

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Чистяков Евгений Михайлович

**Функциональные
арилоксициклотрифосфазены и их влияние
на свойства полимеров**

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени доктора
химических наук

Москва – 2024 год

СОДЕРЖАНИЕ

1	ВВЕДЕНИЕ.....	4
2	ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
2.1	Хлорциклофосфазены.....	13
2.2	Арилоксифосфазены.....	16
2.2.1	Арилоксифосфазены содержащие эпоксидные группы.....	17
2.2.2	Эпоксидирование надкислотами арилоксифосфазенов, содержащих кратные связи.....	17
2.2.3	Эпоксидсодержащие арилоксифосфазены, получаемые с использованием эпихлоргидрина.....	22
2.3	Карбоксилсодержащие фосфазены.....	27
2.3.1	Способы получения карбоксилсодержащих фосфазенов.....	27
2.3.2	Свойства циклических карбоксилсодержащих фосфазенов.....	30
2.4	Аминофосфазены.....	39
2.4.1	Получение аминофосфазенов.....	40
2.4.2	Свойства и применение аминоциклофосфазенов.....	55
2.5	Металлокомплексы на основе функциональных циклофосфазенов...	67
2.5.1	Лиганды и металлокомплексы на основе аминосодержащих органоциклофосфазенов.....	68
2.5.2	Лиганды и металлокомплексы на основе кислородсодержащих органоциклофосфазенов.....	81
3	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	89
3.1	Характеристика исходных веществ.....	89
3.2	Методики синтезов.....	93
3.3	Методы анализа.....	110
4	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	117
4.1	Арилоксифосфазены как компоненты эпоксидных композиций.....	117
4.1.1	Эпоксидные смолы на основе арилоксициклотрифосфазенов.....	118

4.1.2	Синтез и свойства гекса-пара-ацетамидофеноксиклотрифосфазена, использование его в качестве отвердителя эпоксидной смолы ЭД-20.....	142
4.1.3	Синтез аминоксфазенов в массе аминов на примере гекса-п-формилфеноксиклотрифосфазена и изофорондиамин, отверждение ими эпоксидной смолы DER-354.....	155
4.1.4	Карбоксиарилоксиклотрифосфазены, получение на их основе высокоадгезионных эпоксидных композиций.	166
4.2	Карбоксиарилоксиклотрифосфазены как модификаторы стоматологических композиций.....	199
4.3	Арилоксиклотрифосфазены в качестве хелатирующих лигандов в составе полимеров.....	210
4.3.1	Азометиновые производные арилоксифосфазенов с полимеризационноспособными С=С связями.....	211
4.3.2	Фосфазены содержащие β-дикетогруппы и полимерные енаминокетоны на их основе.....	220
5	ВЫВОДЫ.....	255
6	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	259
7	СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	261

1 ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

В настоящее время одним из актуальных направлений исследования являются гибридные органо-неорганические материалы, имеющие перспективы применения в различных областях науки, техники и технологий, таких как машино- и приборостроение, медицина, электроника, электротехника, народное хозяйство и быт. Всевозрастающую потребность в высокотехнологичных материалах для различных областей можно удовлетворить, в частности, посредством модификации полимеров и полимерных композитов, придавая им улучшенные эксплуатационные характеристики.

Последнее время ученые все больше проявляют интерес к элементоорганическим полимерным материалам, в том числе на основе фосфазенов.

Наиболее перспективными среди фосфазенов являются органоциклотрифосфазены, поскольку исходным соединением для их получения является гексахлорциклотрифосфазен как наиболее доступный и дешевый продукт среди данного класса соединений. В свою очередь, наибольшей устойчивостью к различным факторам и перегруппировкам обладают арилоксициклотрифосфазены (АФ), что делает их объектом большинства современных исследований.

Функциональные АФ приобретают большую практическую важность в различных областях химии и технологии. В частности, их используют в качестве (со)мономеров и модификаторов полимеров и композитов. Полученные на основе фосфазенов полимеры или модифицированные фосфазенами полимерные матрицы обладают повышенной огнестойкостью за счет кооперативного эффекта фосфора и азота, являющихся основой фосфазенового цикла. Безгалогенные антипирены реактивного типа на сегодняшний день являются крайне востребованными компонентами

полимерных материалов, используемых во многих сферах деятельности человека.

Благодаря вариативности органического обрамления АФ можно регулировать широкий спектр свойств как самих фосфазенов, так и материалов на их основе, т.е. добиваться не только стойкости к горению, а регулировать многие физико-химические, механические, термические и многие другие характеристики.

Авиационно-космическая отрасль, автомобильная промышленность, строительная сфера, электротехника, медицина и многие другие области нуждаются в инновационных материалах, удовлетворяющих современные требования к ним и соответствующих веяниям прогресса. Учитывая широко регулируемый комплекс свойств АФ, они в значительной мере могут способствовать решению многих технологических задач.

Однако, в области химии фосфазенов имеется ряд синтетических проблем, которые, несмотря на высокую исследовательскую активность, до сих пор остаются актуальными. Их решение позволит расширить и фундаментальные знания о данном классе соединений, и области практического применения АФ.

Степень разработанности темы.

Несмотря на то, что уже описано большое число АФ с различными функциональными группами, их получение по ряду параметров, факторов и критериев является неприемлемым и/или нерациональным, а большинство из существующих методик не позволяют вовсе получить АФ заданного строения и состава, в том числе в чистом виде. При этом следует учитывать, что чистота веществ, используемых для синтеза и модификации полимеров, в значительной мере сказывается на свойствах и характеристиках продукта.

Так, актуальной проблемой при синтезе АФ, содержащих диановые радикалы, является полнота замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене. Наличие таких продуктов приводит, в случае

гидролиза, к образованию хлороводорода и деструкции фосфазенового цикла. Такие продукты непригодны для применения. Второй проблемой является наличие остаточного бисфенола А, который при синтезе используют в избытке и от которого невозможно очистить целевые соединения.

В случае карбоксилсодержащих АФ основной проблемой является регуляция длины цепи алкильного мостика между карбоксильной группой и бензольным кольцом. Т.е. известны методики получения соответствующих производных гидроксibenзойных кислот, получение других карбоксильных производных сопровождается протеканием большого числа побочных реакций и смесей продуктов. Проблемой же применения карбоксилсодержащих АФ является их растворимость в крайне ограниченном числе растворителей и мономеров.

Что касается АФ с амидными группами, то их непосредственное применение в качестве модификаторов полимерных материалов не отмечается в виду низкой реакционной способности амидных групп.

АФ с аминогруппами характеризуются как эффективные модификаторы различных полимеров, однако их синтез крайне трудоемок, требует использования специфических реактивов и чрезвычайно трудозатратен.

АФ содержащие в ароматических радикалах β -дикетогруппы вовсе не описаны в литературе, при том, что другие классы мономеров и полимеров с такими группами характеризуются как особо перспективные.

В настоящей диссертации все обозначенные проблемы и недостатки были учтены, проработаны и были найдены соответствующие решения.

Цель и задачи.

Целью работы являлись синтез и выделение в чистом виде пригодных для получения полимерных материалов арилоксициклотрифосфазенов, содержащих в ароматических радикалах различные функциональные группы. Для этого требовалось решить следующие задачи:

- провести детальный анализ современной научной литературы для выявления существующих проблем в области синтеза функциональных фосфазенов и определить пути их решения;
- разработать стратегию синтеза арилоксициклофосфазенов, содержащих в ароматических радикалах функциональные группы, позволяющие использовать эти фосфазены для модификации или получения определенных классов полимеров;
- разработать методы и подходы, позволяющие получать арилоксициклотрифосфазены в чистом виде с наибольшим выходом и минимальным протеканием побочных реакций;
- изучить свойства полученных соединений с использованием различных методов анализа, позволяющих сделать заключение о пригодности того или иного арилоксициклотрифосфазена для модификации или получения определенного полимера;
- провести апробацию синтезированных соединений, используя их в качестве соответствующих (со)мономеров или добавок к связующим;
- испытать полученные фосфазенсодержащие полимеры, оценить влияние модификатора на их свойства и дать соответствующие заключения.

Научная новизна исследования.

Научная новизна заключается в следующем:

- разработаны методы и подходы, позволившие получить и охарактеризовать в виде индивидуальных соединений ряд АФ, содержащих в ароматических радикалах эпоксидные, амидные, аминные, карбоксильные и β -дикетогруппы;
- на примере (мет)аллильного производного АФ показано, что на степень эпоксидирования (мет)аллильных групп не влияют стерические факторы, а определяющим фактором являются электронные эффекты, в частности индуктивный;
- разработаны новые методы растворной кристаллизации больших молекул, позволяющие получать монокристаллы АФ, содержащих даже сильно разупорядоченные заместители;

– показана возможность получения на основе АФ довольно стабильных супрамолекулярных ансамблей, состоящих из сольватов растворителя, включенных в кристаллическую решетку фосфазена;

– впервые установлена возможность использования АФ с амидными группами в качестве отвердителя эпоксидных смол, определены условия их совмещения;

– показана возможность получения изомерных АФ с аминогруппами в массе аминов и показана эффективность использования таких продуктов в качестве отвердителя эпоксидных смол;

– посредством квантово-химического моделирования с использованием результатов рентгено-дифракционного анализа АФ с альдегидными группами установлено, что тримерный фосфазеновый цикл является сравнительно гибким и деформируется под воздействием слабых нековалентных взаимодействий с атомами водорода в органических заместителях;

– на основании проведенных расчетов построена модель синтезированного АФ, содержащего в ароматическом радикале β -карбокситетильные группы, внутримолекулярный каркас которого сформирован прочными внутримолекулярными водородными связями; установлено, что этот каркас препятствует кристаллизации соединения, которая начинается только после разрушения водородных связей при 190°C в твердой фазе;

– показано, что за счет уменьшения содержания в АФ карбоксильных групп с частичной их заменой на другие, возможно получение полностью аморфных продуктов, хорошо растворимых в некоторых связующих и мономерах и являющихся эффективными модификаторами;

– обнаружено и доказано, что в АФ с ацетофеноксигруппами эти группы способны к термической тримеризации с формированием новых бензольных колец и образованием термостойкого цикломатричного полимера;

– разработана стратегия синтеза, позволяющая получать содержащие европий (III) люминесцентные полимерные пленки на основе β -дикетофосфазена и кремнийорганического сомономера 3-аминопропилтриэтоксисилана.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Установлен ряд зависимостей между строением и свойствами полученных арилоксициклотрифосфазенов, а именно влияние природы их функциональных групп и их положение в ароматическом кольце на растворимость, термостойкость, температуры плавления и/или стеклования, реакционную способность, способность к кристаллизации, сольватации и другие, благодаря чему возможно определение стратегии дальнейших химических превращений с участием этих соединений, а также их потенциального практического применения, что также было показано в работе.

Наработанный массив экспериментальных данных позволяет с высокой долей вероятности спрогнозировать поведение каждого из полученных представителей арилоксифосфазенов при совмещении с каким-либо связующим или мономером для получения сополимеров на их основе, а также ряд свойств, на которые способен повлиять фосфазен при заданном его содержании в составе этих сополимеров. На основании составленных прогнозов были получены:

- полимер на основе эпоксидсодержащего арилоксифосфазена и промышленного отвердителя изофорондиамин с температурой стеклования на 35°С выше, чем для полимера на основе смолы ЭД-20 и того же отвердителя;

- полимеры на основе ЭД-20, отвержденной гекса-п-ацетамидофеноксидотрифосфазеном или β-карбокситетенилфеноксидотрифосфазеном, в обоих случаях являющиеся негорючими;

- стоматологические композиции на основе базовой акриловой смеси и β-карбокситетенилфеноксид-4-аллил-2-метоксифеноксидотрифосфазена с повышенной адгезией к зубной ткани;

- люминесцентные содержащие европий (III) пленки на основе промышленного 3-аминопропилтриэтоксисилана и β-дикетоарилоксициклотрифосфазена, обладающие высокой термостойкостью, гидрофобностью и адгезией к стеклу.

Положения, выносимые на защиту.

Синтетические методы и подходы при получении:

- эпоксидсодержащих арилоксициклотрифосфазенов;

- гекса-пара-ацетамидофеноксиклотрифосфазена;
- аминофосфазенов в массе аминов на примере гекса-п-формилфеноксиклотрифосфазена и изофорондиамина;
- карбоксиарилоксициклотрифосфазенов;
- азометиновых производных арилоксифосфазенов с полимеризационноспособными С=С связями;
- фосфазенов содержащих β-дикетогруппы и полимерные енаминокетоны на их основе.

Анализ закономерностей, характеристика и апробация полученных соединений, оценка перспектив использования результатов исследования и применения материалов.

Личный вклад автора.

Вклад автора заключается в выборе направления исследования, постановке цели и задач, определении методов и подходов при постановке экспериментов, разработке способов выделения, очистки, кристаллизации полученных соединений, интерпретации полученных результатов, систематизации и анализе данных, формулировании научных заключений и написании публикаций.

Методология и методы исследования.

Методология работы заключалась в разработке методов и подходов, позволяющих использовать известные реакции, применяемые в органическом и элементоорганическом синтезе, для получения функциональных арилоксифосфазенов с заданными строением и/или составом, с учетом специфики данного класса соединений, а также разработке способов выделения, разделения, очистки и кристаллизации полученных соединений и их прекурсоров. Молекулярный дизайн соединений разрабатывался с учетом дальнейшего совмещения с различного рода мономерами, связующими, допирующими компонентами, а также с учетом прогнозируемых факторов, условий и областей применения, где

предполагается эксплуатация полимерных материалов, модифицированных этими соединениями.

Строение и структура полученных в работе арилоксифосфазенов и материалов на их основе подтверждены посредством растворной ^{31}P , ^1H , ^{13}C и твердотельной ^{13}C ЯМР спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и элементного анализа.

Для оценки свойств и характеристик веществ и образцов материалов были использованы дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, оптическая интерферометрия, динамический механический анализ, ротационная вискозиметрия, малоугловое рентгеновское светорассеяние, сканирующая электронная микроскопия, флуориметрия, физико-механические (испытания на растяжение, сжатие, адгезионную прочность, микротвердость) и физико-химические (водорастворимость, водопоглощение, краевой угол смачивания) методы испытаний, метод оценки стойкости к горению проводили согласно тесту UL-94.

Модели молекулярной структуры арилоксифосфазенов были созданы по результатам рентгеноструктурного анализа монокристаллов с применением квантово-химических расчетов основанных на функционале электронной плотности B3LYP/6-311++G (d,p) или методами AB INITIO в базисе 6-311G** и методом DFT-PBE0/6-311g** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в программу Firefly.

Степень достоверности и апробация результатов.

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на: 16th International multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2016 (Albena, Bulgaria, 2016); II Международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (Москва, Россия, 2010); IV Международной конференции Российского химического общества

им. Д.И. Менделеева (Москва, Россия, 2012); XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров: Олигомеры 2013 (Черноголовка, Россия, 2013); YoungChem 2013 - XI International Congress of Young Chemist (Poznan, Poland, 2013); VI Всероссийской Каргинской конференции: Полимеры – 2014 (Москва, Россия, 2014); V Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров: Олигомеры 2015 (Волгоград, Россия, 2015); VII Международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (Москва, Россия, 2015); V международной конференции-школе по химической технологии (Волгоград, Россия, 2016); Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход» (Геленджик, Россия, 2017); I Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции (Москва, Россия, 2019); V Научно-практической конференции «Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния» (Минск, Беларусь, 2019); III Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии» (Дзержинск, Россия, 2019); Всероссийской конференции с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019» (Москва, Россия, 2019); XXIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, Россия, 2020); 12th International Conference Biomaterials and Nanobiomaterials Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues (Agapi Beach, Heraklion, Crete, 2021).

Структура и объём работы.

Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы. Диссертация изложена на 280 страницах, содержит 97 рисунков, 15 таблиц и 224 библиографические ссылки.

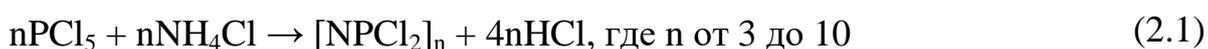
2 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

2.1 Хлорциклофосфазены

В качестве исходных веществ для получения большинства органофосфазенов являются хлорфосфазены, среди которых доминирующую роль, бесспорно, занимают циклические.

Наиболее значимым среди всех хлорциклофосфазенов является тример – гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ). Это обусловлено относительно простым синтезом, наибольшим его выходом и простотой выделения из реакционной смеси, по сравнению с остальными гомологами. Также немаловажным преимуществом ГХФ перед всеми остальными хлорфосфазенами является хорошая гидролитическая стабильность связи P-Cl в нем, что позволяет хранить данное соединение длительное время.

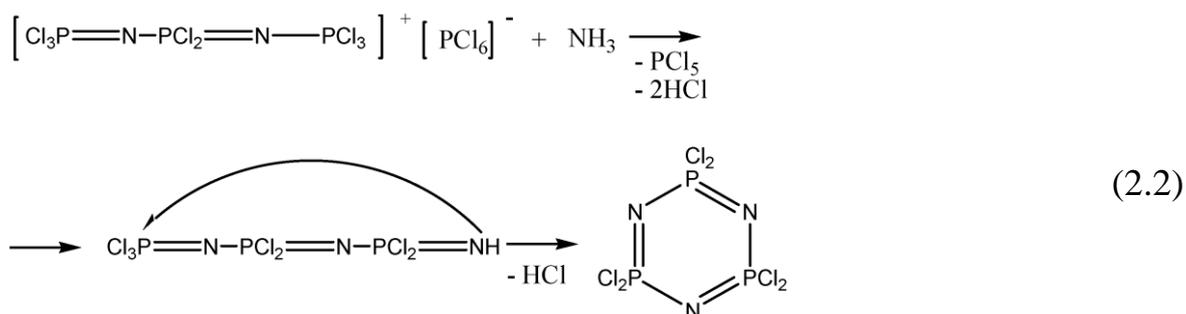
Первоначальные работы по изучению хлорциклофосфазенов проводились при участии Шенка и Ремера. Они разработали эффективный способ получения указанных соединений, который по сей день лежит в основе их промышленного производства [1-8]. В основе синтеза лежала реакция, представленная на схеме 2.1.



Более глубокое изучение представленной реакции началось только в 60-х годах XX века [9-25]. Позднее, Бекке-Геринг детально изучила процесс и предположила механизм аммонолиза [26, 27], который детально описывает процедуры взаимодействия исходных компонентов и роста молекулы, а также объясняет причину образования циклов.

Согласно этому механизму, вначале происходит диссоциация хлоридов аммония и фосфора, а затем уже происходит атака аммиака на положительно заряженный атом фосфора с переносом заряда на атакующий азот. В результате последующего элиминирования протона и хлороводорода образуется трихлормонофосфазен, проявляющий крайне высокую реакционную способность и мгновенно реагирующий с очередной молекулой пентахлорида фосфора.

В результате ряда последовательных актов происходит наращивание фосфазеновых звеньев, однако с увеличением длины макромолекул снижается растворимость образующихся веществ и они выпадают в осадок. Образование же циклов происходит только при проведении синтеза при избытке хлористого аммония (схема 2.2), в ином случае в продуктах реакции содержатся низкомолекулярные линейные производные.



Низкая растворимость линейных продуктов как раз и обуславливает преобладание в продуктах реакции низших циклов, кроме того, к факторам способствующим циклизации стоит отнести и осуществление реакции в разбавленной среде. Были попытки проведения реакции аммонолиза без использования растворителей [23, 24], однако повышения результативности добиться не удалось.

Значительная часть литературных источников, посвященных получению хлорциклофосфазенов, описывает исследования направленные на увеличение выхода фосфазенов. Так, в работе [14] проводя реакцию солянокислого аммония с пятихлористым фосфором в среде различных растворителей, дополнительно использовали металлоорганические катализаторы в количестве 0,5÷5,0 мол.%. Это позволило получить кристаллическую смесь хлорциклофосфазенов с выходом около 90%, содержащую примерно 65% ГХФ.

Описан способ получения хлорциклофосфазенов взаимодействием эквимольных количеств NH_4Cl и PCl_5 в присутствии порядка 0,05÷0,5 моль катализатора относительно количества PCl_5 [16]. В качестве катализатора используется смесь компонентов, состоящая из щавелевой кислоты, MgSO_4 , воды, н-пропанола, P_2O_5 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_2SO_4 . Реакцию также проводили в

растворителях, таких как о-дихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, тетрахлорэтан, хлорбензол в течение 3 часов. Получаемый продукт состоял из 89% циклических производных и содержал порядка 11% линейных продуктов.

Для снижения выхода маслообразных хлорциклофосфазенов и повышения кристаллических проводить реакцию аммонолиза было предложено в атмосфере азота, а PCl_5 синтезировать в реакционном сосуде хлорированием PCl_3 непосредственно перед аммонолизом [21]. В качестве растворителя рекомендован симм-тетрахлорэтан, реакцию ведут 26 часов при $130^\circ C$, выход циклов при этом составляет 53% ГХФ и 14% октахлорциклотетрафосфазена.

Был исследован ряд критериев, оказывающих влияния на образование циклических продуктов, например: количество растворителя и его полярность (в большинстве своём апробированы галогенсодержащие ароматические соединения), дисперсность солянокислого аммония, продолжительность синтеза, соотношение реагентов, примесь оксихлорида фосфора, количество добавок, в частности металлов, а также их галогенидов, в частности хлоридов [12]. Они в противовес [21] отмечают, что получать PCl_5 хлорированием PCl_3 непосредственно перед синтезом нежелательно, возможно ввиду хлорирования растворителей и других факторов.

Успешное проведение синтеза циклических хлорфосфазенов с использованием металлического цинка и его хлорида описано в работах [28, 29].

Поскольку хлорид аммония нерастворим в неполярных растворителях, то реакция носит гетерогенный характер, следовательно, размер частиц NH_4Cl оказывает влияние на выход хлорциклофосфазенов. Поэтому NH_4Cl перед проведением синтеза должен быть тщательно измельчен [12].

При выборе растворителя стоит учитывать его инертность к PCl_5 , растворяющую способность, а также температуру кипения, которая, желательно, должна быть выше $120^\circ C$, поскольку ниже этой температуры

реакция идет довольно медленно [25]. Как и утверждалось выше, показано, что выход хлорциклофосфазенов снижается с уменьшением концентрации исходных компонентов, то есть с увеличением количества растворителя.

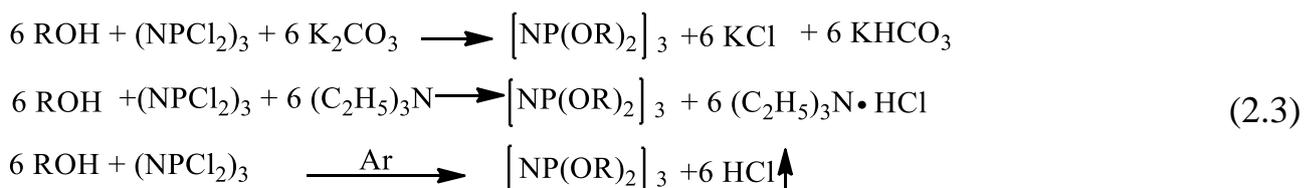
Очень удобным является использование в качестве растворителя пиридина [14]; продолжительность реакции при этом сокращается до 10÷15 минут, а выход циклофосфазенов составляет порядка 80% с преимущественным содержанием ГХФ.

Разделение смеси циклических и линейных хлорфосфазенов осуществляется сравнительно легко. А при оптимальных условиях проведения аммонолиза, образование высших циклофосфазенов и вовсе может быть сведено к минимуму. При этом очистка от маслообразных производных осуществляется уже на стадии выделения продуктов реакции [30-32].

На основании вышесказанного можно заключить, что наибольшую перспективу и удобство для получения функциональных органофосфазенов представляют именно хлорциклофосфазены в качестве прекурсоров, из которых наибольший интерес представляет циклический тример.

2.2 Арилоксифосфазены

Самым широкоиспользуемым способом получения арилоксициклофосфазенов является взаимодействие галогенсодержащего фосфазена с фенолом в присутствии третичного амина, в суспензии безводного карбоната калия (акцепторный метод) или в среде инертного растворителя с отдувкой выделяющегося хлороводорода инертным газом [33] (схема 2.3).



где R – ароматический радикал, Ar – аргон.

Несмотря на кажущуюся простоту проведения этих методов, они не лишены недостатков. Использование карбоната калия возможно лишь при

невысоких температурах – порядка 100°C, что бывает не всегда достаточно. Выше указанной температуры, образующийся в реакции гидрокарбонат начинает разлагаться с образованием воды, приводящей к гидролизу галогенфосфазена. Недостаток амина также заключается в ограничении его температуры кипения, необходимости его тщательной осушки, а также последующей очистке от него продукта реакции (многократная отмывка кислотами) [34]. Отдувка же возможна только при достаточной нуклеофильности фенола, зависящей от наличия заместителей в ароматическом кольце.

Реакцию замещения галогена можно проводить фенолятным способом (схема 2.4). Данный метод особенно хорошо применим для фенолов с низкой реакционной способностью и/или стерически громоздких, поскольку с одной стороны, повышается их нуклеофильность, а с другой, реакцию можно вести в высококипящих растворителях [35].



2.2.1 Арилоксифосфазены, содержащие эпоксидные группы

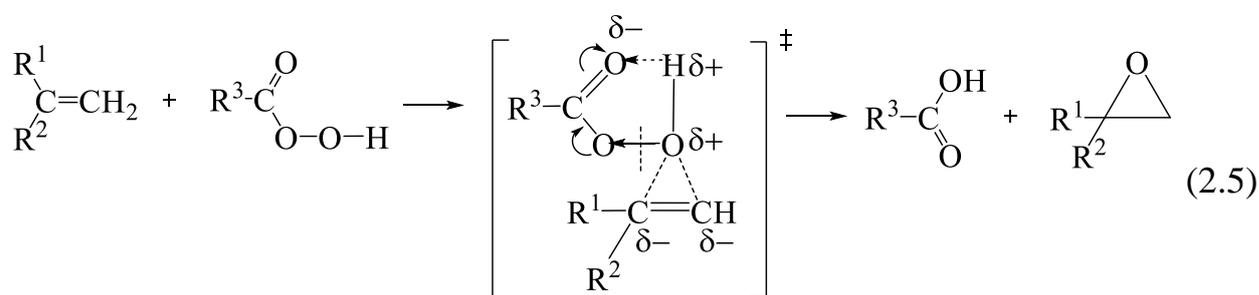
Среди методик синтеза эпоксидсиарилоксифосфазенов можно выделить следующие: образующиеся в результате эпоксидирования двойных С=С связей в органических радикалах различными пероксикислотами (например м-хлорнадбензойной, надуксусной и др.) [35], и формируемые посредством обработки арилоксициклофосфазенов, к примеру гидроксилсодержащих эпихлоргидрином [36] или его гомологами.

2.2.2 Эпоксидирование надкислотами арилоксифосфазенов, содержащих кратные связи

Впервые механизм реакции эпоксидирования алкенов надкислотами был описан Бартлеттом в 50-е годы прошлого века [37].

Известно, что двойная связь в непредельных соединениях обладает избыточной электронной плотностью, и, соответственно, виниловая группа в реакции эпоксицирования выступает в роли нуклеофила. Одновременно с этим, гидрогенизированный атом кислорода в перекисной группе надкислоты может проявлять электрофильные свойства за счет смещения электронной плотности к соседнему атому кислорода.

Бартлетт предположил, что механизм эпоксицирования ненасыщенного соединения надкислотой протекает с образованием переходного состояния, т.е. активированного комплекса (схема 2.5).

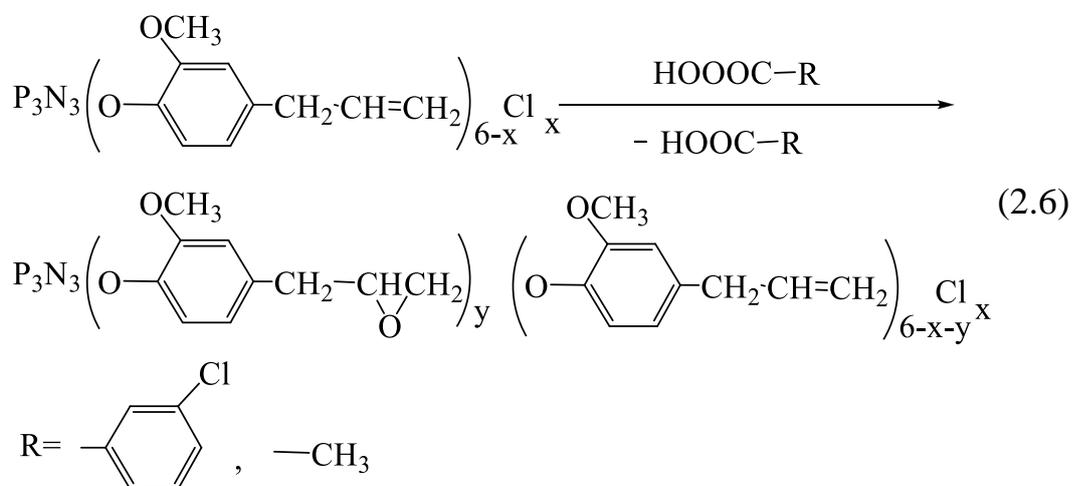


Предполагается, что все процессы во время реакции происходят синхронно: электрофильная атака гидрогенизированного атома кислорода на π -орбиталь винильной группы, при этом атом водорода мигрирует к карбонильному кислороду, перекисная связь O–O разрывается и в результате образуется карбоксильная группа и оксирановый цикл.

Из представленного механизма можно заключить, что на скорость эпоксицирования влияет число и характер заместителей при двойной связи. Электронодонорные заместители смещают электронную плотность в сторону двойной связи и, тем самым, увеличивают скорость реакции эпоксицирования. Электроноакцепторные заместители наоборот, обедняют двойную связь и реакция эпоксицирования протекает медленнее.

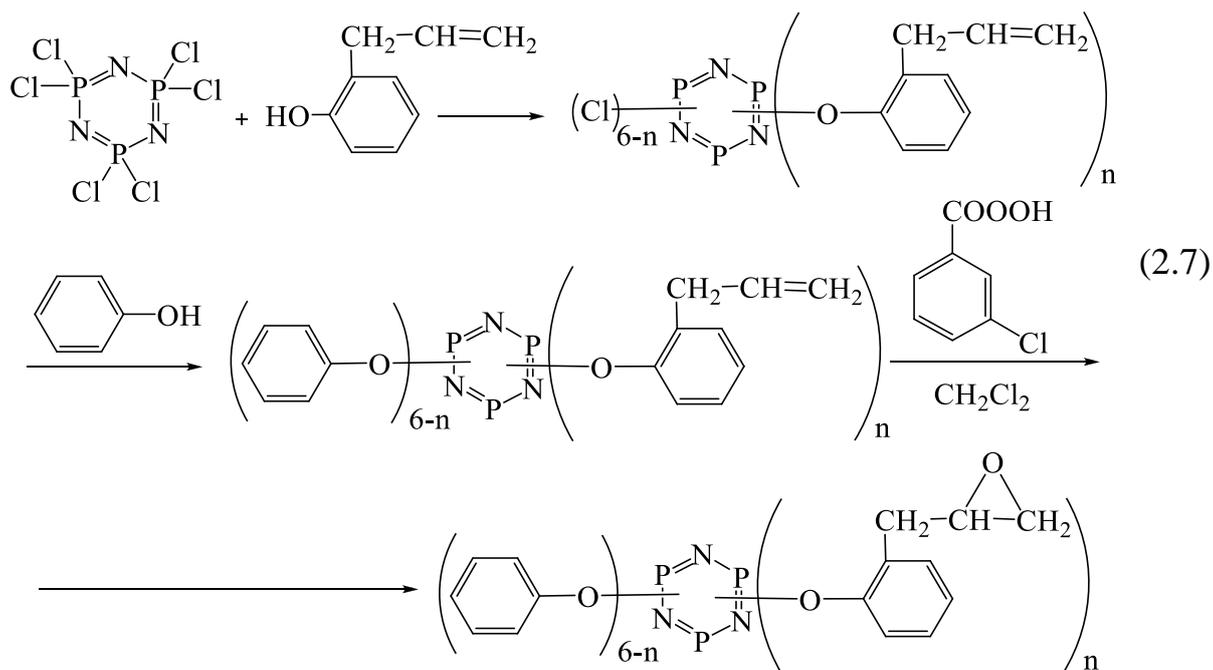
Эпоксицирование кратных связей надкислотами различных непредельных групп в органических радикалах фосфазенов широко применяется для синтеза их эпоксипроизводных. В частности эпоксифосфазены были получены на основе арилоксифосфазенов, содержащих 4-аллил-2-метоксифеноксигруппы [38, 39]. Так, например,

Бредовым с сотр. [39] было проведено эпоксидирование гексакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена надуксусной и м-хлорнадбензойной кислотами (схема 2.6).



Аналогичная работа была проделана в отношении октакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотетрафосфазена Сиротиным с соавт. [40].

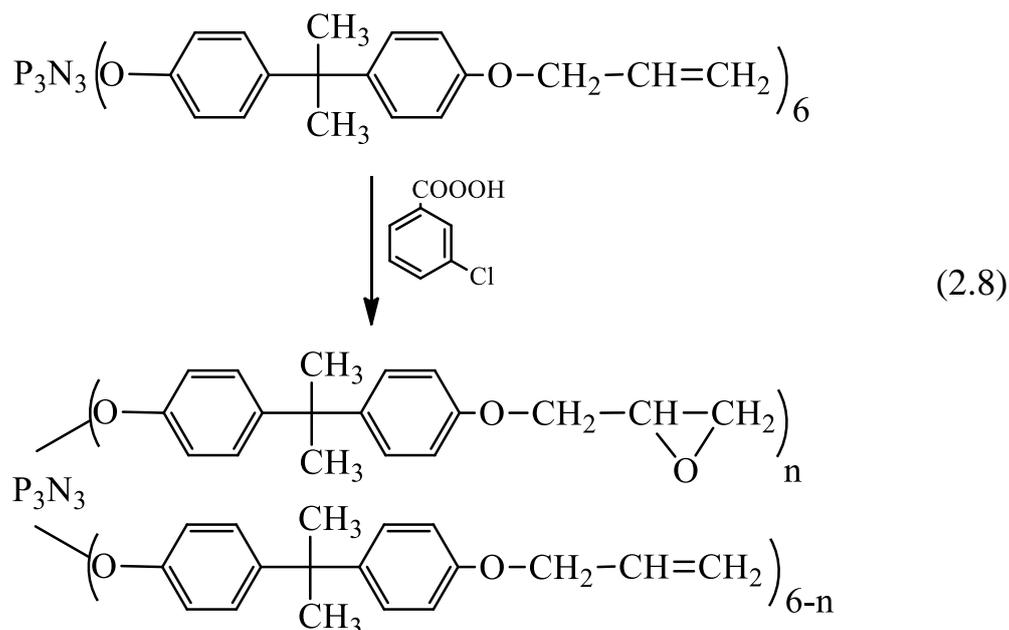
В патенте Китайской Народной Республики [41] описан способ получения смешанных эпоксиариллоксифосфазенов. Первоначально синтезированный о-аллилфеноксихлорциклотрифосфазен обрабатывали фенолом, замещая остаточный хлор, а затем образовавшийся продукт эпоксидировали м-хлорнадбензойной кислотой (схема 2.7).



где n=1-6.

Указанный смешанный эпоксидсодержащий арилоксифосфазен предлагается использовать в качестве основы для получения огне- и термостойких композиций.

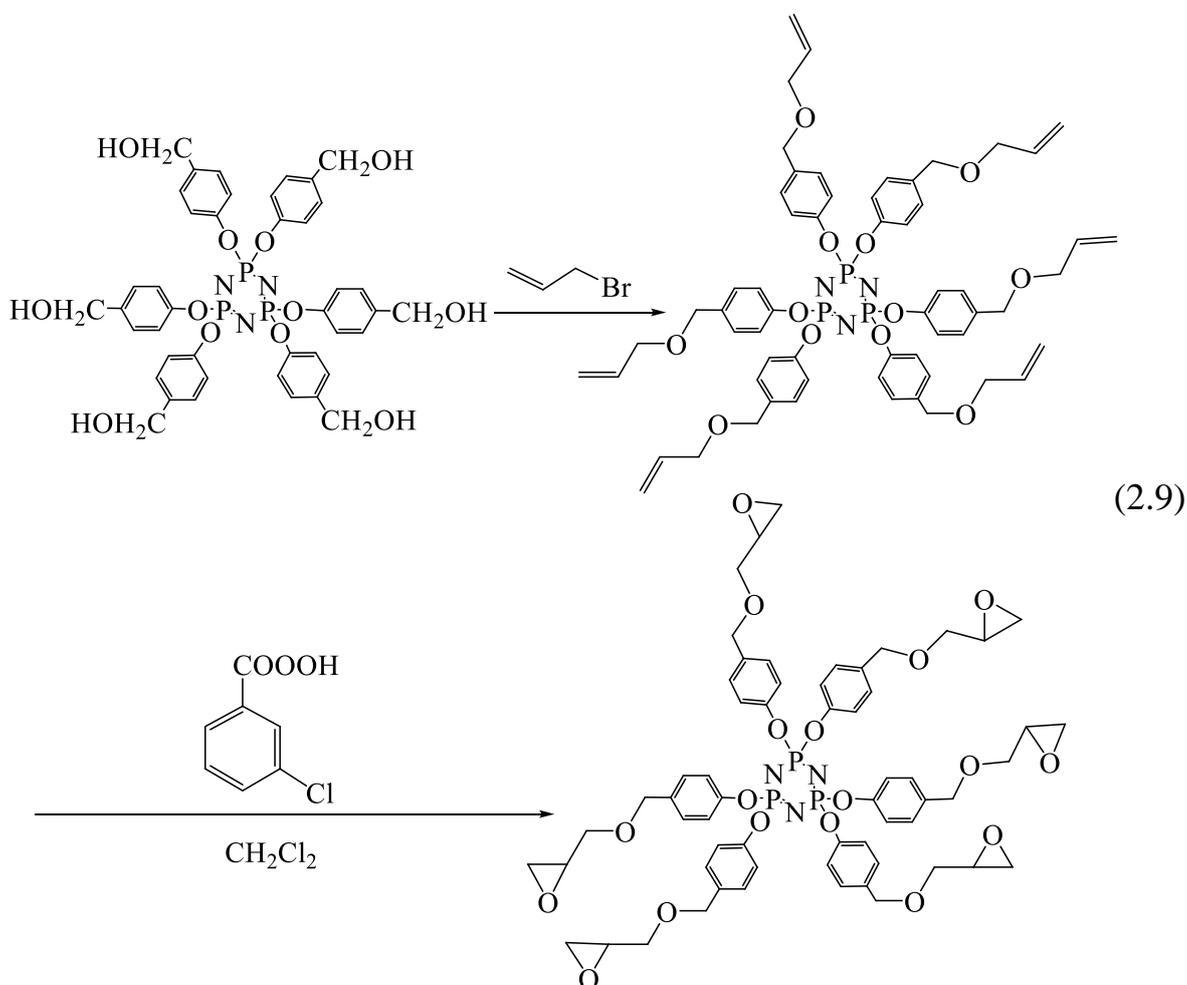
Проводилось эпоксидирование арилоксифосфазенов содержащих в своем составе аллилокси группы. Так, впервые синтезирован эпоксифосфазен на основе 4'-аллилоксифенил-4-гидроксифенил-2,2-пропана и ГХФ эпоксидированием м-хлорнадбензойной кислотой (схема 2.8) [35].



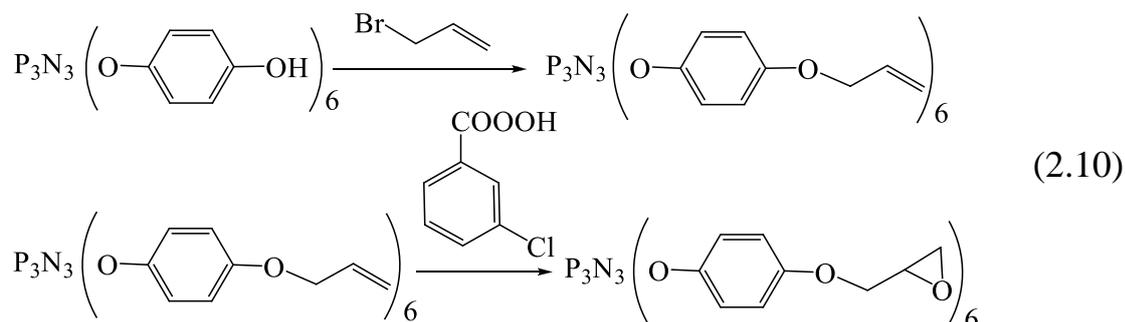
Отмечено, что неполное эпоксидирование кратных связей обусловлено отрицательным мезомерным эффектом атома кислорода при аллильной группе, снижающим ее активность.

В китайском патенте [42] окислением С=С связей м-хлорнадбензойной кислотой получали эпоксипроизводное из гекса-(4-аллилметилфенокси)циклотрифосфазена, синтезированного, в свою очередь, путём обработки аллилбромидом гекса-(4-гидроксиметилфенокси)циклотрифосфазена (схема 2.9).

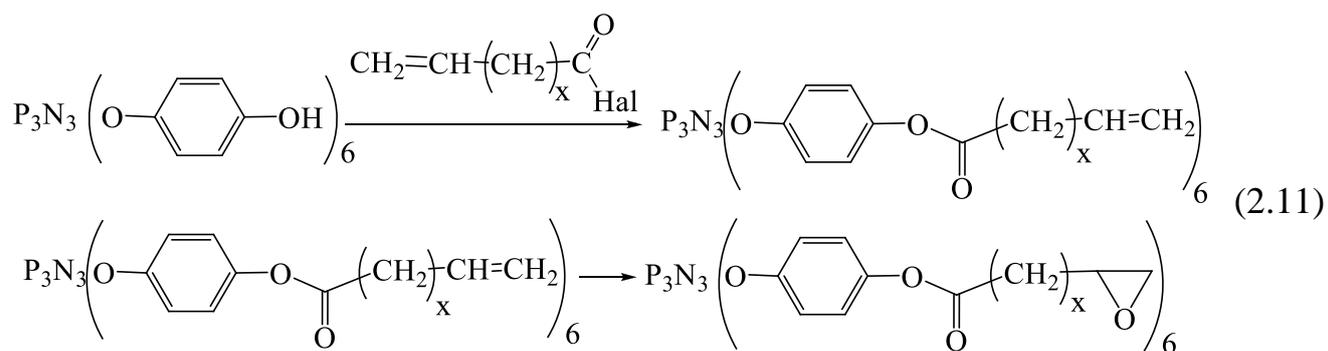
Авторы утверждают, что отвержденные композиции на основе упомянутого эпоксидсодержащего арилоксифосфазена обладают повышенными механическими свойствами и термостабильностью.



В работе Глера [43] был получен эпоксидсодержащий арилоксифосфазен на основе алкилированного аллилбромидом гексакис-(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазена посредством обработки его мета-хлорнадбензойной кислотой (схема 2.10).



Тем же автором [44], синтезированы арилоксифосфазены, содержащие кратные связи на основе гексакис-(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазена, путем его O-ацилирования галогенангидридами различных непредельных кислот. Образовавшиеся эфиры обрабатывались м-хлорнадбензойной кислотой с образованием соответствующих эпоксидов (схема 2.11).



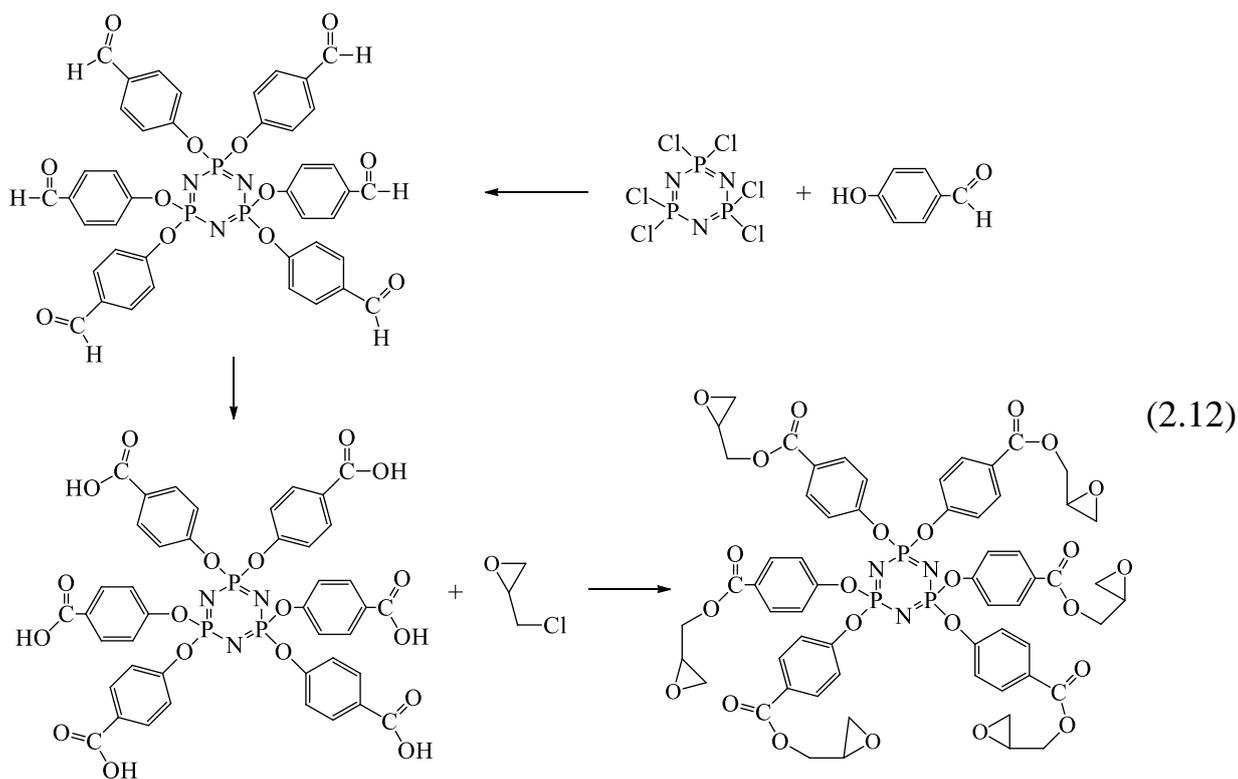
где $x=1, 2, 8$, Hal=Cl, Br.

Полученные таким образом эпоксидсодержащие арилоксифосфазены предполагается использовать для производства огнестойких полимерных композиционных материалов для микроэлектроники.

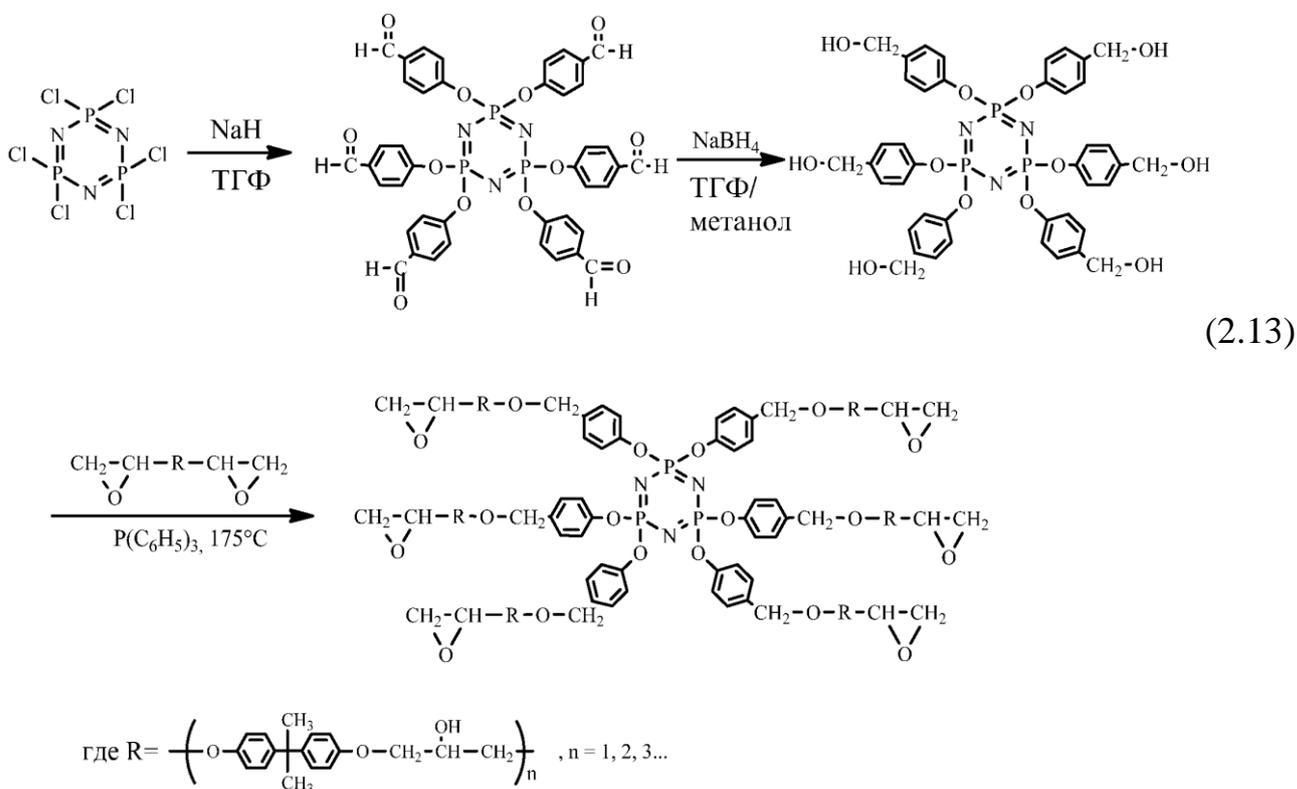
2.2.3 Эпоксидсодержащие арилоксифосфазены, получаемые с использованием эпихлоргидрина

Эпихлоргидрин является одним из наиболее распространенных веществ, при помощи которых можно получать эпоксидсодержащие фосфазены. Он способен реагировать с такими функциональными группами, содержащимися в арилоксифосфазене, как гидроксильные или карбоксильные с отщеплением атома хлора и образованием новой эпоксидной группы.

Одним из таких арилоксифосфазенов является гексакис-(4-карбоксилфенокси)циклотрифосфазен [45], содержащий карбоксильные группы. Это соединение получают первоначально замещением хлора при фосфазеновом цикле *p*-оксибензальдегидными радикалами в присутствии триэтиламина и последующим окислением образовавшегося гексакис-(4-формилфенокси)циклотрифосфазена перманганатом калия в щелочной среде. Реакцию с эпихлоргидрином проводят также в две стадии: первоначально в присутствии избытка эпихлоргидрина и каталитических количеств хлорида бензилтриэтиламмония и затем вводя в систему 50% раствор щелочи (схема 2.12). Отвержденные ДГЭБА композиции на основе полученного эпоксифосфазена имеют начало потери массы около 300°C и являются негорючими.

