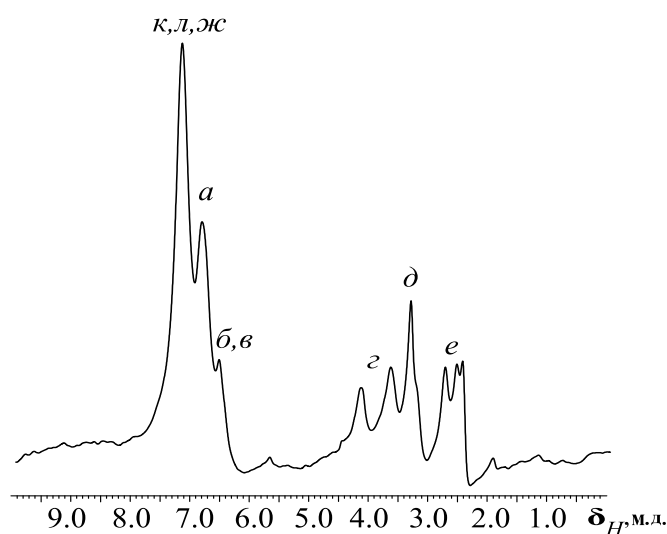
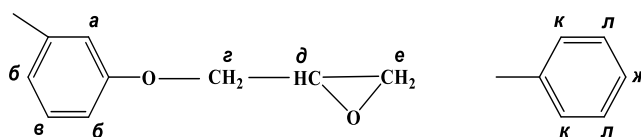


Рис. 3 – 1H ЯМР спектр эпоксидных олигомеров на основе ГАРФ-1-12, полученных в присутствии КОН за 1 ч в ЭХГ при $110^\circ C$



ЯМР ^{31}P -спектры эпоксифосфазенов согласуются с MALDI-TOF масс-спектрами, которые идентичны для каждого способа эпоксидирования и содержат пики гексазамещенных производных ГХФ содержащих три ($m/z = 909$) и две ($m/z = 838$) эпоксидные группы, а также незначительные по интенсивности пики при $m/z \geq 1598$, которые можно отнести к олигомерным соединениям. В таблице 4 представлены наиболее вероятные брутто-формулы олигомеров и их количество в эпоксидных продуктах.

Эпоксидные продукты на основе ГАРФ-1-12, полученных в кипящем ацетонитриле и в ЭХГ, имеют эпоксидные числа 8,7 и 11,4, соответственно.

Таблица 4. Возможные соединения, образующиеся за 1 ч при взаимодействии ГАРФ-1-12 и ГАРФ-2-6 с ЭХГ в присутствии КОН. Данные MALDI-TOF.

m/z	Предполагаемые соединения	Содержание соединений, масс.%
Синтез в ацетонитриле при 80°C и мольном соотношении ГАРФ-1-12:ЭХГ = 1:18		
838	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_2$	13
853	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_2$	8
909	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_3$	51
981	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_4$	15
1598	$(\text{P}_3\text{N}_3)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_6(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})$	6
	неидентифицируемые вещества	7
Взаимодействие ГАРФ-1-12 с избытком ЭХГ при 110°C		
838	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_2$	14
909	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_3$	55
981	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_4$	5
1598	$(\text{P}_3\text{N}_3)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_6(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})$	16
	неидентифицируемые вещества	10
Взаимодействие ГАРФ-2-6 с избытком ЭХГ при 110°C		
709	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_5(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$	4
765	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_5(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})$	20
838	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_2$	12
909	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OGly})_3$	2
>1232	неидентифицируемые вещества и соединения с двумя фосфазеновыми циклами	62

MALDI-TOF – спектры продукта, полученного эпексидированием ГАРФ-2-6 показали наличие в нём некоторого количества исходного фосфазена, вследствие чего его эпексидное число составляет всего лишь 4-6 %.

Эпексидирование смешанных гидроксид-м-феноксид-п-ацетамидофеноксидцикло-трифосфазенов

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

При этом на ЯМР ^{31}P спектрах снятых в d-ДМСО продуктов эпексидирования ГАРФ-3-6 присутствует синглетный сигнал полностью идентичный исходному фосфазену при $\delta_p = 10$ м.д., что свидетельствует о сохранении фосфазенового цикла.

Расшифровка MALDI-TOF масс-спектров растворимой в ТГФ фракции синтезированных эпексидфосфазенов затруднена, однако с уверенностью можно утверждать, что в её состав входят исходные гидроксидпроизводные, эпексидфосфазены, соединения содержащие раскрытые оксидановые циклы, а также димерные и тримерные олигомеры.

Вышеизложенное позволяет заключить, что в отличие от ГАРФ-1 и ГАРФ-2, не содержащих ацетамидных групп, наличие их в ГАРФ-3 замедляет или вовсе прекращает эпексидирование. Однако содержание в продукте значительного количества хлоргидринных групп может свидетельствовать о взаимодействии ЭХГ с амидными связями, а также реакции эпексид-групп с гидроксидильными.

С целью получения огнестойких или даже негорючих связующих олигомер ГАРФ-3 был использован в качестве отвердителя-модификатора эпексидных олигомеров на основе ГАРФ-1. Экстракция отвержденного композита в аппарате Сокслета показала образование с 95 % – ным выходом полностью нерастворимого и негорючего полимера.

ВЫВОДЫ

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

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Биличенко Ю.В. Олигомерные гидроксиарилоксициклотрифосфазены на основе резорцина / Ю.В. Биличенко, Н.Т. Зыонг, Ю.В. Лобова и др. // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. – 2019. – Т. 61. – № 3. – С. 211-216. (Scopus, WoS)
2. Биличенко Ю.В. Фосфазенсодержащие эпоксидиановые олигомеры / Ю.В. Биличенко, Н.Т. Зыонг, Н.С. Лось и др. // Химическая промышленность сегодня. – 2020. – № 1. – С. 18-21.
3. Биличенко Ю.В. Олигомерные гидроксиарилоксициклотрифосфазены пониженной функциональности на основе резорцина / Ю.В. Биличенко, Н.Т. Зыонг, В.В. Киреев и др. // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. – 2020. – Т. 62. – № 4. – С. 269-275. (Scopus, WoS)
4. Зыонг Н.Т. Фосфазенсодержащие модификаторы для стоматологических композиций / Н.Т. Зыонг, А.В. Ерошенко, Н.Ю. Свищева и др. // Материалы XXIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов 2017”. – 2017.
5. Сураева О.А. Олигомерные гидроксиарилоксифосфазены на основе гидрохинона / О.А. Сураева, К.А. Хохлова, Р.А. Мусинов и др. // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 11. – С. 117-119.
6. Хохлова К.А. Гидроксиарилоксифосфазены на основе резорцина и их функциональные производные / К.А. Хохлова, Ю.В. Лобова, А.С. Иноземцева и др. // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – С. 175-177.
7. Лобова Ю.В. Гидроксиарилоксифосфазены на основе резорцина и их функциональные производные / Ю.В. Лобова, Н.Т. Зыонг, Н.С. Лось и др. // Материалы I Коршаковской всероссийской конференции “Поликонденсационные процессы и полимеры”. – 2019.
8. Лобова Ю.В. Метакриловые производные гидроксиарилоксифосфазенов на основе резорцина / Ю.В. Лобова, Н.С. Лось, В.Е. Кириллов и др. // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – С. 56-58.