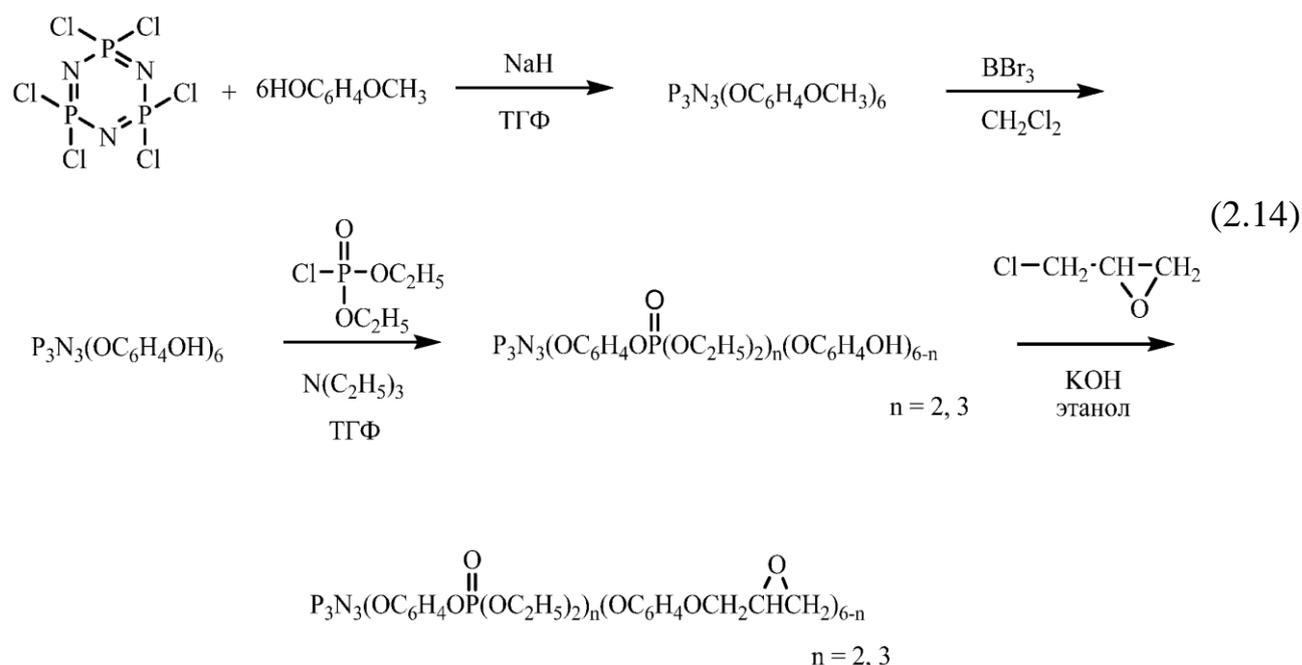


В противовес окислению, гексакис-(4-формилфенокси)циклотрифосфазен может быть восстановлен до гексакис-(4-гидроксиметилфенокси)циклотрифосфазена боргидридом натрия (схема 2.13).



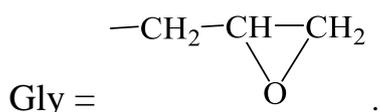
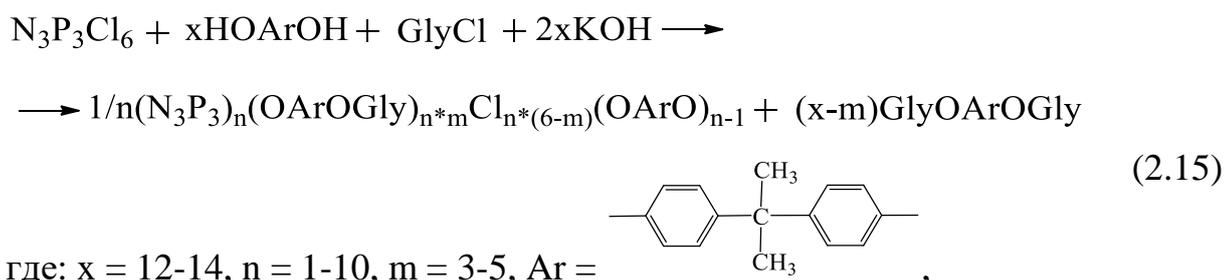
В работе [46] авторы проводят реакцию метилольного производного с избытком эпоксидной смолы, а поскольку гидроксильная группа в арилоксифосфазене является слабым нуклеофилом, для ее повышения добавляли трифенилфосфин. Синтезированные эпоксидные олигомеры «сшиваются» различными отвердителями и получают композиции, обладающие повышенной огнестойкостью.

Для увеличения содержания фосфора в арилоксифосфазенах с целью повышения огнестойкости материалов на их основе Ченг-Янг с сотр. [47] получали эпоксифосфазен, дополнительно содержащий фосфатные группы. Синтез этих смешанных производных проводился также в несколько стадий (схема 2.14). В качестве исходных компонентов были использованы ГХФ и 4-метоксифенол. Выбор метоксифенола был обусловлен тем, что метоксигруппа выступала в роли защитной во избежание олигомеризации и сшивки, которые могут происходить при использовании бифункциональных веществ. После снятия защиты, полученный гидроксилсодержащий фосфазен последовательно обрабатывали диэтоксихлорфосфатом и эпихлоргидрином.

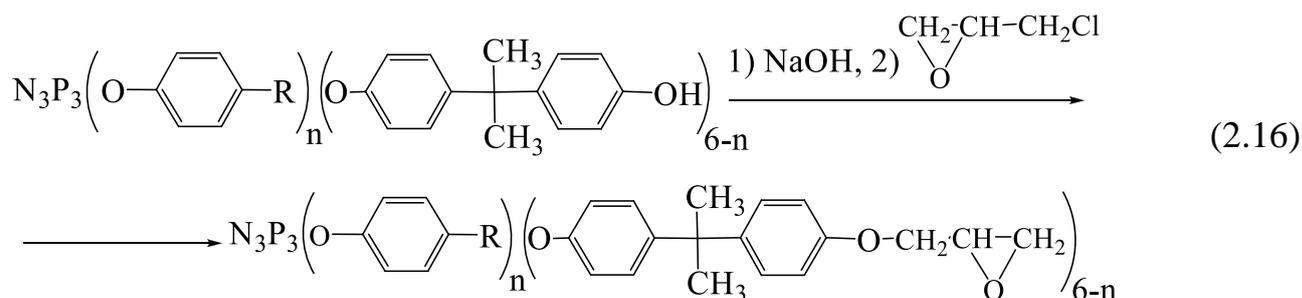


Недостатками вышеупомянутых синтезов является их многостадийность и использование специфических реагентов, что ограничивает возможность применения получаемых эпоксидных смол.

Сиротиним с сотр. [36] предложен простой способ получения смесей эпоксидных олигомеров с эпоксифосфазенами путем взаимодействия бисфенола-А и ГХФ в присутствии гидроксида калия и избытка эпихлоргидрина, который является при этом и растворителем и реагентом (схема 2.15). Простота способа заключается в проведении реакции в одну стадию и без дополнительных растворителей, что технологически очень удобно. Данный способ может позволять получать эпоксиарилоксифосфазены в промышленных масштабах.



Тереховым с сотр. [48] был синтезирован и исследован ряд арилоксифосфазенов на основе смешанных продуктов, содержащих в своем составе, как бисфенольные, так и фенольные, и галогенфенольные радикалы. Получение эпоксидных производных основывалось на взаимодействии гидроксильных групп гидроксилсодержащего арилоксифосфазена с эпихлоргидрином в щелочной среде (схема 2.16). Состав этих эпоксиарилоксифосфазенов варьировался в различных интервалах: эпоксидные группы (5-8 масс.%), содержание фосфора (5-8 масс.%) и содержание галогенов (5-11 масс.%).



где $R=H, Cl, Br$, $n=2-4$.

Также, в указанной работе было исследование влияния добавок синтезированных фосфазенов на физико-механические, диэлектрические свойства модифицированных композиций и их стойкость к горению. Установлено, что отвержденная композиция, содержащая 50 масс.% эпоксифосфазена, не поддерживает горение, не образует горящих капель и, при этом, модификация промышленных эпоксидных композиций эпоксифосфазенами не ухудшает их диэлектрические характеристики. При содержании 15 масс.% эпоксифосфазена в композиции на основе ДГЭБА наблюдался прирост разрушающей прочности при изгибе с 115 до 150 МПа.

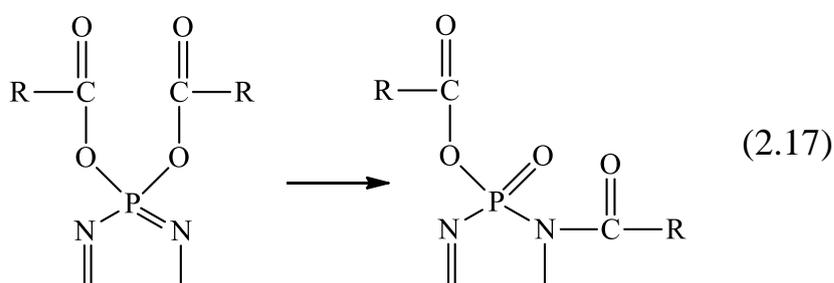
В дальнейшем автором [49] изучалось влияние синтезированных эпоксифосфазенов на процесс горения, а именно: количество остаточного кокса, его форма и структура, влияние наличия/отсутствия в композиции галогенов. Установлено, что наличие галогенов не влияет на огнестойкость композиций, а наибольший вклад обеспечивается образованием прочной микропористой шапки на поверхности образцов, которую формируют фосфор и азот фосфазена.

Подводя итог, можно заключить, что эпоксидсодержащие фосфазены являются перспективными заменителями промышленных эпоксидных смол, превосходя их по многочисленным параметрам, таким как стойкость к горению, механические показатели, термостабильность и др. Однако их получение сопряжено с рядом трудностей – одни требуют сложного исполнения и специфических реагентов, другие получаются в виде смесей различного состава, что не всегда удобно. Поэтому стоит рассмотреть возможность использования не эпоксифосфазенов для получения композиций, а фосфазенсодержащих отвердителей промышленных эпоксидных смол. В качестве таких отвердителей могут выступать арилоксифосфазены, содержащие в ароматических радикалах карбоксильные, аминные или амидные группы.

2.3 Карбоксилсодержащие фосфазены

2.3.1 Способы получения карбоксилсодержащих фосфазенов

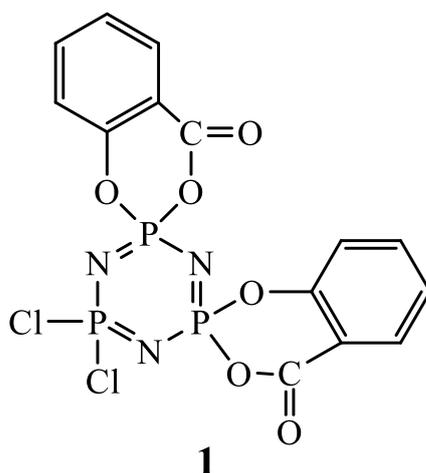
Получение карбоксилсодержащих фосфазенов непосредственным взаимодействием функциональных карбоновых кислот с галогенфосфазенами не представляется возможным [50]. Это обусловлено тем, что наряду с соответствующей функциональной группой (амино-, гидрокси-, арилокси- и др.) карбоксильная группа сама способна участвовать в реакции замещения галогена, после чего происходит перегруппировка, представленная на схеме 2.17 [51].



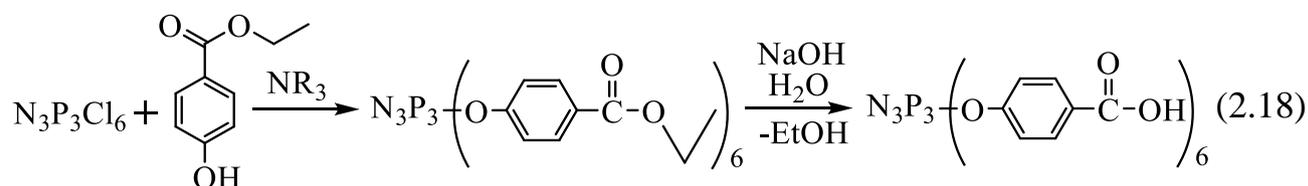
Так, например, реакция *p*-аминобензойной кислоты с ГХФ вместо образования гексакис-(*p*-карбоксифенокси)циклотрифосфазена сопровождалась деструкцией фосфазенового кольца [52], что было подтверждено наличием сигналов в отрицательной области фосфорного ЯМР спектра.

Хотя авторами работы [53] было выделено несколько тризамещенных карбоксильных производных при реакции аминокислот с ГХФ, тем не менее, из представленных фосфорных ЯМР спектров следует, что наряду с целевыми продуктами имеется значительное количество побочных.

Избежать перегруппировки можно в случае, если карбоксильная группа находится в ароматическом кольце в *o*-положении относительно иной реакционноспособной группы. Данный факт обусловлен образованием спироциклов, которые не способны к меж- и внутримолекулярным реакциям. Так, например реакция салициловой кислоты с ГХФ приводила к образованию спироциклического соединения **1** изображенного на рисунке 2.1 [54].



Широкораспространённым способом синтеза карбоксильных производных фосфазенов, позволяющим избежать побочной реакции ацидолиза, является омыление сложноэфирных групп (схема 2.18) [52, 55].



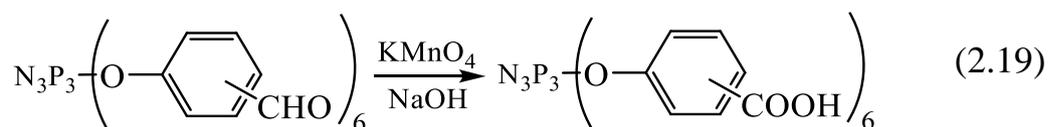
В качестве спиртового радикала сложноэфирных групп могут выступать метильные, этильные и пропильные группы. Однако отмечается, что реакция гидролиза этил- и метилэфирных групп водными щелочами зачастую сопровождается частичным разрушением фосфазенового кольца [56], чего удается избежать при омылении пропилэфирных групп [57, 58]. При этом указано, что щелочь нужно добавлять порционно, иначе омыление сопровождается образованием значительного количества побочных продуктов.

Более мягким агентом для омыления сложноэфирных групп является трет-бутоксид калия [56, 59-62]. Метод в большей степени приемлем для получения карбоксилсодержащих полимеров, ввиду их большей чувствительности к щелочам.

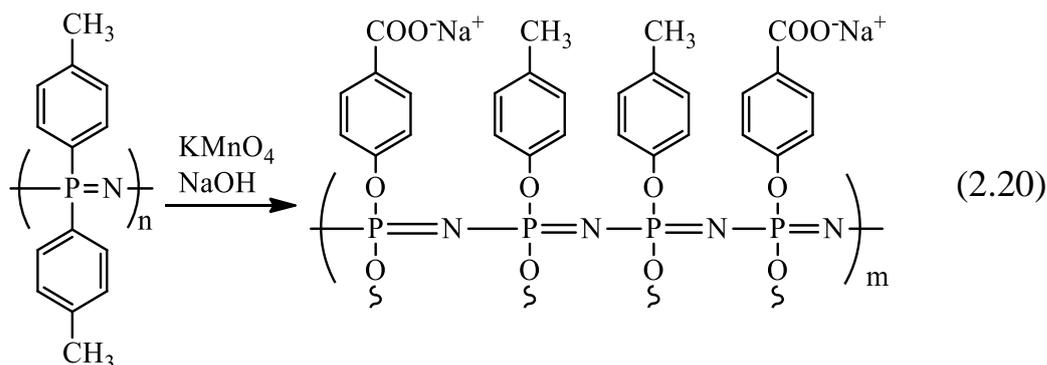
Еще одним способом введения карбоксильных групп в фосфазены является окисление содержащихся в них альдегидных групп [63-66]. Метод пригоден только для получения бензойных производных

арилоксифосфазенов, поскольку алифатические фрагменты подвержены разрушению под действием окислителей.

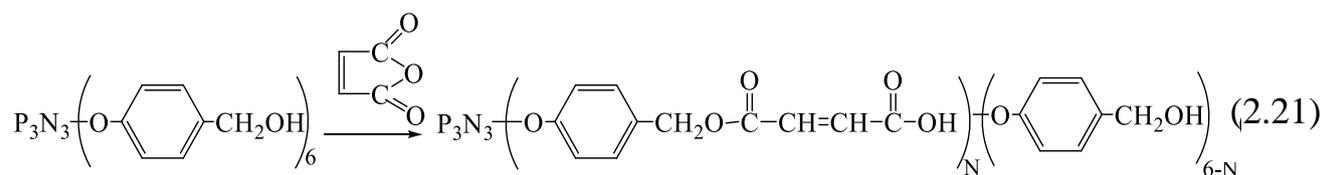
Окислителями в данном случае являются перманганаты тетрабутиламмония [63] и калия [64-67] в щелочной среде, при этом калийная соль является более эффективной, реакция при этом протекает по схеме 2.19.



Перманганат калия может быть использован и для окисления метильных групп в арилоксифосфазенах [68], однако конверсия метильных групп в карбоксильные в данном случае протекает не полностью (схема 2.20).

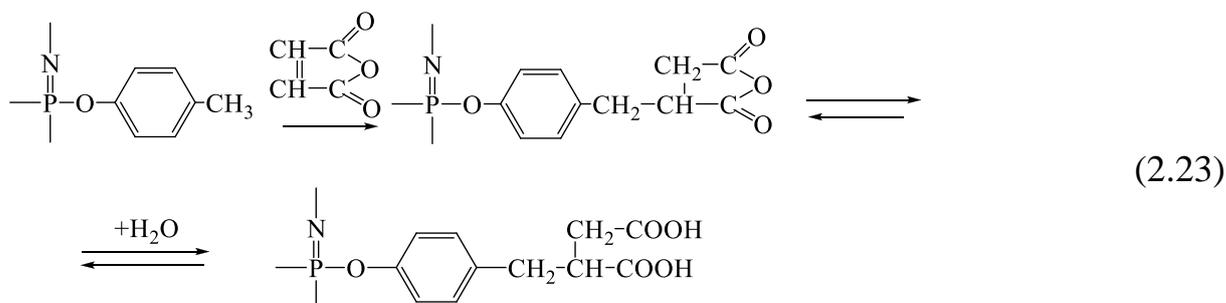
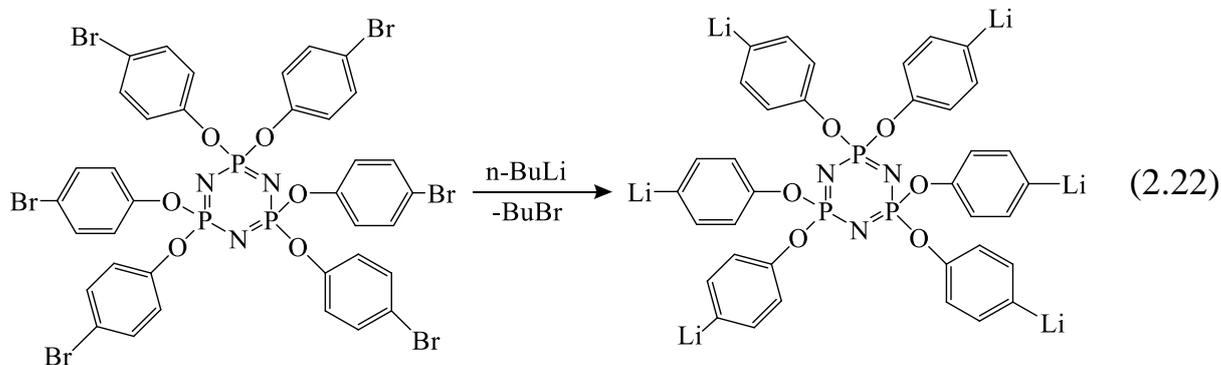


Другим немаловажным способом синтеза карбоксифосфазенов является реакция фосфазенов, содержащих реакционноспособные спиртовые группы с ангидридами двухосновных карбоновых кислот, например малеиновым (схема 2.21) [69].



В качестве исходного фосфазена может использоваться таковой и с аминогруппами [70, 71], при этом в качестве побочного продукта может образовываться соответствующий малеимид.

В качестве специфических методов получения карбоксифосфазенов можно отметить реакцию бромфеноксифосфазенов с *n*-бутиллитием и последующим карбоксилированием диоксидом углерода [72] (схема 2.22), и радикальную прививку к метильным группам арилоксифосфазенов ангидридов ненасыщенных дикарбоновых кислот (схема 2.23) [61].

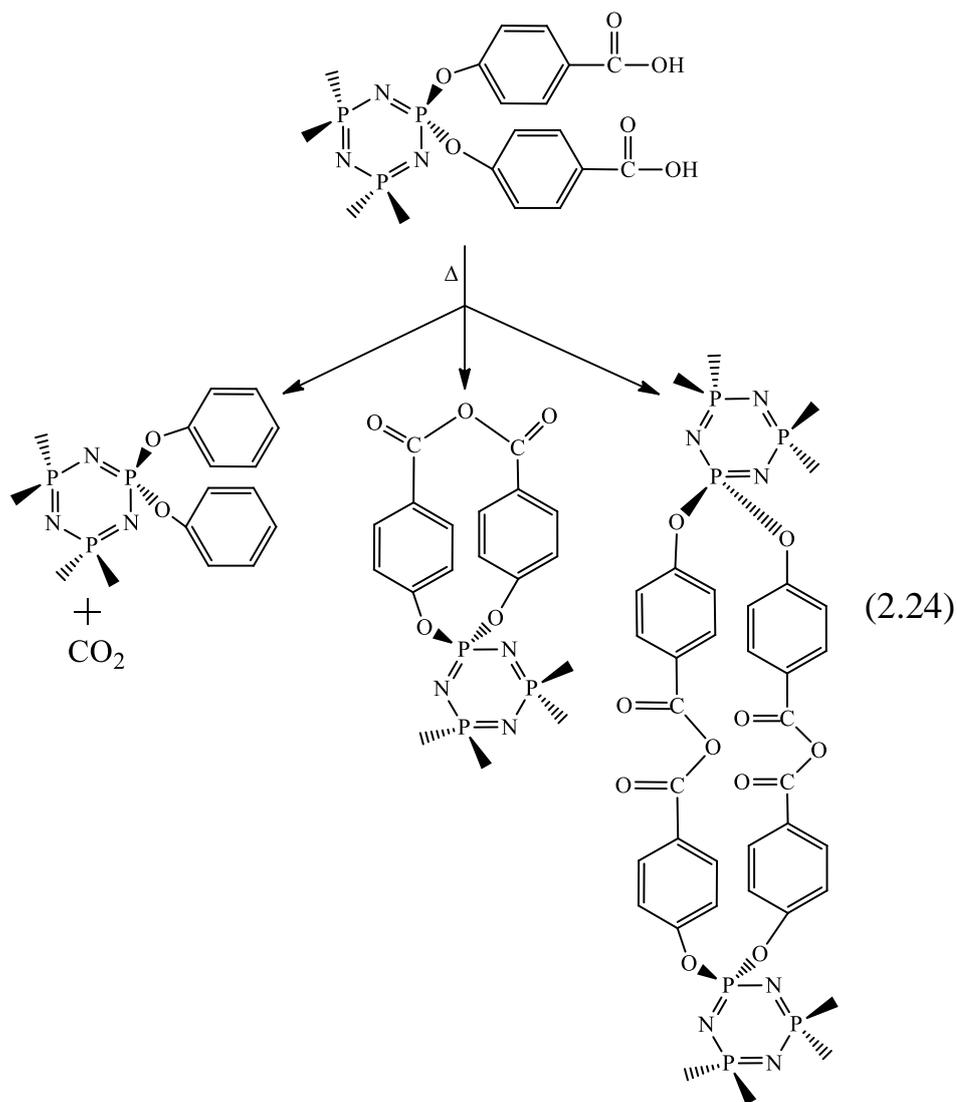


Однако, ввиду сложности проведения синтеза и значительного протекания побочных реакций, указанные методы не нашли широкого распространения.

2.3.2 Свойства циклических карбоксилсодержащих фосфазенов

Карбоксилсодержащие циклоарилоксифосфазены представляют значительный научный и практический интерес благодаря комплексу физических и химических свойств карбоксильных групп.

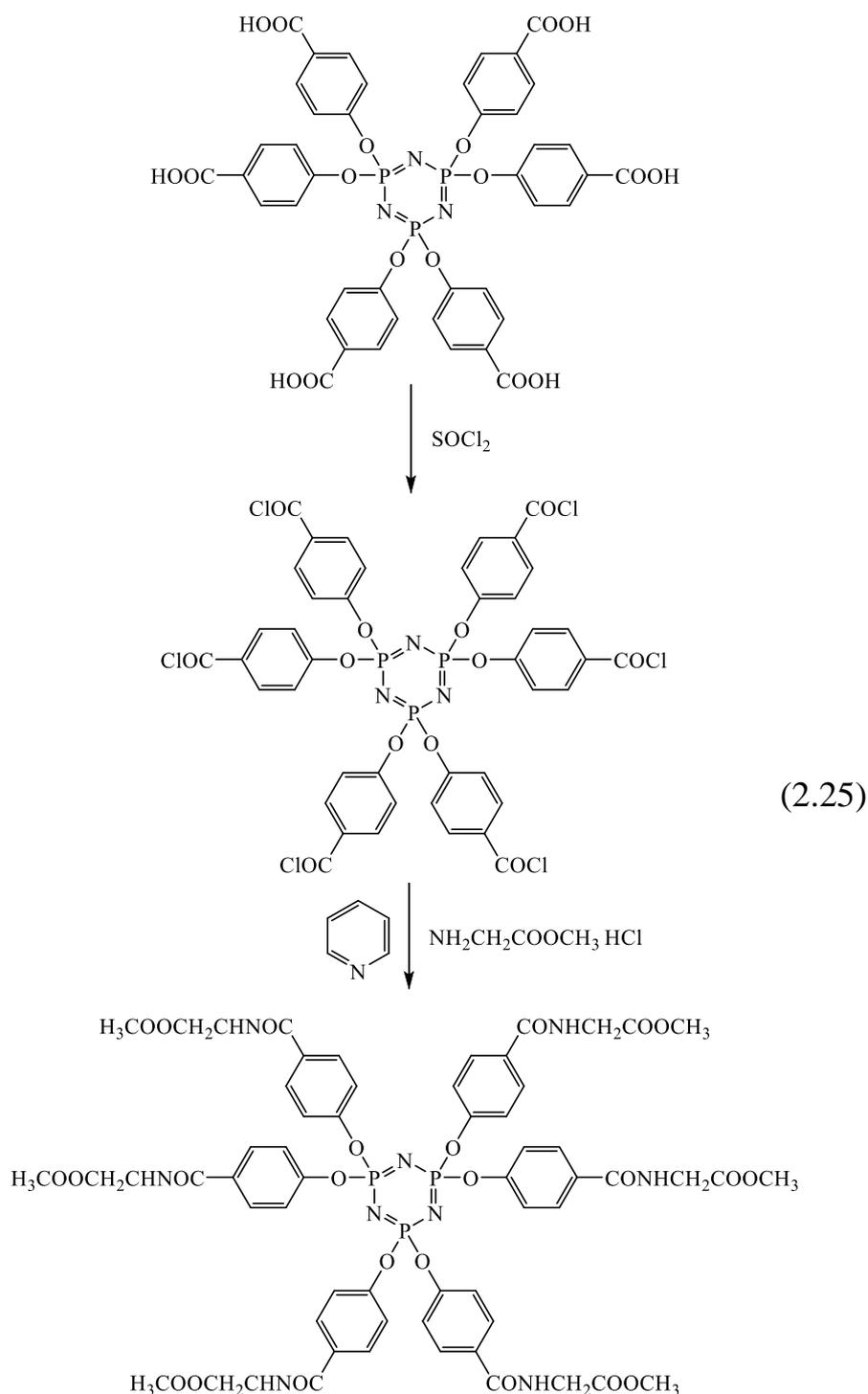
Известно, что карбоксильная группа является относительно термически неустойчивой и склонна к декарбоксилированию. Однако, было показано [73], что в случае нагревания карбоксифосфазена до 340°C наблюдалось образование внутри- и межмолекулярных ангидридных групп, и лишь в некоторой степени протекала реакция декарбоксилирования с выделением углекислого газа (схема 2.24).



Данные термогравиметрического анализа показали, что термостабильность гекса[п-(карбокси)фенокси]циклотрифосфазена настолько высока, что его остаток полукокса составляет порядка 47% при 800°C, вероятно, из-за сшивки между молекулами.

Кроме собственной термостойкости, карбоксилсодержащие фосфазены способны повышать термические характеристики других материалов, например полимеров [74]. При использовании гекса-(4-карбоксифенокси)циклотрифосфазена в качестве модификатора полибензоксазина термостойкость последнего удалось увеличить с 250 °С до 400 °С. При содержании фосфазена 3 мас. % отвержденная смесь имела наивысшую температуру стеклования (222°C), превышающую на 20 °С T_c отвержденного чистого бензоксазина.

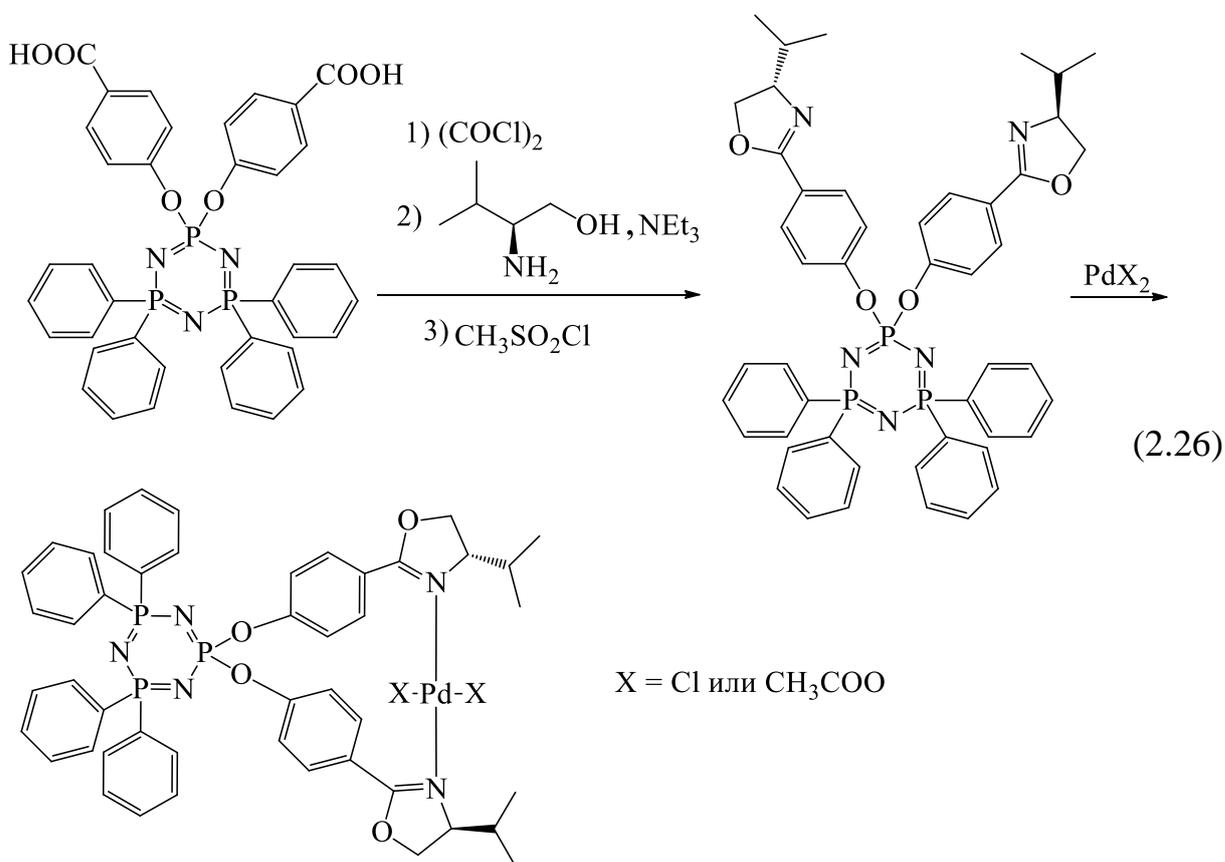
Посредством ряда химических превращений карбоксильная группа может быть преобразована в другие различные функциональные производные. Например, обработкой гекса[п-(карбокси)фенокси]циклотрифосфазена хлорирующими агентами такими как тионилхлорид, получается соответствующий хлорангидрид. Его реакцией с эфирами аминокислот авторы работы [73] синтезировали амиды с эфирной группой (схема 2.25).



Как уже описывалось выше [45], превращением карбоксильных групп в фосфазене может быть получен эпоксидсодержащий гекса-[4-(глицидилоксикарбонил)фенокси]циклотрифосфазен путем обработки гекса-(4-карбоксифенокси)циклотрифосфазена эпихлоргидрином в щелочной среде.

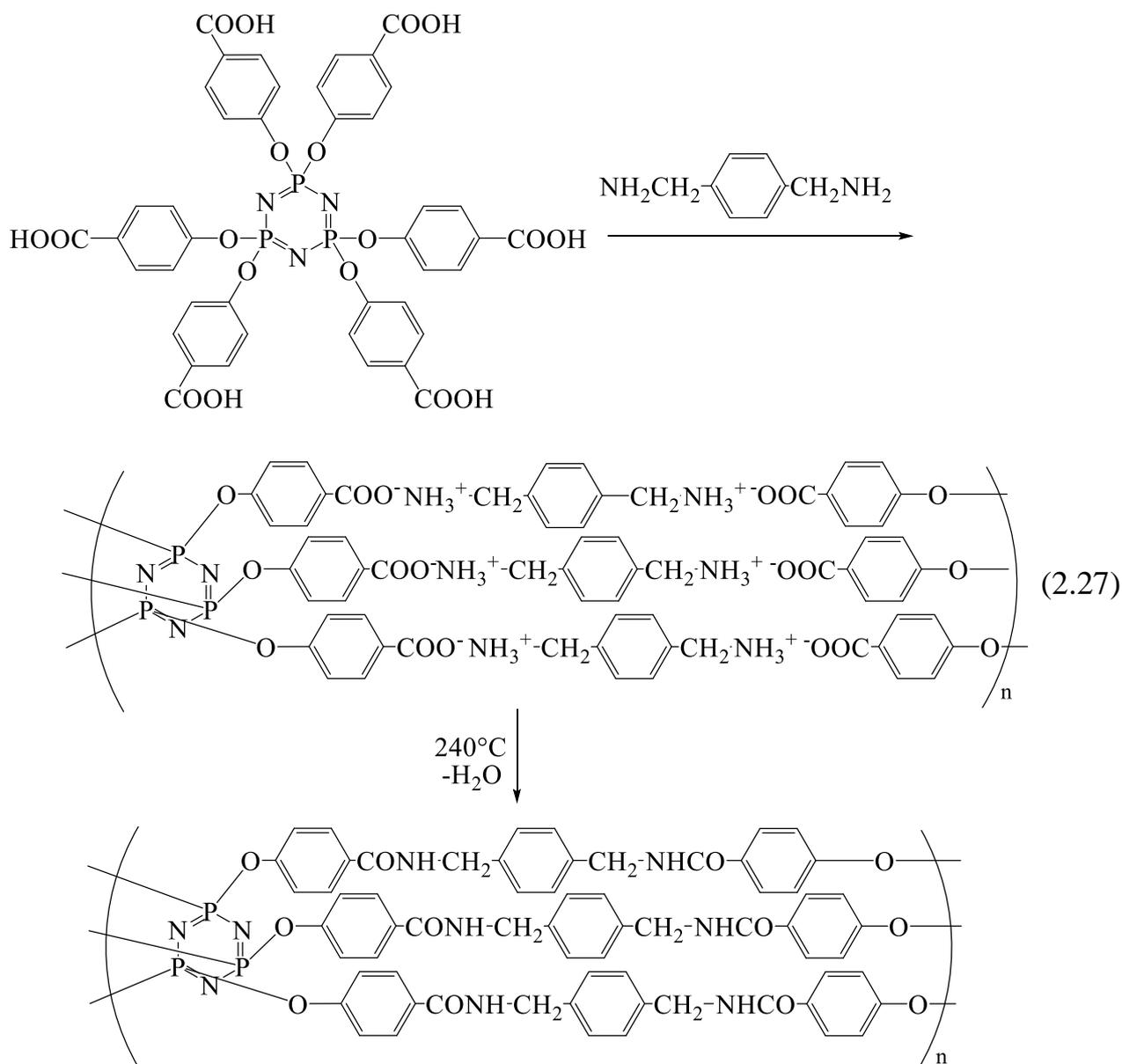
В работе [75] циклотрифосфазен с боковыми карбоксильными группами использовали для получения оксазолиновых лигандов, способных образовывать целый ряд хиральных комплексов на основе переходных металлов. Хиральный C_2 -симметричный бисоксазолиновый лиганд был синтезирован в три этапа последовательной обработкой карбоксифосфазена оксалилхлоридом, (S)-(+)-2-амино-3-метил-1-бутанолом и мезилхлоридом (схема 2.26).

Полученный оксазолин способен образовывать комплексы палладия (II) при обработке его соответствующим ацетатом или хлоридом. Эти комплексы могут быть использованы в качестве катализаторов и для молекулярного распознавания.

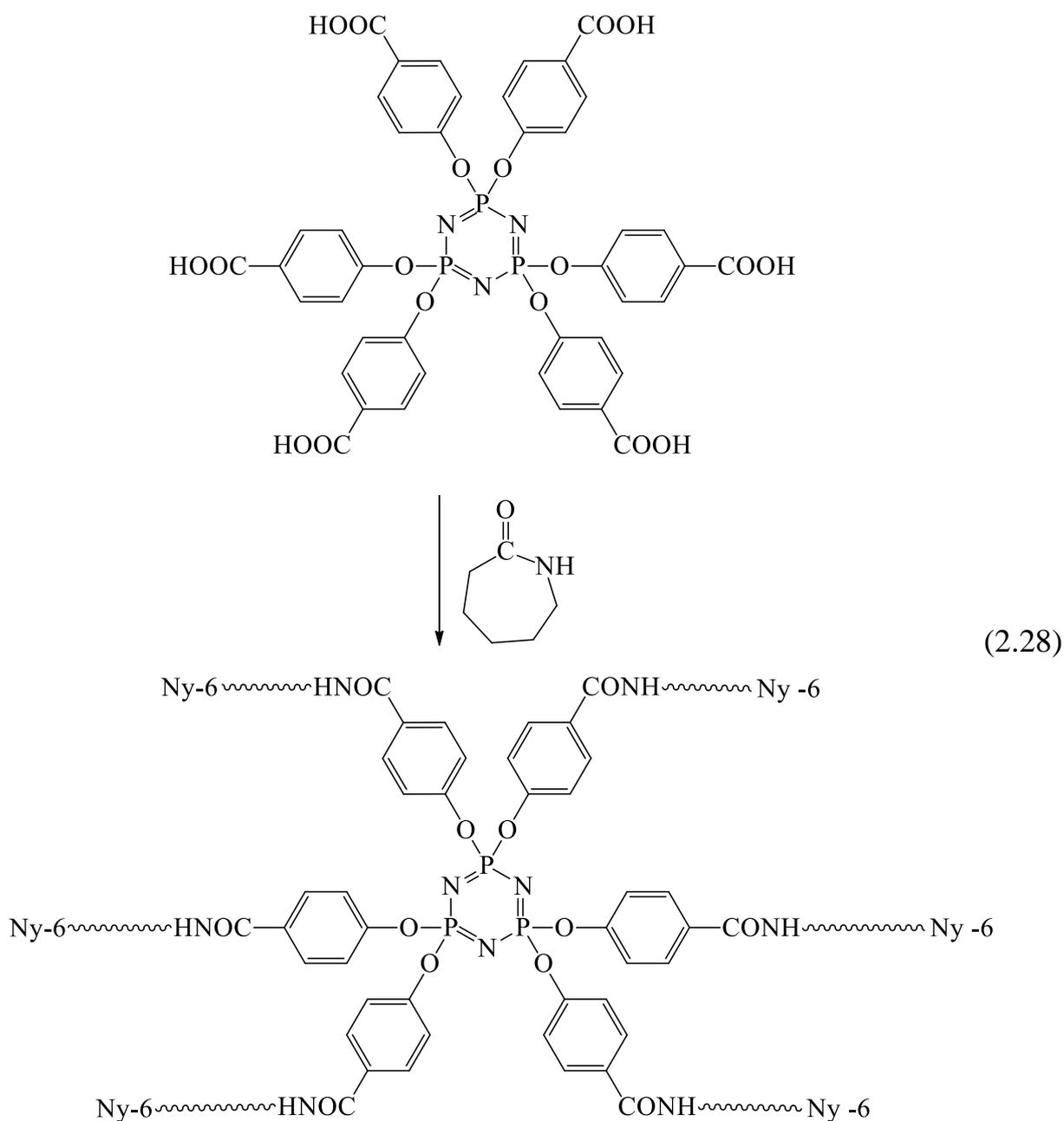


Стоит отметить, что и сами карбоксициклотрифосфазены являются эффективными полидентатными лигандами, такие соединения, например, могут связывать ионы европия (III), приводя к увеличению интенсивности их флуоресценции [76]. На основе таких комплексов были разработаны новые водорастворимые сополимеры-«хозяева» для иона Eu^{3+} на основе (4-карбоксифенокси)циклотрифосфазена, содержащего в одном из ароматических колец группы N-изопропилакриламида и винильную. Сополимер- Eu^{3+} показал сильную флуоресценцию за счет энергии перехода от боковых карбоксифенокси-групп циклофосфазена к Eu^{3+} .

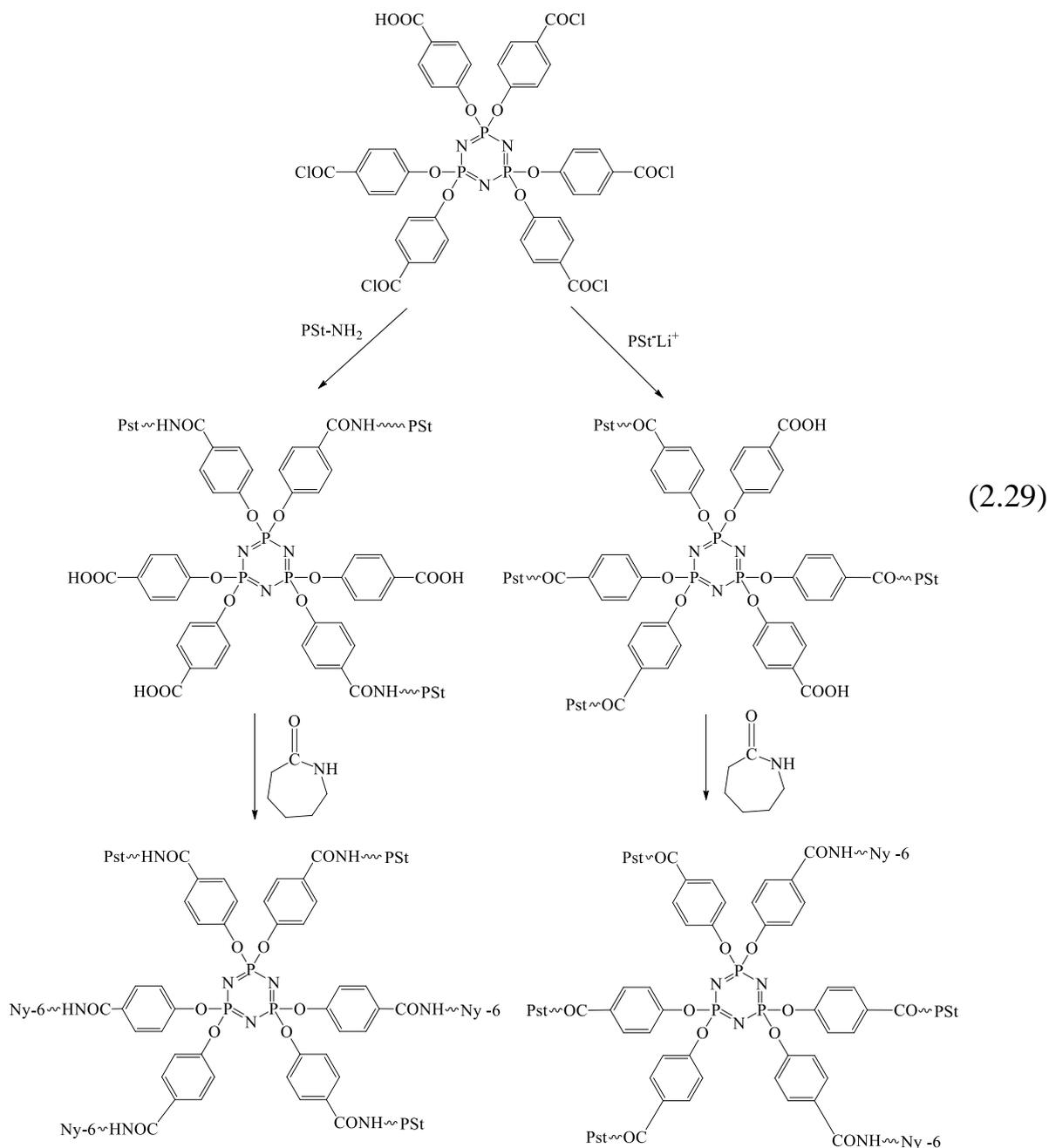
При участии карбоксильных групп в фосфазене могут быть получены и другие полимеры. Так, на основе гекса-пара-карбоксилфеноксидциклотрифосфазена и пара-ксилилендиамина удалось получить супрамолекулярный многотяжный полимер с трехмерной трубчатой структурой полимерной цепи [77]. Первоначально карбоксильные группы фосфазена давали с диамином аммонийную соль упорядоченного строения, которая при нагревании образовывала амидные группы (схема 2.27). Полученные полиамиды оказались нерастворимы в феноле, муравьиной кислоте и м-крезоле, которые являются типичными растворителями для подобного класса полимеров.



Японский ученый Мията установил, что карбоксильные группы гексакис-(4-карбоксифенокси)циклотрифосфазена способны инициировать полимеризацию ϵ -капролактама (схема 2.28). В результате получаются полимеры звездообразной структуры.



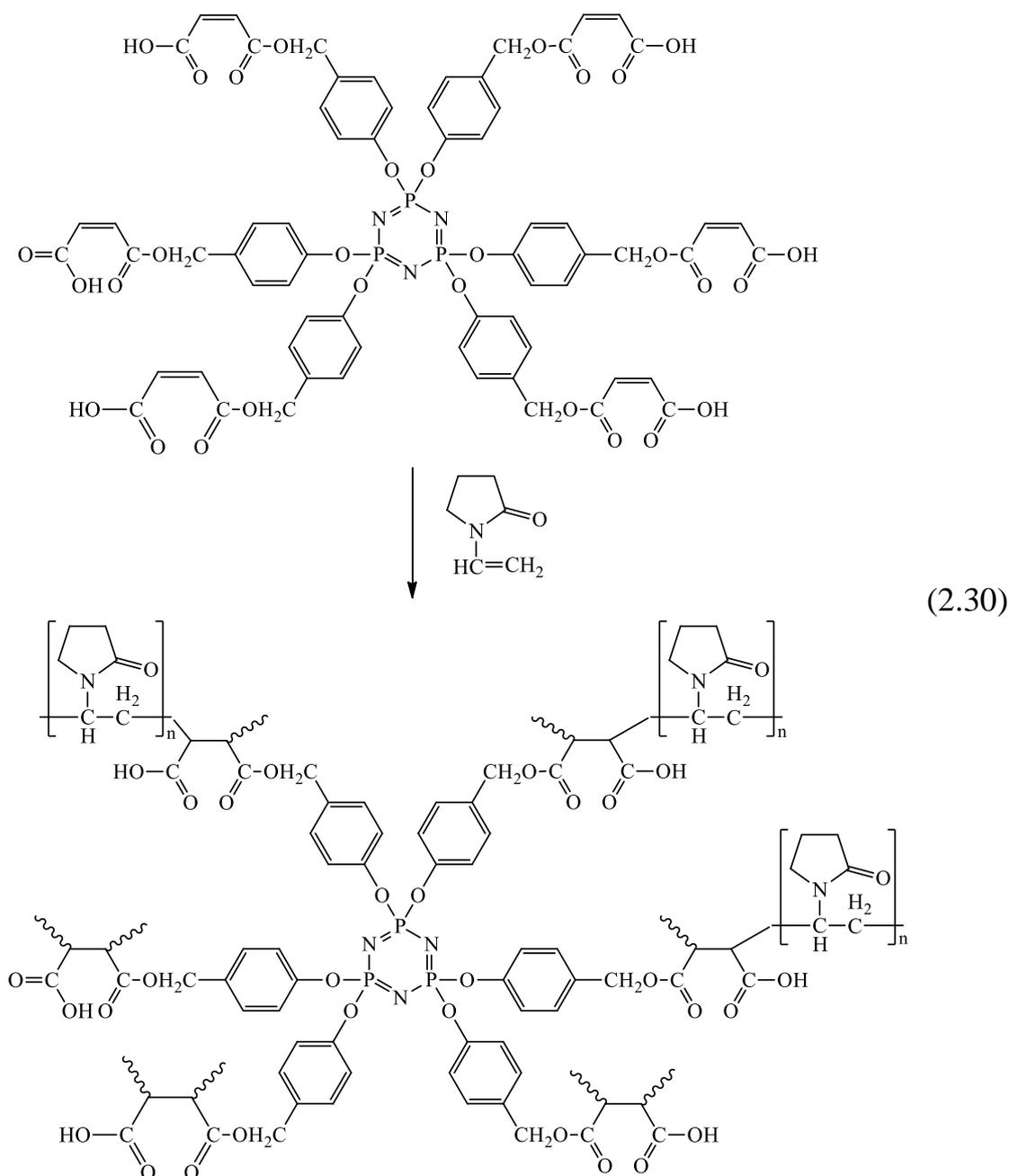
При превращении же части карбоксильных групп циклотрифосфазена в хлорангидридные образующийся смешанный арилоксифосфазен может вступать в реакции с полистиролом, содержащим концевые аминные или стирилитиевые группы, после чего также возможна полимеризация ϵ -капролактама с участием остаточных карбоксильных групп (схема 2.29).



Полученные таким образом сополимеры использовали в качестве компатибилизаторов смесей поли(2,6-диметилфениленоксида) и полиамида-6. Прочность на разрыв и относительное удлинение при растяжении полимерных композиций на основе тройных смесей возрастали с увеличением содержания сополимера. Хорошее совмещение компонентов обусловлено взаимопроникновением сегментов сополимеров и смеси гомополимеров [78].

Карбоксильное производное арилоксифосфазена, полученное посредством взаимодействия малеинового ангидрида с гекса-пара-

гидроксиметилфеноксциклотрифосфазеном способно к образованию различного рода полимеров. Поскольку малеиновая кислота, а следовательно и арилоксифосфазены, содержащие ее фрагменты, не гомополимеризуется, возможна лишь их сополимеризация. Путем свободно-радикальной сополимеризации малеинсодержащего фосфазена с N-винил-2-пирролидоном в присутствии бензоилпероксида и N,N-диметил-p-толуидина (схема 2.30) был получен биоразлагаемый полимерный гель, чувствительный к pH среды. Полученный сшитый сополимер может быть использован в качестве носителя для пероральной доставки лекарств [79].



Можно заключить, что карбоксильные производные фосфазенов могут представлять интерес, выступая в роли (со)мономеров, модификаторов полимеров и инициаторов полимеризации, давая в итоге материалы, обладающими прекрасными эксплуатационными свойствами, в частности термо-, теплостойкостью и негорючестью. Стоит отметить и возможность карбоксилфосфазенов к образованию металлокомплексов, в том числе полидентатных, благодаря чему имеются большие перспективы их использования с целью улучшения адгезии полимеров к металлам, зубным тканям, а также в катализе и электронике [80, 81]. Медицина – также одна из областей, для которой фосфазены с карбоксильными группами представляют практическую значимость. На их основе получены композиты, способные к восстановлению костной ткани [82-84], противолейкемийные препараты [85] и носители противовирусных лекарств [86-88].

2.4 Аминофосфазены

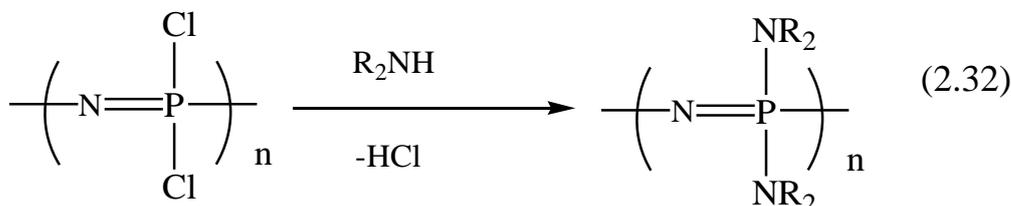
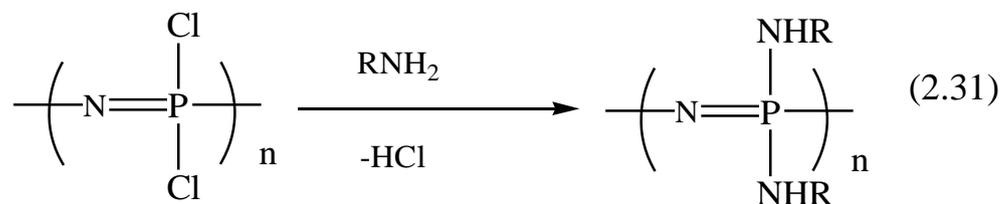
Фосфазены содержащие в своем составе аминогруппы представляют интерес для многих областей науки и техники. Циклоаминофосфазены и циклофосфазены с концевыми аминогруппами могут быть использованы в качестве низковязких огнестойких отвердителей эпоксидных смол [89-91], антипиренов [92-94] для получения фосфазенсодержащих полиимидов [95], полиамидов [96], полибис-, трис- и тетракисмалеимидов [97], полиэфиримидов [98], цикломатричных смол [99] обладающих отличными диэлектрическими и физико-механическими характеристиками, высокой химической и термостабильностью, хорошей стойкостью к растворителям и огнестойкостью, что делает возможным их применение в аэрокосмической и электронной отраслях и мембранных технологиях. Кроме того, циклоаминофосфазены и циклофосфазены с аминогруппами являются интермедиатами для получения звездообразных бензоксазиновых мономеров, способных подвергаться термической полимеризации с раскрытием кольца с образованием полибензоксазиновых смол, превосходящих обычные

фенольные смолы по механической прочности, термической стабильности, влагостойкости [100], а также в качестве дендритного ядра сверхмолекулярных жидких кристаллов [101], анионных сенсоров на основе соединений мочевины и тиомочевины с циклотрифосфазеновым ядром [102], люминесцентных материалов для органических светодиодов [103].

Полиаминофосфазены также могут применяться в медицине в качестве биоразлагаемых полимеров, проницаемых мембран, водорастворимых молекул-носителей для биологически активных агентов [104, 105], гидрогелей [106], амфифильных трансплантатов [107], для регенерации нервной ткани [108], восстановления связок и сухожилий [109], целевой доставки лекарств [110].

2.4.1 Получение аминофосфазенов

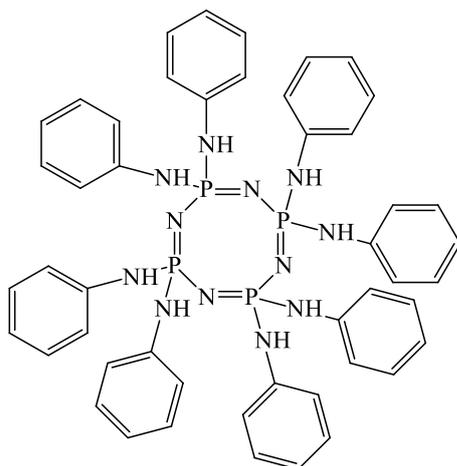
Один из способов получения аминоциклофосфазенов – это нуклеофильное замещение атомов галогенов в галогенциклофосфазенах азотсодержащими нуклеофильными реагентами – первичными (схема 2.31) или вторичными (схема 2.32) аминами.



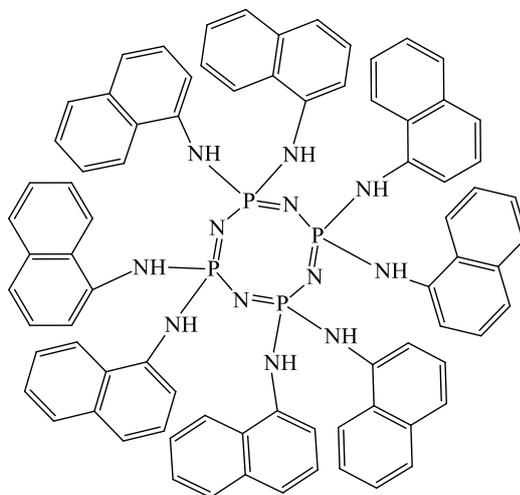
Характер связи P–N в указанных соединениях носит скорее амидный характер, нежели аминный, поэтому в виду низкой нуклеофильности азота подобные соединения не нашли широкого синтетического значения. Для этих целей наибольший интерес представляют аминофосфазены с аминогруппой не связанной с атомом фосфора.

Тем не менее, продукты замещения хлора в хлорфосфазенах аминами заняли свою нишу в различных областях применения.

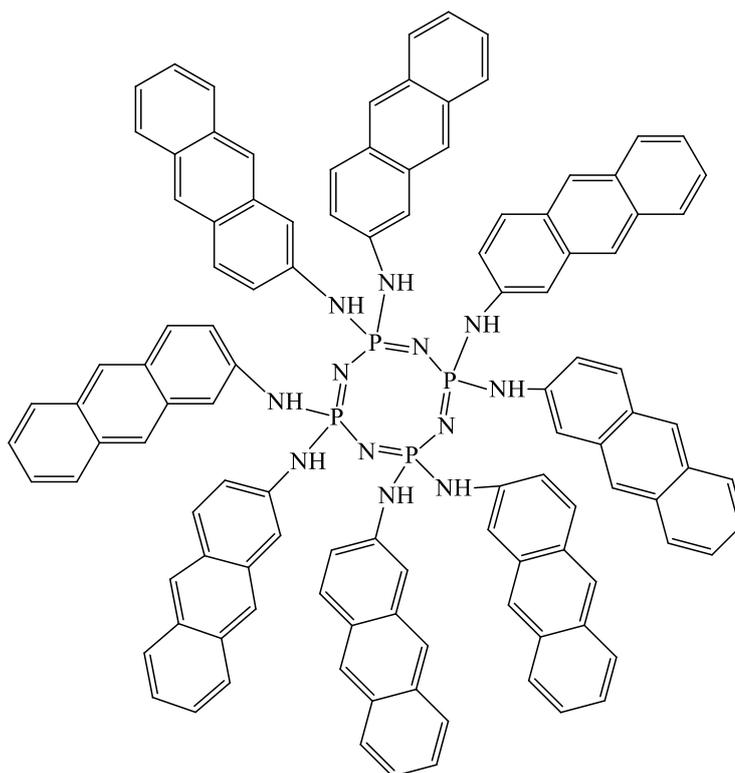
Как и арилоксифосфазены, ароматические аминокфосфазены являются стабильными соединениями, т.е. не склонны к перегруппировкам, термической и химической деструкции, а также к различного рода излучениям, что позволяет использовать их в качестве люминесцентных материалов в различных элементах электроники, например органических светодиодах. Так, в работе [103] полученные на основе октахлорциклотетрафосфазена, анилина, нафтиламина, 2-аминоантрацена три октакис(ариламино)циклотетрафосфазена (соединения 2, 3, 4) были исследованы на способность к электрофлуоресценции.



2



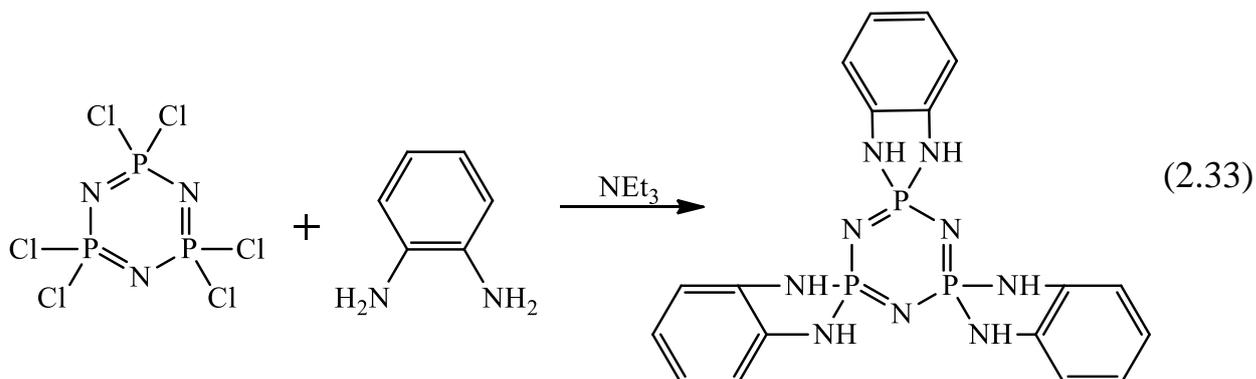
3



4

Обнаружено, что 2-аминоантраценовое производное циклотетрафосфазена **4** имеет самую высокую флуоресцентную активность по сравнению с другими, изученными в работе [103], циклотетрафосфазеновыми аналогами. Авторы объясняют данный факт увеличением числа сопряженных π -электронов между группами-заместителями и фосфазеновым циклом.

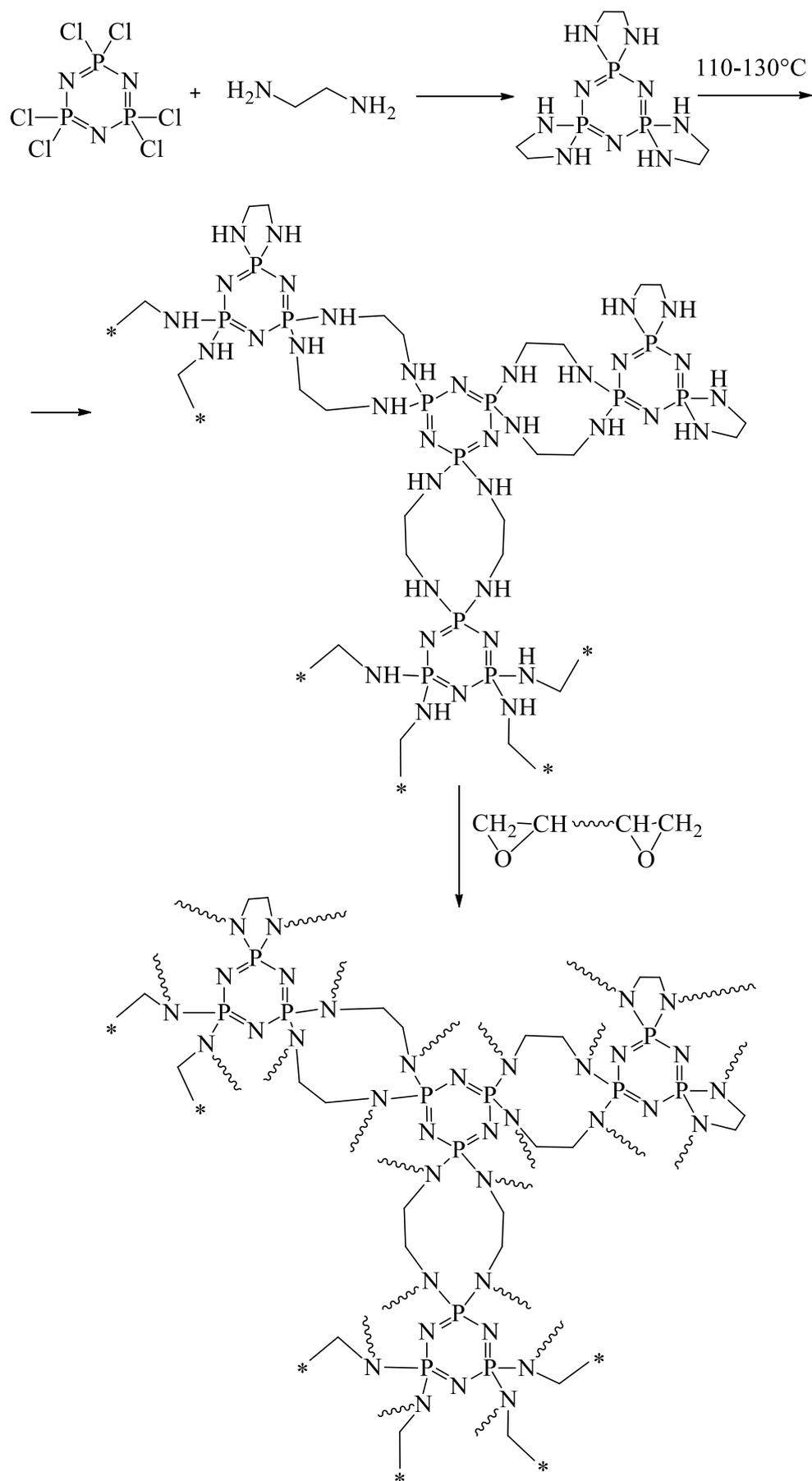
Группой китайских ученых был синтезирован три(о-фенилендиамин)циклотрифосфазен (ТФЦТФ) реакцией о-фенилендиамина и ГХФ (схема 2.33).



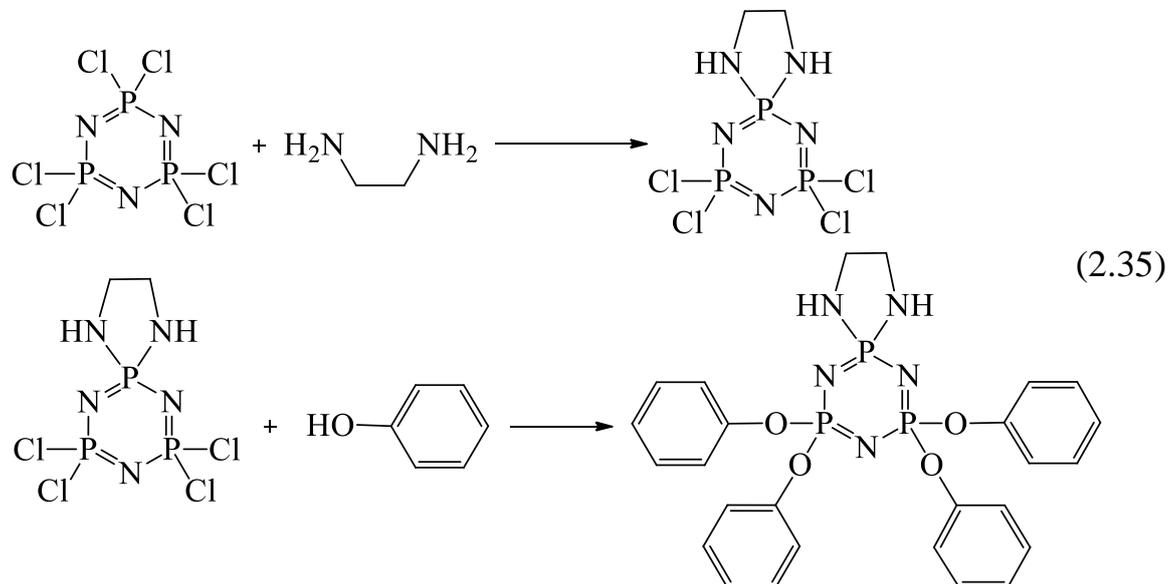
Полученный спироциклоаминофосфазен был использован в качестве экологически безопасного антипирена, добавляемого в эпоксидные композиции (ЭК) при изготовлении интегральных схем. Предельный кислородный индекс (ПКИ) полученной ЭК составил 34,5%, что указывает на то, что применение ТФЦТФ позволяет повысить огнестойкость ЭК. Кроме того, по сравнению с традиционными ЭК, композиция, содержащая ТФЦТФ, имеет меньшее время гелеобразования, более высокую температуру стеклования и прочность на изгиб, что указывает на способность ТФЦТФ увеличивать скорость отверждения эпоксидной смолы, благодаря влиянию содержащихся в циклоаминофосфазене NH-групп [94].

Также возможно получение полностью замещенных аминосодержащих спирофосфазенов на основе алифатических диаминов. Для этого можно использовать циклические фосфазены и короткоцепочечные диамины, например этилендиамин [111]. В отличие от ароматических спироаминофосфазенов, алифатические производные склонны к обменным межмолекулярным взаимодействиям с участием образованных диаминами циклов. При этом происходит образование разветвленных и сшитых макромолекул (схема 2.34).

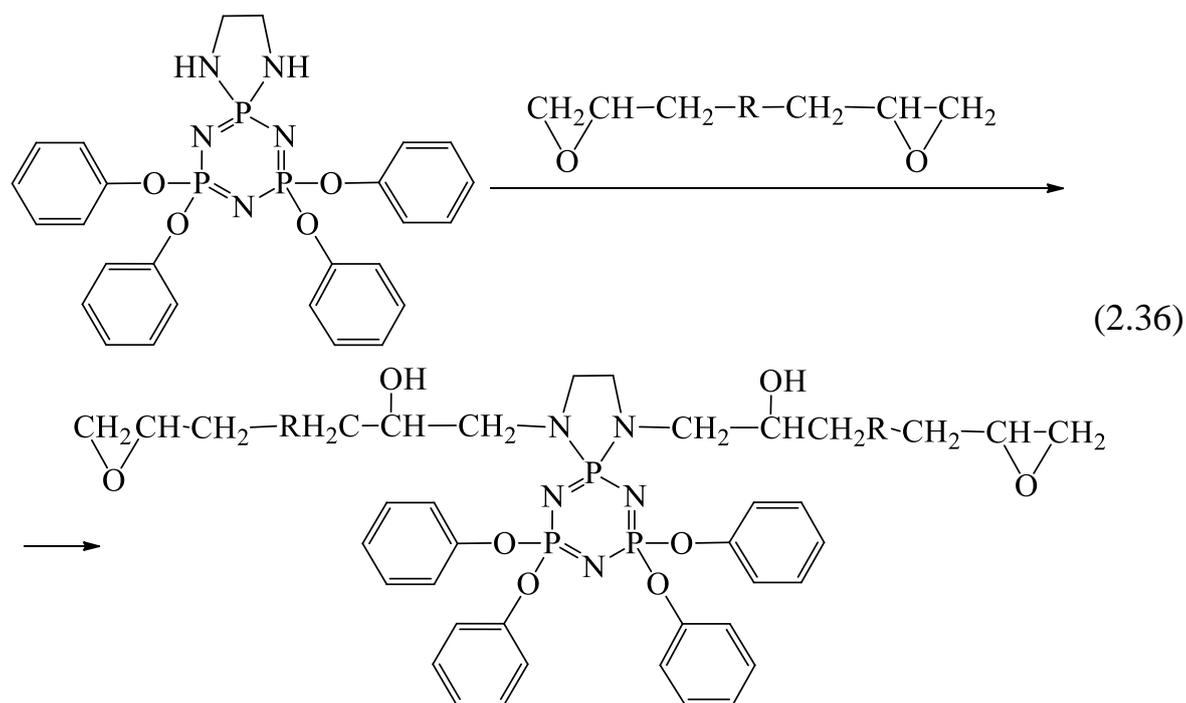
Алифатические аминоспироциклофосфазены также были испытаны в качестве отвердителя-модификатора эпоксидных смол, в результате были получены отвержденные композиции, относящиеся к классу негорючих (категория ПВ-0).

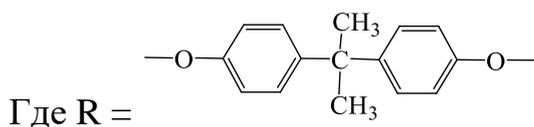


Для понижения функциональности, а также вероятности образования межмолекулярного сшивания был синтезирован алифатический спироаминоциклотрифосфазен с четырьмя фенокси группами на основе ГХФ, фенола и этилендиамина (схема 2.35) [112].

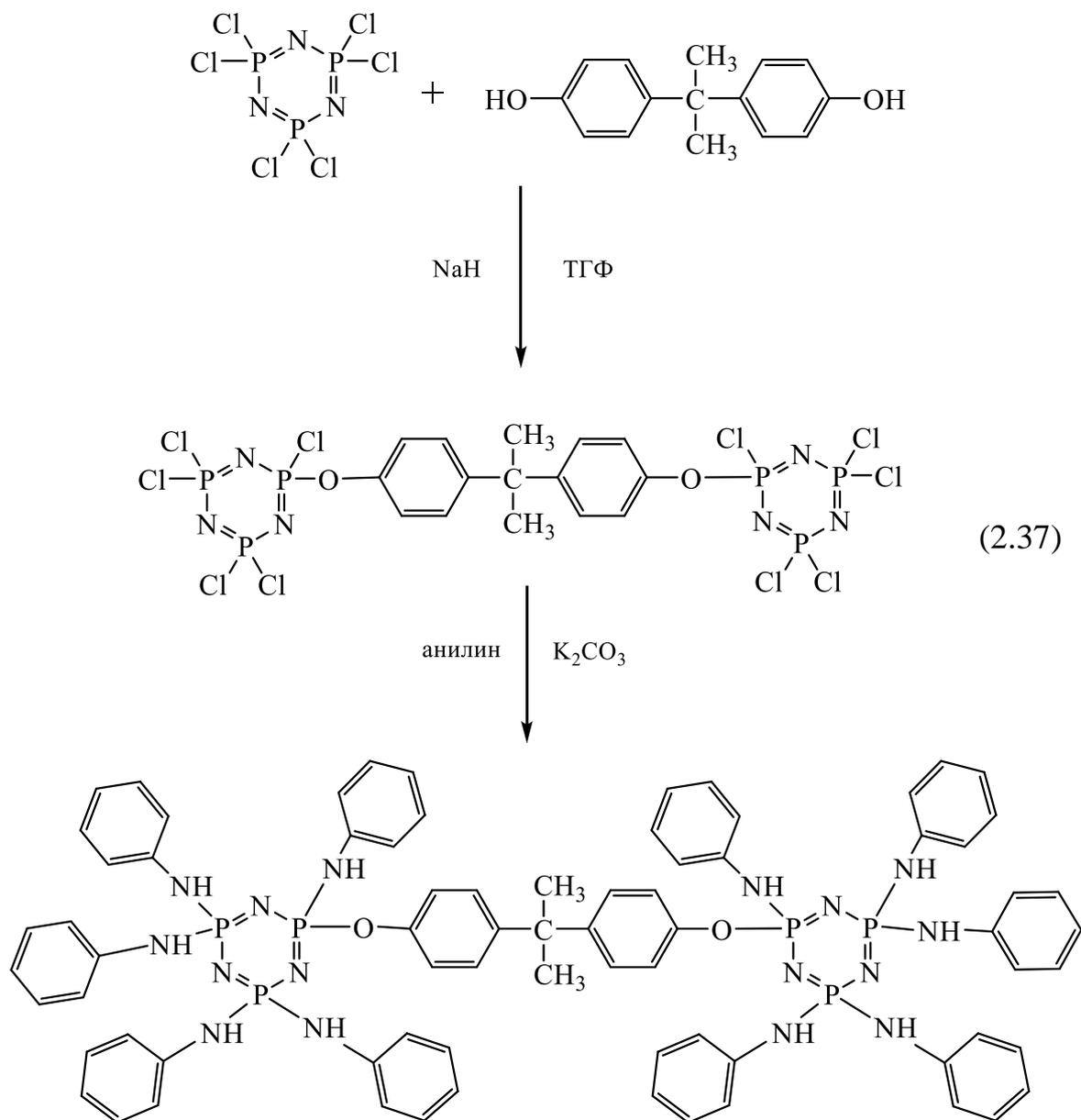


Указанное соединение также было испытано в качестве модификатора-отвердителя эпоксидиановой смолы (схема 2.36). Отвержденные композиции с добавлением спироаминоарилоксифосфазена имели температуру стеклования до 150 °С и являлись негорючими.





В качестве добавок к эпоксидным смолам могут быть использованы и ароматические аминофосфазены, содержащие арилокси-фрагменты. Реакцией последовательного нуклеофильного замещения атомов хлора в ГХФ был синтезирован пента(анилино)циклотрифосфазен, в котором два фосфазеновых кольца связаны мостиком бисфенола А (схема 2.37) [92].



Для оценки эффективности синтезированного производного в качестве модификатора ЭС авторы готовили четыре композиции, содержащие ДГЭБА, отвердитель 4,4'-диаминодифенилметан и аминофосфазен (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Состав композиций на основе ЭС.

Образец	Диглицидиловый эфир бисфенола А (ДГЭБА), г	4,4'-диаминодифенилметан, г	Аминофосфазен	
			г	масс. %
1	80	21.5	0	0
2	80	21.5	3.1	3.0
3	80	21.5	6.5	6.0
4	80	21.5	10.0	9.0

Сообщается, что по сравнению с немодифицированной смолой (образец 1) значение предельного кислородного индекса (ПКИ) при добавлении аминофосфазена возрастает с 21 об. % до 28,7 об. % (табл. 2.1, образец 4). Однако, данные термогравиметрического анализа образцов как в атмосфере азота, так и на воздухе свидетельствуют о том, что температуры разложения $T_{5\%}$ и T_{\max} композиций, содержащих циклоаминофосфазен, понижаются с увеличением содержания модификатора (табл. 2.2). Вероятно, это обусловлено отсутствием химического связывания смолы с модификатором.

Таблица 2.2 – Данные ТГА в атмосфере азота и на воздухе.

	Образцы	$T_{5\%}$ (°C)	T_{\max} (°C)
N ₂	1	386.1	400.8
	2	331.7	371.3
	3	330.5	365.9
	4	328.9	360.3
Воздух	1	380.7	390.6
	2	337.0	359.1
	3	326.2	355.8
	4	324.1	354.0

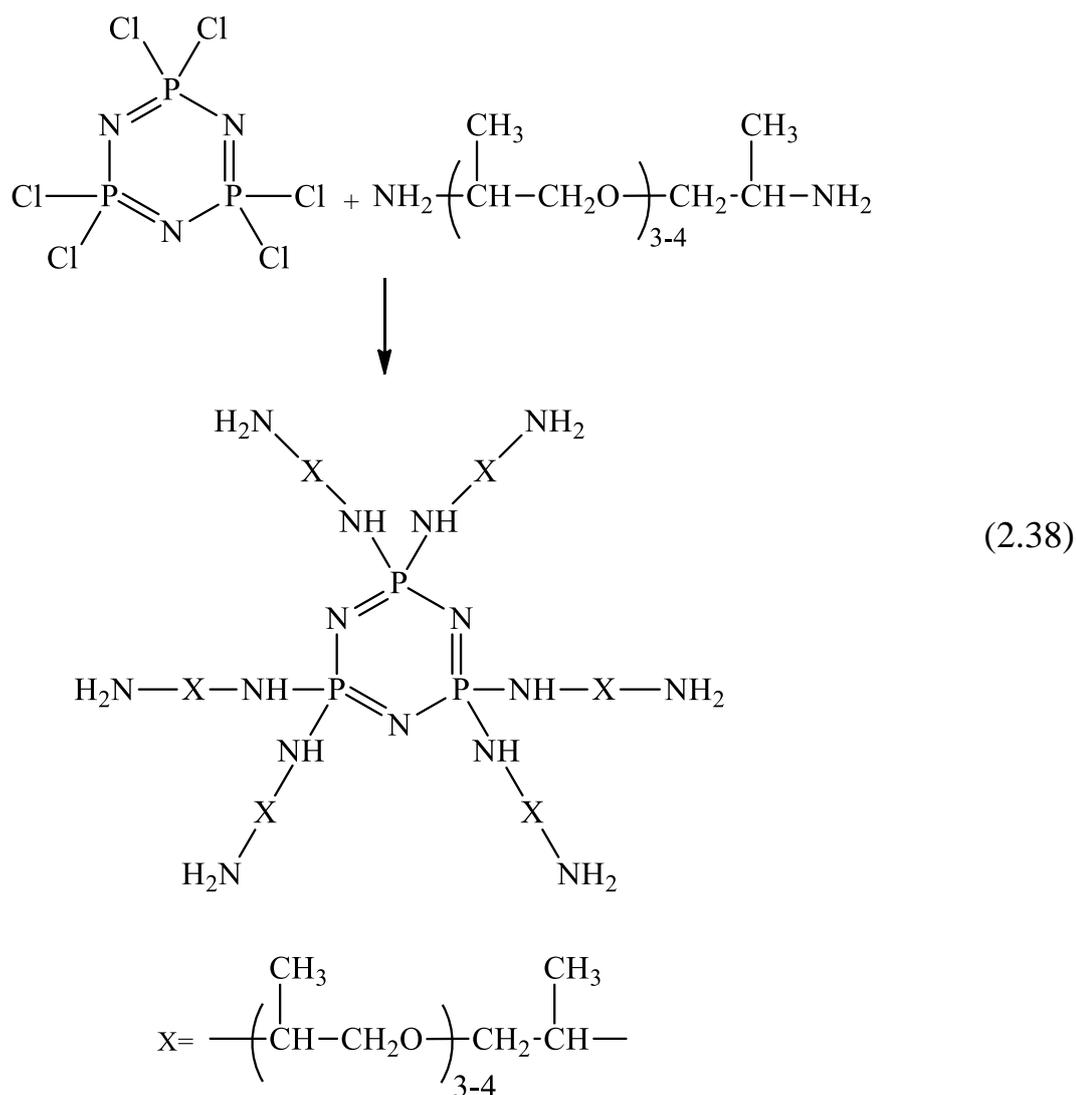
Стоит отметить, что вышеуказанные аминоксфазены не способны к различного рода химическим превращениям, а также из-за низкой нуклеофильности аминогрупп и их экранированности (в особенности связанных с ароматическими фрагментами) чрезвычайно химически не активны. Поэтому имеется большое число исследований, посвященных синтезу аминоксфазенов, содержащих реакционноспособные аминогруппы, например взаимодействию п-аминофенола с ГХФ. Однако подобные реакции, как правило, в значительной степени сопровождаются межмолекулярным взаимодействием и приводят к образованию сшитых или сильно разветвленных полимеров.

Тем не менее, имеется ряд работ, где при использовании бифункциональных соединений удавалось контролировать степень межмолекулярных взаимодействий с образованием аминоксфазенов со свободными аминогруппами.

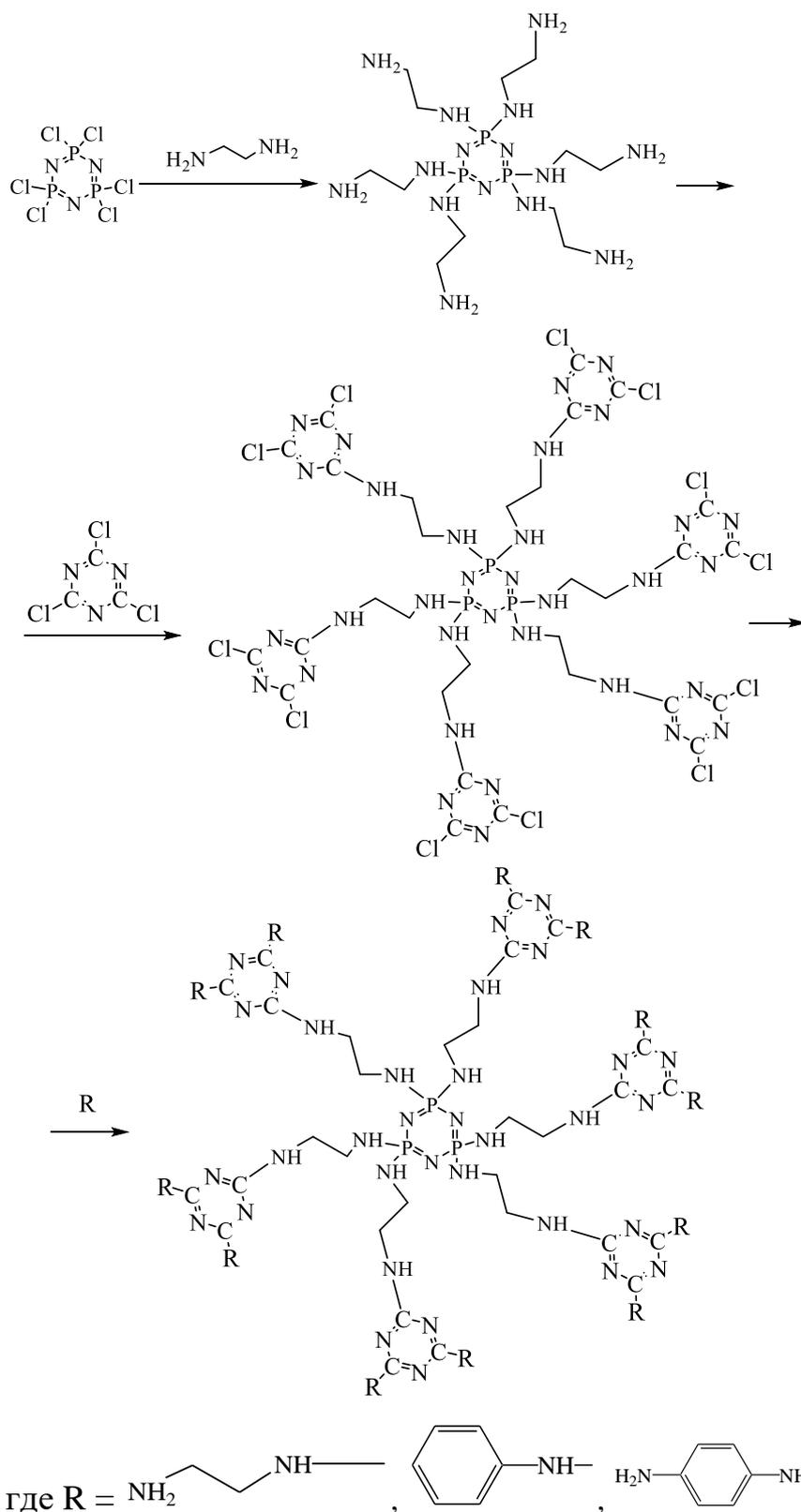
Одним из способов избежать межмолекулярного взаимодействия при реакции полифункционального фосфазена с бифункциональным реагентом – это использование большого избытка последнего.

Таким образом был синтезирован фосфазен-аминный аддукт на основе ГХФ и поли(оксипропилен)диамина (схема 2.38). Полученный в результате аминоксфазен в дальнейшем был смешан с силикатными чешуйками и использовался для отверждения ЭС [113].

ПКИ композита на основе данной композиции составил примерно 27%, при этом отмечается, что совместное присутствие циклоаминоксфазенов и силикатов оказывает синергический эффект и повышает огнестойкость композиции.

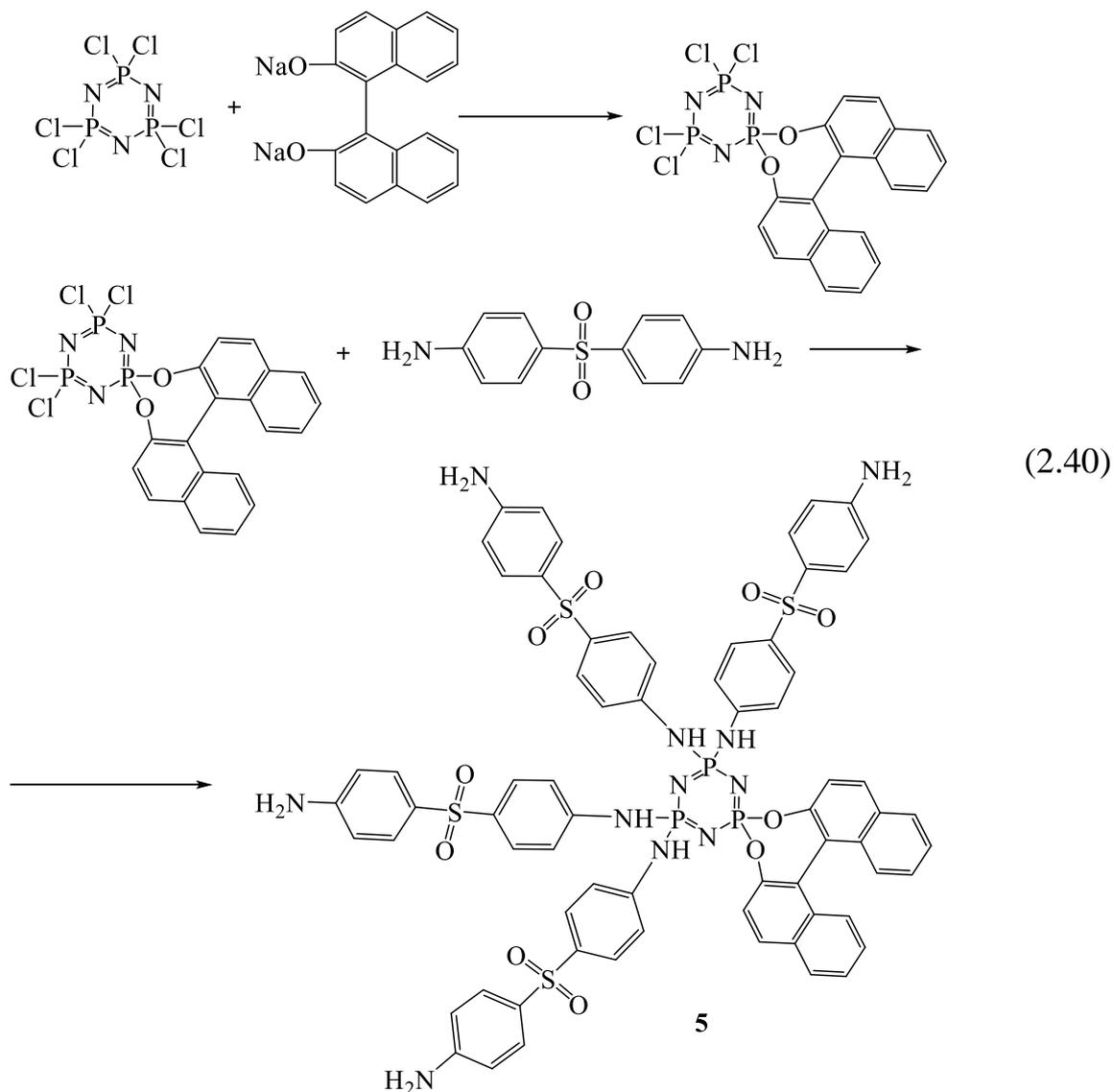


Аналогичный подход был использован в работе [93] – при обработке ГХФ избытком этилендиамина удалось избежать образование сшитых продуктов и спироциклических соединений. Синтезированный аминофосфазен с концевыми амино-группами подвергли дальнейшей модификации двухэтапной обработкой (схема 2.39) вначале хлорангидридом циануровой кислоты, а затем различными аминами. Продукты использовали для придания огнестойкости полимолочной кислоте. Отмечалось, что совмещение фосфазенового и триазинового циклов, а также наличие концевых аминогрупп, позволяет значительно повысить значение ПКИ модифицированного полимера - до 34,3% (ПКИ для чистой полимолочной кислоты составляет 20,2%) [93].



Другим способом предотвратить олигомеризацию и сшивание при реакциях циклолорфосфазенов с диаминами – это понижение функциональности фосфазена монофункциональными и стерически затрудненными бифункциональными реагентами.

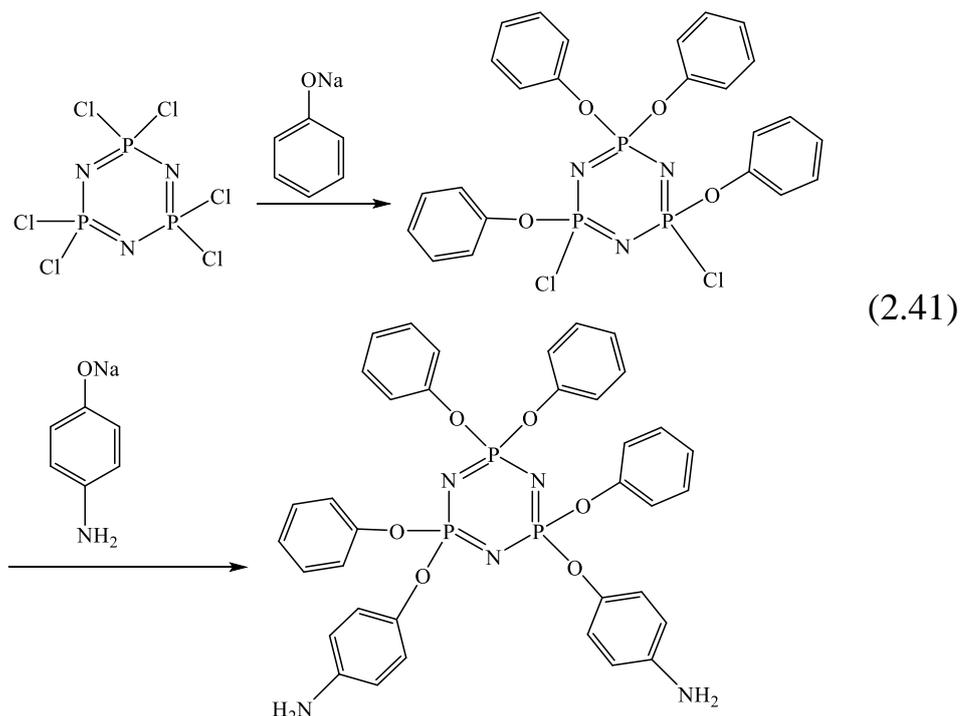
Так, например, в работе [114] функциональность ГХФ понижали посредством замещения в нем двух атомов хлора бинафталатом натрия с образованием моноспироциклического арилоксифосфазена, и только после этого добавляли диамин - диаминодифенилсульфон (схема 2.40).



Композиция на основе ЭС, отвержденная соединением **5**, обладала повышенной огне-, термо- и теплостойкостью, а также влагостойкостью. Потеря 5% и 10% массы наблюдалась при 318°C и 376°C, соответственно, коксовый выход составил 64% при температуре 800°C.

Понижение функциональности ГХФ китайский ученый Гу осуществил замещением четырех атомов хлора в нем на фенокси радикалы обработкой тримера фенолятом натрия (схема 2.41). На втором этапе оставшийся хлор в

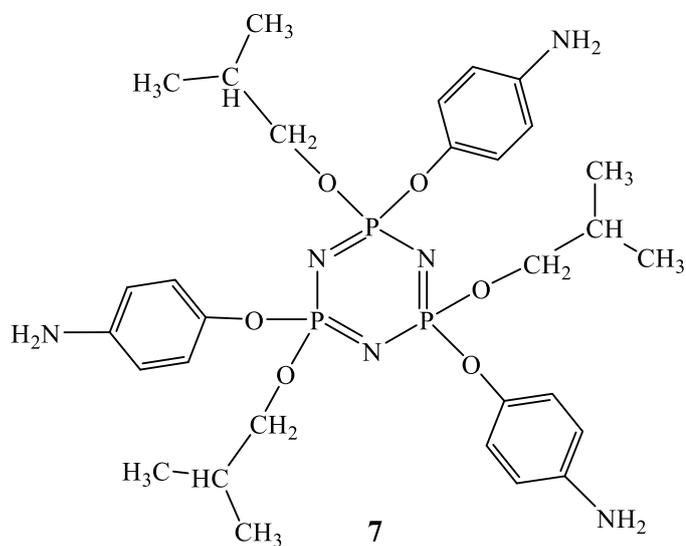
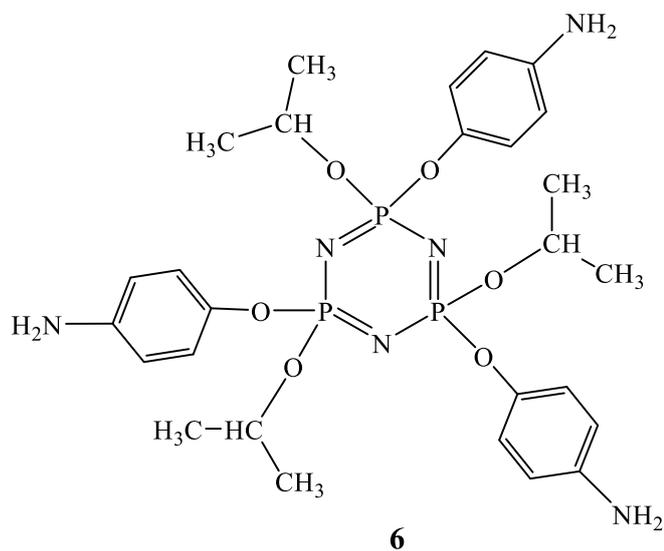
негеминальном тетрафеноксидитрифосфазене замещали фенолятом пара-аминофенола, при этом отмечается, что реакция шла по феноксигруппе.

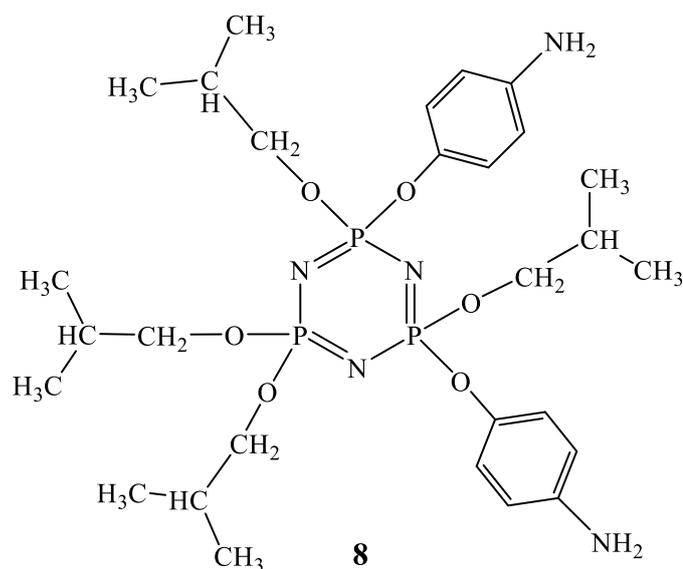


По данным ДСК было установлено, что отверждение ЭС полученным диаминофосфазеном происходит при более низкой температуре (90°C) по сравнению с широко используемым отвердителем 4,4'-диаминодифенилметаном (температура отверждения 130°C). К сожалению, свойства отвержденной синтезированным диаминофосфазеном смолы авторы не изучали [89].

Аналогичный прием использовал и Левчик с соавт. последовательно замещая часть атомов хлора в ГХФ алкоголятами изопропилового или неопентилового спирта, после чего вводил в реакционную систему фенолят 4-аминофенола. Таким образом было получено три различных производных – соединения **6**, **7** и **8**, термостабильность которых была изучена с использованием методов ДСК и ТГА. По данным ТГА, при нагревании до 600°C соединение **6** демонстрировало три основные стадии потери массы, тогда как соединения **7** и **8** демонстрировали две перекрывающиеся стадии. Примечательно, что первая стадия термического разложения **6** наблюдалась между 150°C и 200°C , где происходило удаление части алифатических заместителей и полимеризация. Раскрытие циклотрифосфазенового кольца с

дальнейшим удалением алифатических соединений и аммиака и образованием сшитых структур происходило при 220-370 °С. Напротив, для **7** и **8** испарение, раскрытие фосфазенового кольца и удаление алифатических заместителей с образованием поперечно-сшитой полимерной структуры происходило при 210-350 °С.

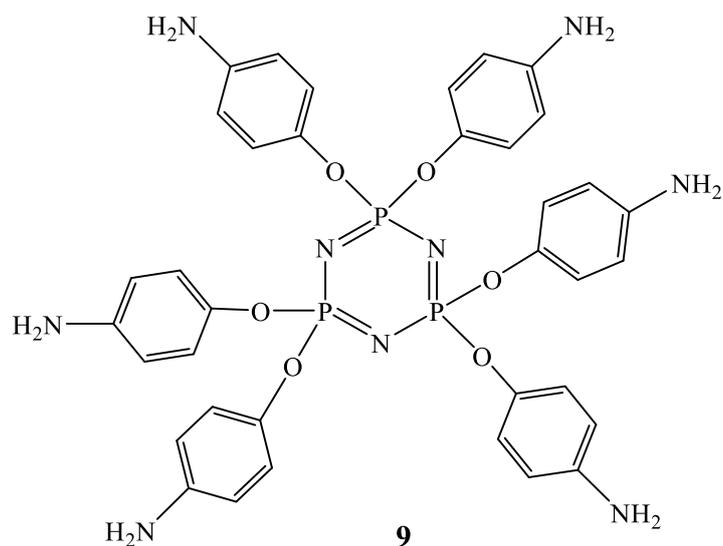




Более высокую термостабильность пентоксизамещенных циклофосфазенов авторы настоящей работы объясняют ограничением переноса водорода в неопентокси-заместителе в связи с присутствием четвертичного атома углерода. Данные соединения также предлагается использовать в качестве отвердителей ЭС [115].

Следует отметить, что на практике сложно контролировать замещение хлора в фосфазенах при использовании аминофенолов именно феноксигруппой, поскольку аминогруппа также является нуклеофилом и вступает в конкурентную реакцию аминолита. Поэтому зачастую прибегают к методу химического превращения различных функциональных групп в аминные.

Один из первых таких методов был осуществлен в 1966-ом году, при этом сначала был синтезирован 2,2,4,4,6,6-гексакис(п-нитрофенокси)циклотрифосфазен из п-нитрофенола и ГХФ [116] и посредством его каталитического гидрирования на никеле Ренея [117] получен 2,2,4,4,6,6-гексакис(п-аминофенокси)циклотрифосфазен **9**. Также данное соединение может быть получено посредством омыления азометиновых [118] и ацетамидных групп [119].



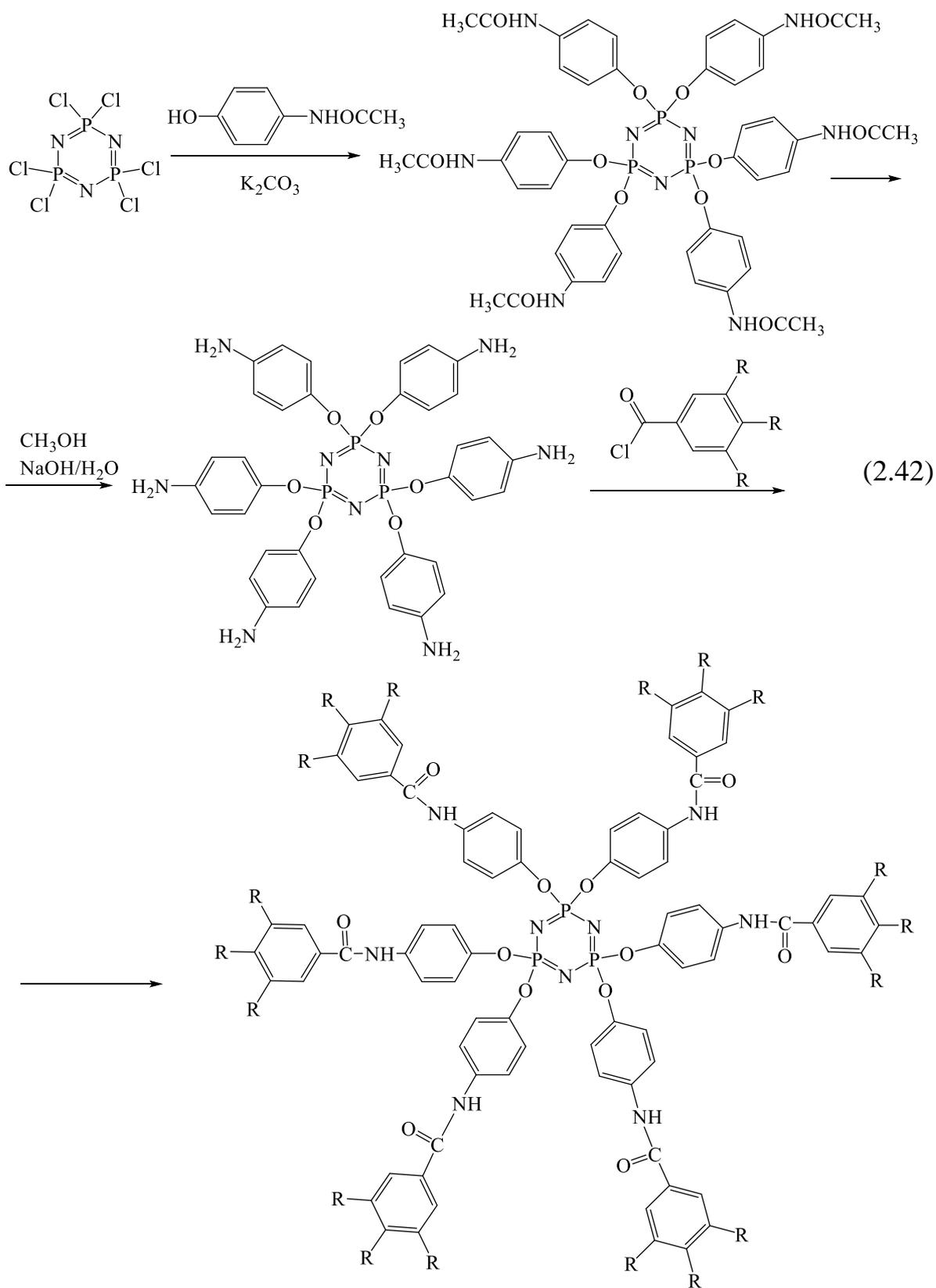
Соединение **9** на сегодняшний день является основой для получения огромного числа функциональных фосфазенов, нашедших всестороннее применение, о чем будет сказано далее.

2.4.2 Свойства и применение аминциклофосфазенов

Аминоциклофосфазены с концевыми аминогруппами являются исходными соединениями для синтеза циклофосфазенов различных классов.

Была получена серия сверхвысокомолекулярных жидких кристаллов на основе циклофосфазенов с амидными группами в качестве дендритного ядра и мезогенных групп [101]. Первоначально проводилась реакция между ГХФ и избытком 4-ацетидафенола в присутствии карбоната калия в ацетоне. Гекса-4-ацетидафеноксциклофосфазен впоследствии был гидролизован до гекса-пара-аминофеноксциклофосфазена (схема 2.42).

Дальнейшим этапом было амидирование аминогрупп фосфазена хлорангидами ароматических кислот, содержащими при ароматических кольцах простые алкилэфирные группы с различной длиной алкильных цепей. При этом, одномерные дискотические жидкие кристаллы образовывались за счет самосборки непосредственно в ходе синтеза.

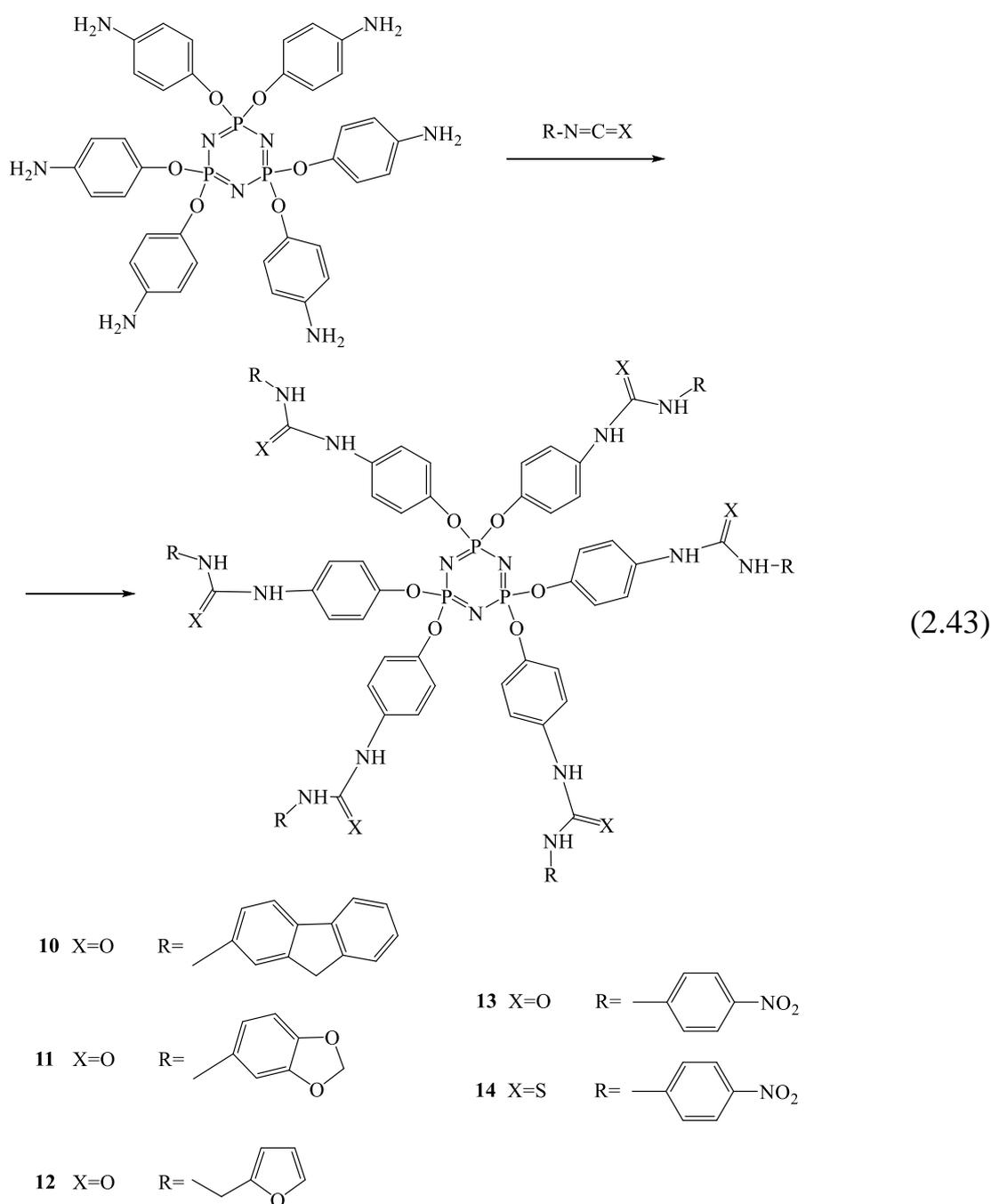


где $R = -OC_nH_{2n+1}$, $n=6,10$ и 12 .

Отмечается, что увеличение длины алкильных цепей приводит к понижению температуры, при которой наблюдается мезоморфизм, а за

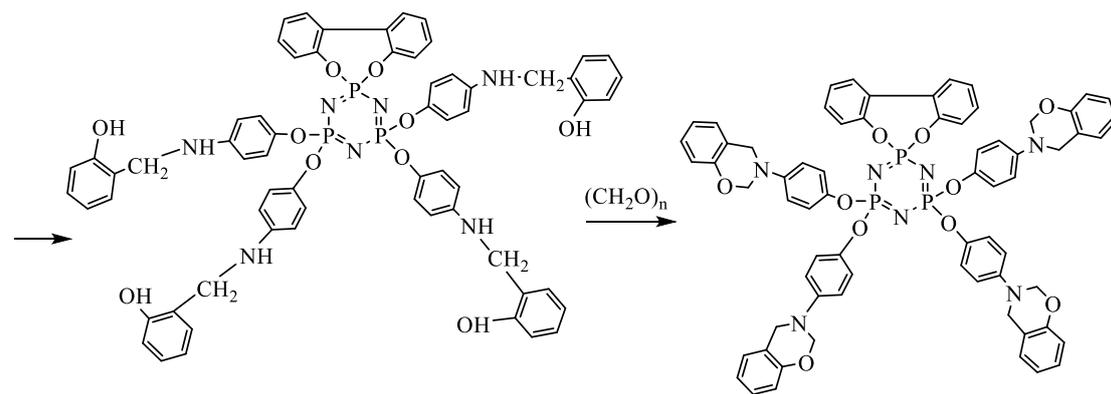
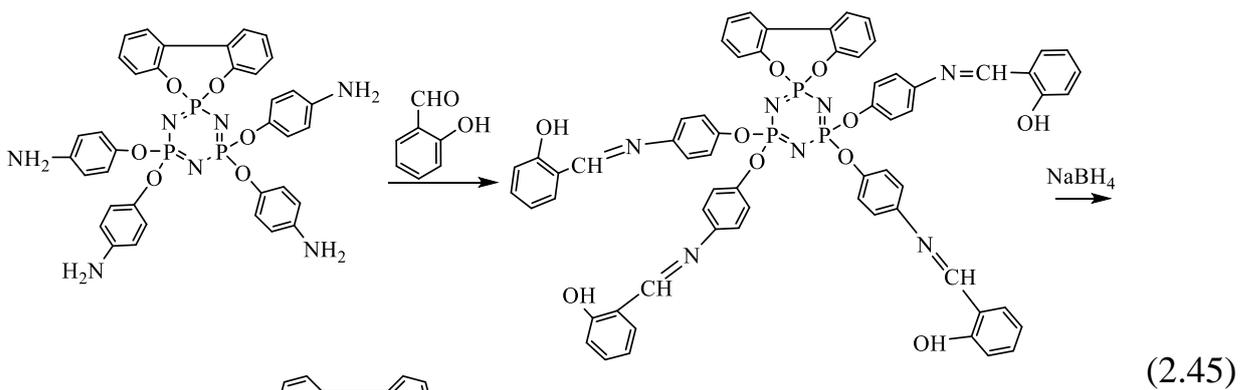
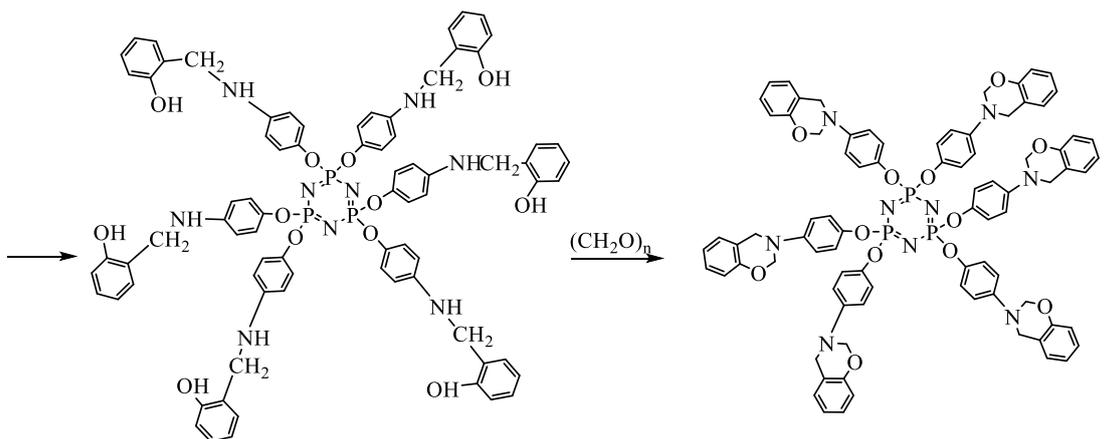
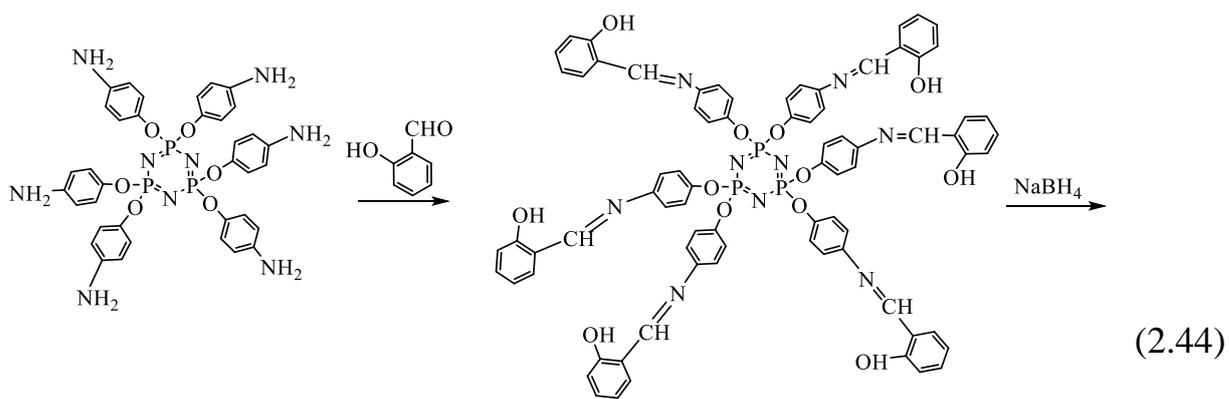
стабилизацию структуры отвечают межмолекулярные водородные связи. Мезофаза была изучена посредством рентгеновской дифракции, благодаря которой выявлено спиралеобразное упорядоченное строение макромолекул. Полученные материалы обладали также высокой термостабильностью. Ожидается, что подобного рода соединения будут представлять интерес для электроники [101].

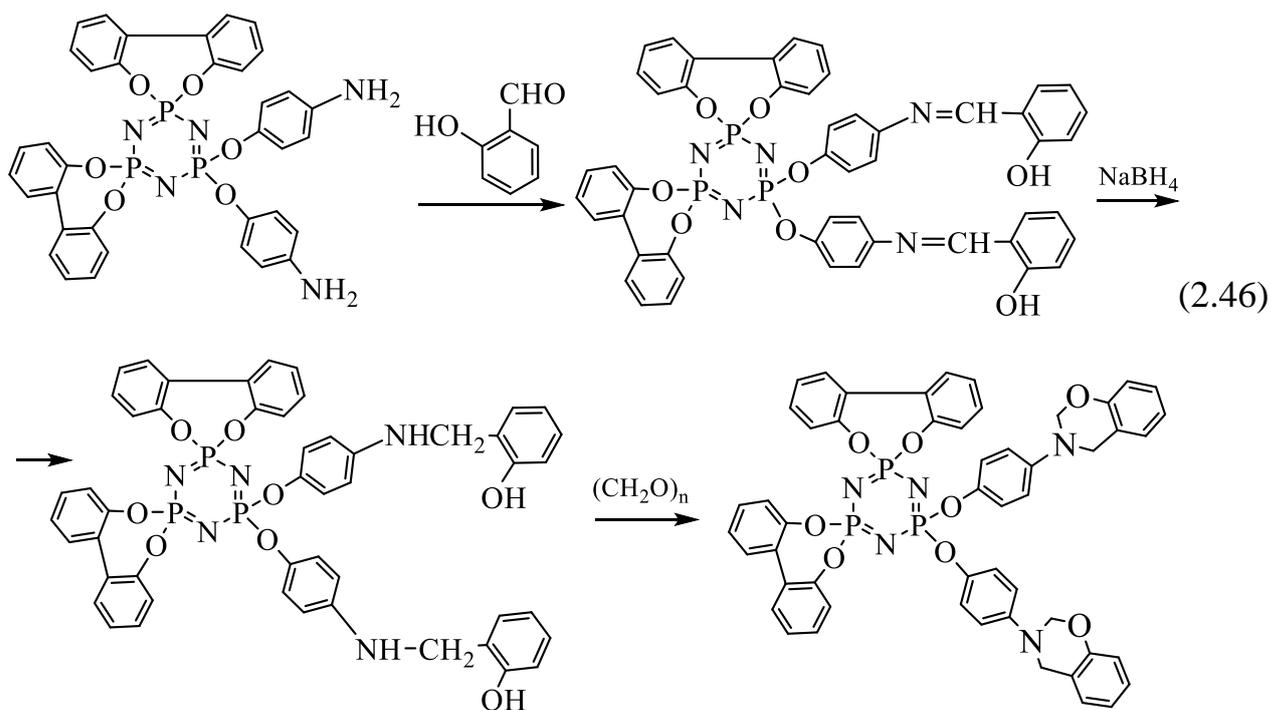
С использованием циклофосфазенов с концевыми аминогруппами синтезированы различные тиокарбамидные циклотрифосфазеновые производные (схема 2.43) [102].



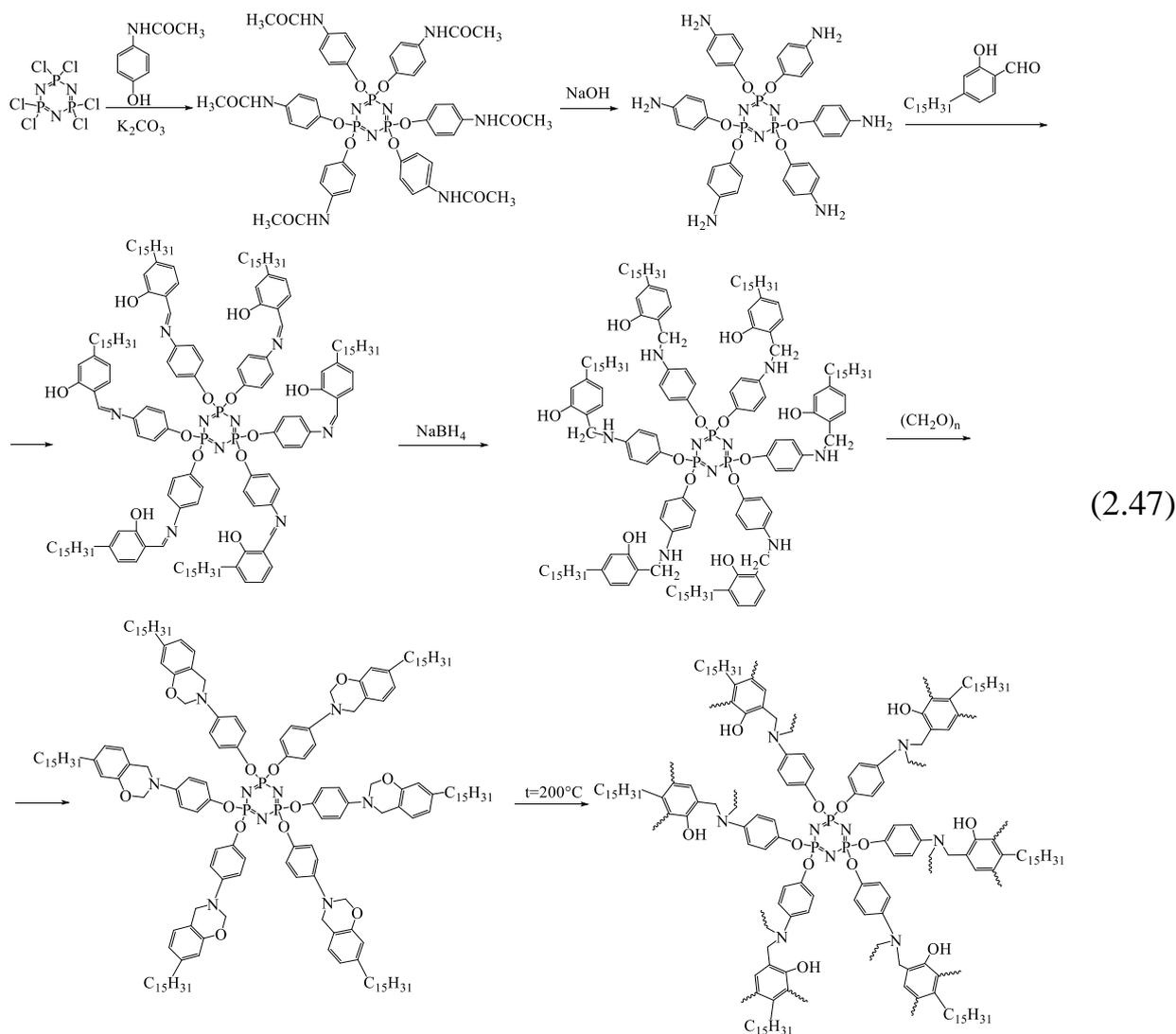
Полученные вещества были протестированы в качестве сенсоров анионов AcO^- , F^- , NO_2^- , HSO_4^- , SCN^- , CN^- , Br^- , Cl^- , I^- , H_2PO_4^- , NO_3^- . Было установлено, что фосфазены **10-12** не проявляют видимых спектрофотометрических свойств по отношению к указанным анионам, в то время как вещества **13** и **14** демонстрируют селективную чувствительность анионов F^- и CN^- . Поскольку цианид-анион является токсичным для живых организмов, то его обнаружение в водной среде является крайне важной задачей.

Аминоциклофосфазены представляют значительный интерес для получения мономеров и полимеров с особыми свойствами. Так, на основе циклофосфазена с концевыми аминогруппами синтезированы мономеры (схемы 2.44, 2.45, 2.46), из которых полимеризацией с раскрытием бензоксазинового кольца при нагревании были получены полимеры с отличными термостабильностью, механическими свойствами, низким влагопоглощением, температурой стеклования более 152°C , коксовым выходом 67% при 850°C в атмосфере азота. Указанные сверхразветвленные гибридные органо-неорганические полибензоксазины могут выступать в качестве полимерной матрицы в композиционных материалах, используемых в экстремальных условиях [120, 121].

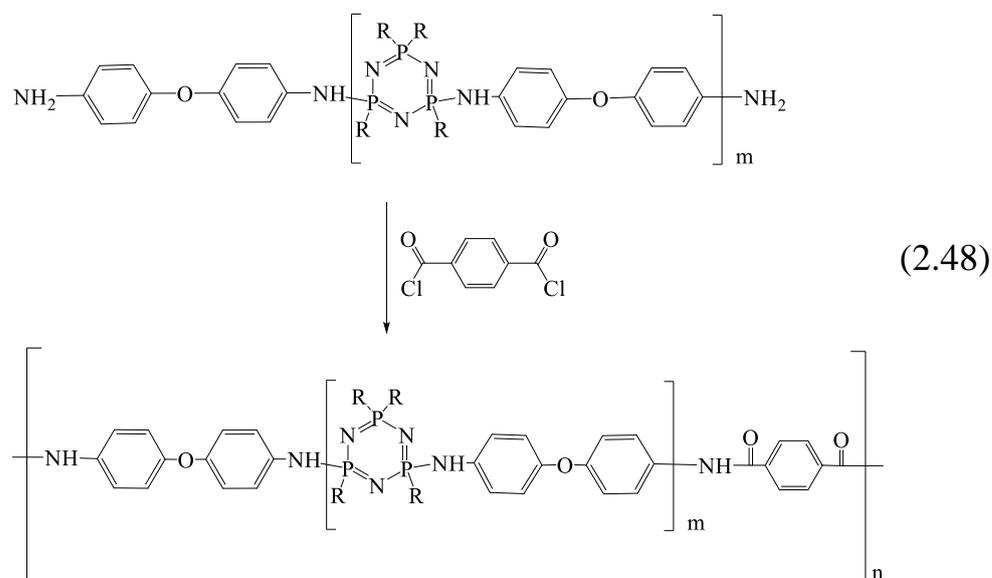




Другой гексафункциональный полибензоксазин, полученный на основе гекса-пара-аминофеноксиклотрифосфазена и карданола (схема 2.47), был апробирован в качестве модификатора бензоксазиновых связующих. Улучшение механических свойств сополимера с увеличением температуры стеклования обуславливалось увеличением плотности сшивки по сравнению с полимерами на основе чистых бензоксазинов. Фосфазеновый цикл в составе композиций улучшает термостабильность полимеров и повышает значение ПКИ с 23% до 33% [119].

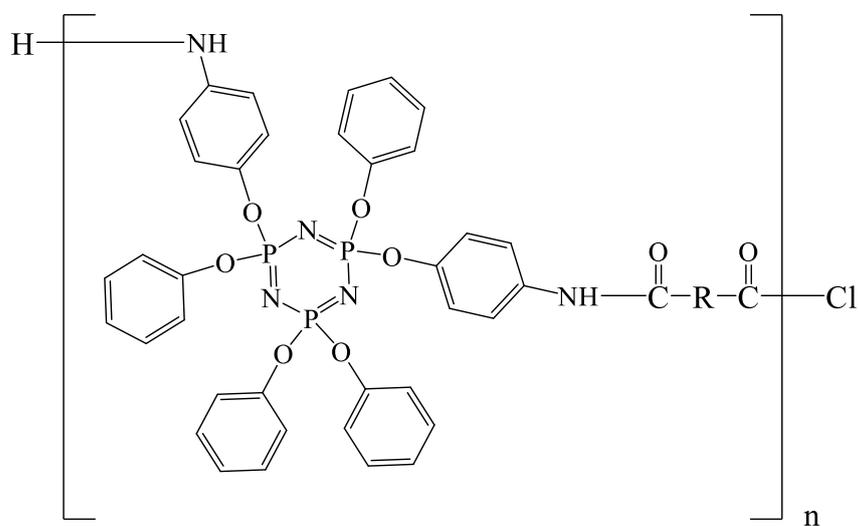


Ароматические полиамиды считаются суперконструкционными связующими в связи с их превосходными термическими и механическими свойствами, что обусловлено их жесткоцепной структурой и амидными водородными связями. Тем не менее, плохая растворимость и высокая температура размягчения, обусловленные вышеобозначенными факторами, затрудняют переработку данного класса полимеров. Для повышения растворимости и улучшения перерабатываемости ароматических полиамидов, в основную цепь полимера можно ввести гибкие фрагменты на основе аминциклофосфазенов. Так, в работе [122] ароматические поли(фосфазен-ариламиды) были получены из фосфазенсодержащего ароматического диамина поликонденсацией с дихлорангидридом терефталевой кислоты (схема 2.48).



Полученный полимер хорошо растворим в высокополярных апротонных растворителях (ДМСО, ДМФА) как при комнатной температуре, так и при нагревании, что обусловлено тем, что фосфазеновые группы предотвращают объемную упаковку полимерных цепей.

При поликонденсации бис-(*p*-аминофенокси)-тетра-(фенокси)-циклотрифосфазена с дихлорангидридами кислот была получена серия циклотрифосфазенсодержащих полиамидов общих формул **15** и **16**, фрагменты в составе которых приведены в таблице 2.3 [96]. Показано, что полученные полимеры стабильны при температуре до 320 °С в атмосфере азота и демонстрируют высокое содержание кокса – более 35% при температуре 600°С.



15

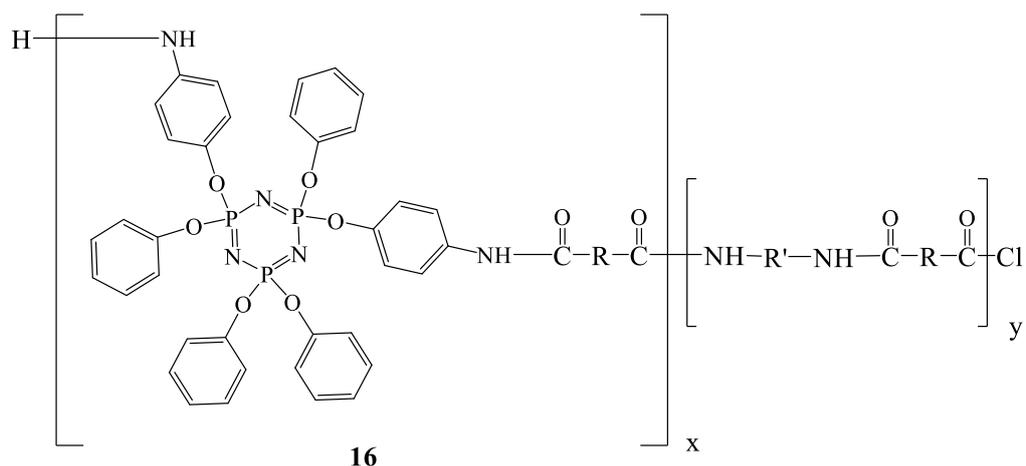


Таблица 2.3 – Фрагменты, содержащиеся в образцах полиамидов.

Образец	Фрагмент R	Фрагмент R'
PPT		-
PPS	$-(CH_2)_8-$	-
PPTS		
PPTM		
PPSS	$-(CH_2)_8-$	
PPSM	$-(CH_2)_8-$	

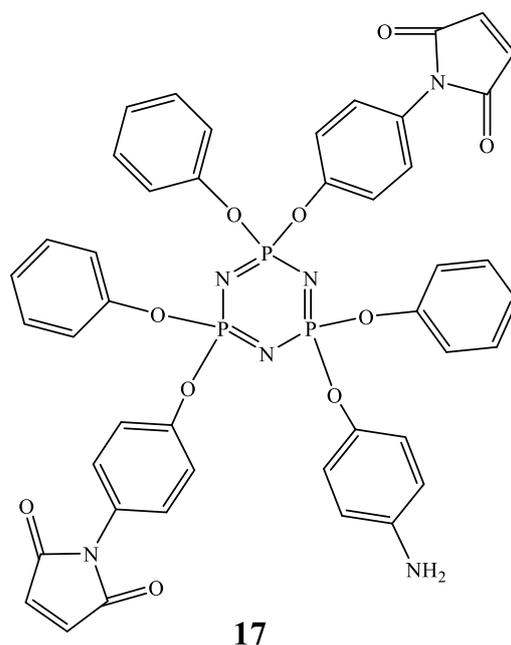
Характеристическая вязкость полимеров в ДМСО при 25°C варьировалась от 0,20 до 0,27. Это указывает на то, что полученные полимеры имеют умеренную молекулярную массу. Также методом ДСК в атмосфере азота были определены их температуры стеклования (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Физические свойства фосфазенсодержащих полиамидов

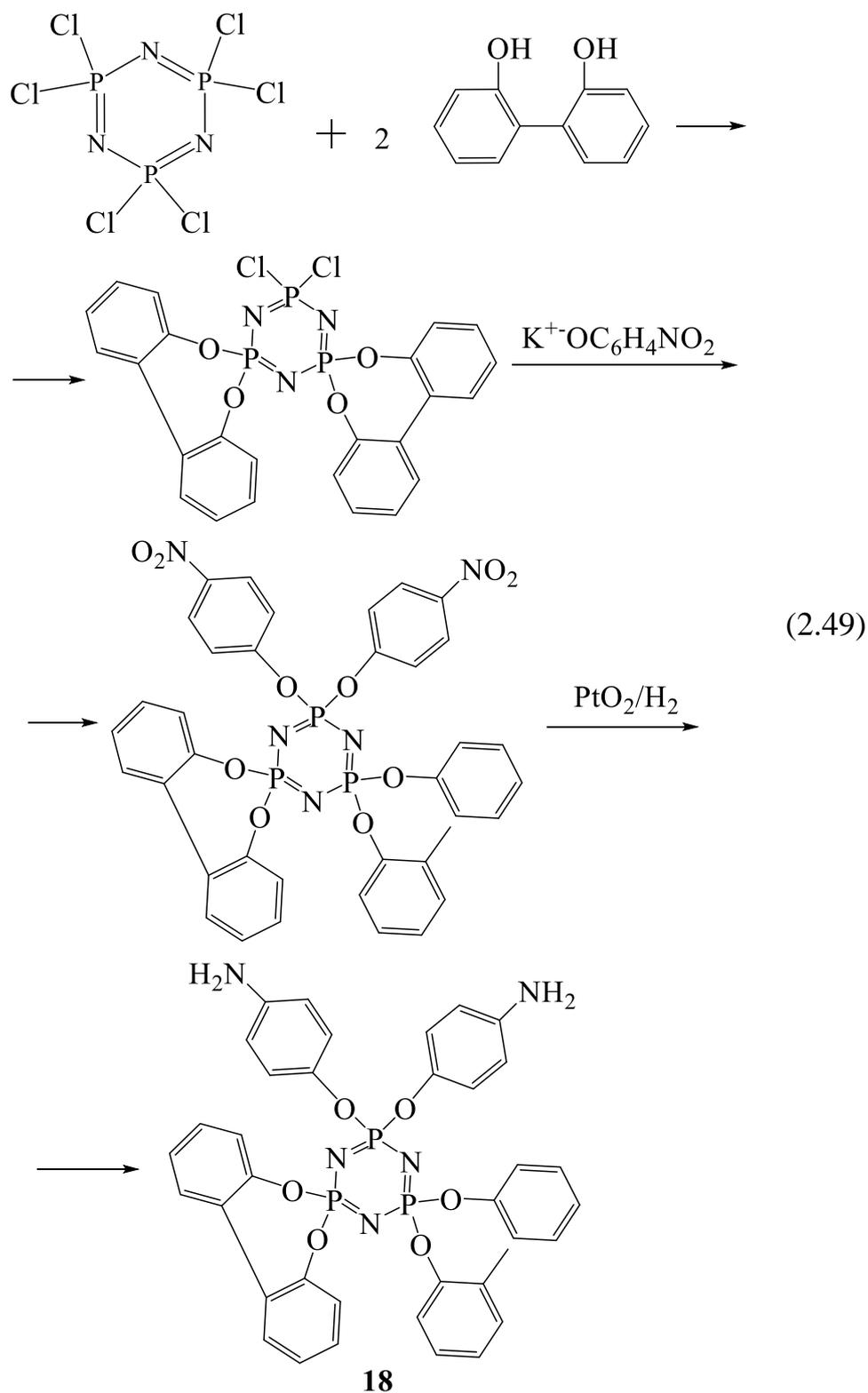
Образец	$M_n \cdot 10^{-4}$	$T_{\text{стекл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$
PPT	4.8	77.7	320	324
PPS	1.6	41.9	320	322
PPTS	-	-	320	320
PPTM	-	-	331	331
PPSS	-	39.8	348	354
PPSM	-	82.9	373	375

Из данных представленных в таблице следует, что, несмотря на относительно высокую термостойкость, теплостойкость полимеров сравнительно низка.

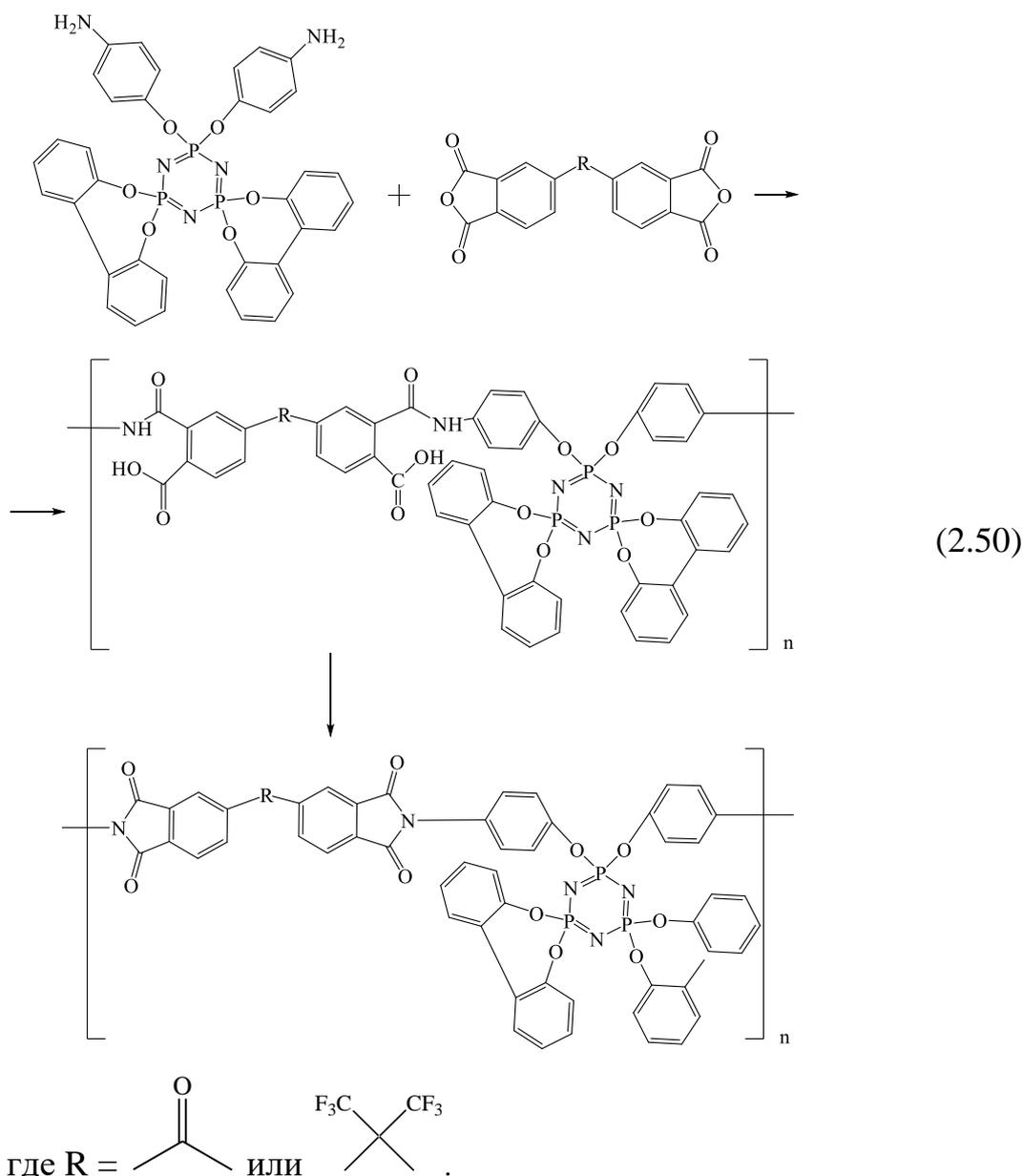
Известны огне- и термостойкие, эластичные и прочные полиимиды полученные цепной полимеризацией малеимидофенокситрифеноксициклотрифосфазена **17**, синтезированного из циклофосфазена с концевыми аминогруппами [97]. Полимер имеет довольно высокий коксовый остаток 72-78% при 800°C в атмосфере азота и 71-78% при 700°C на воздухе.



Фосфазенсодержащие полиимиды могут быть получены и посредством поликонденсации арилоксифосфазенов, содержащих при ароматических радикалах первичные аминогруппы, с диангидами различных тетракарбоновых кислот. Например, в качестве фосфазеновой составляющей может быть использовано производное, полученное по схеме 2.49 [123].



Сам же полиимид получали двухстадийной поликонденсацией диаминоциклофосфазена **18** с диангидами 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой или 4,4'-гексафтороизопропилидендифталевой кислоты (схема 2.50).



Пленки на основе указанных полимеров имели высокие показатели термо- и огнестойкости, обладали высокой термоокислительной стабильностью и высоким коксовым выходом (50-58% при температуре 800°C на воздухе) по сравнению с коммерческими линейными полиимидами Karton-H, которые разлагаются на воздухе при температуре более 600°C, не образуя кокса. Высокий коксовый выход полученных фосфазен-полиимидных пленок делает их потенциальными кандидатами для применения в аэрокосмической промышленности, микроэлектронике и мембранных технологиях.

Можно заключить, что аминопроизводные фосфазенов представляют интерес как в качестве (со)мономеров, например при получении эпоксидных

смола, полиимидов, полиамидов, так и для получения из них других функциональных производных, из которых получают новые типы полимеров с уникальными характеристиками. В большинстве своем, полимеры, для которых в качестве компонентов были использованы аминоксифазены, обладают прекрасными эксплуатационными свойствами, в частности термо-, теплостойкостью, негорючестью и высоким выходом кокса в процессе пиролиза или термоокислительной деструкции. Также аминоксифазены с третичными аминоксифазенными группами используются для синтеза металлокомплексных соединений, о чем будет сказано далее.

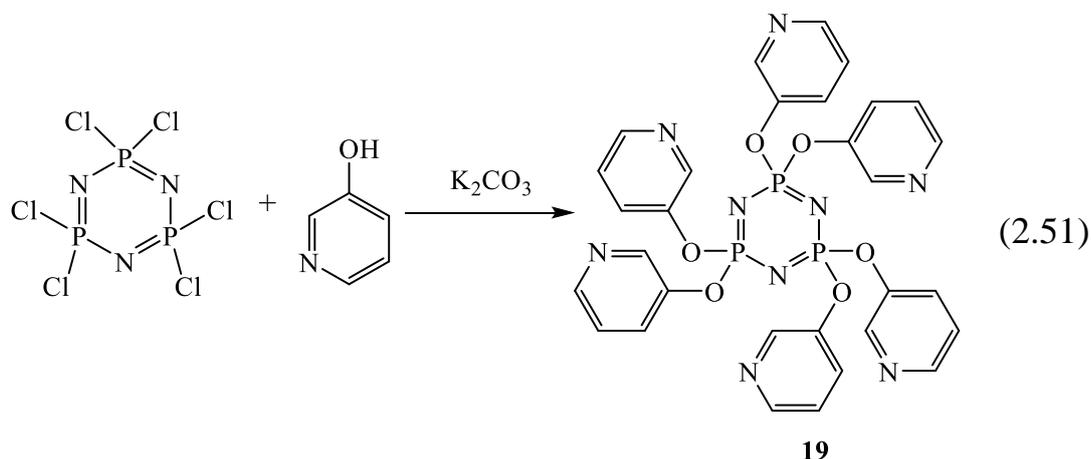
2.5 Металлокомплексы на основе функциональных циклофосфазенов

Органоциклофосфазены с карбоксильными и третичными аминоксифазенными группами при ароматическом кольце представляют значительный интерес для получения металлокомплексных соединений и координационных полимеров, имеющих большую важность, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Поскольку функциональность и природа самих функциональных групп органических радикалов арилоксициклофосфазенов может варьироваться в широком интервале, а также учитывая сопряженную структуру и способность к координации самого фосфазенового кольца, металлокомплексы этих соединений способны проявлять различные химические, физические и физико-химические эффекты. К таким эффектам можно отнести, например, хелатирующие, конформационные, антенные, электропроводные, термические, химическую селективность и др. В связи с такими уникальными особенностями, металлокомплексы органофосфазенов могут быть использованы для изготовления хемосенсоров различных металлов [124, 125], специфических координационных материалов [126, 127] и оптических устройств [128], благодаря чему могут применяться в OLED-технологиях [129]. Далее рассмотрим подробнее способы получения и

свойства отдельных классов органоциклофосфазеновых лигандов и металлокомплексов на их основе.

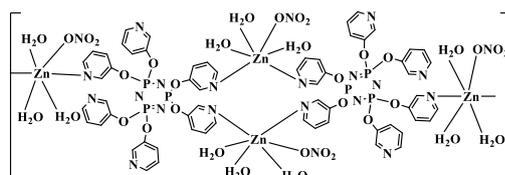
2.5.1 Лиганды и металлокомплексы на основе аминоксодержащих органоциклофосфазенов

Значительное число работ по исследованию координационных свойств аминоксодержащих арилоксифосфазенов посвящено производным, содержащим в качестве органической составляющей ароматические гетероциклы, в частности пиридилоксифосфазенам [130-139]. Указанные лиганды, в зависимости от числа пиридиновых циклов в молекуле и положения атома азота в ароматическом кольце относительно кислорода, соединенного с фосфазеновым циклом, способны проявлять внутри- и межмолекулярные хелатирующие эффекты и образовывать как индивидуальные, так и полимерные металлокомплексы. Наиболее широко исследуемым и простым в получении, является гексапиридилоксициклотрифосфазен **19** [138] на основе 3-гидроксипиридина, синтезированный по схеме 2.51.

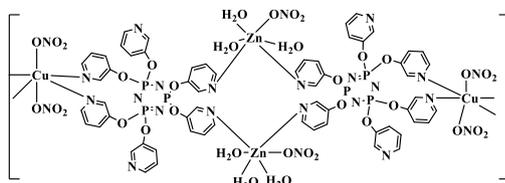


Благодаря легкости вращения в пространстве пиридинового цикла, обеспечиваемой шарнирным эффектом атома кислорода, при комплексообразовании металлов стерические и конформационные трудности сводятся к минимуму, что приводит к формированию поликоординационных хелатных соединений.

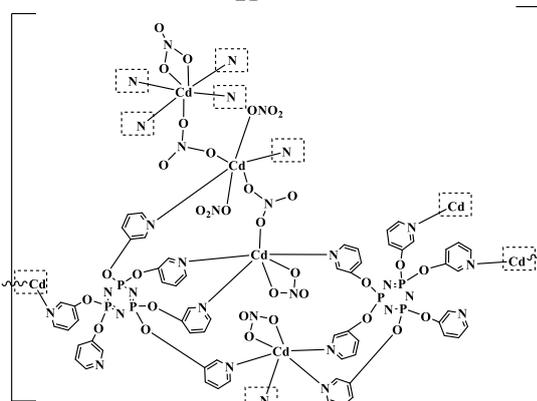
Реакцией **19** с нитратами металлов, такими как Cd, Zn, Cu, был синтезирован ряд координационных макромолекул (соединения **20-22**), а также бимолекулярное координационное соединение (соединение **23**). Показано, что в гекса-пиридилоксициклотрифосфазене и полимерах **20-22** длины связей и углы между атомами фосфора и азота в фосфазеновом цикле практически идентичны, из чего следует, что координация металлов тримерным кольцом отсутствует.



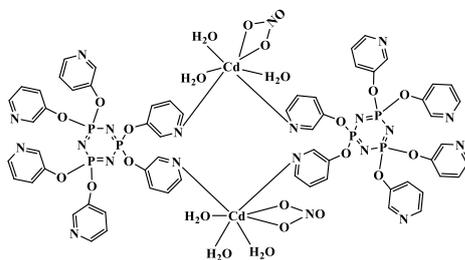
20



21



22



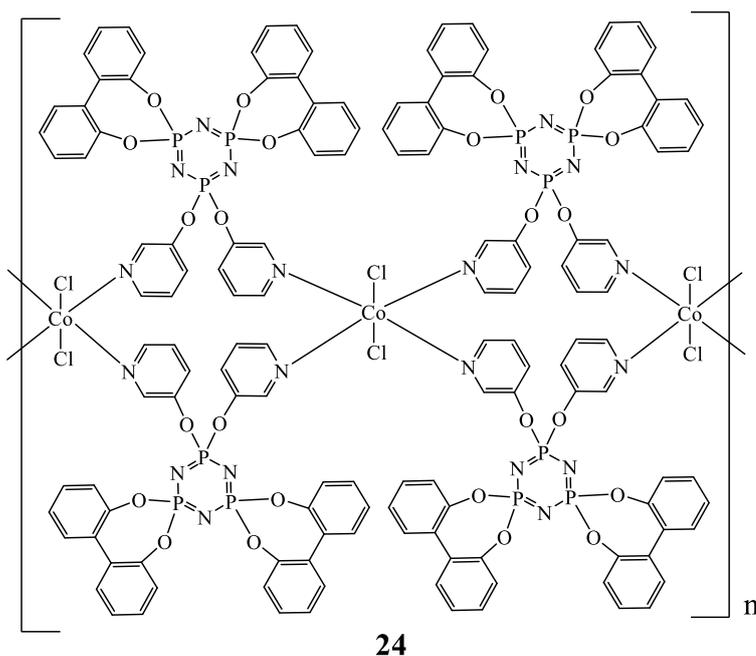
23

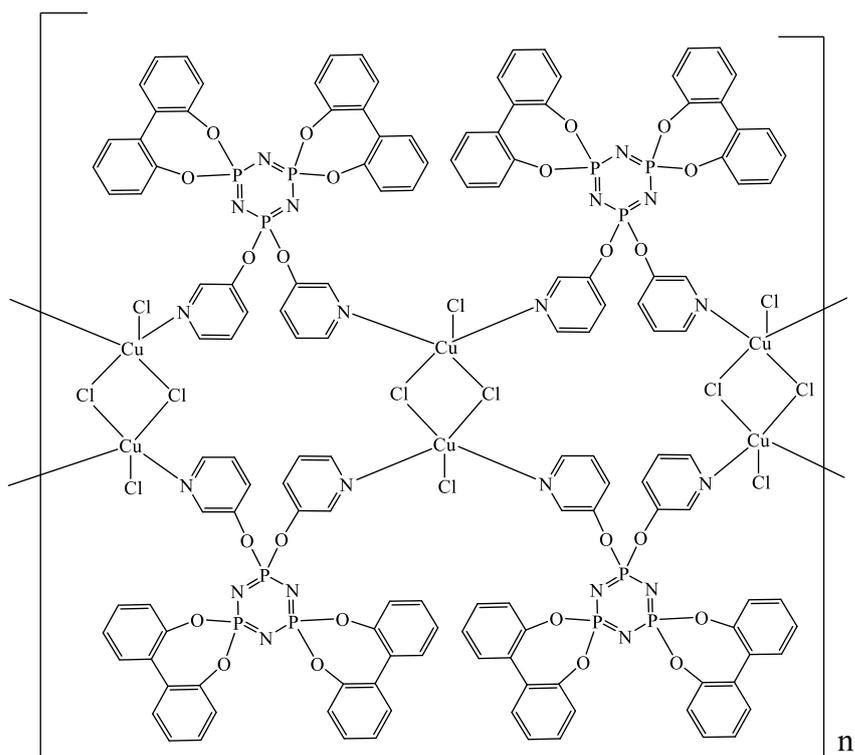
В отличие от полимеров **20**, **22** и **23** линейный гетерометаллический полимер **21** образует структуру, представляющую собой двухцепочечную спираль, что обусловлено вовлечением в формирование комплекса негеминально расположенного при фосфазеновом кольце пиридинового

цикла. Благодаря такой структуре полимер **21** имеет более высокую термостойкость по сравнению с соединением **23** и остальными полученными в работе [138] полимерами.

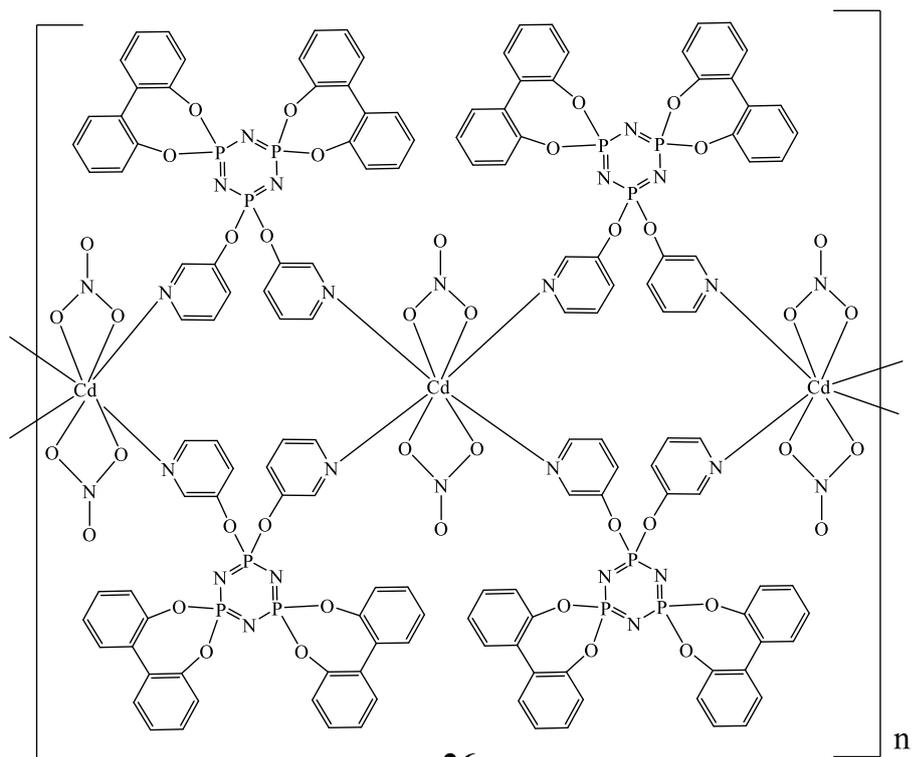
Тем не менее, ни для указанных полимеров, ни в случае соединения **23** в координации металлов не участвуют одновременно все шесть пиридилосигрупп в арилоксициклофосфазене, максимальное число пиридиновых циклов, задействованное в формировании комплекса равно пяти.

Стоит отметить, что за счет уменьшения функциональных групп в фосфазене, способных к координации можно снизить степень разветвления полимера вплоть до образования линейных цепей. Например, полученные в работе [132] полимеры **24-26**, представляют собой квазиоднотяжные кристаллические твердые комплексы которые, согласно термогравиметрическому анализу, имеют температуру начала разложения на 30-40% ниже исходного арилоксифосфазена. Хотя авторы и не приводят объяснения данного факта, можно предположить, что более низкая термостойкость обусловлена наличием гидратов и их разложением в процессе нагрева.





25

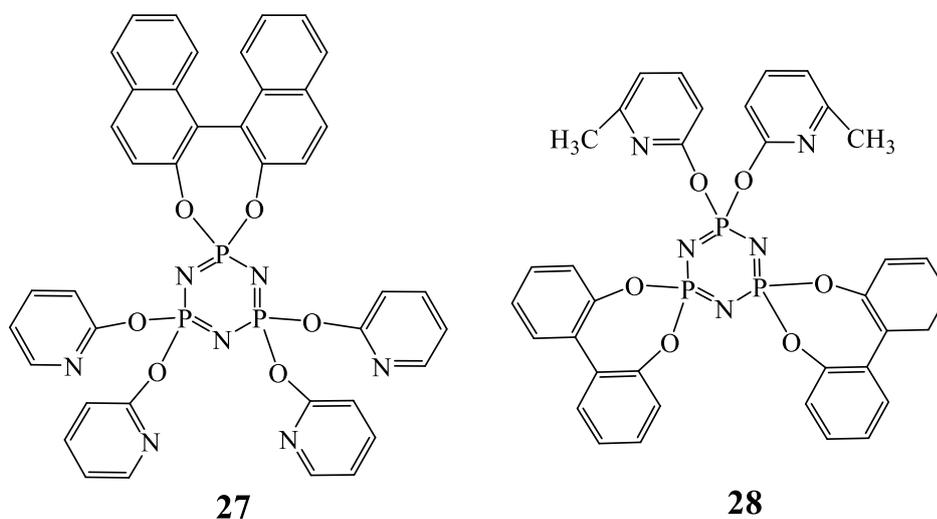


26

2-пиридилоксифосфазены также представляют интерес в качестве лиганда [131, 140, 141], однако растворимость комплексов на основе полифункциональных циклических производных крайне ограничена. Поэтому для улучшения растворимости функциональность 2-пиридилоксифосфазенов можно понизить. Полученный в работе [130]

бифункциональный лиганд **27** образовывал координационный полимер при реакции с $[Ag(MeCN)_4]PF_6$. В полимерном комплексе серебро хелатировалось оксипиридиновыми заместителями при фосфазене и одновременно атомами азота находящимися в самом фосфазеновом кольце.

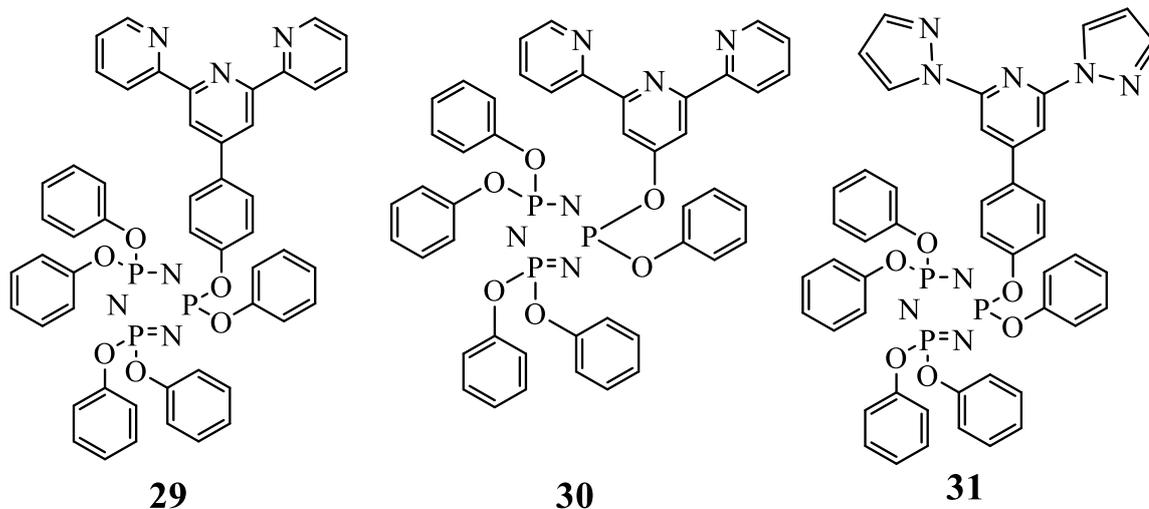
Аналогичные полимерные производные были получены с использованием меди и циклотрифосфазена **28**, полученного замещением остаточного хлора 2-гидрокси-6-метилпиридином в гем-трихлор-[спиро(2,2-диокси-1,1-бифенил)]-циклотрифосфазене [131].



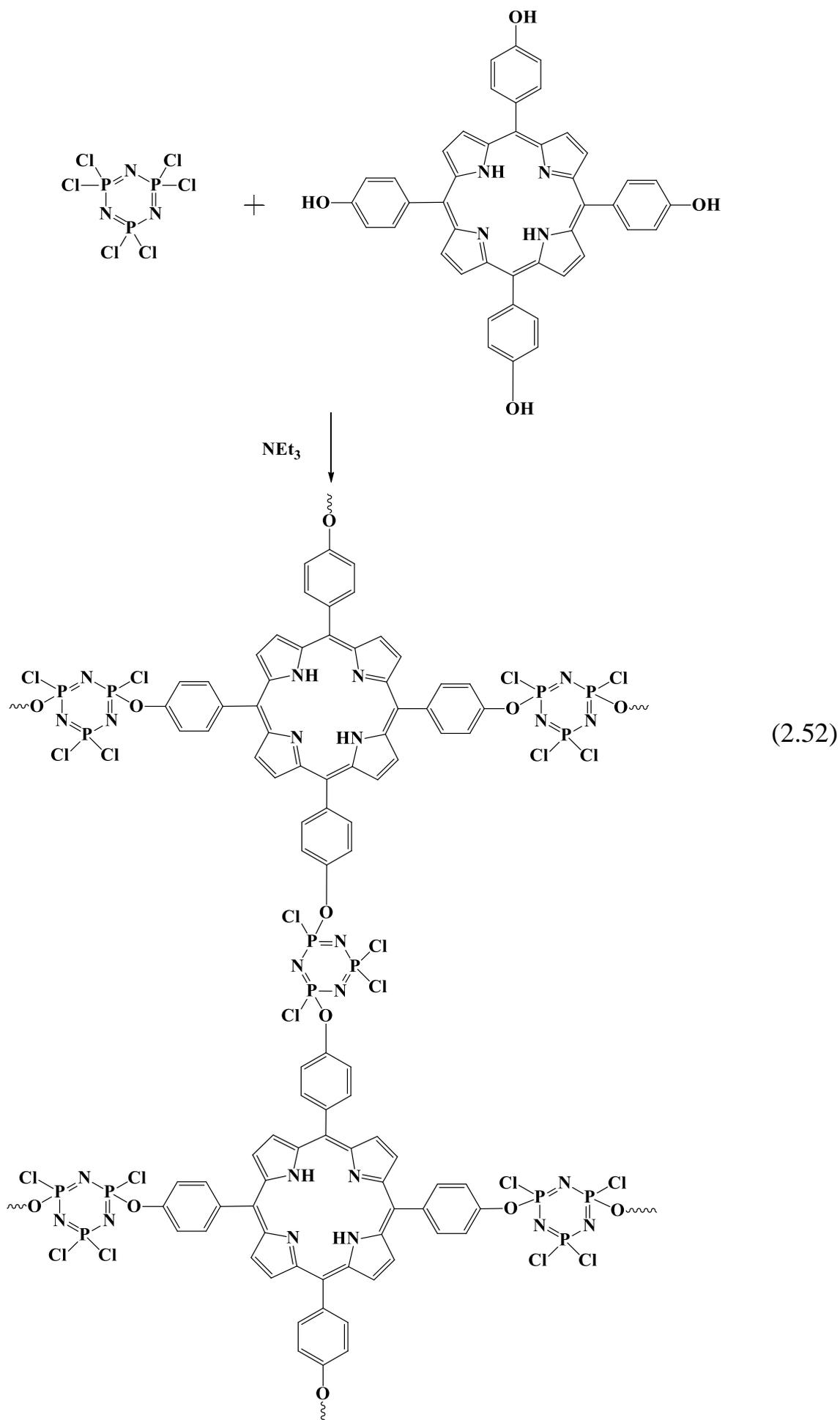
Следует отметить, что большинство вышеуказанных лигандов предполагается использовать в оптоэлектронике, поэтому были проведены их квантово-химические расчеты [135-137] такими методами, как DFT и QТАИМ. В результате были определены спиновые состояния, магнитные свойства и распределения электронной плотности арилоксициклотрифосфазенов. Тем не менее, в препаративном плане, представленные исследования не обладают достаточной новизной.

Арилоксициклофосфазеновые [142-145] и полифосфазеновые производные [146, 147] азолов также могут выступать в роли комплексообразователей. Например циклоарилоксифосфазен **29** с одним эквивалентом $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ образует гомолептические комплексы в присутствии каталитических количеств этилморфолина. А на основе

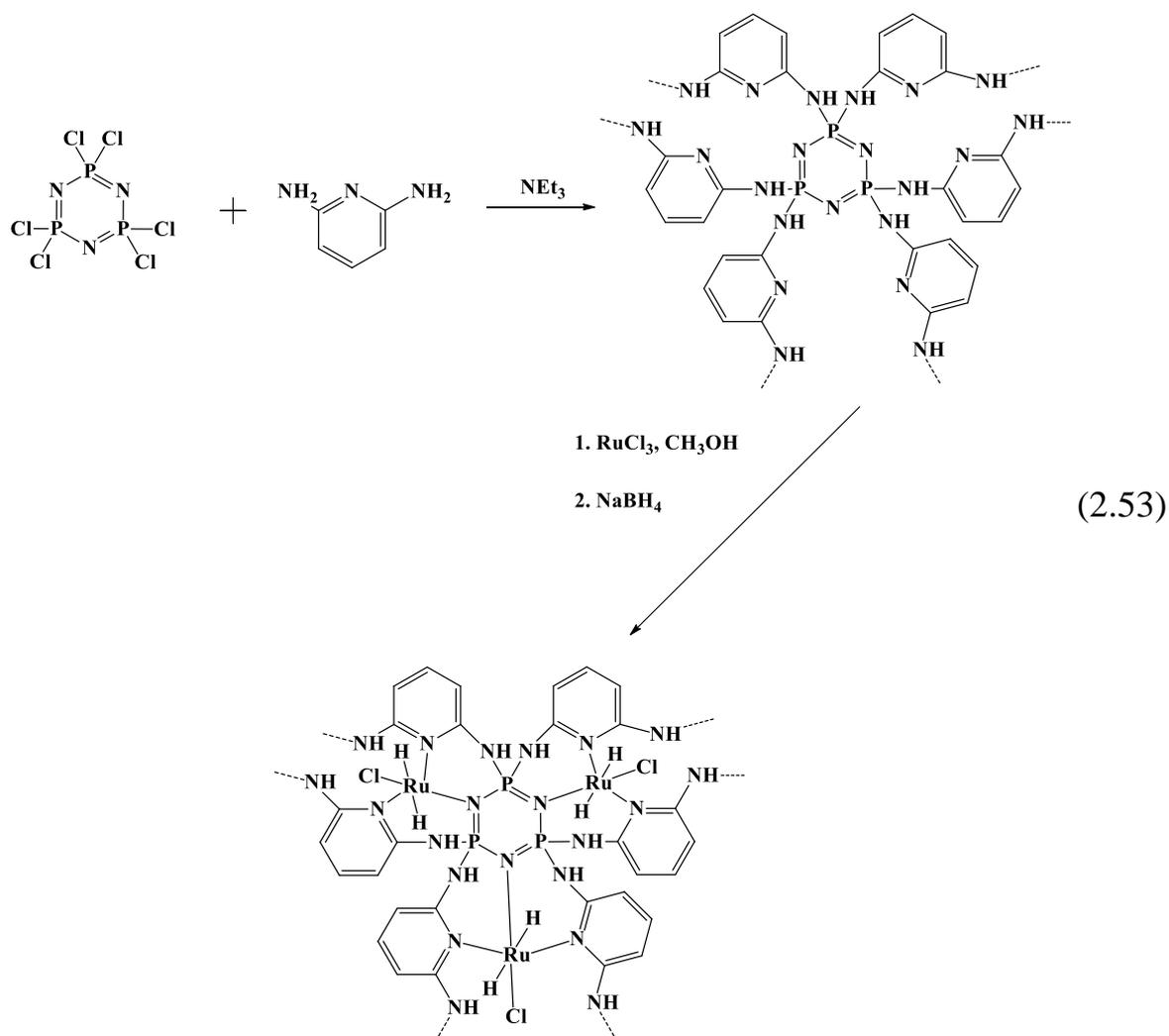
лигандов **29**, **30** и **31** можно получить гетеролептические комплексы, но только с добавлением со-лигандов, например таких, как терпиридин.



Азотсодержащим лигандам на основе линейных полифосфазенов посвящено относительно мало работ в виду плохой растворимости их металлокомплексов. Однако, растворимость не всегда играет ключевую роль в использовании комплексных соединений фосфазенов, поэтому имеется ряд публикаций в которых объектом исследования являются цикломатричные полимеры [148-151] с координационными центрами при ароматических заместителях. Так, в работе [150] замещением хлора в гесаклорциклотрифосфазене 5,10,15,20-тетракис-(4-гидроксифенил)-порфириновыми радикалами (схема 2.52) были получены наноразмерные полимерные частицы, которые благодаря способности к флуоресценции можно применять для быстрого и селективного обнаружения ионов тяжелых металлов в сточных водах благодаря сорбции и комплексообразованию функциональными группами полимера. Фосфазеновый цикл, при этом, является «спейсером» порфиринового кольца, благодаря чему исключается эффект концентрационного тушения флуоресценции, препятствующего, например, определению ионов Hg^{2+} в присутствии сопутствующих ионов, таких как Ca^{2+} , Na^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Li^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} . Кроме того, за счет пространственно-сетчатой структуры разработанные полимерные наночастицы являются стойкими к фотообесцвечиванию и химически стабильны.

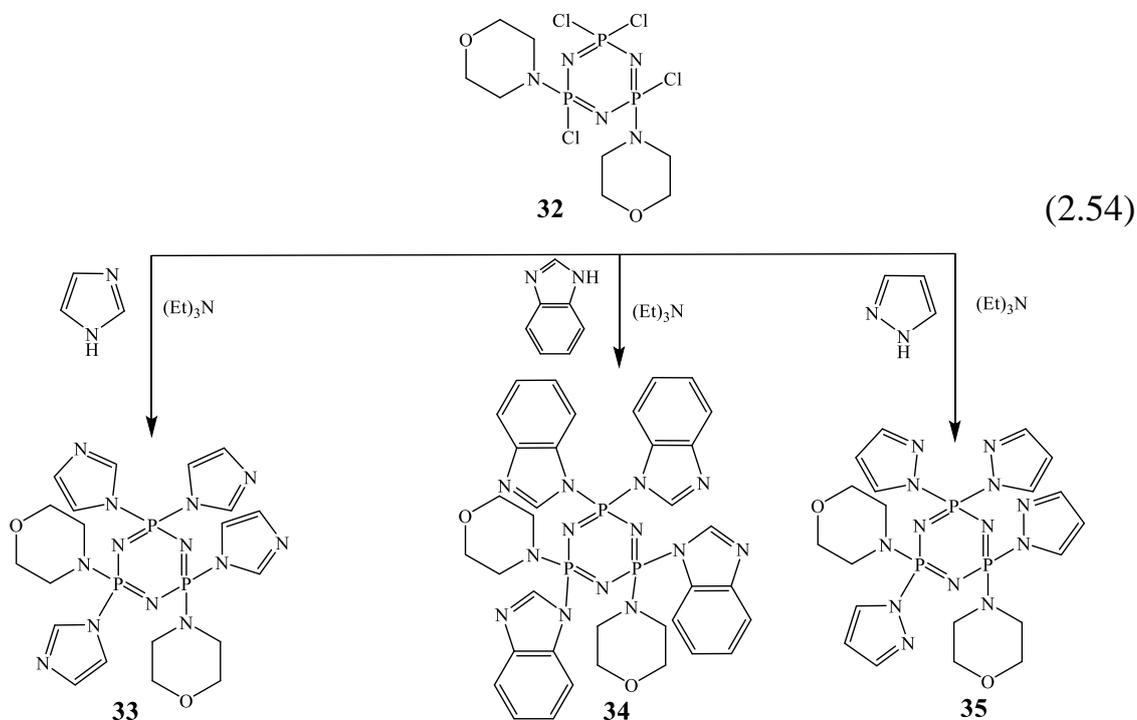


Возможно получение рутениевых комплексов на основе цикломатричных поли(аминофосфазенов) за счет одновременной стабилизации металла атомами азота пиридинового и фосфазенового колец [151]. Полимерный металлокомплекс имеет высокую каталитическую активность и планируется к использованию в гетерогенном катализе для восстановления углекислого газа водородом до муравьиной кислоты. Полимерный лиганд получали посредством обработки 2,6-диаминопиридином ГХФ в присутствии триэтиламина, после чего полимер обрабатывали хлоридом рутения (III) и восстанавливали рутений боргидридом натрия до Ru–H (схема 2.53).



Циклофосфазены с гетероциклическими заместителями у атомов фосфора в виду своей высокой биологической активности представляют и фундаментальную, и прикладную важность [126]. Одним из способов

получения таких производных является взаимодействие бензимидазола, имидазола и пиразола с негеминальными морфолиновыми ди-производными ГХФ в присутствии акцептора хлороводорода – триэтиламина (схема 2.54)[145].



Морфолиновое производное **32**, равно как и продукты замещения остаточного хлора в нем (**33-35**), являются рацемическими соединениями. При этом было отмечено, что во всех синтезированных производных фосфазенов наблюдается изменение конформаций тримерных циклов. В случае монозамещенного морфолинового производного фосфазена, цикл является практически плоским. В негеминальном морфолиновом ди-производном ГХФ (соединение **32**) планарность тримерного цикла изменяется до конформации твист-ванна.

При последующем поэтапном введении в структуру соединения **32** радикалов имидазола / бензимидазола / пиразола постепенно изменяется конформация фосфазенового цикла сначала до полуванны и, в итоге, до ванны.

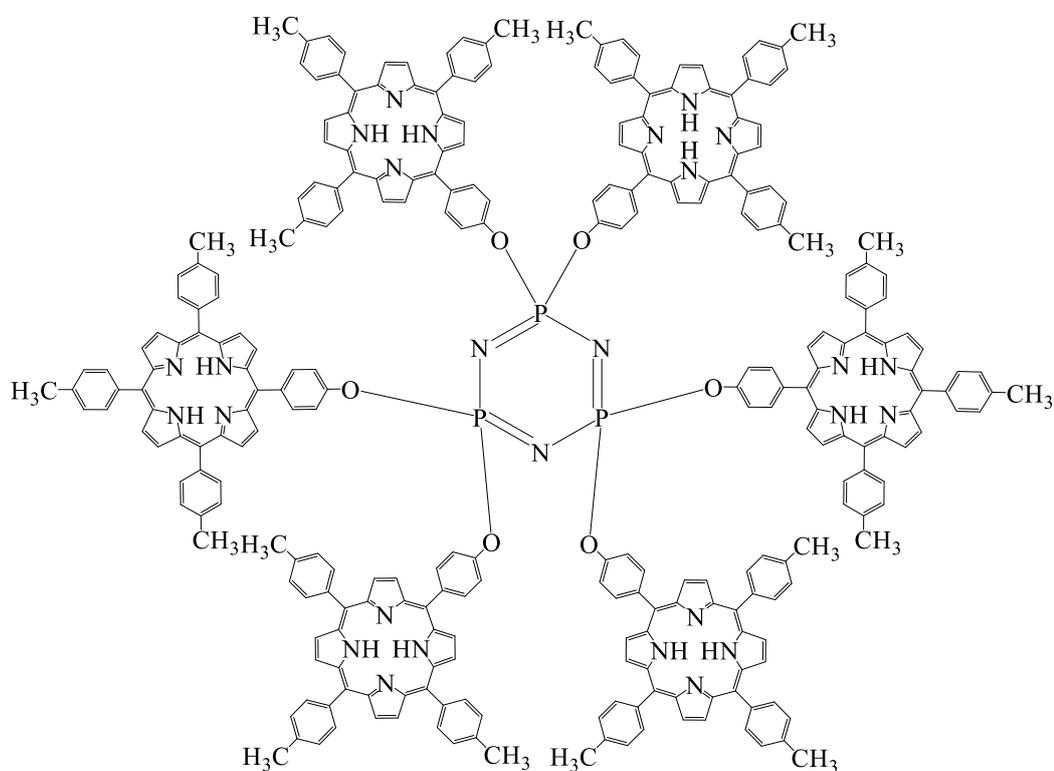
Следует отметить, что производные **33-35**, помимо способности к комплексообразованию, обладают значительной противогрибковой,

антибактериальной, противоопухолевой и противовирусной активностями благодаря тому, что эти фосфазены являются, по сути, поликатионами.

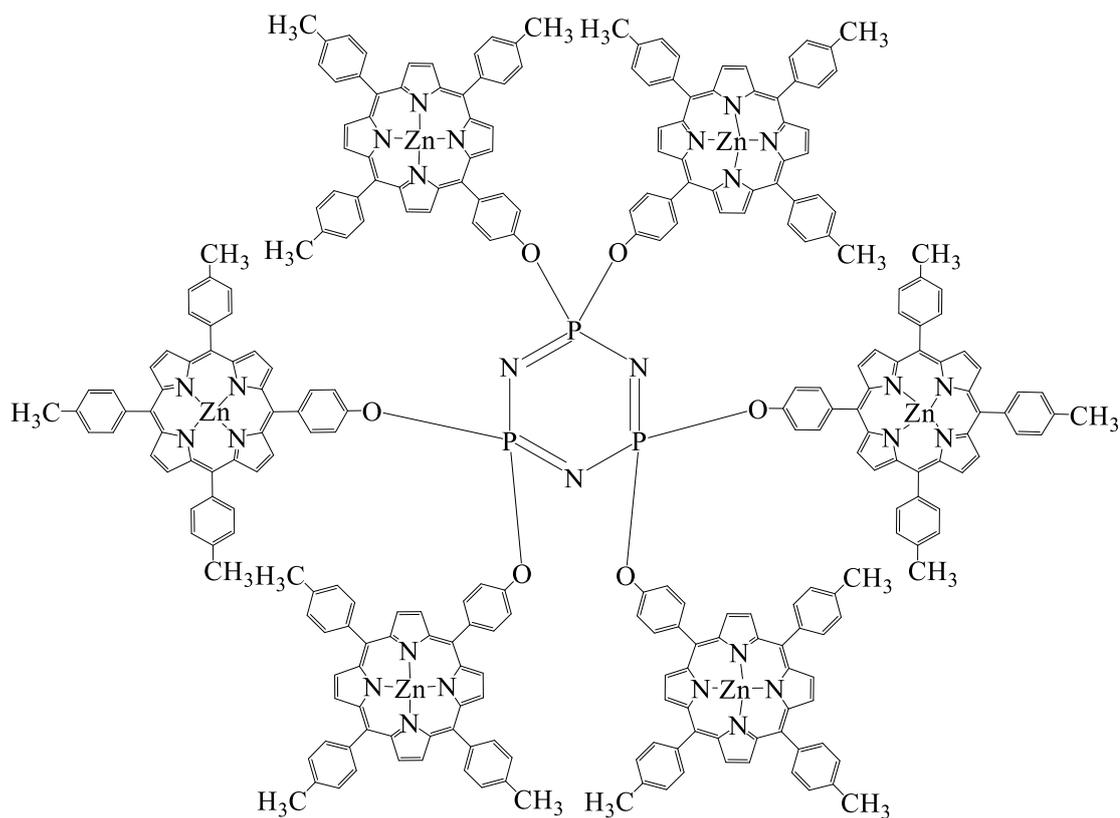
Металлокомплексы же таких циклофосфазенов, например с медью (II), представляют собой различные полимерные структуры, имеющие низкие оптические и электрические запрещенные зоны, могут быть использованы в электронике [152].

Циклофосфазены с порфириновыми заместителями при атомах фосфора также используются в качестве полифункциональных лигандов [151, 153]. На основе таких соединений разработаны фотоактивные материалы [154] и катализаторы [155, 156], а также описываются перспективы использования в медицине [157, 158].

На основе арилоксициклотрифосфазена **36** с шестью порфириновыми циклами в заместителях при атомах фосфора получен самоорганизующийся донорно-акцепторный металлокомплекс с цинком **37**. Показано, что в зависимости от содержания ионов цинка в комплексах, квантовые выходы флуоресценции можно как увеличивать [159], так и уменьшать [160, 161].



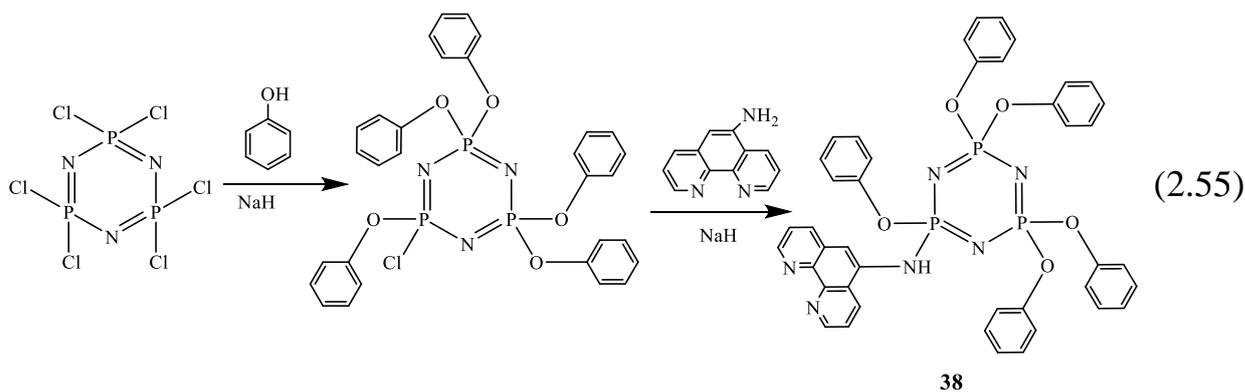
36



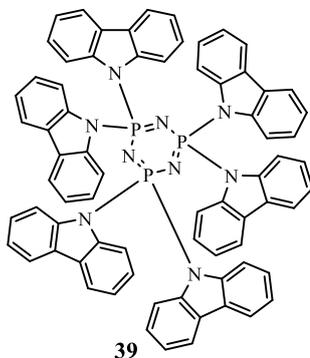
37

Исходя из того, что фенантролин является одним из самых широко используемых хелатирующих лигандов, были синтезированы несколько арилоксициклотрифосфазеновых производных с фенантролиновыми заместителями при атомах фосфора [162, 163].

На схеме 2.55 представлен синтез соединения **38**, которое перспективно для использования в качестве флуоресцентных хемосенсоров. При оценке чувствительности комплекса к ионам различных металлов установлено, что введение ионов Al^{3+} к раствору соединения **38** в CH_3CN способствует значительному усилению интенсивности флуоресценции, в то время как другие ионы (K^+ , Cs^+ , Li^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Mn^{+2} , Hg^{+2} , Cd^{+2} , Ag^+ , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+3} и Fe^{+3}) не оказывали влияние на спектральные характеристики комплексов. Следовательно, синтезированный арилоксифосфазен может быть использован как высокоселективный лиганд-детектор ионов алюминия.

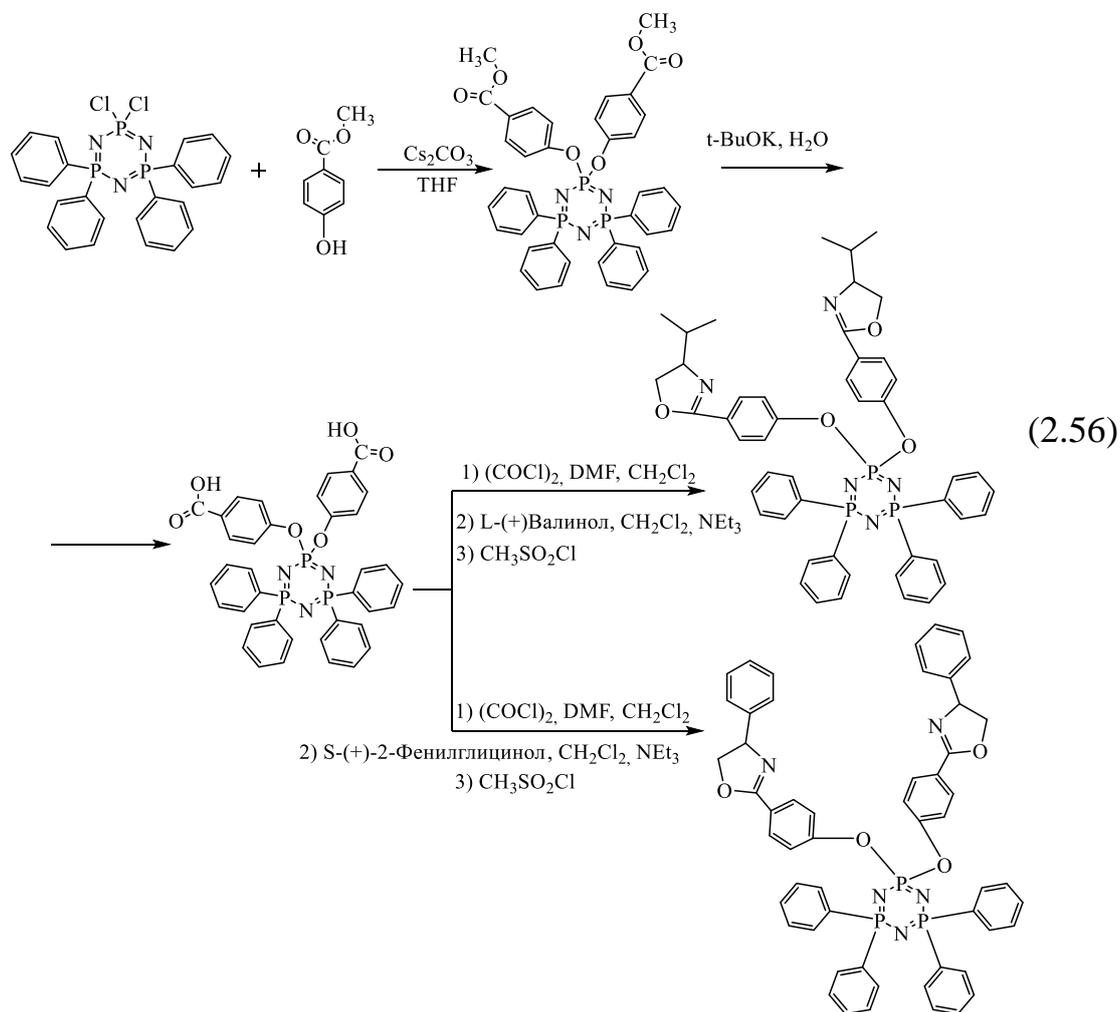


Для использования функциональных фосфазенов в качестве лигандов для OLED технологий [164], было синтезировано соединение **39**, на основе которого разработаны специальные диоды.



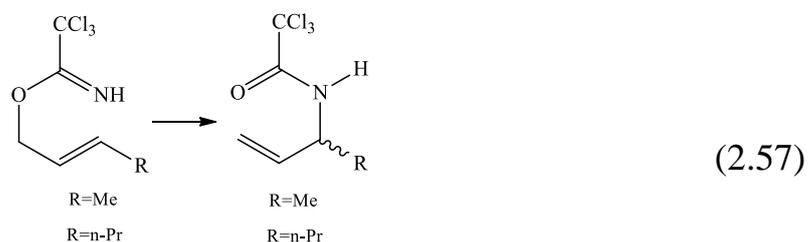
Сконструированные устройства обладали высокой производительностью с излучением в зеленом и сине-зеленом диапазоне волн и обладали значительными квантовыми выходами. Полученные значения эффективности электролюминесценции соизмеримы с показателями высокоэффективных OLED полупроводников на основе иридиевых комплексов, которые являются практически наилучшими на сегодняшний день. Проведенные исследования указывают на то, что подход, заключающийся в совмещении органических (карбазол) и неорганических (фосфазеновых) фрагментов, обеспечивает необходимое сочетание молекулярных структур для получения высокоэффективных полупроводников нового поколения. Посредством обработки разредкоземельными металлами вышепредставленного лиганда образуются металлокомплексы с еще более интенсивной люминесценцией [165].

Известны также арилоксициклотрифосфазены [166], содержащие в ароматических радикалах оксазолиновые циклы являющиеся, по сути, хиральными лигандами (схеме 2.56).

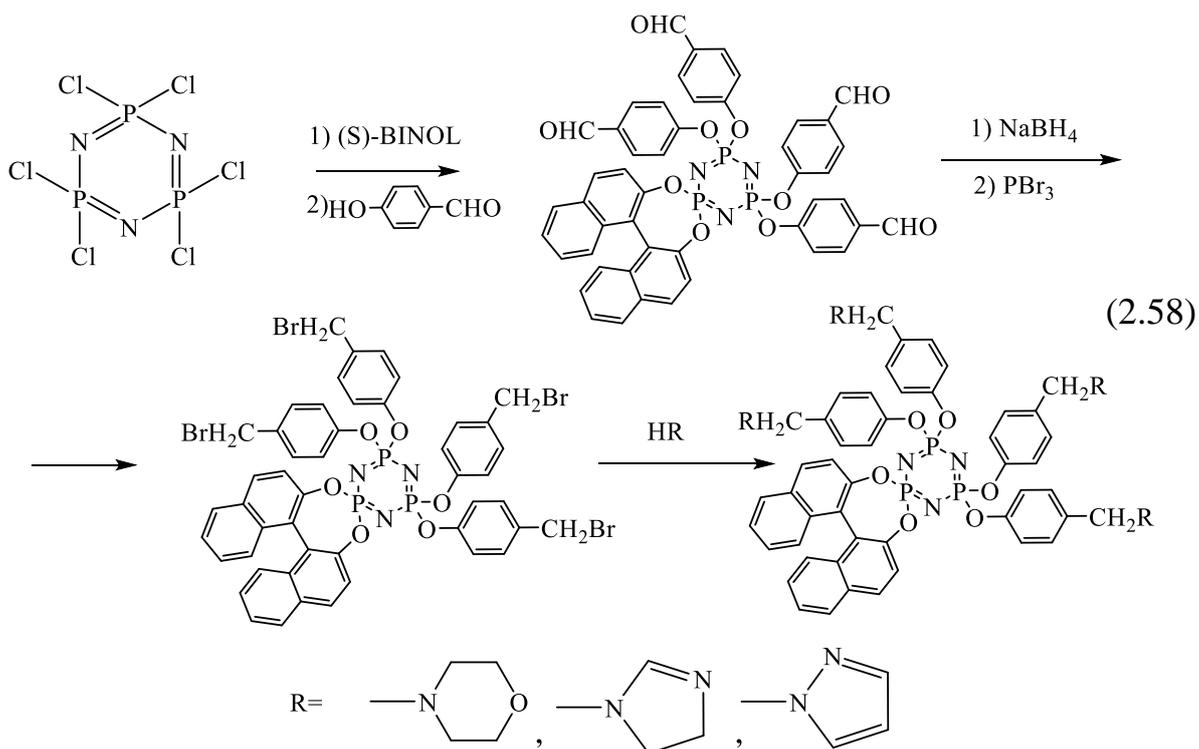


Вместо 4-гидроксиметилбензоата может быть использован также 3-гидроксиметилбензоат.

В качестве катализаторов перегруппировки трихлор- или трифторацетамидатов оказались эффективны палладиевые комплексы оксазолинсодержащих арилоксифосфазенов. Отмечается высокий выход соответствующих хиральных аллильных трихлор- или трифторацетамидов (схема 2.57).



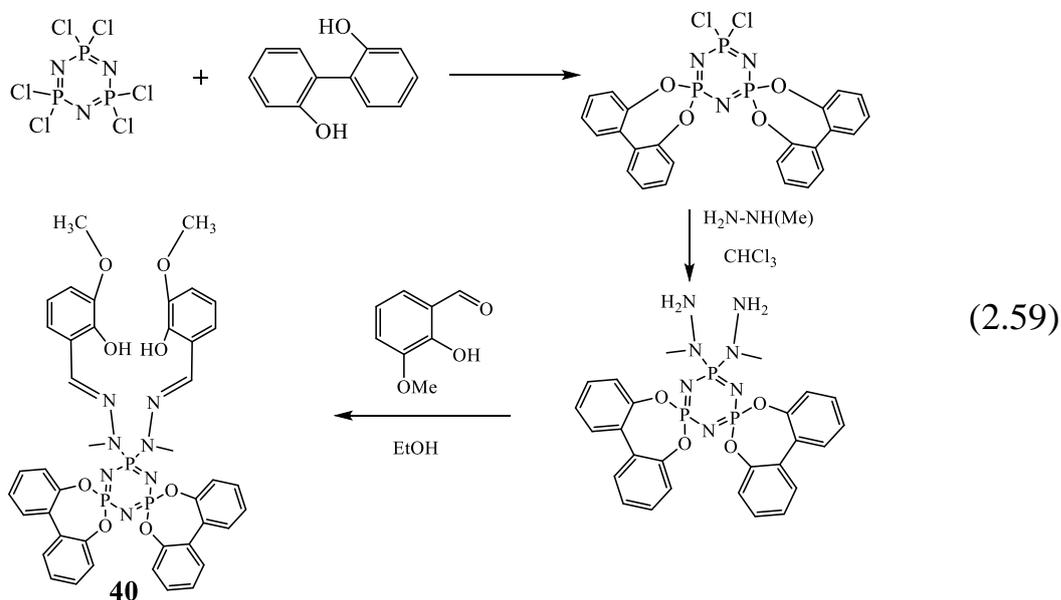
Исходя из широкого применения металлокомплексов 1,1'-би-2-нафтола с переходными металлами в качестве катализаторов для различных несимметричных синтезов, были проведены эксперименты по созданию лигандов на основе арилоксициклотрифосфазенов с 1,1'-би-2-нафтол-радикалами [167, 168]. Так, три нафтолпроизводных фосфазена получены посредством поэтапного замещения хлора в ГХФ (S)-1,1'-би-2-нафтолом и 4-гидроксибензальдегидом. Согласно схеме 2.58 альдегидные группы в арилоксифосфазене были восстановлены до гидроксильных, которые, в свою очередь, были превращены в алкилбромидные, а затем бром замещался соответствующим амином: морфолином, имидазолом или пиразолом. Синтезированные лиганды использовали для получения комплексов меди (II).



2.5.2 Лиганды и металлокомплексы на основе кислородсодержащих органициклофосфазенов

Фосфазеновые лиганды, содержащие в качестве координационного центра атомы кислорода, также используются для получения широкого спектра металлокомплексов [129, 131, 132, 145, 169-171].

На основе спироарилоксициклотрифосфазена, содержащего в качестве двух геминальных заместителей метилгидразиновые радикалы, был получен аналог саленового лиганда [171] по схеме 2.59 на базе которого синтезированы различные магнитные металлокомплексы.

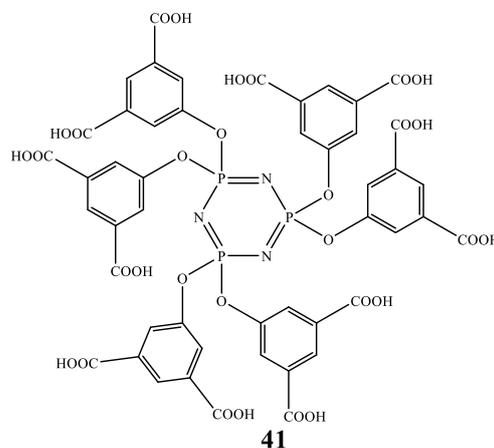


Из представленных результатов можно сделать вывод, что хелат **40** имеет двойной координационный «мешком» образованный простыми эфирными связями и гидроксильными группами, которые собственно и хелатируют ионы металлов. Получены гетерокомплексы некоторых пар металлов: $\text{Cu}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+} - \text{Dy}^{3+}$ и $\text{Cu}^{2+} - \text{Tb}^{3+}$. Для пары медь – кальций, ион меди размещается во внутреннем «мешке», а Ca^{2+} располагается во внешнем «мешке» лиганда. В результате формируется биметаллический металлокомплекс без изменения конформации фосфотриенового цикла. Для пары медь – диспрозий структура металлокомплекса также биметаллическая, однако наблюдается изменение конформации фосфотриенового кольца. Для меди и тербия также отмечается деформация фосфотриенового цикла. При изучении магнитных свойств вышеуказанных комплексов фосфазена с металлами обнаружены слабые взаимодействия магнитных центров.

Всевозможные карбоксильные производные фосфазенов также представляют интерес в качестве лигандов. При этом, как уже отмечалось ранее, карбоксиарилоксифосфазены невозможно получить реакцией

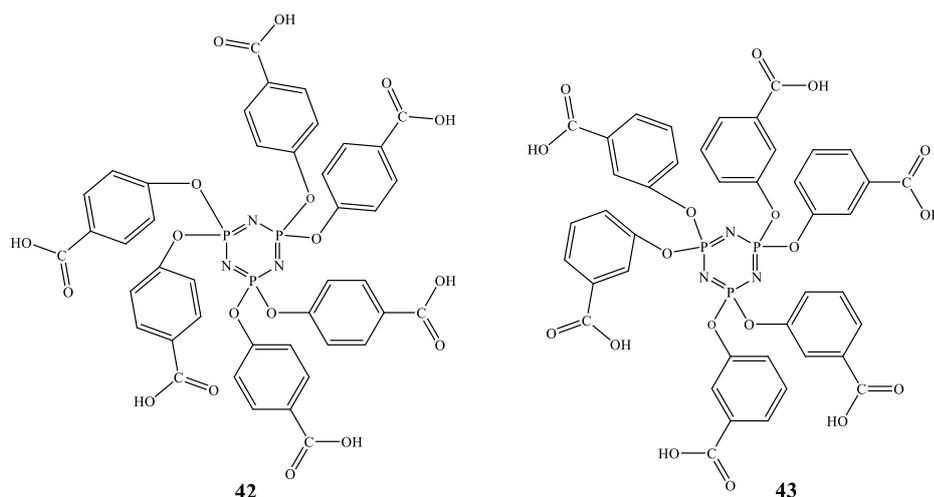
замещения галогена в галогенфосфазенах ароматическими оксикислотами, для этого используют другие подходы [172, 173].

На основе карбоксициклофосфазена **41** получен кадмиевый комплекс $[Cd_5L(H_2O)_4] \cdot 2(CH_3)_2NH_2 \cdot 6DMFA$, где L обозначает лиганд [172].



Рентгеноструктурный анализ данного металлокомплекса показал, что структура кристалла является объемной, которая одновременно формируется ионами Cd^{2+} , молекулами полностью депротонированного карбоксилсодержащего фосфазена и воды.

Получены металлокомплексы Eu^{3+} с гексапроизводными пара- (соединение **42**) и мета- (соединение **43**) карбоксифеноксиклотрифосфазенами [173].

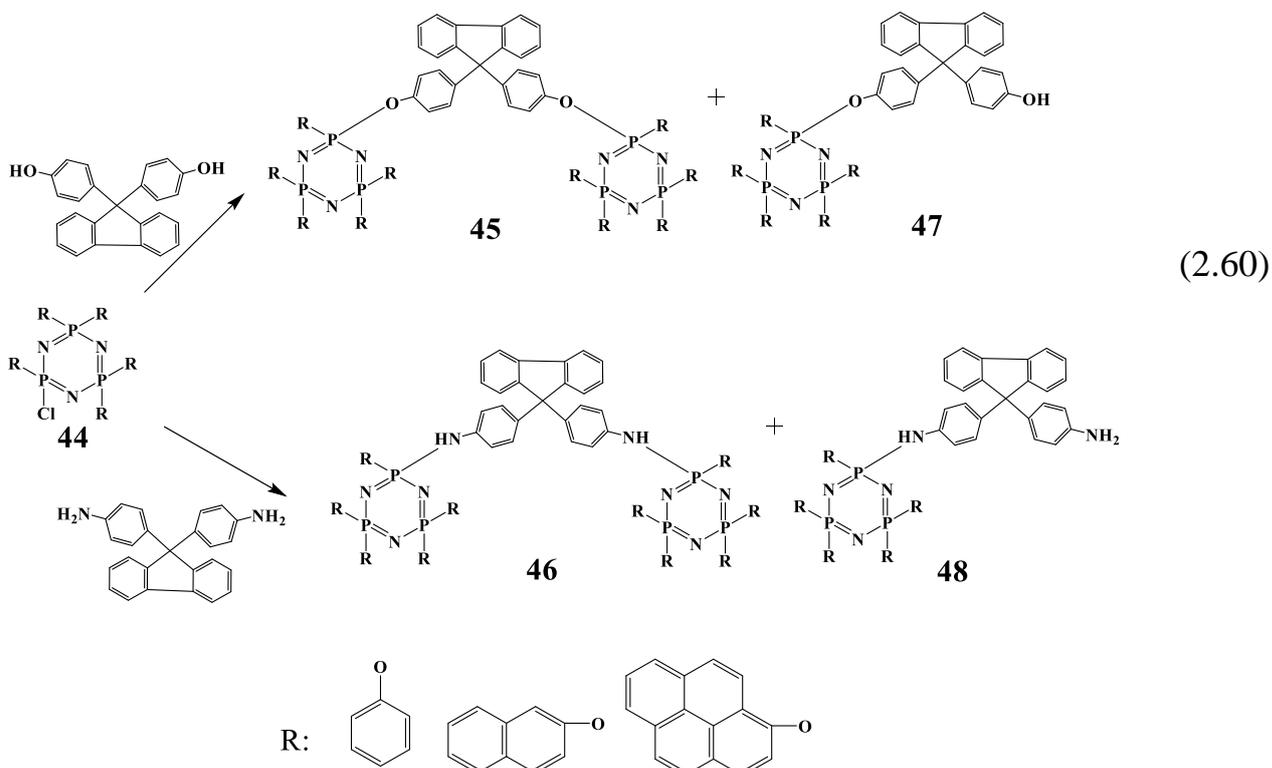


При этом, из-за стерических трудностей мета-производное оказалось не способным образовывать комплекс участием всех шести карбоксильных групп. В случае же пара-производного стерические трудности исключены и все кислотные группы задействованы в комплексообразовании. Отмечается,

что все полученные европиевые комплексы имеют высокую термостойкость. К сожалению, при попытке использовать комплексы в качестве люминесцентных материалов было установлено, что «антенный эффект» у полученных соединений не наблюдается, то есть отсутствует энергоперенос с лиганда на ионы металла усиливающий излучение.

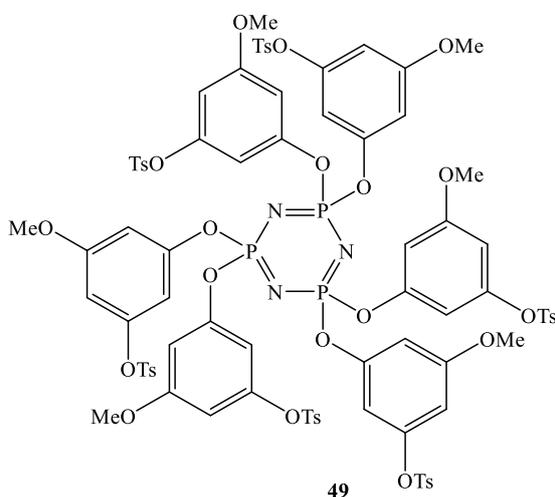
Флуоренсодержащие циклофосфазены с могут быть использованы в качестве хемосенсоров для индикации металлов в разбавленных растворах. Комплексообразование флуоренильных групп с металлами проявляется в изменении флуоресцентных характеристик молекул и, как следствие, появляется возможность качественно оценить наличие металла в растворе.

Проводились эксперименты и по синтезу циклофосфазенов с флуоренсодержащими фрагментами [124, 125]. Посредством обработки гексахлорциклотрифосфазена фенолом, 2-нафтолом и 1-гидропиреном получено несколько соответствующих пента-производных (схема 2.60, соединения **44**). Последний атом хлора в них замещали 4,4'-(9H-флуорен-9,9-диил)дифенокси- или 4,4'-(9H-флуорен-9,9-диил)дианилинорадикалами, получая, соответственно, вещества **45** и **46**.

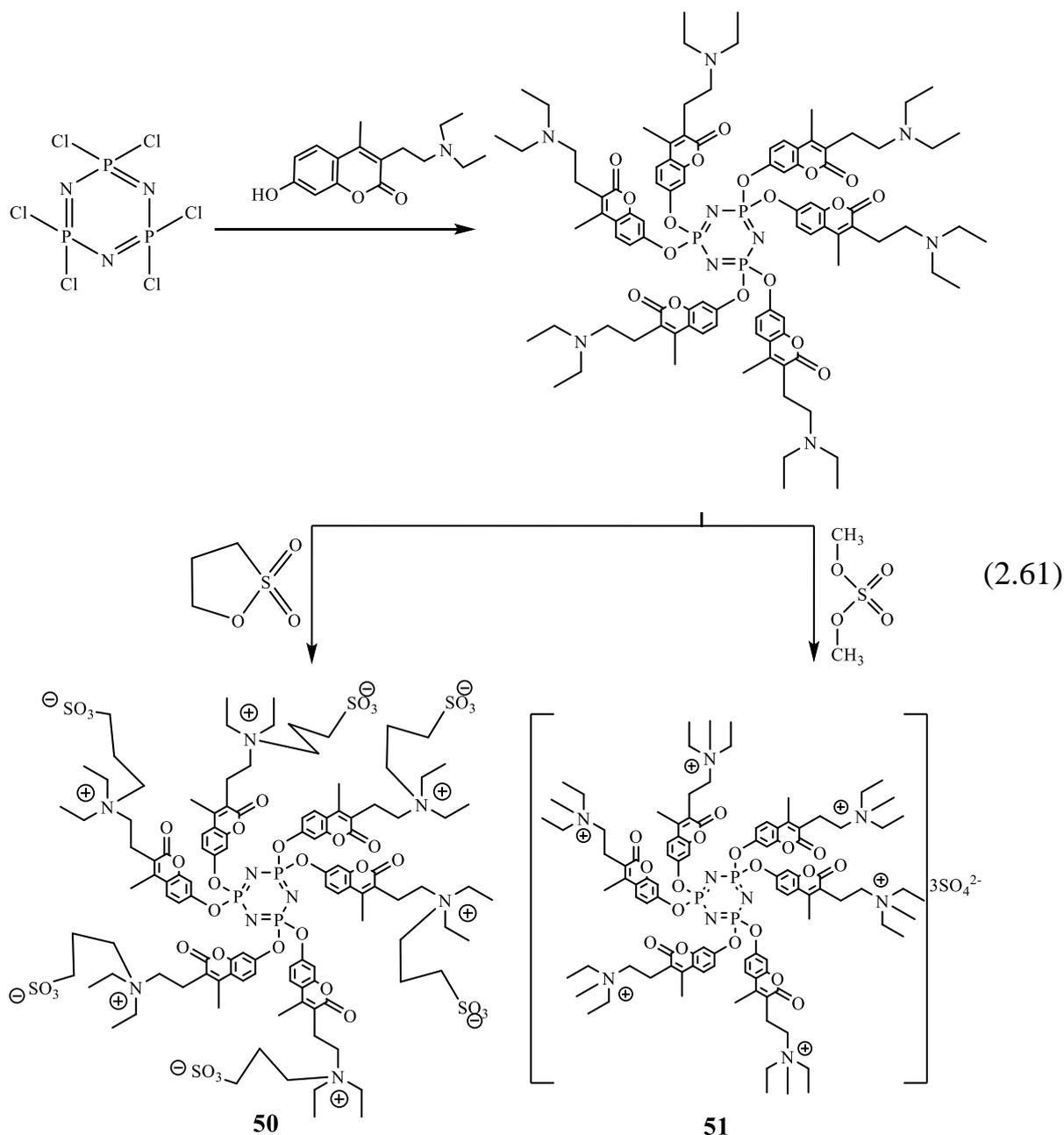


Кроме того образовывались производные **47** и **48**, в которых имелись способные к химическим взаимодействиям гидрокси- или аминногруппы и в дальнейшем могут быть задействованы для получения новых соединений. При изучении люминесцентных характеристик синтезированных металлокомплексов арилоксифосфазенов в качестве сенсоров для обнаружения металлов было установлено, что примеси Cu^{2+} и Fe^{3+} негативно влияют на обнаружение в растворах целевых ионов.

Замещение хлора в ГХФ флороглуцином приводит к образованию полифункциональных производных, на основе которых можно получать сверхразветвленные полимеры и дендримеры. При этом возникает трудность получения индивидуального гексазамещенного соединения, поскольку функциональность ГХФ равна шести, а флороглуцина трем. Проблема может быть решена благодаря использованию защитных групп. Так, две гидроксильные группы флороглуцина могут быть превращены в эфирные, а затем оставшейся гидроксигруппой можно замещать хлор в ГХФ с образованием соединения **49** [174].



Кумарины и их модификаты нашли применение в таких отраслях человеческой деятельности как косметология, биоломедицина, а также в качестве флуоресцентных добавок [175, 176]. Бензопириновая группа в данных соединениях способствует высоким квантовым выходам люминесценции, большим сдвигом Стокса и высокой стабильностью [177, 178].



Синтезированные циклотрифосфазеновы с кумариновыми радикалами при фосфазеновом цикле [179]: **50** и **51** (схема 2.61) растворимы в широком спектре растворителей, а также, что особенно примечательно, это одни из немногих водорастворимых арилоксифосфазенов в целом. Наряду с арилоксициклотрифосфазенами **50** и **51**, получены аналогичные производные с тетрафосфазеновым циклом. Все указанные производные циклофосфазенов проявляют высокую селективность по отношению трехвалентному железу.

Подводя итог по разделу необходимо отметить, что люминесцентные материалы и, в частности, комплексы лантаноидов за последние десятилетия

привлекли к себе большое внимание из-за возможности их использования в оптических электронных устройствах, а именно в качестве лазеров с регулируемой длиной волны и интенсивностью излучения, светодиодов, оптических датчиков и флуоресцентных индикаторов [180-187]. Однако комплексы лантаноидов зачастую характеризуются низким энергопереносом между металлом и лигандом, что решается в большинстве своём введением в материал дополнительных координационных хелатирующих центров. Благодаря такому подходу, известному как «эффект антенны», дополнительно введённые агенты увеличивают энергоперенос от координационного(ных) центра(ов) к иону лантаноида, способствуя более высокой люминесценции [188]. Существует большое множество координирующих соединений для сенсбилизации люминесценции лантаноидов [189-199]. Среди них особенно следует отметить 1,3-дикетоны относящиеся к классу хелатирующих координационных соединений, широкоиспользуемых для сенсбилизации люминесценции Eu^{3+} [89, 200, 201]. Известно несколько работ описывающих влияние структуры комплексов на люминесцентные характеристики моно-1,3- и бис-1,3-дикетонатных комплексов Eu^{3+} , в которых было установлено, что по сравнению с моно- β -дикетонами бис- β -дикетоны все же имеют преимущества в получении высоколюминесцентных лантаноидных комплексов [202, 203]. Тем не менее, у низкомолекулярных комплексов имеются следующие недостатки: отсутствие возможности пленкообразования; летучесть при повышенных температурах; неустойчивость в присутствии влаги и растворителей; обладают низкой адгезией ко многим подложкам, что ограничивает их области применения. Указанные недостатки можно устранить путём импрегнирования низкомолекулярных комплексов в высокомолекулярные соединения, но при этом сложно добиться равномерного распределения комплексов в объёме полимера, а также исключить его выделение из матрицы. Поэтому представляет перспективу синтез координационных полимеров способных

включать в свою структуру различные металлы. Циклотрифосфазены благодаря их химической лабильности представляют для этой цели огромный интерес, поскольку регулируя органическое обрамление цикла можно получать полимеры с заданными характеристиками и параметрами [204-208]. На основе производных фосфазенов с β -дикетогруппами можно было бы получать люминесцентные материалы с заданными эксплуатационными свойствами, тем не менее, такие исследования в литературе отсутствуют.

Фосфорорганические соединения, в том числе фосфазены, хорошо зарекомендовали себя в качестве экстрагентов металлов, в том числе благодаря хелатирующим свойствам [209-210]. Так, например, было показано, что полидентатные хелатирующие экстрагенты обладают большей эффективностью и селективностью по сравнению монодентатными [211]. Поэтому, синтез новых комплексообразующих полидентатных фосфазенов представляет интерес и для экстракционных процессов.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Характеристика исходных веществ

Аллиламин. Бесцветная или светло-желтая жидкость. $M = 57,096$ г/моль. $t_{\text{кип}} = 55-58$ °С. $\rho = 0,7630$ г/см³. CAS 107-11-9.

Аллилхлорид. Бесцветная жидкость. $M = 76,53$ г/моль. $t_{\text{кип}} = 45$ °С. $\rho = 0,9376$ г/см³. CAS 107-05-1. Очищали перегонкой.

Амид натрия. Белое кристаллическое вещество. $M = 39,01$ г/моль. $t_{\text{пл}} = 210$ °С. $\rho = 1,37$ г/см³. CAS 7782-92-5.

3-Аминопропилтриэтоксисилан. Прозрачная жидкость. $M = 221,37$ г/моль. $t_{\text{кип}} = 217$ °С. $\rho = 0,945$ г/см³. CAS 919-30-2.

Ацетилацетон. Бесцветная жидкость с запахом ацетона и уксусной кислоты. $M = 100,13$ г/моль. $t_{\text{кип}} = 140$ °С. $\rho = 0,975$ г/см³. CAS 123-54-6.

Ацетон. Бесцветная жидкость. $M = 58,08$ г/моль. $t_{\text{кип}} = 56$ °С. $\rho = 0,7899$ г/см³. CAS 67-64-1. Очищали перегонкой с перманганатом калия.

α,ω -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксан. Вязкая прозрачная жидкость.

Бисфенол А. Белое твердое вещество. $M = 228,29$ г/моль. $t_{\text{пл}} = 156-157$ °С. $\rho = 1,20$ г/см³. CAS 80-05-7.

Борогидрид натрия. Бесцветные кристаллы. $M = 37,83$ г/моль. $t_{\text{пл}} = 505$ °С. $\rho = 1,07$ г/см³. CAS 16940-66-2.

Бутил-4-гидроксибензоат. Белое кристаллическое вещество. $M = 194,23$ г/моль. $t_{\text{пл}} = 68-71$ °С. $\rho = 1,28$ г/см³. CAS 94-26-8.

Гексакарбонил молибдена. Белые кристаллы. $M = 264,01$ г/моль. $t_{\text{пл}} = 148$ °С. $\rho = 1,96$ г/см³. CAS 13939-06-5.

Гексаметилендиамин. Бесцветные кристаллы с характерным запахом амина. $M = 116,21$ г/моль. $t_{\text{пл}} = 42$ °С. $\rho = 0,84$ г/см³. CAS 124-09-4.

Гексахлорциклотрифосфазен. Бесцветное твердое вещество. $M = 347,64$ г/моль. $t_{\text{пл}} = 112-114$ °С. $\rho = 1,98$ г/см³. CAS 940-71-6. Очищали перекристаллизацией из н-гексана.

3-гидроксibenзальдегид. Бесцветное твердое вещество. $M = 122,12$ г/моль. $t_{пл} = 100-103$ °C. CAS 100-83-4.

Гидроксид калия. Бесцветные гигроскопичные кристаллы. $M = 56,11$ г/моль. $t_{пл} = 405$ °C. $\rho = 2,04$ г/см³. CAS 1310-58-3.

Гидроксид натрия. Белые кристаллы. $M = 39,997$ г/моль. $t_{пл} = 323$ °C. $\rho = 2,13$ г/см³. CAS 1310-73-2.

Дибензоилметан. Твердое вещество белого цвета. $M = 224,25$ г/моль. $t_{пл} = 77-78$ °C. $\rho = 1,33$ г/см³. CAS 120-46-7.

Диглим. Бесцветная жидкость с легким запахом эфира. $M = 134,175$ г/моль. $t_{кип} = 162$ °C. $\rho = 0,937$ г/см³. CAS 111-96-6. Очищали перегонкой в вакууме.

Диметилсульфоксид. Бесцветная жидкость. $M = 78,13$ г/моль. $t_{кип} = 189$ °C. $\rho = 1,1004$ г/см³. CAS 67-68-5.

Диметилформамид. Бесцветная вязкая жидкость. $M = 73,09$ г/моль. $t_{кип} = 153$ °C. $\rho = 0,9445$ г/см³. CAS 68-12-2.

Изофорондиамин. Бесцветная жидкость со слабым запахом аминов. $M = 170,3$ г/моль. $t_{кип} = 247$ °C. $\rho = 0,92$ г/см³. CAS 2855-13-2.

Йодид калия. Бесцветные кубические кристаллы. $M = 166$ г/моль. $t_{пл} = 681$ °C. $\rho = 3,13$ г/см³. CAS 7681-11-0.

Карбонат калия. Белый порошок. $M = 138,205$ г/моль. $t_{пл} = 891$ °C. $\rho = 2,44$ г/см³. CAS 584-08-7.

Малоновая кислота. Белое твердое вещество. $M = 104,061$ г/моль. $t_{пл} = 135-137$ °C. $\rho = 1,619$ г/см³. CAS 141-82-2.

Металлилхлорид. Бесцветная жидкость. $M = 90,55$ г/моль. $t_{кип} = 72$ °C. $\rho = 0,933$ г/см³. CAS 563-47-3. Очищали перегонкой.

Метил-3-гидроксibenзоат. Белое кристаллическое вещество. $M = 152,15$ г/моль. $t_{пл} = 70-72$ °C. $\rho = 1,153$ г/см³. CAS 19438-10-9.

Метил-4-гидроксibenзоат. Белое кристаллическое вещество. $M = 152,15$ г/моль. $t_{пл} = 125-128$ °C. $\rho = 1,46$ г/см³. CAS 99-76-3.

N-метил-2-пирролидон. Бесцветная жидкость. $M = 99,13$ г/моль. $t_{\text{кип}} = 202-204$ °С. $\rho = 1,028$ г/см³. CAS 872-50-4.

Мета-фенилендиамин. Бесцветные кристаллы. $M = 108,14$ г/моль. $t_{\text{пл}} = 62-63$ °С. $\rho = 1,14$ г/см³. CAS 108-45-2.

Мета-хлорнадбензойная кислота. Белое твердое вещество. $M = 156,57$ г/моль. $t_{\text{пл}} = 154$ °С. $\rho = 1,517$ г/см³. CAS 535-80-8.

Натрий металлический. Щелочной металл серебристо-белого цвета. $M = 22,99$ г/моль. $t_{\text{пл}} = 98$ °С. $\rho = 0,971$ г/см³. CAS 7440-23-5.

Пара-гидроксиацетофенон. Бесцветная жидкость. $M = 136,15$ г/моль. $t_{\text{кип}} = 147-148$ °С (3 мм рт. ст.). $\rho = 1,109$ г/см³. CAS 99-93-4.

Пара-гидроксibenзальдегид. Желто-коричневый порошок. $M = 122,123$ г/моль. $\rho = 1,226$ г/см³. $t_{\text{пл}} = 112-116$ °С. CAS 123-08-0.

Парацетамол. Белый кристаллический порошок. $M = 151,16$ г/моль. $\rho = 1,293$ г/см³. $t_{\text{пл}} = 168-172$ °С. CAS 103-90-2.

Петролейный эфир. Смесь легких алифатических углеводородов (пентанов и гексанов) нормального и изостроения. $\rho = 0,650-0,695$ г/см³.

Пиперидин. Бесцветная жидкость с запахом тухлой рыбы. $M = 85,15$ г/моль. $t_{\text{кип}} = 106$ °С. $\rho = 0,862$ г/см³. CAS 110-89-4. Очищали перегонкой.

Пиридин. Бесцветная жидкость с резким неприятным запахом. $M = 79,101$ г/моль. $t_{\text{кип}} = 115$ °С. $\rho = 0,982$ г/см³. CAS 110-86-1. Очищали перегонкой.

Салициловый альдегид. Бесцветная жидкость с резким фенольным запахом. $M = 122,12$ г/моль. $t_{\text{кип}} = 196-197$ °С. $\rho = 1,167$ г/см³. CAS 90-02-8.

Смола ЭД-20. Жидкая эпоксидная смола на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана.

Смола DER-354. Жидкая эпоксидная смола на основе диглицидилового эфира бисфенола F.

Соляная кислота. Бесцветная жидкость. $M = 36,46$ г/моль. $t_{\text{кип}} = 48$ °С. $\rho = 1,19$ г/см³. CAS 7647-01-0.

Сульфат магния. Белое твердое кристаллическое вещество. $M = 120,37$ г/моль. $t_{пл} = 1124$ °С. $\rho = 2,66$ г/см³. CAS 7487-88-9.

Тетрагидрофуран. Бесцветная жидкость. $M = 72,11$ г/моль. $t_{кип} = 66$ °С. $\rho = 0,889$ г/см³. CAS 109-99-9. Кипятили с металлическим натрием с последующей перегонкой.

Тионилхлорид (сернистый ангидрид) Бесцветная дымящаяся на воздухе жидкость. $M = 118,97$ г/моль. $t_{кип} = 76$ °С. $\rho = 1,64$ г/см³. CAS 7719-09-7.

Толуол. Бесцветная жидкость с характерным запахом. $M = 92,14$ г/моль. $t_{кип} = 110$ °С. $\rho = 0,87$ г/см³. CAS 108-88-3.

Фенол. Бесцветные игольчатые кристаллы. $M = 94,11$ г/моль. $t_{пл} = 41$ °С. $\rho = 1,07$ г/см³. CAS 108-95-2.

Хлорид европия (III). Светло-желтые кристаллы. $M = 258,32$ г/моль. $t_{пл} = 623$ °С. $\rho = 4,47$ г/см³. CAS 10025-76-0.

Хлористый метилен. Прозрачная жидкость. $M = 84,9$ г/моль. $t_{кип} = 40$ °С. $\rho = 1,327$ г/см³. CAS 75-09-2.

Хлороформ. Бесцветная жидкость. $M = 119,38$ г/моль. $t_{кип} = 61$ °С. $\rho = 1,483$ г/см³. CAS 67-66-3.

Четыреххлористый углерод. Бесцветная жидкость. $M = 153,81$ г/моль. $t_{кип} = 76$ °С. $\rho = 1,587$ г/см³. CAS 56-23-5.

Эвгенол. Бесцветная жидкость с запахом гвоздичного масла. $M = 164,2$ г/моль. $t_{кип} = 254$ °С. $\rho = 1,06$ г/см³. CAS 97-53-0.

Эпихлоргидрин. Бесцветная жидкость с раздражающим запахом хлороформа. $M = 92,524$ г/моль. $t_{кип} = 118$ °С. $\rho = 1,181$ г/см³. CAS 106-89-8.

Этанол. Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 46,069$ г/моль. $t_{кип} = 78$ °С. $\rho = 0,789$ г/см³. CAS 64-17-5. Очищали перегонкой.

Этилацетат. Бесцветная летучая жидкость с резким запахом. $M = 88,11$ г/моль. $t_{кип} = 77$ °С. $\rho = 0,902$ г/см³. CAS 141-78-6.

3.2 Методики синтезов

Синтез продукта I.

В трехгорлой колбе на 250 мл, снабженной механической мешалкой и обратным холодильником, растворяют 54.8 г (0.24 моль) дифенилолпропана в 150 мл диоксана. Растворитель доводят до кипения и, перемешивая, небольшими порциями прибавляют 2.76 г (0.12 моль) металлического натрия, нарезанного тонкими пластинами. В процессе реакции феноляты выпадают в виде мелкодисперсного белого порошка. Осадок отфильтровывают на нутч-фильтре. Полученный порошок переносят обратно в колбу и кипятят в 150 мл ацетона в течение 20 мин, после чего вторично отфильтровывают и высушивают под вакуумом. Выход фенолятов 90%.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, присыпают 30 г (0.12 моль) смеси фенолятов натрия и приливают 150 мл тетрагидрофурана. Отдельно готовят раствор 5.26 г (0.014 моль) ГХФ в 20 мл ТГФ, и приливают его в колбу с суспензией фенолятов. Реакцию проводят в течение 9 ч при 70°C. После завершения процесса хлорид натрия отделяют центрифугированием. Полученный раствор упаривают на ротационном испарителе и остаток досушивают в вакууме. Выход 85%.

Синтез продукта II.

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, растворяют 10 г продукта I в 30 мл этанола. Параллельно готовят раствор 3.2 г гидроксида натрия (0.08 моль) в 20 мл этанола, который приливают к раствору олигомера. Реакцию проводят в течение 15 минут при комнатной температуре. Продукт не выделяют из раствора, а непосредственно используют для синтеза продукта III.

Синтез продукта III.

К полученному раствору продукта II приливают 12.5 мл (14.75 г, 0.16 моль) эпихлоргидрина, после чего реакционную смесь нагревают до 40°C и ведут синтез 2 ч, раствор отфильтровывают от хлорида натрия. В полученный раствор по каплям добавляют 0.1 М раствор серной кислоты до слабокислой реакции, присыпают 0.5 г сухого карбоната калия и перемешивают 10 мин. Раствор отфильтровывают вторично и удаляют растворитель на роторно-вакуумном испарителе. Полученный олигомер досушивают в вакууме. Выход 60%.

Синтез моно(мет)аллилового эфира дифенилолпропана.

В трехгорлой круглодонной колбе (500 мл) при перемешивании растворяют 15 г (0.0987 моль) дифенилолпропана в 20 мл этанола. Одновременно в химическом стакане в 20 мл этилового спирта растворяют 3.684 г (0.0658 моль) КОН и приливают его при быстром перемешивании к раствору бисфенола А. Затем к полученному раствору добавляют (0.088 моль) 6.9 мл аллилхлорида или 8,66 мл метилаллилхлорида (можно также использовать бромиды). Процесс ведут при 45°C и интенсивном перемешивании в течение одних суток. Полученный раствор фильтруют и летучие компоненты выпаривают. Твердый остаток растворяют в 40 мл четыреххлористого углерода и образовавшуюся дисперсию отфильтровывают от выпавшего в осадок дифенилолпропана. Для полного удаления бисфенола А раствор выдерживают при -10°C в течение 12 часов и снова фильтруют. К полученному раствору добавляют раствор КОН (4 г в 40 мл дистиллированной воды). Образовавшееся белое твердое вещество отфильтровывают, промывают 50 мл четыреххлористого углерода и переносят в химический стакан на 100 мл в который добавляют 60 мл четыреххлористого углерода, 20 мл 1М соляной кислоты и перемешивают до растворения осадка. Органическую фазу отделяют, промывают водой и

сушат над CaCl_2 . Растворитель отгоняют, а остаток сушат. Выход (прозрачная жидкость): 7.05 г.

В) Синтез соединений IV и VI.

В круглодонной колбе (50 мл) при перемешивании растворяют (0.02837 моль) 7.6 моноаллилового или 8 г монометаллилового эфира бисфенола А в 20 мл этанола. Одновременно в химическом стакане в 20 мл этилового спирта осторожно растворяют 0.64 г (0.0278 моль) металлического Na и приливают полученный раствор этилата в колбу с моно(мет)аллиловым эфиром при интенсивном перемешивании. Синтез ведут полчаса при комнатной температуре. По окончании этанол упаривают и остаток сушат в вакууме. К высушенному остатку добавляют 1.21 г (0.00348 моль) ГХФ в 20 мл диглима и греют при 120 °С с обратным холодильником в течение 11 часов. Суспензию охлаждают, центрифугируют и раствор выливают в 80 мл этанола. Образовавшийся желтый осадок отфильтровывают и сушат в вакуумном шкафу при температуре 90°С в течение 6 часов. Выход – 3.5 г соединения IV и 3.8 г соединения VI.

Синтез диметаллилового эфира бисфенола А

В круглодонной колбе (500 мл) при перемешивании растворяют 10 г (0.044 моль) дифенилолпропана в 25 мл этанола. Одновременно в химическом стакане в 15 мл этанового спирта растворяют 6.14 г (0.11 моль) КОН, после чего оба при интенсивном перемешивании раствора сливают и осаждают перемешиваться около получаса. По истечении времени добавляют (0.176 моль) 17.32 мл металлилхлорида. Реакционную смесь нагревают до 70°С и выдерживают при перемешивании с обратным холодильником в течение 10 часов. Затем раствор отфильтровывают и выпаривают летучие компоненты. Оставшееся твердое вещество растворяют в четыреххлористом углероде и промывают 0.1 М водным раствором NaOH, а затем дистиллированной водой. Органическую фазу отделяют и сушат над CaCl_2 ,

затем упаривают. Конечный продукт сушат в вакууме. Выход (прозрачная жидкость) – 10,32 г.

Эпоксидирование диметаллилового эфира бисфенола А

В химическом стакане растворяют 1 г диметаллилового эфира бисфенола А в 20 мл метиленхлорида. Параллельно 3.08 г (0,018 моль) мета-хлорнадбензойной кислоты растворяют в 30 мл метиленхлорида в химическом стакане. Оба раствора тщательно смешивают вместе и оставляют на 48 часов при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы мета-хлорбензойной кислоты отфильтровывают. Затем раствор промывают последовательно водными растворами 30 мл 0.1 М сульфита натрия, 30 мл 0.1 М NaOH и дистиллированной водой до нейтральной реакции. Раствор продукта переносят в отдельную колбу и сушат над MgSO₄. Затем метиленхлорид упаривают, а остаток сушат в вакууме. Выход – 0.93 г.

Термическая изомеризация соединения VI.

Соединение VI помещают в ампулу, продувают аргоном, запаивают и термостатируют при 260°C в течение 15 минут. Затем ампулу вскрывают, и образовавшийся продукт растворяют в ДМСО-d₆.

Синтез соединений V и VII.

В круглодонной колбе объёмом 100 мл в 20 мл метиленхлорида растворяют (0.0002746 моль) 0.48 г соединения IV или 0.5 г соединения VI. Параллельно в 20 мл метиленхлорида растворяют 0.57 г (0.003295 моль) мета-хлорнадбензойной кислоты в плоскодонной колбе. По готовности растворов кислоту приливают к фосфазену и оставляют при комнатной температуре на двое суток. Образовавшийся осадок мета-хлорбензойной кислоты отделяют декантацией, а раствор продукта промывают поэтапно водными растворами 20 мл 0.1 М сульфита натрия, 30 мл 0.1 М NaOH и дистиллированной водой до нейтральной реакции. Раствор продукта

переносят в другую колбу и сушат над $MgSO_4$. Метиленхлорид отгоняют, а твердый остаток сушат в вакууме. Продукт представляет собой вязкое вещество желтого цвета. Выход: 0.38 г соединения **V** и 0.40 г соединения **VI**.

Синтез соединения VIII.

В трёхгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 9.07 г (0.06 моль) п-ацетаминофенола и добавляют 30 мл этилового спирта. После полного растворения п-ацетаминофенола в колбу добавляют при перемешивании раствор этилата натрия (получают растворением 1.15 г (0.05 моль) натрия в 20 мл этилового спирта). Реакцию ведут 10 мин, после чего этанол отгоняют на вакуумном роторном испарителе и полученный фенолят досушивают в вакууме до постоянного веса. Затем в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, засыпают 10.38 г (0.06 моль) фенолята парацетамола и приливают 40 мл диглима. Параллельно готовят раствор 2.61 г (0.0075 моль) ГХФ в 20 мл диглима, который приливают в реакционную колбу при перемешивании. Процесс ведут в течение 9 ч при кипении растворителя, затем реакционную смесь отфильтровывают. Полученный раствор при перемешивании выливают в бензол, при этом выпадает продукт в виде хлопьев, который отфильтровывают на воронке Бюхнера. Выход: 8.5 г.

Кристаллизация соединения VIII.

В круглодонную двугорлую колбу на 50 мл помешают 2 г соединения **VIII** и приливают 10 мл ТГФ, после чего суспензию нагревают при перемешивании с обратным холодильником до кипения растворителя. Через второе горло колбы периодически прикапывают малыми порциями этанол до полного растворения соединения **VIII**, переливают раствор в плоскодонную колбу и медленно охлаждают до комнатной температуры. При необходимости, колбу с содержимым охлаждают до $-10^{\circ}C$. Получают шестигранные кристаллы, содержащие клатраты ТГФ.

Приготовление композиции на соединения VIII и ЭД-20.

Массовую долю соединения VIII по отношению к смоле рассчитывали по формуле: $X = E \times M / (43 \times n)$, где E – массовая доля эпоксидных групп в смоле, M – молекулярная масса соединения VIII, 43 соответствует молекулярной массе одной эпоксидной группы, а n – функциональность соединения VIII. Ввод чисел в это уравнение дал $20 \times 1035 / (43 \times 6) = 80,2$ (масс %) (в расчете на массу ЭД-20). Массовые доли компонентов, использованных для приготовления композиции, составили 44 и 56% для соединения VIII и ЭД-20 соответственно.

Для приготовления образцов соединение VIII растирают в ступке (размер частиц не превышал 200 мкм), добавляют эпоксидную смолу и снова растирают. Полученную пасту помещают в форму, вакуумируют, нагревают до 220°C и выдерживают при этой температуре 30 мин. Затем температуру повышают до 280°C и выдерживают еще в течение 10 мин.

*Синтез гекса-(*n*-,*o*-,*m*-)формилфеноксциклотрифосфазенов (ФФФ)*

В колбе снабжённой мешалкой и обратным холодильником растворяют 7.32 г (0.06 моля) соответствующего гидроксibenзальдегида в 30 мл этилового спирта. После полного растворения гидроксibenзальдегида в колбу приливают при перемешивании спиртовой раствор этилата натрия (получают растворением 1.15 г (0.05 моля) натрия в 20 мл этилового спирта). Время реакции составляет 10 мин, после чего этанол отгоняют на вакуумнороторном испарителе. Остаток досушивают в вакууме до постоянной массы. Выход фенолята – количественный.

Навеску полученного сухого фенолята 8.64 г (0.06 моля) переносят в круглодонную колбу, снабжённую магнитной мешалкой туда же присыпают 2.61 г (0.0075 моля) гексахлорциклотрифосфазена и приливают 40 мл ТГФ. Устанавливают обратный холодильник, включают перемешивание и кипятят реакционную массу 9 ч с пордувкой колбы аргоном через холодильник. По истечении времени осадок отфильтровывают, а растворитель отгоняют под

вакуумом. Сухой остаток фосфазенов перекристаллизовывают из смеси этанол–метилхлорид. Выход: п- и о-ФФФ – 80%, м-ФФФ – 60%.

Кристаллизация о-ФФФ

В стакане на 50 мл растворяют 2 г о-ФФФ в 15 мл хлороформа и добавляют 10 мл этанола. Стакан накрывают нетканной полипропиленовой салфеткой и оставляют на сутки. Образовавшиеся кристаллы используют для РСА вместе с маточником.

Синтез модифицированного фосфазенсодержащего отвердителя на основе изофорондиамин и п-ФФФ

п-ФФФ растворяют в 40 г ИДА при 100 °С в колбе объёмом 100 мл, снабженной перемешивающим устройством и обратным холодильником, по рецептурам, приведенным в табл. 3.1. Затем к полученной смеси добавляют сульфат магния и синтез проводят при той же температуре в течение 24 часов, после чего осадок отделяют на центрифуге. Полученную жидкую прозрачную массу используют без дополнительной очистки.

Таблица 3.1 – Рецептуры композиций отвердителя.

Компоненты	Масса п-ФФФ, добавленного к ИДА, масс. %		
	10	20	30
п-ФФФ, г	4	8	12
MgSO ₄ , г	0.65	1.32	1.98

Приготовление и отверждение композиций на основе смолы DER-354 и модифицированного фосфазенсодержащего отвердителя, состоящего из изофорондиамин и п-ФФФ

Смолу предварительно вакуумируют при 40°С в течение 2 часов, после чего её охлаждают и добавляют к 1.5 г отвердителя в количестве, указанном в таблице 3.2, и перемешивают композицию до однородной массы. Готовый компаунд заливают в формы для отверждения, выдерживают сутки при 25°С, а затем 4 часа при 120°С.

Таблица 3.2 – Количество смолы добавленной к отвердителю, в зависимости от содержания в нем модификатора.

Содержание п-ФФФ в отвердителе, % масс	Масса DER-354, г
0	6.02
10	5.63
20	5.31
30	5.03

Синтез п-, о-, м-КЭФФ

В круглодонной колбе, снабженной магнитной мешалкой, растворяют соответствующий ФФФ (2 г, 0.002 моль) и малоновую кислоту (2.1 г, 0.02 моль) в сухом пиридине (2.5 мл). Затем к реакционной смеси добавляют одну каплю пиперидина. Синтез ведут 10 ч при 115°C, после чего продукт осаждают водным раствором соляной кислоты (50 мл 36 мас.% HCl в 100 мл H₂O). Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой, отфильтровывают и сушат. КЭФФ получают в виде белых твердых веществ. Выход: каждого из КЭФФ около 90%.

Синтез соединений IX и X.

В трехгорлую колбу на 50 мл вносят 2 г (0.0058 моль) гексахлорциклотрифосфазена и 3 г (0.0174 моль) фенола, приливают 20 мл ТГФ и после расворения присыпают 2.4 г (0.0087 моль) K₂CO₃. Синтез ведут 6 часов при перемешивании и температуре 60°C. Образующееся в процессе реакции соединение IX не выделяют, а добавляют в колбу 3.6 г (0.0174 моль) п-гидроксибензальдегида, 2.4 г (0.0174 моль) K₂CO₃ и продолжают вести процесс при кипении растворителя еще 6 часов. По окончании суспензию отфильтровывают и продукт осаждают водой. Осадок растворяют в хлороформе и последовательно промывают 0.1 М водным раствором NaOH и дистиллированной водой. Затем растворитель отгоняют, а остаток сушат в вакуумном шкафу до постоянной массы. Выход соединения X: 6 г.

Синтез соединения XI.

В трехгорлой колбе на 50 мл, снабженной мешалкой и обратным холодильником вносят 1 г соединения X и 0.8 г (0.008 моль) малоновой кислоты, приливают 10 мл пиридина и после растворения реагентов добавляют 2 капли пиперидина. Синтез ведут при температуре 115°C до окончания выделения пузырьков CO₂. Затем раствор при перемешивании выливают в стакан с 50 мл 1 М соляной кислоты, осадок фильтруют и многократно промывают дистиллированной водой, после чего досушивают в вакуумном шкафу. Выход: 2 г (89%).

Отверждение ЭД-20 соединением XI

10 г растертого в ступке соединения XI добавляют к 14 г эпоксидной смолы и смесь тщательно перемешивают. Композицию переносят в формы для отверждения, которые помещают в термошкаф. Температуру в шкафу за час доводят до 130°C и выдерживают образцы при этой температуре 4 часа.

Синтез соединений XII и XIII.

Эвгенол (0.66 мл, 0.0043 моль) растворяют в 50 мл ТГФ при перемешивании в двугорлой колбе объёмом 100 мл, добавляют тонко измельченный K₂CO₃ (1.19 г, 0.0086 моль) и ГХФ (0.5 г, 0.00144 моль).

Реакцию ведут при кипении растворителя в течение 5 часов. В результате образуется соединение XII, которое не выделяют, а к реакционной смеси добавляют 4-гидроксibenзальдегид (0.53 г, 0.0043 моль) и реакционную смесь кипятят с обратным холодильником еще 8 часов. Осадок отделяют фильтрованием, а раствор продукта выливают в воду. Выпавший осадок растворяют в метиленхлориде и промывают последовательно 0.1 М раствором NaOH и водой. Метиленхлорид отгоняют, остаток досушивают в вакуумном шкафу. Выход соединения XIII: 90%.

Синтез соединения XIV.

Малоновую кислоту (3.8 г, 0.0365 моль) и соединение XIII (4.5 г, 0.0046 моль) помещают в двугорлую колбу объемом 50 мл, снабженную перемешивающим устройством и обратным холодильником, добавляют 10 мл пиридина и пиперидин (одна капля). Реакционную смесь кипятят до прекращения выделения CO₂. Продукт из раствора осаждают соляной кислотой (1 М, 200 мл). Водный слой отделяют декантацией, осадок промывают водой и высушивают в вакуумном шкафу. Выход: 87%.

Приготовление композиций, модифицированных соединением XIV.

Соединение XIV и БК помещают в круглодонную колбу, снабженную мешалкой, в соотношениях, указанных в таблице 3.3. Колбу заполняют аргоном и смесь при перемешивании выдерживают при 60°C до полного растворения соединения XIV. Модифицированное связующее (50 г) было получено для каждого соотношения компонентов.

Таблица 3.3 – Соотношение компонентов смеси для получения модифицированного связующего.

№ связующего	Содержание соединения XIV, % масс.	Масса соединения XIV, г	Масса БК, г
1	1	0.5	49.5
2	2.5	1.25	48.75
3	5	2.5	47.5
4	7.5	3.75	46.25
5	10	5	45

Для приготовления композиций в вакуумном смесителе-гомогенизаторе смешивают 77 масс.% стеклянного наполнителя и 33 масс.% связующего. В качестве фотоиницирующей системы вводят 0.37 масс.% смеси камфорохинона и этил-4-аминобензоата, взятых в мольном соотношении 1:2. После загрузки при перемешивании всех компонентов, синтез ведут при комнатной температуре 2 часа. Номера полученных композиций соответствуют номерам связующего. Далее композиции загружают в формы

и отверждают. Были использованы различные формы для получения образцов с геометрическими параметрами и размерами, необходимыми для испытаний по соответствующим стандартам.

Синтез соединения XV.

В круглодонной колбе на 40 мл растворяют 1 г (1.1614 ммоль) п-ФФФ в 10 мл метиленхлорида, туда же вносят 0.62 мл (8.362 ммоль) аллиламина и 1.12 г (9.292 ммоль) $MgSO_4$. Процесс ведут сутки при перемешивании и комнатной температуре, после чего жидкую фазу сливают, отделяя от сульфата магния, метиленхлорид отгоняют под вакуумом и досушивают остаток в вакуумном шкафу. Выход: 90%.

Кристаллизация соединения XV.

В цилиндрическом флаконе на 10 мл растворяют 0.5 г соединения XV в 3 мл толуола, добавляют 1 мл петролейного эфира (40-70) и помещают флакон в банку объемом 250 мл, в которую предварительно наливают 30 мл того же петролейного эфира. Банку продувают аргоном, герметично закрывают и оставляют при комнатной температуре на 48 часов. Образовавшиеся кристаллы вместе с маточником используют для РСА.

Синтез комплекса на основе соединения XV и $Mo(CO)_6$.

В двугорлой колбе на 50 мл в 15 мл толуола при температуре 60 °С и интенсивном перемешивании растворяют 3.8 г (0.0144 моль) $Mo(CO)_6$. Параллельно растворяют в 15 мл толуола 1.971 г (0.0024 моль) соединения XV, после чего растворы смешивают и продолжают нагревать при 60 °С с обратным холодильником в атмосфере аргона в течение 5 часов. По завершении синтеза толуол отгоняют при пониженном давлении, остаток промывают петролейным эфиром и высушивают в вакуумном шкафу. Целевой продукт не образовался.

Синтез соединения XVI.

В двугорлой колбе на 100 мл в 30 мл ТГФ растворяют 3.125 г (22.95 ммоль) п-гидроксиацетофенона. Параллельно в стакане объёмом 50 мл растворяют 1 г (2.87 ммоль) ГХФ в 20 мл ТГФ и этот раствор приливают в колбу с п-гидроксиацетофеноном и добавляют 3.175 г (22.95 ммоль) мелкодисперсного карбоната калия. Реакцию ведут при кипении растворителя и перемешивании в течение 9 часов, а затем ТГФ отгоняют под вакуумом. Остаток сушат в вакуумном шкафу до постоянной массы. Выход: 80%.

Для получения монокристаллов соединения XVI используют методику аналогичную, как и в случае о-ФФФ (система растворителей этанол-хлороформ).

Термическая конденсация соединения XVI.

Навеску 0.3 г соединения XVI растирают в агатовой ступке и полученный мелкодисперсный порошок прессуют в виде таблетки, которую помещают в керамический бюкс и нагревают в муфельной печи в токе аргона до 320 °С со скоростью нагрева 10 К/мин. Образец выдерживают при этой температуре в течение 10 мин получая твердый черный полимер.

Синтез соединения XVII.

В круглодонной колбе на 200 мл растворяют в 50 мл ТГФ 5.2 г (34.45 ммоль) 4-гидроксиметилбензоата. Параллельно готовят раствор 1.5 г ГХФ (4.31 ммоль) в 50 мл ТГФ и приливают его в колбу с 4-гидроксиметилбензоатом, после чего к смеси добавляют 4.76 г (34.45 ммоль) карбоната калия. Реакцию ведут при кипении растворителя в течение 6 часов. По окончании синтеза осадок отфильтровывают, ТГФ отгоняют под вакуумом и остаток досушивают в вакуумном шкафу при 60°С. Выход: 70%.

Синтез соединения XVIII из соединения XVI.

А) С использованием NaNH_2N :

В двугорлой колбе объемом 20 мл снабжённой перемешивающим устройством готовят дисперсию NaNH_2N 0.312 г (8.4 ммоль) в 5 мл ТГФ. Параллельно готовят раствор 1 г (1.06 ммоль) соединения XVI в 5 мл ТГФ, который затем приливают к дисперсии амида. Колбу продувают аргоном и через 10 мин интенсивного перемешивания к этой смеси медленно приливают 0.956 мл (8.4 ммоль) этилацетата. Процесс ведут 4 часа при 45 °С, а затем содержимое колбы выливают в 100 мл 0.5 М соляной кислоты при перемешивании. Осадок отделяют центрифугированием, промывают водой до нейтрального рН и до постоянной массы сушат в вакууме. Соединение XVIII не образовалось.

Б) С использованием этилата натрия:

Синтез проводят как и в случае использования амида натрия, но вместо него используют 0.572 г (8.4 ммоль) этилата натрия. Соединение XVIII также не образовалось.

В) Реакцию ведут также, как и при использовании амида натрия, но вместо него вводят 0.193 г (8.4 ммоль) мелкодисперсного металлического натрия. Соединение XVIII не образовалось.

Синтез соединения XIX.

В круглодонной колбе на 150 мл в 50 мл ТГФ растворяют 11.15 г (57.45 ммоль) п-гидроксibuтилбензоата. Параллельно в стакане готовят раствор 2.5 г (7.15 ммоль) ГХФ в 25 мл ТГФ, который приливают в колбу с п-гидроксibuтилбензоатом и добавляют 7.93 г (57.45 ммоль) карбоната калия. Реакцию ведут при температуре 60°С и интенсивном перемешивании в течение полусуток. Образующийся осадок отфильтровывают, а ТГФ отгоняют на ротационном испарителе. Продукт растворяют в метиленхлориде и промывают последовательно 0.1 М водным раствором NaOH и дистиллированной водой. Хлороформ отгоняют на вакуумно-

ротормом испарителе, и продукт окончательно досушивают в вакуумном шкафу при 60°C. Выход: 70 %.

Синтез соединения XX.

В двугорлой колбе на 200 мл в 50 мл ТГФ растворяют 3.49 г (22.95 ммоль) м-гидроксиметилбензоата. Параллельно готовят раствор 1 г (2.87 ммоль) ГХФ в 50 мл ТГФ, который приливают в колбу с м-гидроксиметилбензоатом и добавляют 3.17 г (22.95 ммоль) карбоната калия. Синтез ведут при перемешивании при температуре кипения растворителя 12 часов, после чего осадок отделяют фильтрованием, ТГФ удаляют с использованием ротационного испарителя, продукт растворяют в метиленхлориде и последовательно промывают 0.1 М раствором гидроксида натрия и водой. Метиленхлорид отгоняют с использованием ротационного испарителя, а остаток досушивают в вакуумном шкафу при 60°C. Выход: 75%.

Синтез соединения XVIII из соединений XVII, XIX и XX.

А) С использованием соединения XVII или XX и амида натрия:

В колбе на 50 мл, с мешалкой и обратным холодильником, диспергируют в 20 мл ТГФ 0.568 г (15.2 ммоль) NaNH_2N и прикапывают 1.09 мл (15.2 ммоль) ацетона. Смесь интенсивно перемешивают порядка 10 мин и медленно приливают к ней раствор в 20 мл ТГФ 2 г (1.92 ммоль) соединения XVII или XX. После продувки колбы аргоном смесь перемешивают 5 часов при 45°C, а затем содержимое колбы приливают к 100 мл 0.5 М водного HCl . Продукт фильтруют, промывают водой и сушат в вакууме до постоянной массы. Выход: 4 г для соединения XVII и 3.8 г для соединения XX.

Б) С использованием соединения XVII или XX и этилата натрия

Синтез проводят как по методике А, но вместо амида натрия используют 1.04 г (15.2 ммоль) этилата натрия. Выход: 2.8 г для соединения XVII и 2.4 г для соединения XX. Соединение XVIII не образовалось.

В) С использованием соединения **XVII** или **XX** и металлического натрия:

Синтез проводят как и по методике А, но вместо амида натрия используют 0.352 г (15.2 ммоль) мелкодисперсного металлического натрия. Выход: 2.6 г для соединения **XVII** и 2.2 г для соединения **XX**. Соединение **XVIII** не образовалось

Г) С использованием соединения **XIX** и амида натрия:

Синтез проводят как и по методике А, но вместо соединений **XVII** и **XX** используют 2.56 г (1.92 ммоль) соединения **XIX**. Выход 3.66 г. Соединение **XVIII** не образовалось.

Д) Синтез проводят как и по методике Б, но вместо соединений **XVII** и **XX** используют 2.56 г (1.92 ммоль) соединения **XIX**. Выход 3.18 г. Соединение **XVIII** не образовалось.

Е) Синтез проводят как и по методике В, но вместо соединений **XVII** и **XX** используют 2.56 г (1.92 ммоль) соединения **XIX**. Выход 3.01 г. Соединение **XVIII** не образовалось.

Синтез гекса-п-гидроксиметилфеноксциклотрифосфазена (ГМФ).

В трехгорлой колбе снабжённой перемешивающим устройством и обратным холодильником готовят раствор в 100 мл этилового спирта 2.3 г (0.06 моль) NaBH_4 , после чего в колбу при перемешивании приливают заранее приготовленный раствор 5.2 г (0.006 моль) п-ФФФ в 20 мл ТГФ. Реакцию ведут при комнатной температуре 9 ч, после чего реакционную смесь отфильтровывают. Полученный раствор упаривают на роторном испарителе, а осадок с фильтра объединяют с упаренным продуктом и кипятят в воде, доводя рН до нейтральной среды 0.1М раствором HCl . Фосфазен многократно промывают водой непосредственно на фильтре и сушат в вакуумном шкафу. Перекристаллизацию фосфазена проводят из сухого этанола. Выход продукта – 90%.

*Синтез гекса-*n*-хлорметилфеноксициклотрифосфазена (ХМФ)*

В колбу объёмом 100 мл с перемешивающим устройством загружают 3.55 г (3.5 ммоль) растёртого в ступке ГМФ, добавляют 50 мл метиленхлорида и при интенсивном перемешивании медленно вводят 1.78 мл (24.5 ммоль) сернистого хлорангидрида. Процесс ведут при комнатной температуре до прекращения выделения пузырьков газа, после чего раствор при перемешивании переливают в стакан со 150 мл этанола. Образовавшийся осадок отфильтровывают и сушат в вакууме при 60°C до постоянной массы. Выход количественный.

Синтез соединения XXI.

Ацетилацетонат натрия (7.32 г, 0.06 моль) и йодид натрия (0.1 г) заливают 30 мл ДМФА (ТГФ, ДМСО, диглима) в двугорлой колбе на 100 мл. Затем к смеси при комнатной температуре добавляют раствор ХМФ (4.92 г, 0.005 моль) в 20 мл ДМФА (ТГФ, ДМСО, диглима). Реакционную смесь перемешивают в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем содержимое колбы выливают в 200 мл воды при интенсивном перемешивании. Осадок отфильтровывают и промывают водой, после чего его высушивают в вакууме при 50°C. Выход – 85%.

Приготовление растворов для получения пленок на основе соединения XXI и аминов.

Соединение XXI (0.5 г, 0.366 ммоль) и 0.366 ммоль амина (0.0425 г ГМДА или 0.0395 г МФДА или 0.838 г Олиго-С или 0.243 г АПТЭС) растворяют в 5 мл хлороформа, после чего к раствору добавляют 0.1 г сульфата магния. Дисперсию перемешивают 4 часа при комнатной температуре.

Изготовление пленок на основе соединения XXI и аминов.

Были изготовлены два типа пленок. Для исследования пленок на гидрофобность и адгезию полученные по предыдущей методике растворы предварительно отделяют от осушителя и выливают на стеклянную поверхность (Полимер 4) или поверхность стекла, обработанную АПТЭС (Полимеры 1–3). Хлороформ испаряют при комнатной температуре, затем образцы прогревают в термошкафу до постоянного веса при 50°C. Толщина полученной пленки варьируется от 45 до 125 мкм (определена по ISO2808).

Для определения температуры стеклования и термостойкости полимеров отфильтрованные растворы выливают на целлофановую пленку, испаряют растворитель при комнатной температуре и сушат до постоянного веса в термошкафу при 50°C. Затем пленку отделяют от целлофана и проводят ТГА и ДСК анализ.

Синтез соединения XXII.

В круглодонной колбе на 30 мл растворяют в 10 мл ДМФА 0.5 г (0.3663 ммоль) соединения XXI. Параллельно готовят этилат натрия посредством растворения в 3 мл этанола 0.051 г (2.1978 ммоль) металлического натрия. Этилат приливают в колбу и перемешивают в течение часа, после чего туда же вводят раствор в 10 мл ДМФА 0.2815 г (0.7326 ммоль) EuCl_3 . Перемешивание продолжают ещё 2 ч при комнатной температуре. После этого содержимое колбы выливают в 100 мл дистиллированной воды. Коричневый осадок фильтруют и промывают водой непосредственно на фильтре. Полученный металлокомплекс сушат до постоянного веса в вакууме при 90°C. Выход: 95%.

Синтез полимера 5.

0.5 г (0.3 ммоль) соединения XXII растворяют в 5 мл N-метил-2-пирролидона при перемешивании при 100°C. После этого раствор охлаждают до 50 °C, добавляют к нему АПТЭС (0.067 г, 0.3 ммоль) и 0.05 мл воды.

Раствор перемешивают в течение 1 часа и используют для изготовления образцов.

Подготовка покрытия на основе полимера 5 и АПТЭС для испытаний на адгезию, гидрофобность и люминесцентные свойства.

Раствор, приготовленный по предыдущей методике, прикапывают на кварцевое стекло и равномерно распределяют по поверхности стеклянной палочкой. Образец помещают в вакуумную камеру и растворитель выпаривают при остаточном давлении 0.1 бар поэтапно при температурах 80°C в течение 3 ч, 100°C в течение 3 ч и 150°C в течение 6 ч.

Синтез полимера 6.

Пленку полимера 5 (~0.1 г) кипятят в 100 мл 0.01 М раствора ДБМ в хлороформе 20 ч, после чего выдерживают в чистом хлороформе 5 ч и сушат в вакууме при 60°C до постоянной массы.

Элементный состав полимера 6 (мас.%): С 53.65; Н 3.70; О 17.25; Si 1.83; Р 5.67; Н 4.66; Eu 13.24.

3.3 Методы анализа

Исследование строения синтезированных соединений проводили с использованием ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C и ИК-спектроскопии.

^{31}P и ^1H ЯМР спектры были получены на спектрометре Bruker СХР-200 при частотах 81 и 200 МГц соответственно, а также на спектрометре Agilent/Varian Inova 400 при 161.94 и 400.02 МГц соответственно.

^{13}C спектры были записаны на спектрометре «Bruker СХР – 300» при частоте 75 МГц соответственно. В качестве внутренних стандартов использовали CDCl_3 или $\text{DMCO-}d_6$. Химические сдвиги сигналов были рассчитаны относительно эталонов: фосфорной кислоты (для ^{31}P) и тетраметилсилана (для ^1H и ^{13}C) и. Обработка спектров проводилась с использованием компьютерной программы «MestReNova Lab».

Твердотельный ^{13}C спектр ЯМР получен с использованием спектрометра Bruker AV-400 при частоте 100.6 МГц.

Масс-спектрометрия MALDI-TOF проводилась на приборе Bruker Auto Flex II.

Регистрация ИК-спектров производилась на спектрометре Magna-IR-750 Nicolet FTIR посредством растирания и последующего таблетирования порошкообразных образцов с бромидом калия. Пленки исследовали на указанном выше приборе с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения. Спектры обрабатывали с использованием компьютерной программы «Omnis».

Термический анализ полученных соединений был проведен с помощью синхронного термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора NETZSCH STA 449F1 при скорости нагрева 10 °С/мин в токе аргона.

Температуру стеклования и изменение динамического модуля упругости, модуля потерь и механических потерь $\tan \delta$ определяли в соответствии со стандартом ASTM D7028-07(2015) с использованием динамического механического анализа на приборе Netzsch DMA 242E Artemis. Измерения проводили в режиме трехточечного изгиба в диапазоне температур 30–200°С при стандартной скорости нагрева 5 °С/мин в атмосфере азота при скорости потока 100 мл/мин. Частота колебаний составляла 1 Гц, а амплитуда нагрузки 12 Н при всех проведенных испытаниях.

Время гелеобразования композиций определяли по ISO 9396:1997. Автоматическое определение времени гелеобразования для смол проводили на таймере гелеобразования GELNORM GT-S с частотой хода поршня 10 с при комнатной температуре.

Реологические характеристики компонентов эпоксидных композиций определяли при 25 °С по ISO 3219-1993 на ротационном вискозиметре

Brookfield CAP 2000+ с геометрией конус-пластина с CAP-1. Эксперименты вели с постоянной скоростью сдвига в зависимости от вязкости образцов.

Прочность на растяжение и модуль упругости отверждённых композиций определяли согласно ISO 527-2:2012 на универсальной испытательной машине 50ST Tinius Olsen. Деформацию измеряли с помощью видеоэкстензометра VEM208.

Прочность на сжатие оценивали в соответствии с ISO 604:2002 на универсальной испытательной машине 50ST Tinius Olsen при скорости движения пуансона 1 мм/мин.

Прочность клеевого соединения на сдвиг определяли в соответствии с ISO 4587-79 на универсальной испытательной машине 50ST Tinius Olsen при скорости перемещения 10 мм/мин. Материалом для оценки адгезионных свойств эпоксидных композиций являлись пластины из стали марки Ст3.

Адгезионную прочность стоматологических материалов определяли согласно ISO 4049:2009, а модуль упругости определяли согласно ISO 4049:1988. Прочность на изгиб, глубину отверждения, адгезионную прочность, модуль упругости и прочность на сжатие измеряли с помощью универсальной испытательной машины LRX. Твердость по Виккерсу измеряли через 24 ч после светоотверждения с помощью прибора для микроиндентирования Shimadzu Micro Hardness Testers HNV-2 при нагрузке 100 гс, приложенной в течение 40 с. Измерения проводились на глубине 1, 2, 3, 4 и 5 мм от верхней поверхности.

Водопоглощение и водорастворимость полученных в работе композиций определяли согласно стандарту ISO 62:2008. Использовали методы 2 и 3 соответственно.

Стойкость к горению разработанных композиций оценивали согласно международному тесту UL-94.

Исследование микроструктуры коксовых оболочек: с образца, взятого после испытания на горение, срезали поверхность коксовой шапки. Полученный фрагмент крепили к держателю токопроводящей углеродной

лентой, а края образца покрывались клеем на основе серебра. Затем в вакуумной системе Q150R ES на образец наносили слой золота толщиной 20 нм. Микроструктурный анализ образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов. Количественную обработку полученных данных проводили с помощью программы ImageScope Color.

Адгезию к стеклу определяли по ISO 2409:2013.

Краевой угол смачивания разработанных покрытий измеряли с использованием гониометра ЛК-1 и компьютерной программы «Drop Shape».

Результаты элементного состава синтезированных веществ получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL 1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy.

Люминесценцию и возбуждение люминесценции измеряли на спектрофлуориметре АЛС-01М (ИСФМ РАН, Москва, Россия) с подавлением интенсивности отраженного и рассеянного образцом света.

Гель-фракцию образца пленки полимера **6** определяли, помещая его в хлороформ и медленно перемешивая в течение 3 дней. После этого растворитель сливали, пленку сушили в вакууме в течение 6 ч при 150 °С.

Кристаллографические данные:

Кристаллы соединения **XV** ($C_{60}H_{60}N_9O_6P_3$, $M = 1096.08$) моноклинные, пространственная группа $P2_1/n$; при 296 K: $a = 8.4373(2)$, $b = 14.9917(3)$, $c = 46.2319(8)$ Å, $\beta = 94.4940(10)^\circ$, $V = 5829.9(2)$ Å³, $Z = 4$, $d_{расч} = 1.249$ г см⁻³, $\mu(MoK\alpha) = 1.60$ см⁻¹, $F(000) = 2304$. Интенсивности 66102 отражений измерены на CMOS-дифрактометре Bruker Quest D8 [$\lambda(MoK\alpha) =$ Для дальнейшего уточнения использовали 0.71073 Å, ω -сканы, $2\theta < 54^\circ$] и 12686 независимых отражений. Используя Olex2, структура была решена с помощью программы решения структуры ShelXT с использованием Intrinsic Phasing и уточнена с помощью пакета уточнения XL с использованием минимизации методом наименьших квадратов. Положения атомов водорода

рассчитаны и уточнены в изотропном приближении в рамках модели наездника. Уточнение сходилось к $wR_2 = 0,2024$ и $GOF = 1.097$ для всех независимых отражений ($R1 = 0.0782$ рассчитано по F для 8108 наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$).

Кристаллы о-ФФФ ($C_{42}H_{30}N_3O_{12}P_3$, $M = 861.60$) моноклинные, пространственная группа $C2/c$, при 120 К: $a = 27.4278 (17)$, $b = 7.8652 (5)$ и $c = 19.2963 (12)$ Å, $\beta = 111.9450 (10)^\circ$, $V = 3861.1 (4)$ Å³, $Z = 4$ ($Z' = 0.5$), $d_{\text{расч}} = 1.482$ г см⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.26$ см⁻¹, $F(000) = 1776$. Интенсивности 14381 отражений были измерены с помощью дифрактометра Bruker APEX2 DUO CCD [$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71072$ Å, ω -сканы, $2\theta < 56^\circ$], и 4655 независимых отражений [$R_{\text{int}} = 0.0383$] были использованы для дальнейшего уточнения. Структура о-ФФФ интерпретирована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропно-изотропном приближении. Положения атомов водорода рассчитаны и уточнены в изотропном приближении в рамках модели наездника. Уточнение сходилось к $wR_2 = 0.1140$ и $GOF = 1.011$ для всех независимых отражений ($R1 = 0.0397$ рассчитано по F для 3626 наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$). Все расчеты выполнены по программе SHELXTL PLUS 5.0.

Модель молекулярной структуры о-ФФФ была создана по результатам рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Волновая функция для этой модели была получена по методу Кона-Шэма с использованием функционала электронной плотности B3LYP/6-311++G (d,p), реализованного в пакете программ FIREFLY, версия 8.2. Волновая функция, полученная в неэмпирических расчетах, впоследствии использовалась для квантово-топологического анализа электронной плотности с помощью программы AIM2000.

Кристаллические данные для XVI: $C_{48}H_{36}N_3O_{12}P_3$, $M = 939.7$, пространственная группа $C2/c$, $a = 28.851(6)$, $b = 8.0666(7)$ и $c = 19.648(3)$ Å, $\beta = 106.154(2)^\circ$, $V = 4392.0(8)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{расч}} = 1.421$ г см⁻³, $m(\text{MoK}\alpha) = 0.205$ мм⁻¹. Всего было измерено 48134 отражений ($2.16^\circ \leq 2\theta \leq 30.65^\circ$) с

использованием дифрактометра Bruker APEX II при 120 К из которых 6474 уникальных отражений ($R_{\text{int}} = 0.2229$, $R_s = 0.1314$) использовалось во всех расчетах. Окончательное значение $R_1 = 0.0800$ [для 2480 отражений с $I > 2s(I)$] и $wR_2 = 0.1334$ (все данные). Модель структуры определяли методом «charge flipping» с помощью компьютерной программы SUPERFLIP. Определение и уточнение структуры проводили с помощью пакета программ Jana2006.

Рентгенодифракционные исследования соединения **VIII** проводили на дифрактометре SMART APEX II CCD (MoK α излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении по F^2_{hkl} .

Измерения интенсивности рентгеновского рассеяния проводились на автоматическом малоугловом рентгеновском дифрактометре "АМУР-К" с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОДЗМ при фиксированной длине волны излучения λ равной 1.542 Å (CuK α линия острофокусной трубки с медным анодом, монохроматор из пиролитического графита) и коллимационной системой Кратки.

Квантово-химический расчет молекулы о-КЭФФ проводился методами AB INITIO в базисе 6-311G** и методом DFT-PBE0/6-311g** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в Firefly, который частично основан на исходном коде GAMESS (US), в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка его кислотной силы. Расчеты выполнялись в основном состоянии изучаемой молекулы.

Для оценки совместимости соединений **VIII** и **XIV** с эпоксидными смолами был использован метод оптической интерферометрии. Измерения проводились на лазерном диффузиометре ОДА-2. Метод основан на явлении многолучевой интерференции от двух поверхностей полированных стеклянных пластин, образующих между собой угол $\approx 2^\circ$. Внутренние поверхности линз покрыты слоем полупрозрачного металла, обладающего

высоким коэффициентом отражения. Порошок соединений **VIII** или **XIV** помещали между стеклянными пластинами и термостатировали выше его температуры плавления, а смолу впрыскивали в клин при температуре эксперимента. Момент соприкосновения фронтов считался началом процесса диффузионного смешения. Междиффузионные измерения проводились в изотермическом режиме. Для оценки совместимости компонентов повышали и понижали температуру в ступенчатом режиме с шагом 10 °С в диапазоне от 20 до 270 °С.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1 Арилоксифосфазены как компоненты эпоксидных композиций

Как следует из обзора литературы, основным положительным фактором, который фосфазены оказывают на полимерные материалы – это придание им повышенной огнестойкости и негорючести. Поэтому следует рассматривать функциональные арилоксифосфазены как эффективные модификаторы-антипирены различного рода пластмасс.

Одним из классов высокомолекулярных соединений, для которых стойкость к горению является важным параметром являются полимеры на основе эпоксидных смол. Для придания им негорючести существует множество антипиренов, все они обладают рядом недостатков. Так, например, антипирены аддитивного типа способны вымываться и выслаиваться из полимерной матрицы под действием температуры, влаги, масел или растворителей. Функциональные модификаторы, такие как галогенсодержащие эпоксидные смолы, из-за наличия в них галогена при горении выделяют токсичные вещества, что ограничивает применение указанных добавок. Органофосфазены, в свою очередь, благодаря наличию в них фосфора и азота в случае горения модифицированных ими пластиков способны проявлять кооперативный эффект, препятствующий распространению пламени, тем самым являясь высокоэффективными антипиренами. Отсутствие галогенов в составе органофосфазенов исключает выделение токсинов при горении. Кроме того, введение в структуру органофосфазенов соответствующих функциональных групп, позволяет им связываться с материалом матрицы, что исключает возможность выделения антипирена из материала.

Для модификации эпоксидных композиций могут быть использованы функциональные органофосфазены как основа/модификатор эпоксидной смолы, так и основа/модификатор отвердителей. Поэтому необходимо рассмотреть и сопоставить несколько подходов к синтезу, апробации и

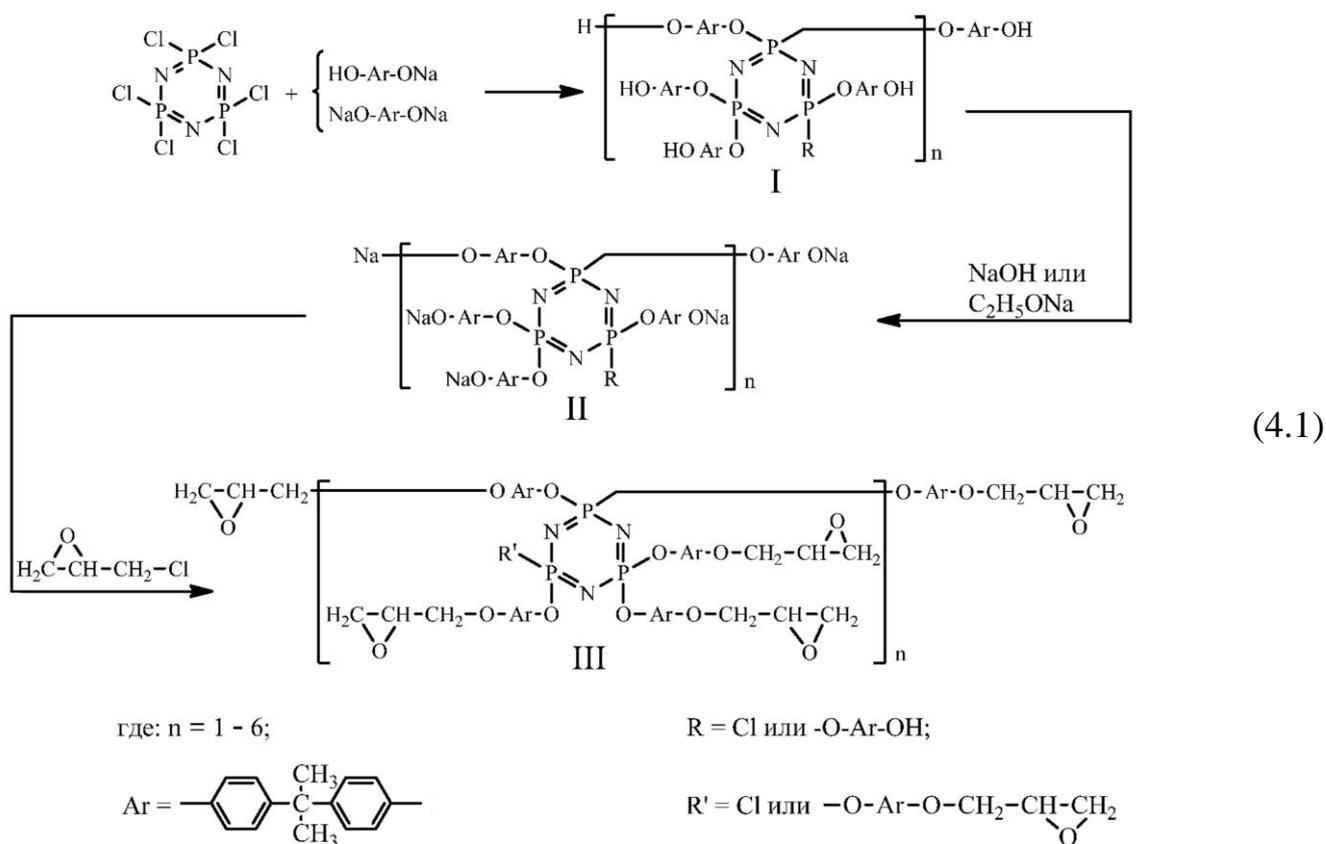
оценке эффективности функциональных фосфазенов для получения эпоксидных полимерных композиций с пониженной горючестью и выявить рациональный подход и стратегию для практического использования разработанных материалов.

4.1.1 Эпоксидные смолы на основе арилоксициклотрифосфазенов

Наибольшее распространение среди эпоксидных смол получили эпоксидиановые из-за простоты их получения, доступности исходных компонентов, отсутствия токсичности, хороших эксплуатационных свойств и совместимости с большинством отвердителей. Следовательно, для синтеза и исследования фосфазеносодержащих эпоксидных смол оптимальными компонентами являются те же, что и используются для получения промышленных марок, таких как ЭД-20 и ЭД-22, а именно дифенилолпропан и эпихлоргидрин. В качестве исходного фосфазена самым простым и доступным является ГХФ.

Поскольку дифенилолпропан является бифункциональным соединением, а ГХФ шести, то при получении полностью замещенного производного в стехиометрических соотношениях указанных реагентов, согласно уравнению гелеобразования Флори, следует ожидать образование разветвленных и сшитых продуктов, что неприемлемо. Использование большого избытка дифенилолпропана по отношению к ГХФ в присутствии акцепторов выделяющегося хлороводорода приводит к образованию гексапроизводного фосфазена, однако очистка от избыточного бисфенола крайне затруднена и приводит, в дальнейшем к образованию смеси эпоксидных смол с неудовлетворительными характеристиками. Обработка бисфенола эпихлоргидрином в количестве, необходимом для образования моноглицидилового эфира также является нерезультативным, поскольку статистически будет образовываться и диглицидиловый эфир, а кроме того в смеси будет присутствовать непрореагировавший диан. Также, при замещении хлора в ГХФ моноглицидиловым эфиром дифенилолпропана, возможно протекание побочных реакций с участием оксиранового цикла.

Поэтому, решено было проводить синтез эпоксисодержащего фосфазена в три этапа с использованием фенолятной формы бисфенола А по схеме 4.1. На первом этапе вели реакцию металлического натрия с избытком бисфенола А с целью получить монофенолят во избежание образования в дальнейшем олигомерных продуктов при наличии/использовании дифенолята. Реакцию вели в диоксане, из которого образующийся фенолят выпадал в осадок, что делало возможным его отделение от избытка бисфенола, остающегося в растворе.



Вторым этапом являлось взаимодействие фенолята с ГХФ в ТГФ, поскольку данный растворитель хорошо сольватирует ионы натрия и способствует более легкому замещению хлора в тримере. Первоначально фенолят брали в восьмикратном мольном избытке по отношению к ГХФ для обеспечения полного замещения галогена. В результате образовывался белый порошкообразный продукт **I**, растворимый в диоксане, ТГФ и ДМСО.

Анализ спектров ЯМР ^{31}P (рисунок 4.1) продукта **I** показал, что при выбранных условиях (растворитель, температура, соотношение реагентов)

полного замещения атомов хлора ГХФ добиться не удалось. На спектре помимо синглетного сигнала при 9.41 м.д. присутствует группа сигналов, соответствующих арилоксифосфазенам с одним остаточным атомом хлора при фосфазеновом кольце.

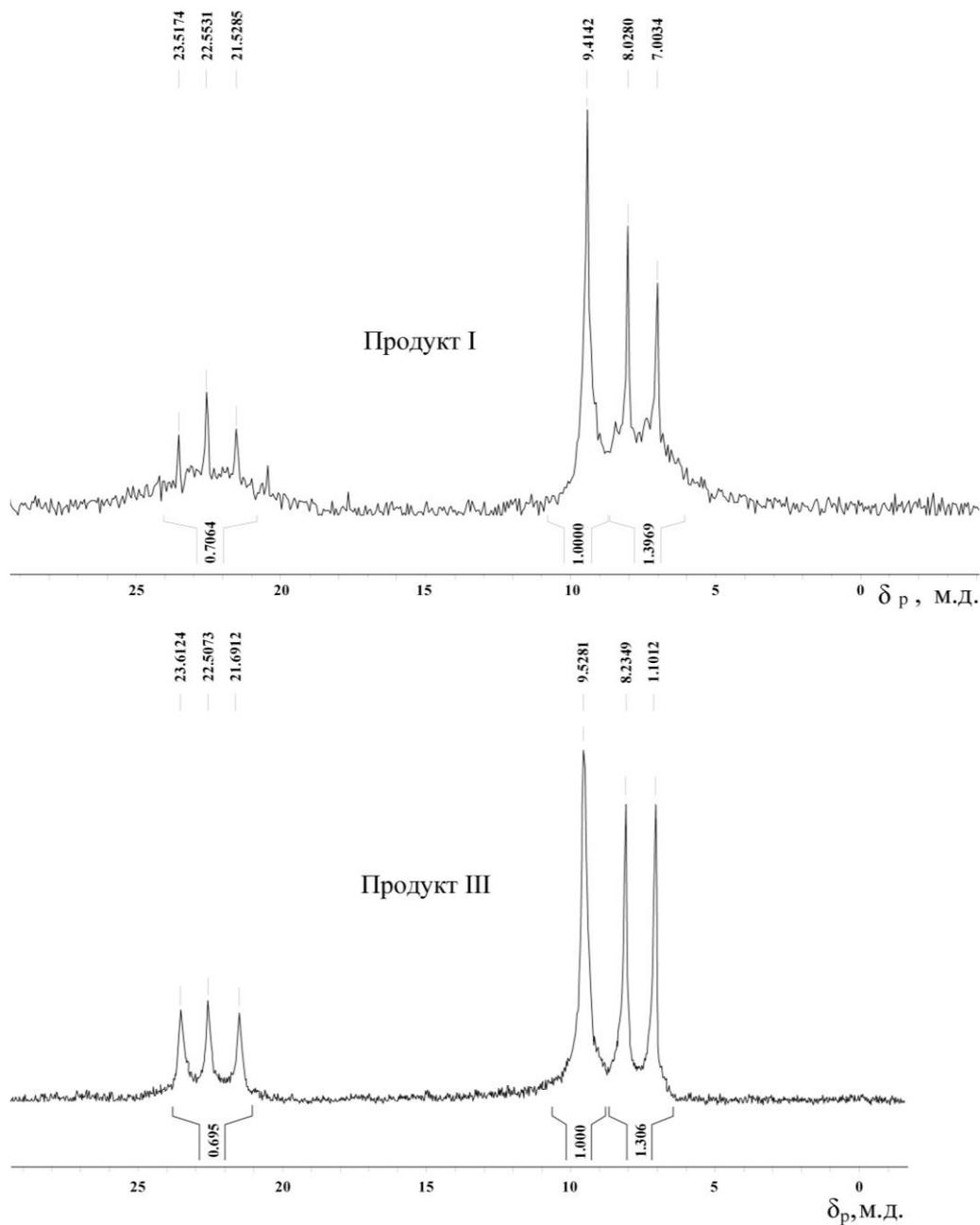


Рисунок 4.1 – ЯМР-³¹P спектры продуктов I и III

Дублет при 7.0-8.0 м.д. принадлежит атомам фосфора с присоединёнными к ним двумя арилокси-радикалами, триплет в области 21.5 – 23.5 м.д, принадлежит атому фосфора с имеющимися при нем арилокси-радикалом и хлором. Из соотношения интегральных интенсивностей сигналов следует, что среднее молярное соотношение пента- и

гексазамещённых фосфазеновых циклов в продукте **I** равно 2 к 1, соответственно. Исходя из элементного анализа, содержание хлора в продукте **I** колеблется в пределах 1.9 – 2.1%.

На ^1H ЯМР спектре продукта **I** (рис. 4.2) отсутствуют сигналы протонов, свидетельствующих о протекании побочных реакций затрагивающих радикалы бисфенола А.

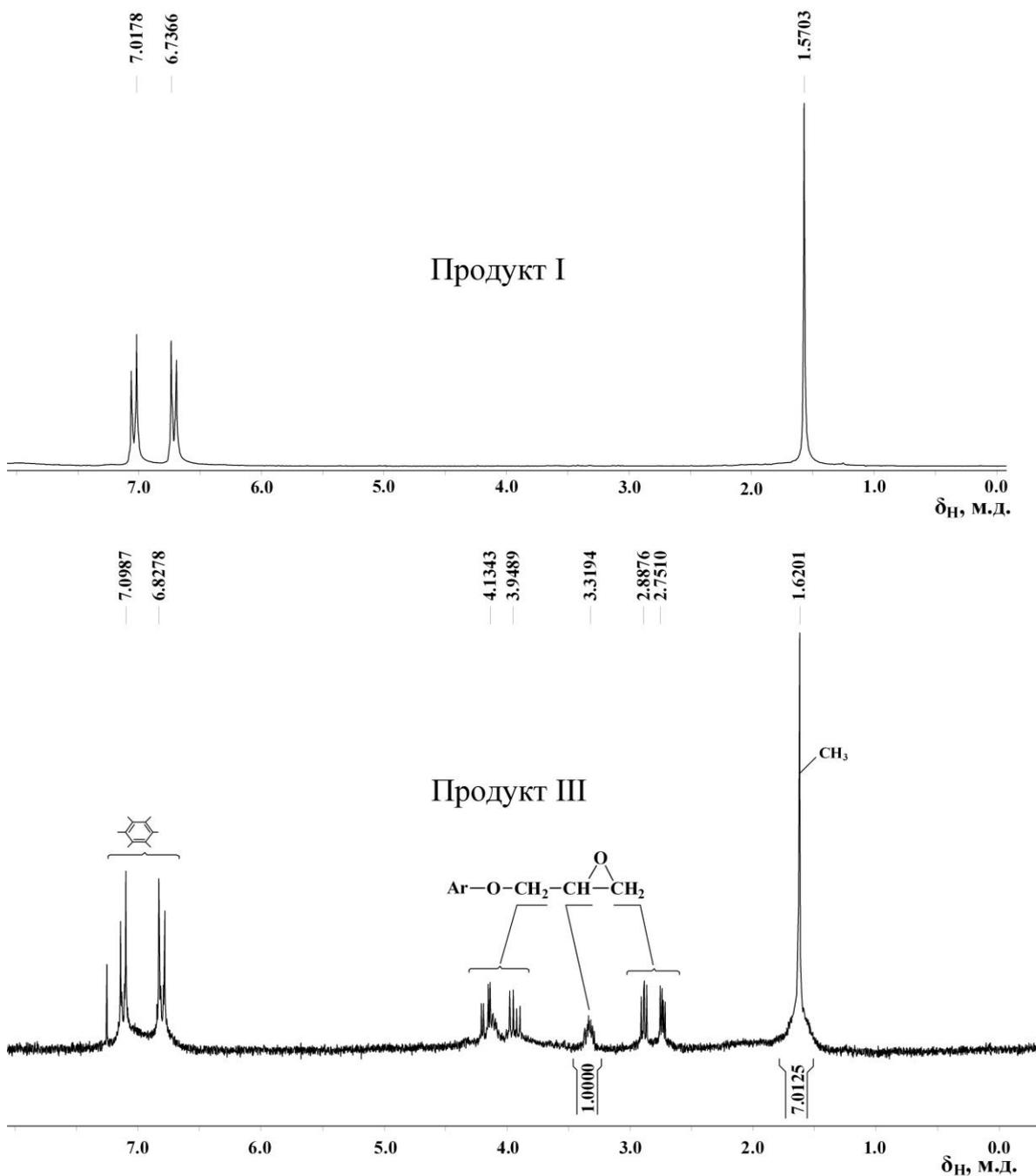


Рисунок 4.2 – ^1H ЯМР спектры продуктов **I** и **III**.

Методом ГПХ было установлено, что продукт **I** не является индивидуальным соединением, а представляет собой олигомер. Исходя из значения его среднечисловой молекулярной массы ($M_n=11600$) содержание СПЗ в макромолекулах в среднем равно 8. Предполагалось, что образование олигомеров обусловлено образованием некоторого количества дифенолята при реакции натрия с бисфенолом, что подтвердилось посредством титрования фенолята соляной кислотой. Установлено, что содержание дифенолята в фенолятной смеси составляет около 31% мол., что неизбежно приводит к наращиванию молекулярной массы за счет реакции дифенолята с двумя фосфазеновыми циклами.

Следует отметить, что замена ТГФ на более высококипящий диоксан при проведении синтеза продукта **I**, а также увеличение мольного избытка фенолятов до 12 по отношению к ГХФ не привело к полному замещению в нем атомов хлора. Этого удалось добиться лишь при указанных соотношениях компонентов с использованием диглима в качестве растворителя и температуре 100°C. Поскольку температура реакции, как при использовании диоксана, так и при использовании диглима была одинакова, следует предположить, что диглим лучше сольватирует ионы натрия в феноляте, повышая его нуклеофильность и, как следствие, реакционную способность. Однако очистка от большого избытка фенолятов и последующая их регенерация делает получение бисфенольного гекса-арилоксифосфазена не рациональным.

Третьим этапом получения эпоксисодержащих фосфазенов – продукта **III** являлся перевод продукта **I** в фенолятную форму с образованием продукта **II** (схема 4.1), поскольку на завершающей стадии подразумевается обработка олигомеров эпихлоргидрином (ЭХГ). В виду низкой нуклеофильности гидроксильных групп в продукте **I** их взаимодействие с оксирановым циклом ЭХГ без перевода в фенолятную форму невозможно. Получение продукта **II** проводили в спиртовом растворе щелочи, так как в водной щелочи растворения не происходило. При этом,

поскольку продукт **I** является олигомером, процесс растворения предварительно сопровождался относительно длительным периодом набухания. Реакцию с эпихлоргидрином проводили в полученном спиртовом растворе продукта **II** без его выделения. При этом использовали большой избыток ЭХГ для снижения вероятности образования сшивок между макромолекулами.

Сопоставляя ^{31}P ЯМР спектры продуктов **I** и **III** (рис. 4.1) можно отметить идентичность сигналов атомов фосфора в обоих соединениях. Т.е. в эпоксидном арилоксифосфазене также имеются звенья с остаточными атомами хлора при фосфазеновом кольце. Однако, исходя из интегральных интенсивностей следует, что содержание звеньев с полностью замещенным хлором в продукте **III** несколько выше, чем в исходном гидроксиарилоксифосфазене. Можно предположить, что в полярной спиртовой среде происходит частичная диссоциация фенолятно-натриевой формы продукта **II**, что обуславливает повышение нуклеофильности гидроксильных групп бисфенола А и, как следствие, приводит к замещению ими наиболее доступных атомов хлора при фосфазеновых циклах. Данное предположение согласуется с фактом увеличения молекулярной массы продукта **III** до $M_n = 114000$ по сравнению с продуктом **I** $M_n = 11600$.

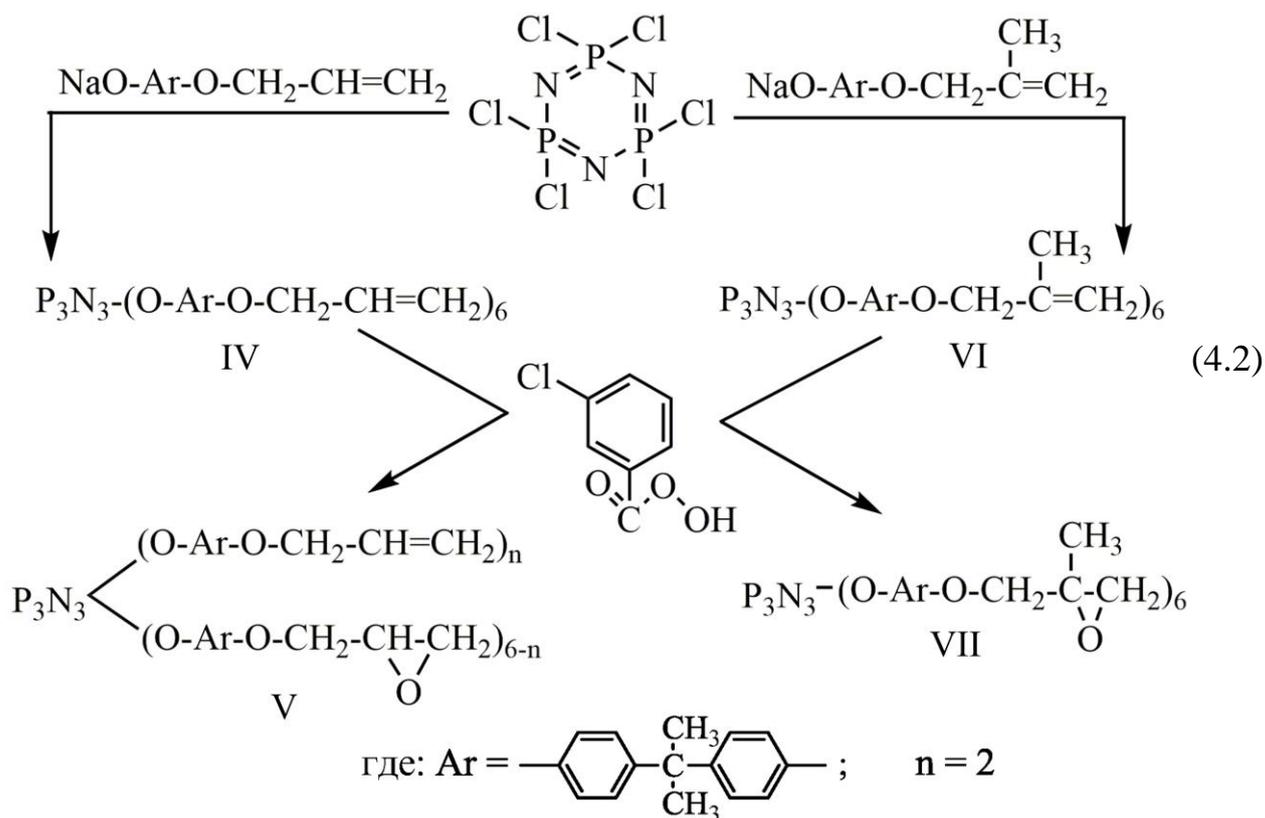
Возможно, что столь значительное увеличение молекулярной массы обусловлено межмолекулярным взаимодействием с участием эпоксидных групп, однако, в ^1H ЯМР спектре продукта **III** (рис. 4.2) отсутствуют сигналы протонов характерных для продуктов реакции оксирановых колец с какими-либо другими группами. В спектре наблюдаются лишь сигналы протонов полностью соответствующих предполагаемому строению продукта. Из соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов третичных глицидильных групп и метильных групп бисфенола А следует, что присоединение эпихлоргидрина к его гидроксильным группам прошло практически полностью.

Полученные эпоксидные арилоксифосфазены при комнатной температуре представляют собой хрупкую белую субстанцию, которая слегка размягчается при температуре выше 100°C, а при 180°C снова затвердевает не переходя в вязко-текучее состояние, что обусловлено термической полимеризацией оксирановых циклов. Температуру стеклования продукта **III** определить не удалось, поскольку вещество не имеет четкого скачка теплоемкости из-за того, что вещество представляет собой смесь олигомерных продуктов.

Поскольку содержание эпоксидных групп полученных эпоксидных арилоксифосфазенов составляет лишь 10.5%, то для их отверждения требуется сравнительно небольшое количество жидких отвердителей, что не позволяет перевести смолу в вязкотекучее состояние. Разбавление растворителем оказалось неэффективным, т.к. возникает проблема с последующей сушкой, обусловленная высокой молекулярной массой смолы и ее вязкостью. Разбавление активными разбавителями также нерационально, поскольку их требуется большое количество и, как следствие, уменьшается общее содержание фосфазеновой составляющей в композициях. Поэтому бороться с высокой вязкостью смолы было решено за счет уменьшения ее молекулярной массы, для чего был разработан альтернативный способ получения эпоксидных арилоксифосфазенов на основе ГХФ и диана (схема 4.2).

Способ заключается в замещении хлора в ГХФ натриевым фенолятом моноаллилового эфира дифенилолпропана, синтезированного предварительно из натриевого фенолята диана и аллилхлорида. В качестве растворителя использовался диглим. В дальнейшем, полученный продукт подвергался эпоксидированию.

Аллильная группа в данном случае выступает, своего рода, в качестве защитной и препятствует образованию бисфенольных мостиков между фосфазеновыми циклами, что, в свою очередь, способствует формированию исключительно индивидуального соединения **IV**.



Наличие единственного сигнала - синглета в области 8.11 м.д. на фосфорном ЯМР спектре соединения **IV** (рис. 4.3) свидетельствует о полном замещении атомов хлора в ГХФ. На ^1H ЯМР спектре (рис. 4.4) присутствуют сигналы протонов, соответствующих химическим сдвигам атомов водорода, характерным для целевого продукта, сигналы побочных продуктов реакции на спектре не наблюдаются. Из соотношений интегральных интенсивностей сигналов протонов аллильных групп и ароматических колец следует, что омыления простых эфирных связей не происходит.

На MALDI-TOF масс-спектре соединения **IV** (рис. 4.5) наблюдается единственный сигнал с $m/z = 1740$, принадлежащий соединению **IV**, сольватированному катионом матрицы, и соответствующий формуле $\text{P}_3\text{N}_3[\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH=CH}_2]_6^*[\text{H}]^+$. Примечательно, что в спектре отсутствуют продукты сольватации ионами натрия и фрагментации целевого вещества.

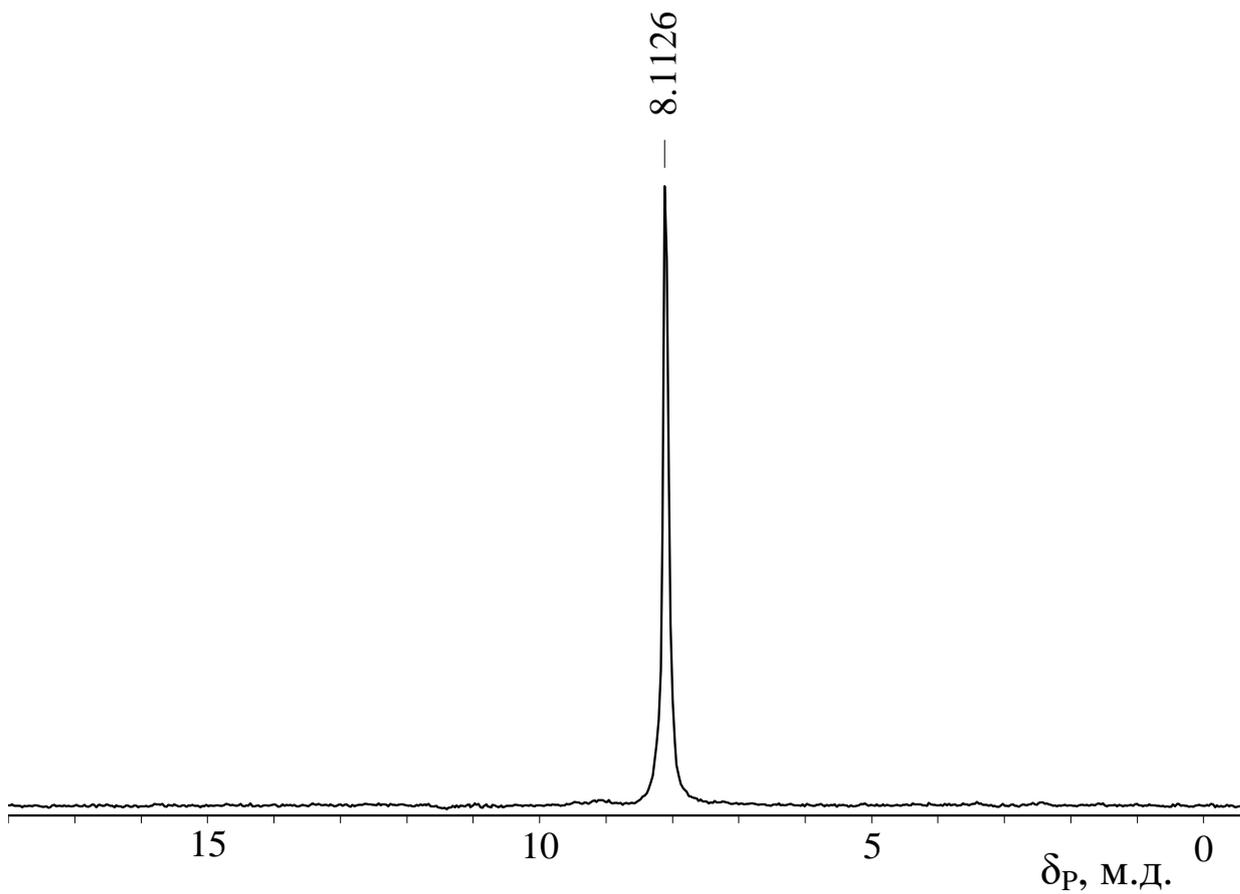


Рисунок 4.3 – ^{31}P ЯМР спектр соединения IV.

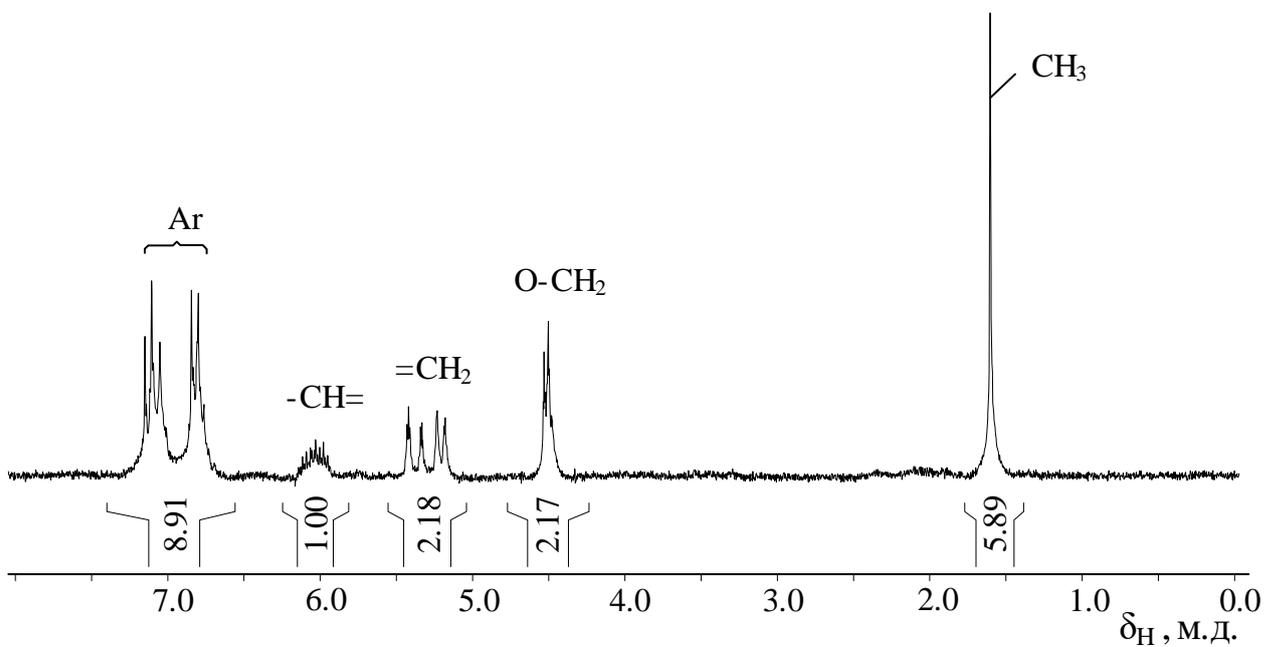


Рисунок 4.4 – ^1H ЯМР спектр соединения IV.

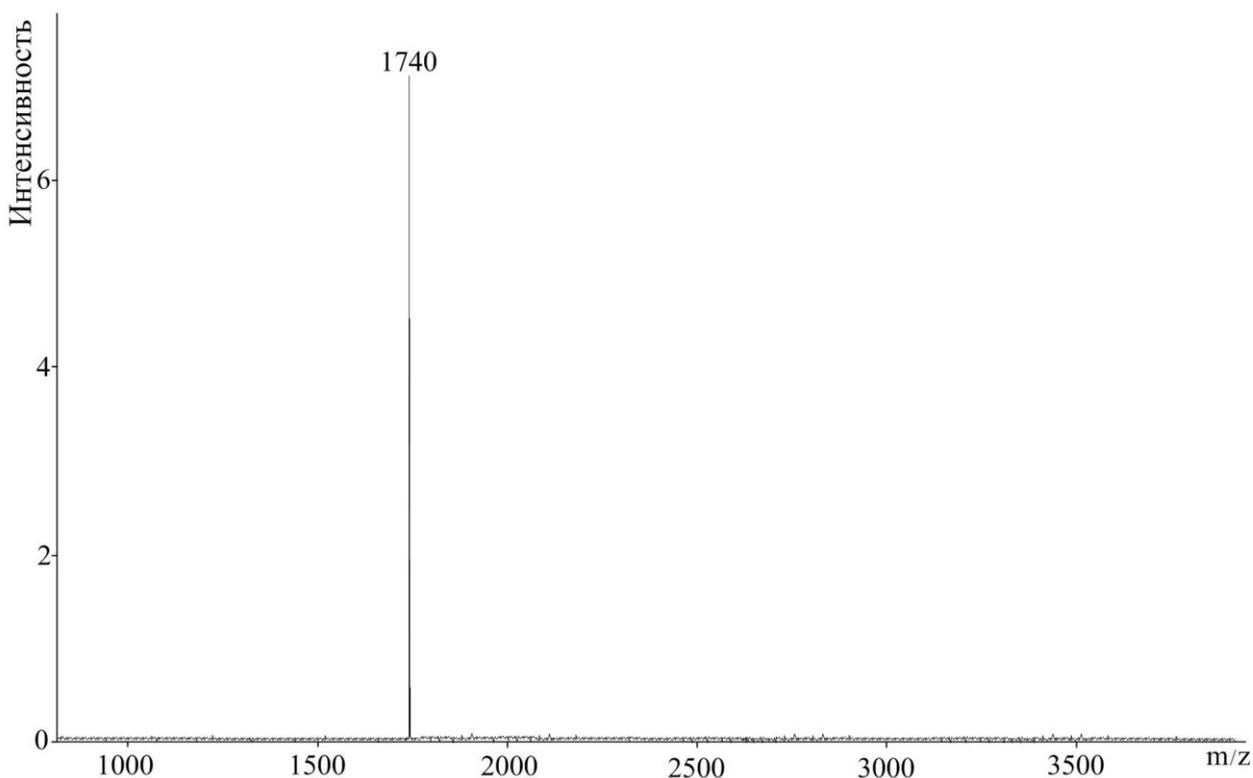


Рисунок 4.5 – MALDI-TOF масс-спектр соединения **IV**.

В процессе эпоксицирования соединения **IV** фосфазеновый цикл сохранялся, что подтверждается наличием синглета в области 9.67 м.д. на фосфорном ЯМР спектре полученного продукта **V** (рис. 4.6)

Как видно из ^1H ЯМР спектра (рис. 4.7), несмотря на то, что эпоксицирование соединения **IV** вели в течение трёх суток с использованием двукратного мольного избытка эпоксицирующего агента по отношению относительно аллильных групп, полной их конверсии в оксирановые циклы добиться не удалось. Из сравнения интегральных интенсивностей сигналов протонов аллильных и эпоксидных групп можно сделать вывод, что эпоксицирование соединения **IV** прошло лишь на 60%. Вероятно, этот факт обусловлен влиянием отрицательного индуктивного эффекта атома кислорода, уменьшающего электронную плотность двойной связи аллильной группы.

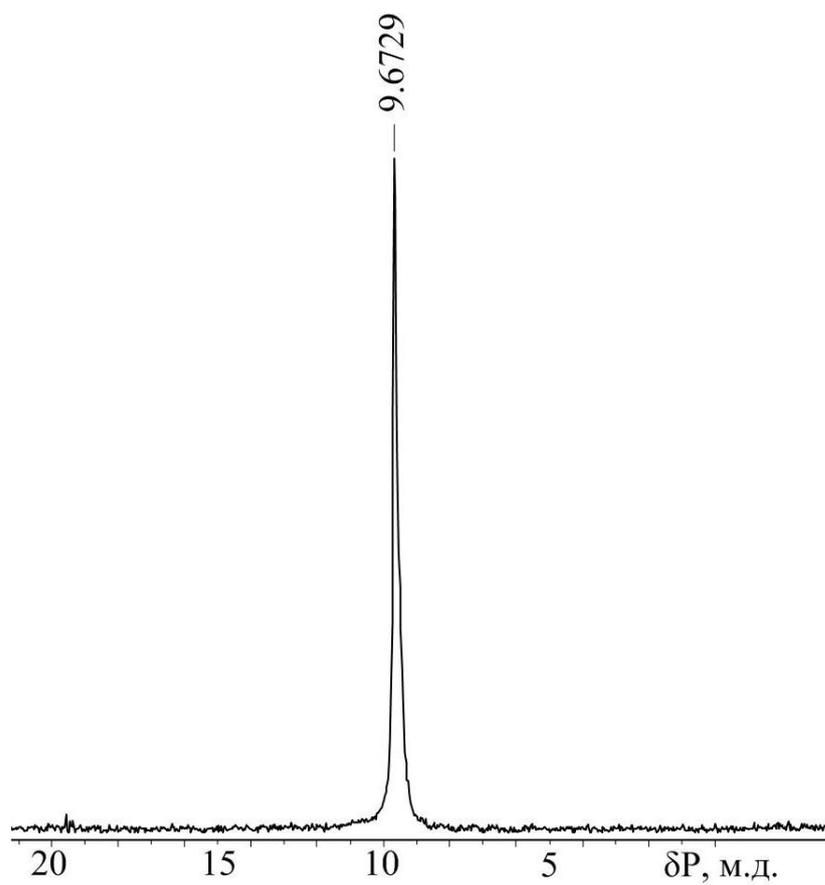


Рисунок 4.6 – ^{31}P ЯМР спектр соединения V.

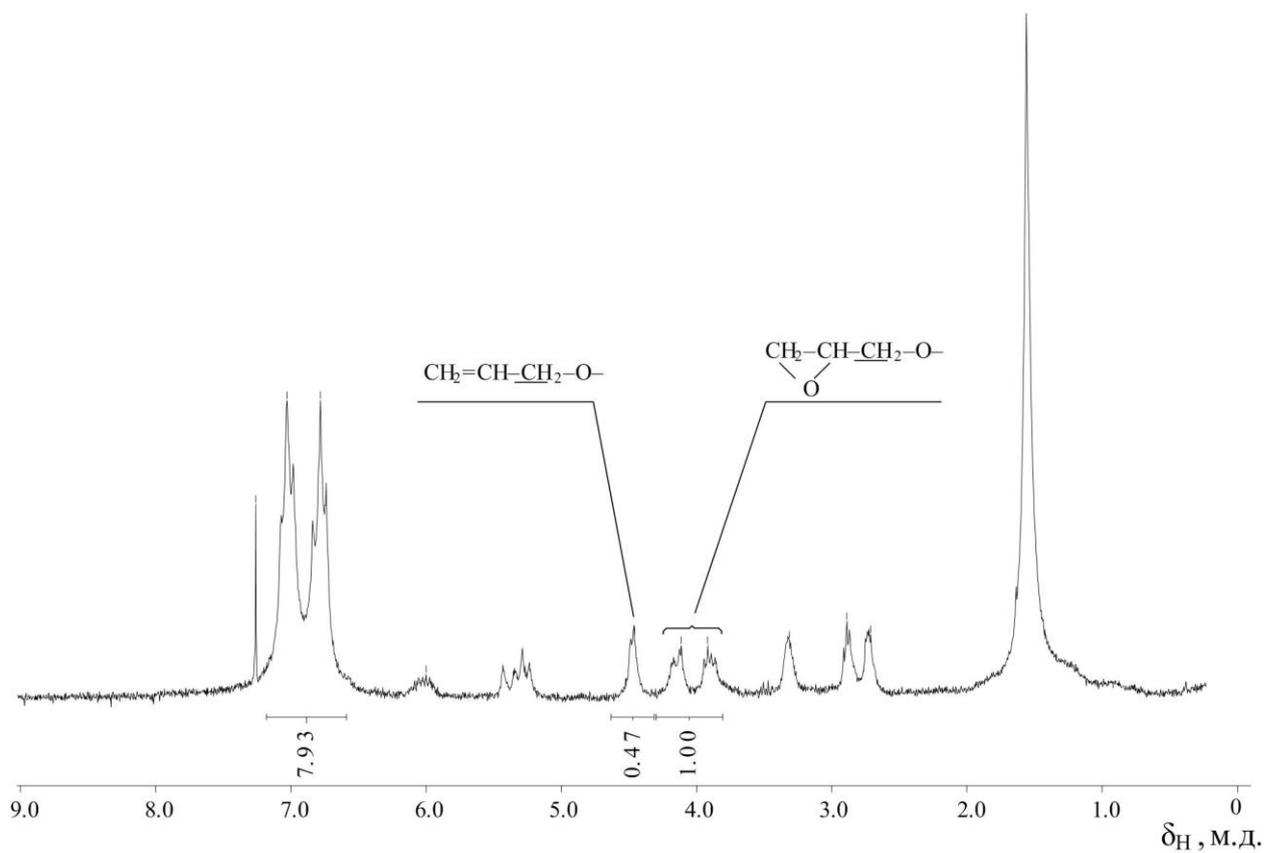
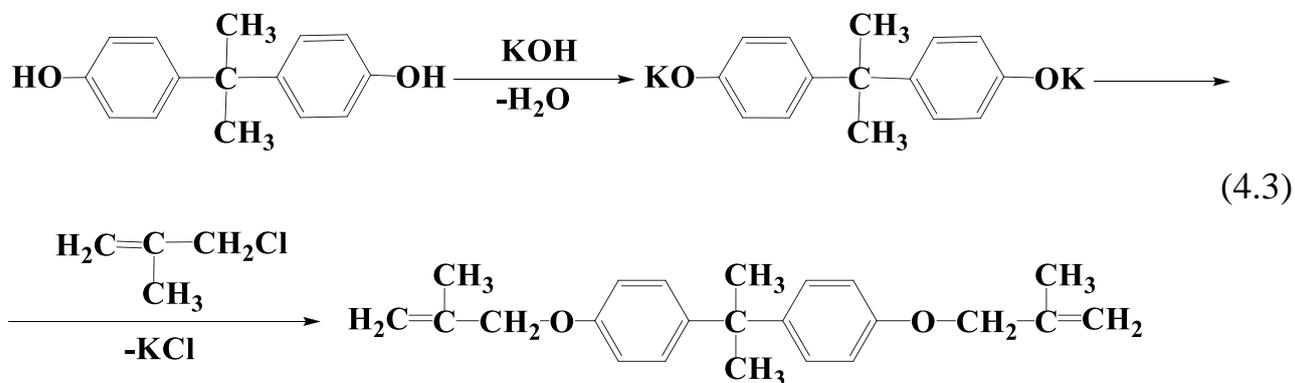


Рисунок 4.7 – ^1H ЯМР спектр соединения V.

Для подтверждения данной гипотезы и для получения эпоксифосфазена с более высокой степенью эпоксилирования было решено заменить аллильную группу на метиллильную и первоначально провести эпоксилирование не соответствующего фосфазенового производного, а диметаллилового эфира бисфенола А.

Диметаллиловый эфир бисфенола синтезировали из его дикалиевой соли, полученной в свою очередь её обработкой спиртовым раствором гидроксида калия, после чего в раствор вводили метиллилхлорид в полуторакратном избытке по отношению к фенокси группам (схема 4.3).



На протонном ЯМР спектре (рисунок 4.8) диметаллилового эфира бисфенола А присутствуют лишь сигналы протонов, соответствующих группам целевого соединения, сигналов протонов побочных продуктов не наблюдается. Равенство интегральных интенсивностей сигналов протонов метиленовых групп диметаллилового эфира и протонов бензольного кольца (1:1) указывает на отсутствие в продукте реакции не этерифицированных производных, таких как исходный диан и/или его монометаллиловый эфир.

Эпоксилирование полученного диметаллилового эфира бисфенола А проводили м-хлорнадбензойной кислотой в среде хлористого метилена при комнатной температуре в течение 48 часов и двукратном избытке эпоксилирующего агента по отношению к двойным связям в соответствии со схемой 4.4.

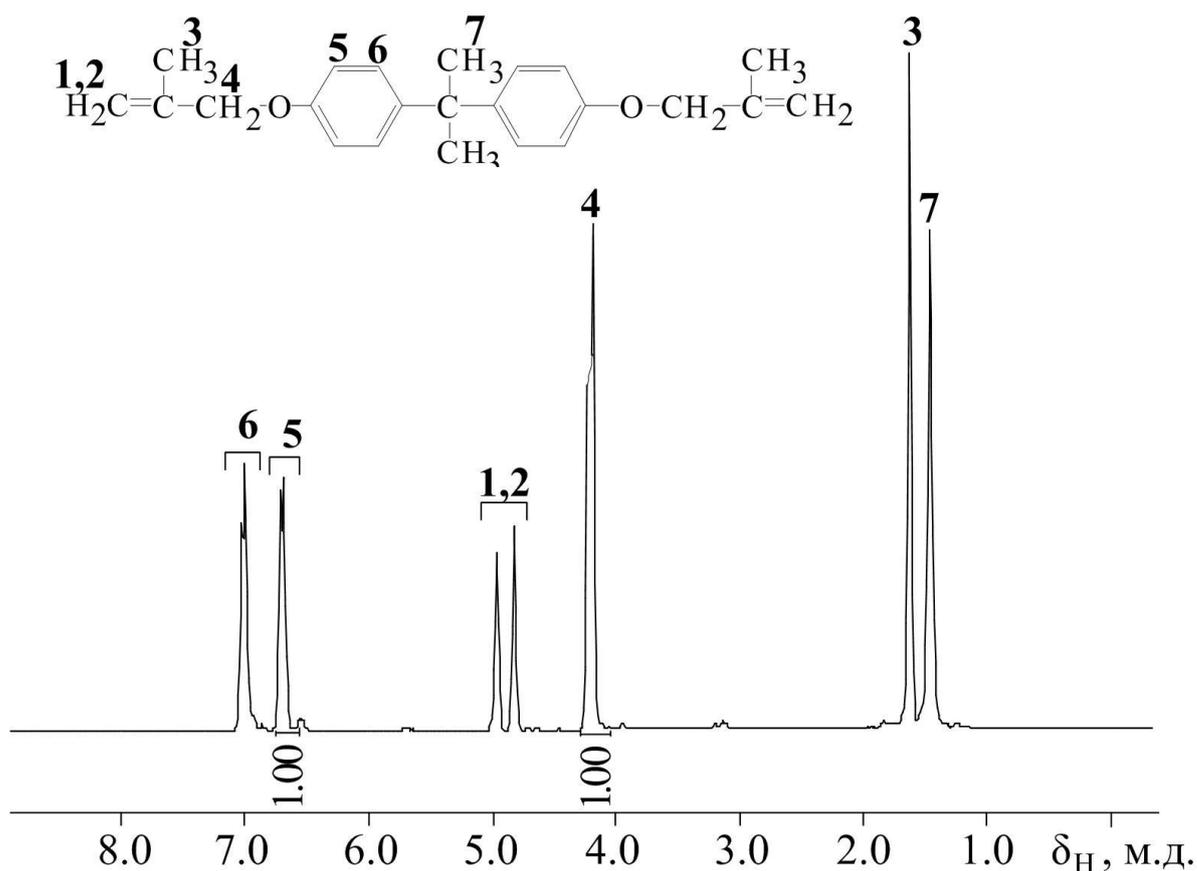
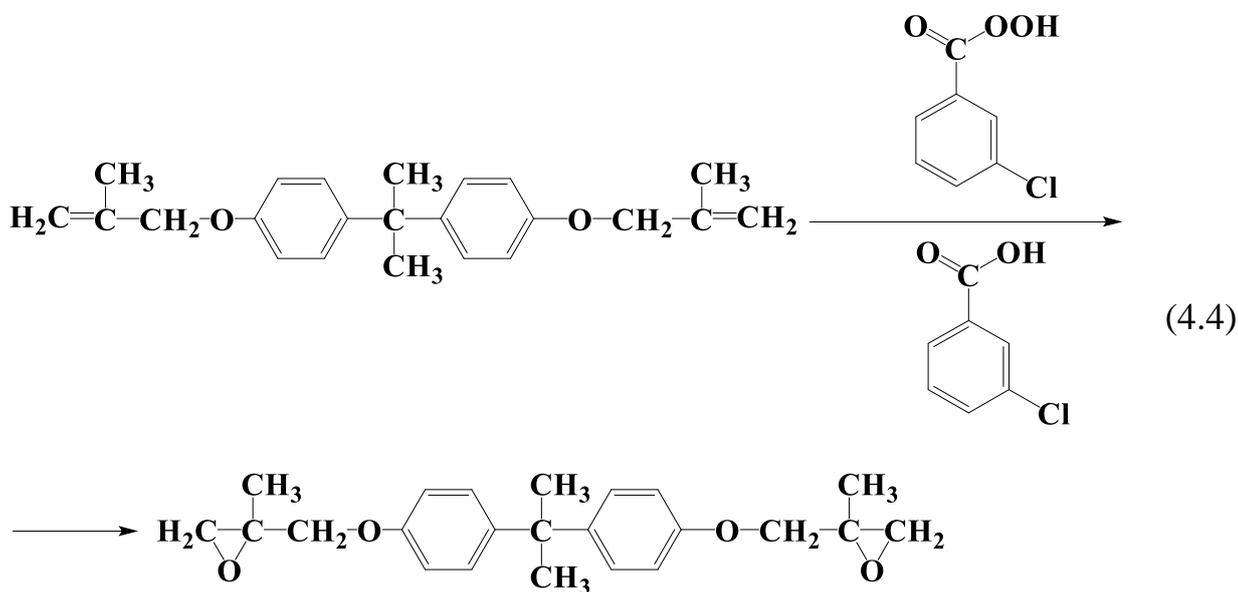


Рисунок 4.8 – ^1H ЯМР спектр диметаллилового эфира бисфенола А.



На протонном ЯМР спектре продукта эпексидирования (рис. 4.9) присутствуют сигналы протонов метиленовых групп эпексидного кольца в области 2,73-2,85 м.д., что свидетельствует о превращении двойных связей в оксирановые циклы. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов метиленовых групп эпексидного кольца и двух эквивалентных

протонов бензольного кольца дифенилолпропана, равное 1:1, позволяет сделать вывод о полноте процесса эпоксидирования. Данный факт подтверждался и путем определения эпоксидного числа полученного соединения, измеренного методом обратного титрования, которое составило 23,00 % при расчетном значении 23,37 %.

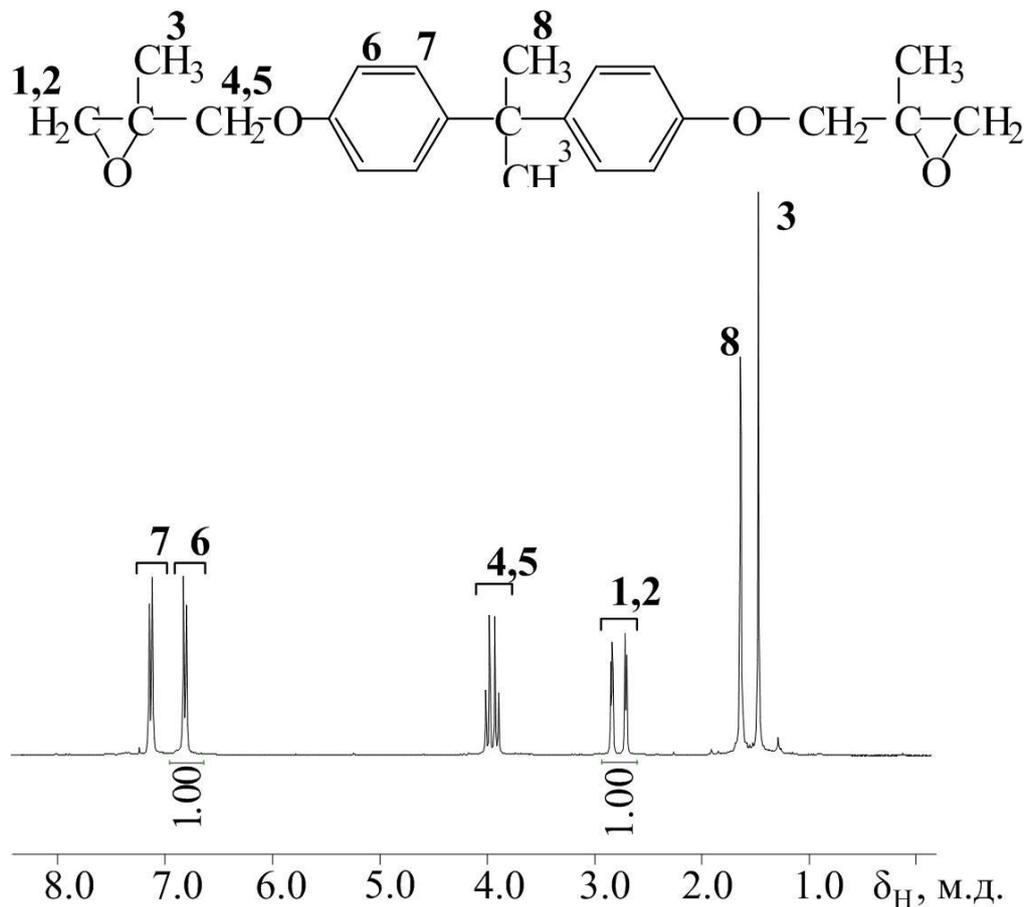


Рисунок 4.9 – ^1H ЯМР спектр продукт эпоксидирования диметаллилового эфира бисфенола А.

Указанный факт косвенно подтверждает гипотезу о влиянии индуктивных эффектов на процесс эпоксидирования (мет)аллильных производных, поскольку не смотря на стерические трудности метильной группы при двойной связи с учетом механизма эпоксидирования, положительный индуктивный эффект этой группы обогащает двойную связь и способствует превращению кратных связей в оксирановые кольца.

Для окончательного подтверждения гипотезы синтезировали соединение VI (схема 4.2). На первом этапе был получен монометаллиловый эфир

бисфенола А реакцией диана с гидроксидом калия и металилхлоридом при мольном соотношении бисфенол А:металилхлорид, равном 1:1 (схема 4.5). Поскольку указанная реакция сопровождалась образованием как моно-, так и диметалильного эфира, а также в смеси присутствовал остаточный диан, была разработана специальная методика выделения монометалильного эфира из смеси продуктов без использования каких-либо аппаратных методов разделения. Методика основывается на экстракционных и температурных процессах и приведена в экспериментальной части диссертации.

На протонном ЯМР спектре монометалилового эфира бисфенола А (рис. 4.10) присутствуют сигналы протонов групп, характерных для целевого продукта, сигналы, свидетельствующие о протекании побочных реакций, отсутствуют. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов метильных групп дифенилолпропана и протонов метильной группы эфира близко к теоретическому, равному 2:1, что свидетельствует об отсутствии диметалилового эфира бисфенола А.

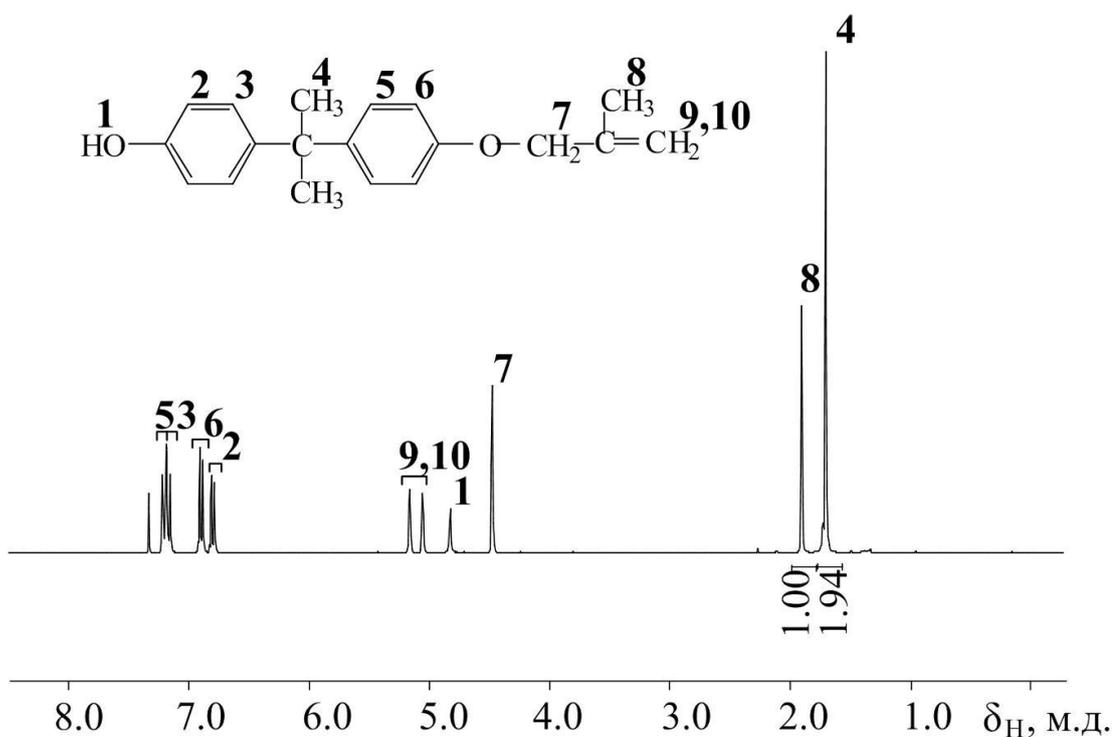
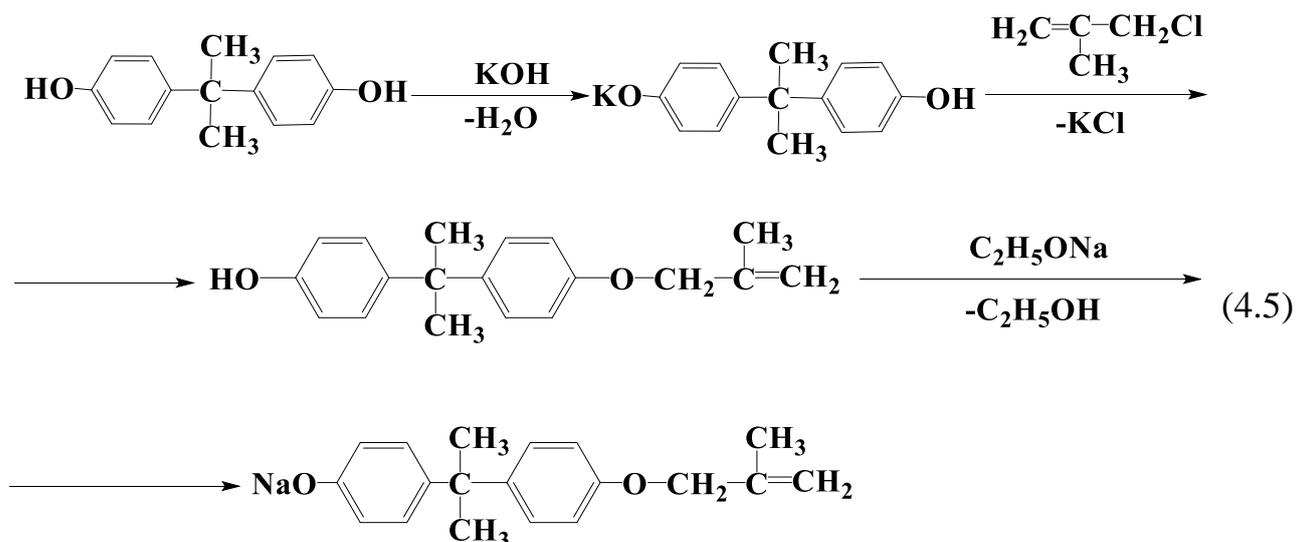
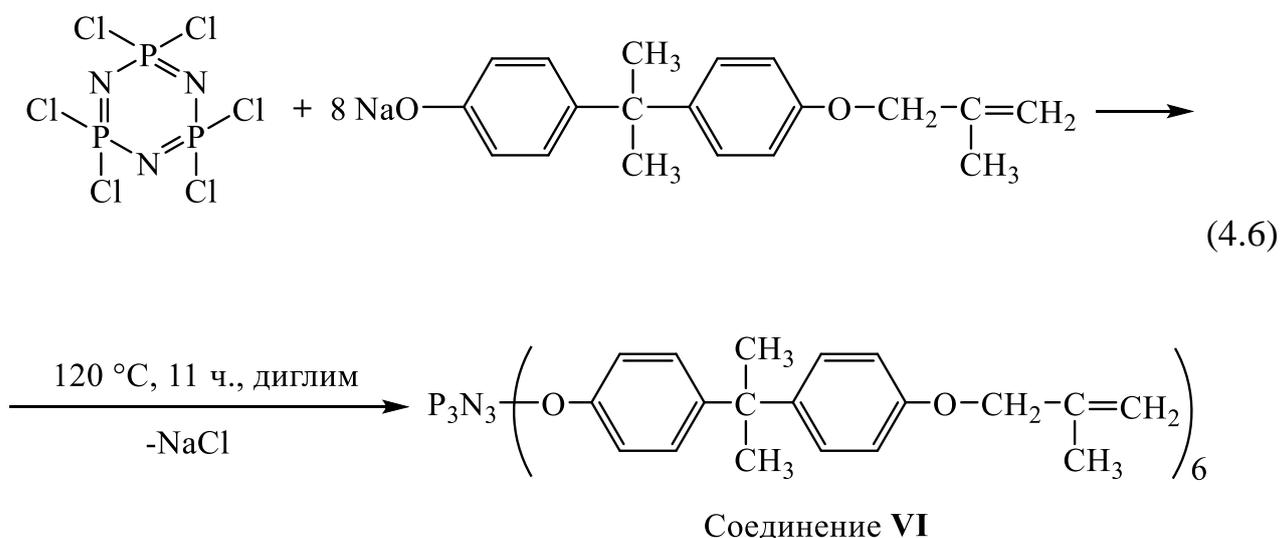


Рисунок 4.10 – ¹H ЯМР спектр металилового эфира бисфенола А

Для реакции с ГХФ монометаллиловый эфир по реакции переалкоголиза с этилатом натрия переводили в натриевую соль согласно схеме 4.5.



Синтез гексазамещенного арилоксифосфазена из монометаллилового натриевого фенолята диана и ГХФ проводили в соответствии со схемой 4.6.



Соотношение гексахлорциклотрифосфазен:натриевый фенолят монометаллилового эфира бисфенола А брали равным 1:8 с целью обеспечения полного замещения хлора в ГХФ на соответствующий органический фрагмент. Из фосфорного ЯМР спектра полученного производного (рисунок 4.11 А) можно заключить, что замещение хлора протекает полностью, о чем свидетельствует единственный пик в области 9,66 м.д. На ^1H ЯМР спектре (рисунок 4.11 Б) наблюдаются исключительно

сигналы протонов, характерные для металилового эфира бисфенола А, сигналы протонов продуктов побочных реакций отсутствуют.

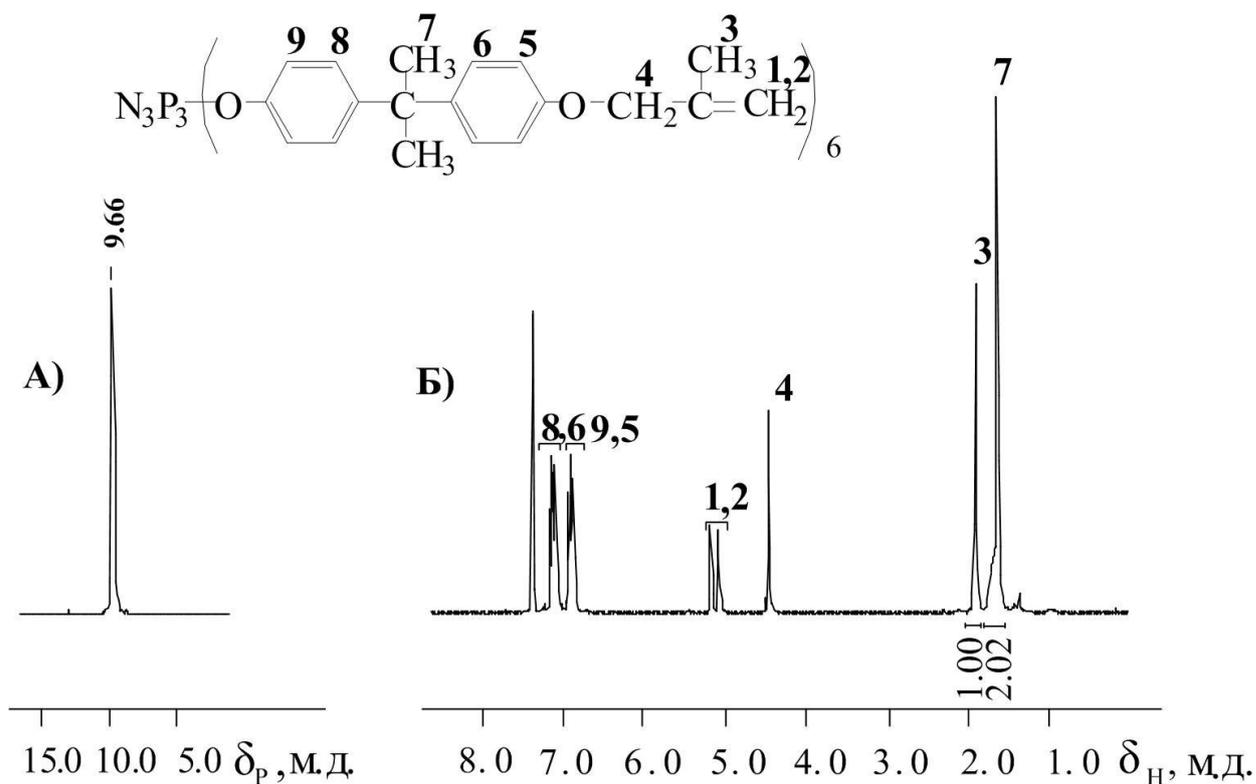


Рисунок 4.11 ^{31}P (А) и ^1H (Б) ЯМР спектры соединения VI.

Данные MALDI-TOF (рис. 4.12) также подтверждают образование индивидуального соединения VI. Пик на масс-спектре с отношением массы к заряду m/z , равным 1826 $[\text{M}+\text{H}]^+$, отвечает молекулярному иону целевого продукта, пик 1848 принадлежит молекулярному иону соединения VI с присоединившимся к нему ионом натрия $[\text{M}+\text{Na}]^+$, пик 1772 относится к частице, соответствующей соединению VI с удаленным у него под воздействием высокоэнергетического лазерного излучения изобутенильным фрагментом.

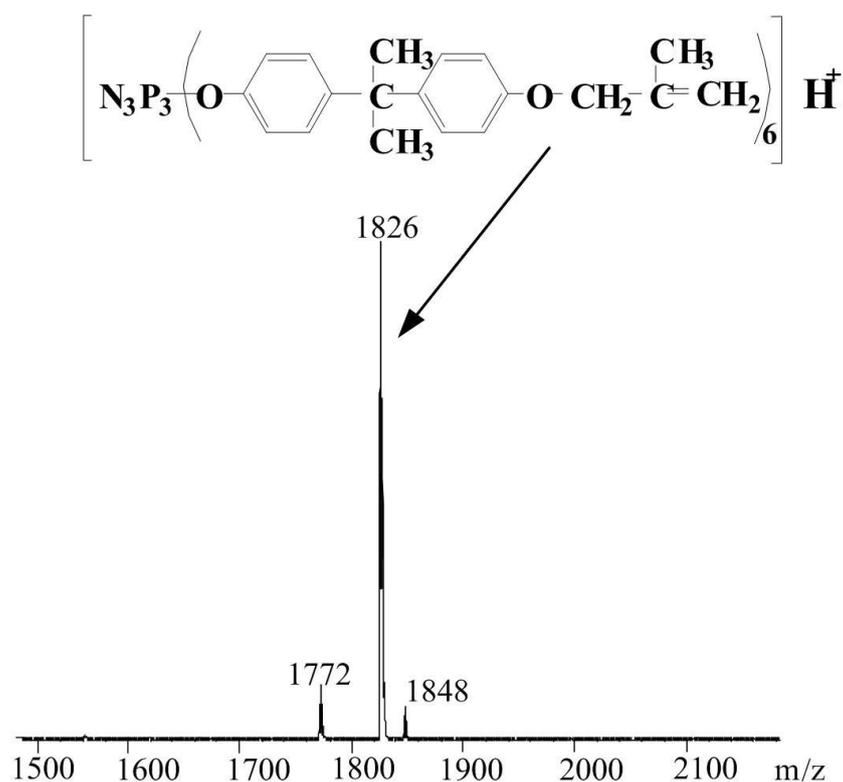


Рисунок 4.12 – MALDI-TOF масс-спектр соединения **VI**.

При изучении соединения **VI** методом ДСК на кривой (рис. 4.13) наблюдался скачок теплоемкости образца при температуре 28 °С соответствующий стеклованию вещества. Однако, при дальнейшем нагревании был отмечен экзотермический пик при температуре 272 °С. Вместе с тем, по данным ТГА соединения **VI**, при нагревании в атмосфере аргона (рисунок 4.13) установлено, что термическое разложение соединения **IV** происходит в одну стадию при начальной температуре 417 °С. Поэтому было предположено, что экзотермический эффект на кривой ДСК обусловлен внутримолекулярными химическими превращениями соединения **VI**. Известно, что аллильные эфиры фенолов способны к термической изомеризации, а именно к, так называемой, перегруппировке Кляйзена, что не исключает протекания перегруппировки и для метилаллильных эфиров арилоксипроизводных фосфазенов (схема 4.7).

Для доказательства протекания перегруппировки Кляйзена соединения **VI**, его нагревали и выдерживали при температуре 260°С в запаянной ампуле в атмосфере аргона в течение 5 мин.

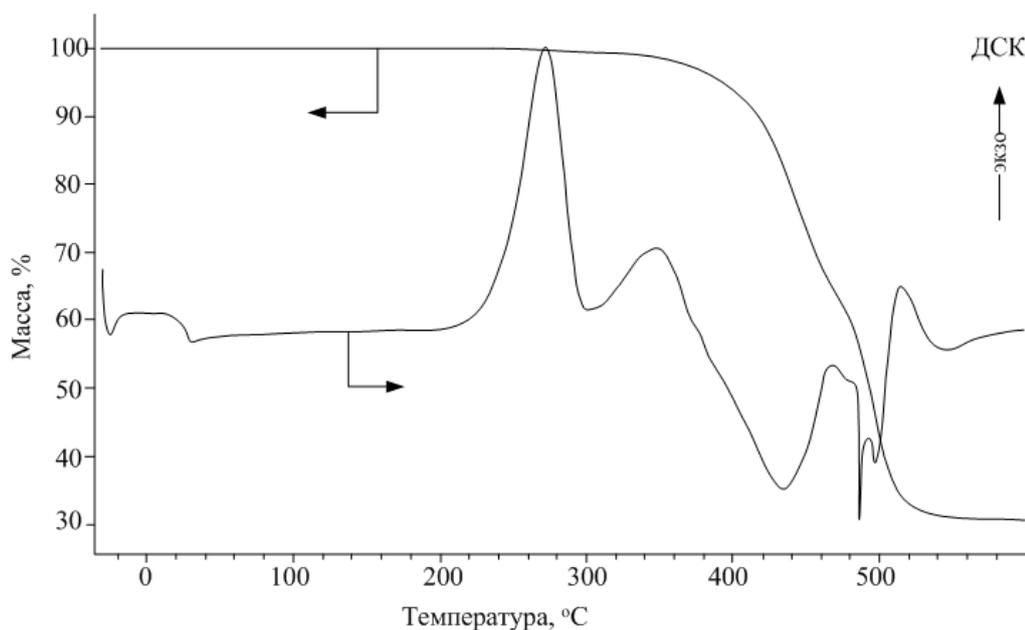
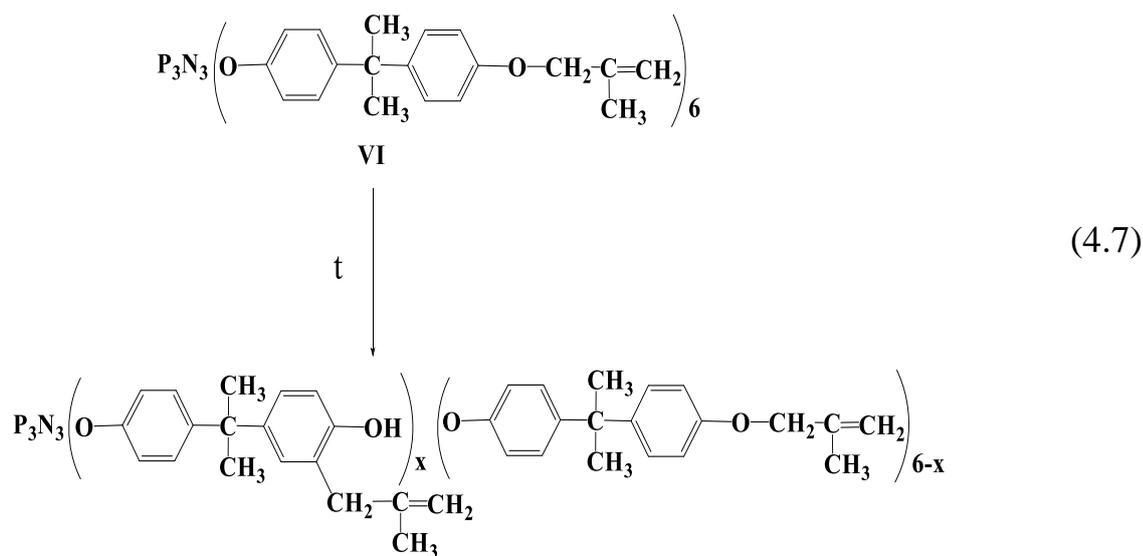


Рисунок 4.13 – Кривые ДСК/ТГА соединения VI



Синглетный сигнал на ^{31}P ЯМР спектре полученного после нагревания продукта (рисунок 4.14, А) свидетельствует о том, что внутримолекулярная реакция протекает без участия фосфазенового цикла. На протонном ЯМР спектре прогретого образца (рисунок 4.14, Б) наблюдается кардинальное изменение характера сигналов по сравнению с картиной, характерной для исходного соединения VI. Тем не менее, интерпретация спектра, а именно наличие сигналов протонов металильных радикалов в орто-положении ароматических колец, позволила подтвердить протекание перегруппировки Кляйзена.

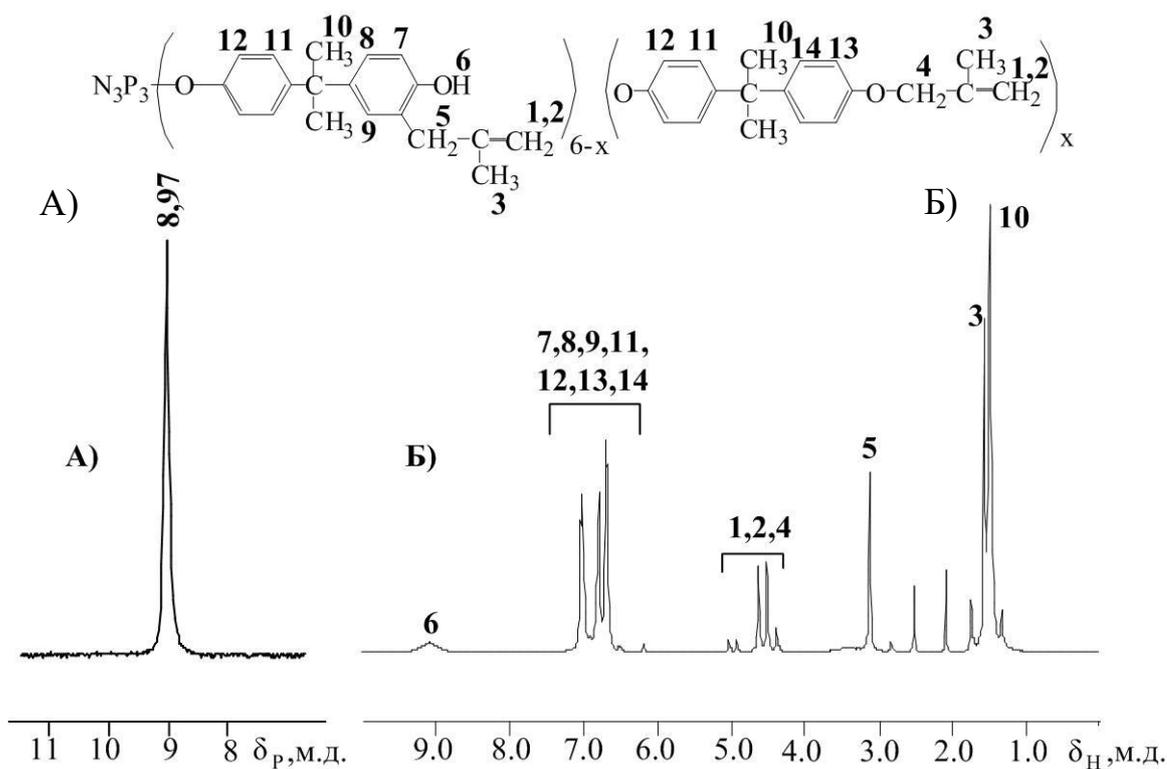
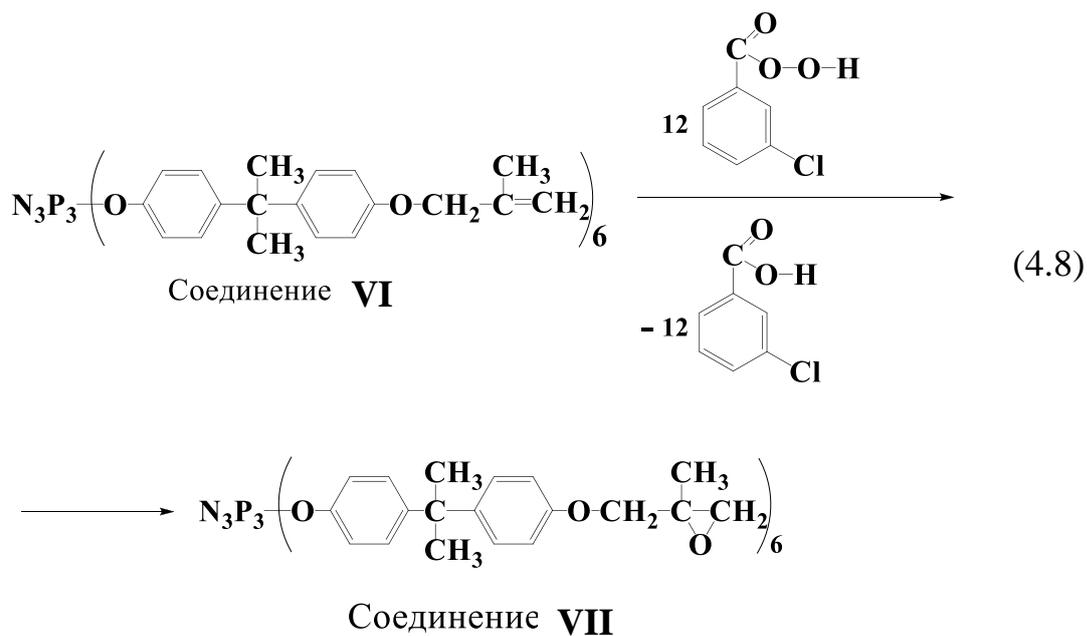


Рисунок 4.14 ^{-31}P (А) и ^1H (Б) ЯМР спектры продукта изомеризации соединения VI

По реакции соединения VI с двукратным избытком по отношению к двойным связям м-хлорнадбензойной кислоты в среде хлористого метилена при комнатной температуре в течение 72 ч получали эпоксидсодержащий арилоксифосфазен – соединение VII (схема 4.8).



Эпокси́дирование не сопровождалось побочными реакциями затригивающими фосфазеновый цикл, что подтверждается синглетным сигналом на фосфорном ЯМР спектре соединения **VII** (рис. 4.15, А) в области 10.05 м.д. Согласно протонному ЯМР спектру (рис. 4.15, Б) эпокси́дирование проходит полностью, поскольку на спектре отсутствуют сигналы протонов изобутенильных групп (рис. 4.11, Б).

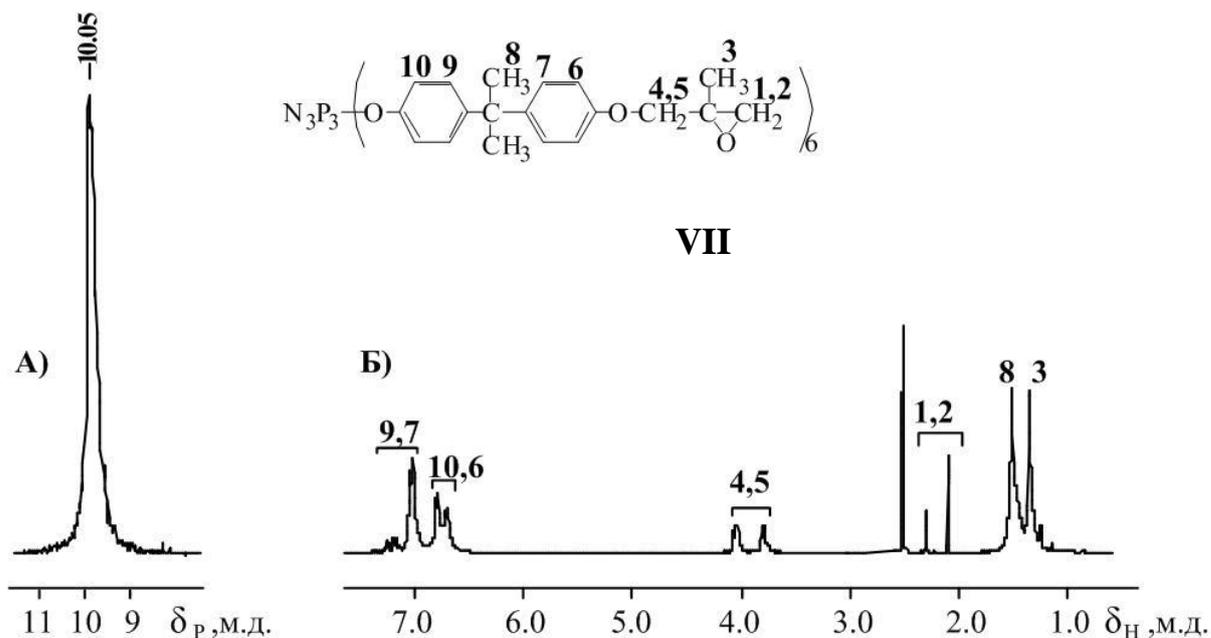


Рисунок 4.15 ^{31}P (А) и ^1H (Б) ЯМР спектры эпоксидсодержащего фосфазена - соединения **VII**.

Эпоксидное число, определенное методом обратного титрования, составило 13.2 % при расчетном 13.4 %, что также свидетельствует о полноте протекания реакции эпокси́дирования.

На MALDI-TOF масс-спектре (рис. 4.16) эпоксидсодержащего фосфазена **VII** наблюдается сигнал иона продукта с шестью эпоксидными группами с отношением массы к заряду m/z , равным 1920 $[\text{M}+\text{H}]^+$, пик соединения **VII** с удаленным фрагментом, представленным на рисунке 4.17 (m/z 1850 $[\text{M}+\text{H}]^+$), а также пики с отношением массы к заряду m/z , равным 1937 и 1943, соответствующие соединению **VII** с присоединившейся к нему молекулы воды и молекулярному иону с сольватированному иону натрия $[\text{M}+\text{Na}]^+$, соответственно.

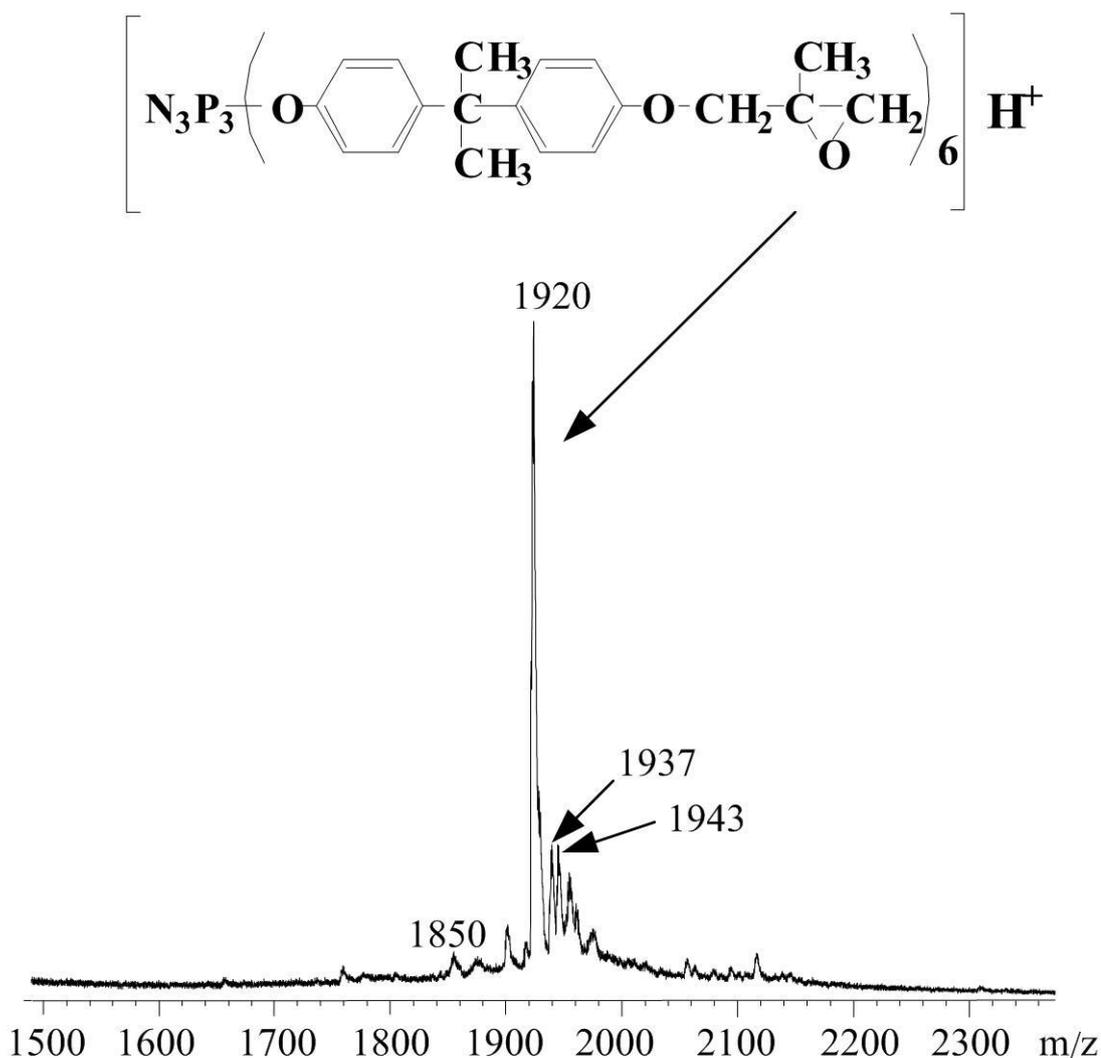


Рисунок 4.16 – MALDI-TOF масс-спектр эпоксидсодержащего производного VII.

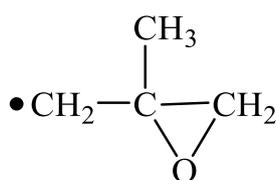


Рисунок 4.17 – Химическая структура удаленного фрагмента.

Таким образом, гипотеза о влиянии индуктивных эффектов на процесс эпоксицирования (мет)аллильных эфиров м-хлорнадбензойной кислотой полностью подтверждена.

По данным ТГА эпоксидсодержащего производного VII в атмосфере аргона (рисунок 4.18) следует, что сама синтезированная смола является сравнительно термостойкой, температура начала разложения которой составляет около 250 °С.

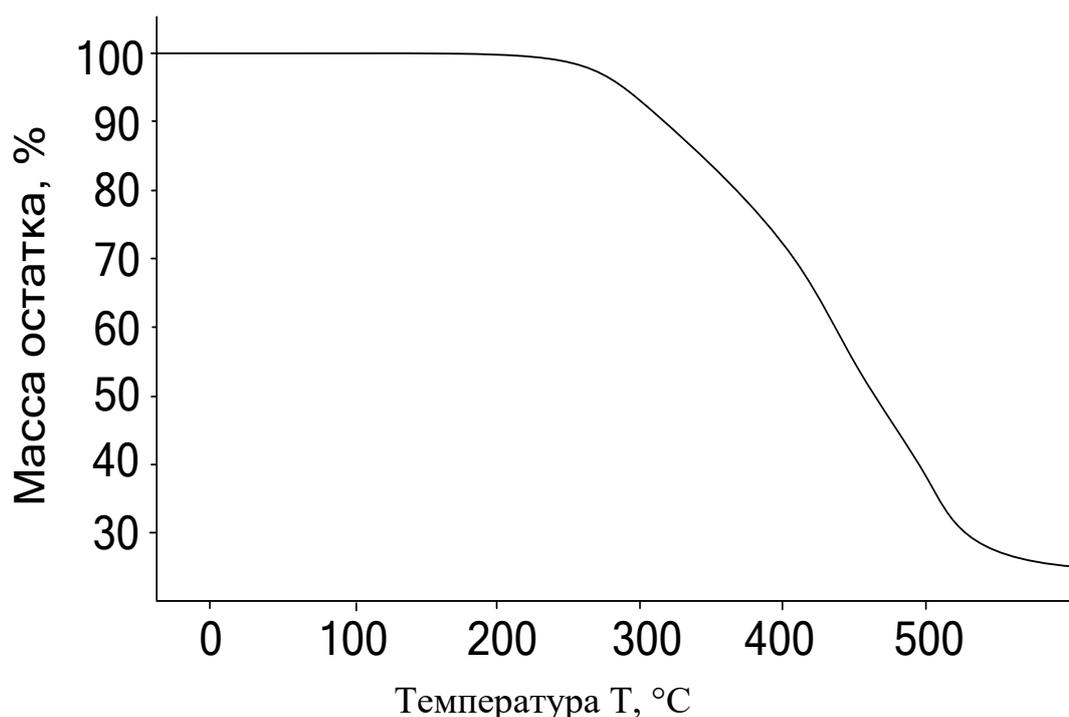


Рисунок 4.18 – Кривая ТГА эпоксидсодержащего производного **VII**.

Отверждение эпоксидсодержащего арилоксифосфазена **VII** проводили с использованием алифатического первичного диамина – изофорондиамина, формула которого представлена на рисунке 4.19.

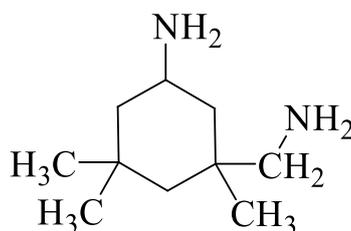


Рисунок 4.19 – Химическая структура изофорондиамина

Термостойкость отвержденного изофорондиамином соединения **VII** оценивали посредством ТГА в диапазоне температур от 25°C до 400°C (рисунок 4.20). Как видно из кривой нагревания, температура начала разложения образца составляет порядка 300°C, и лишь дальнейшее нагревание сопровождается относительно быстрой деструкцией от 320 до 400 °C, что свидетельствует о более высокой термостойкости отвержденной смолы по сравнению с исходным соединением **VII** и о высокой термической стабильности полученного материала в целом.

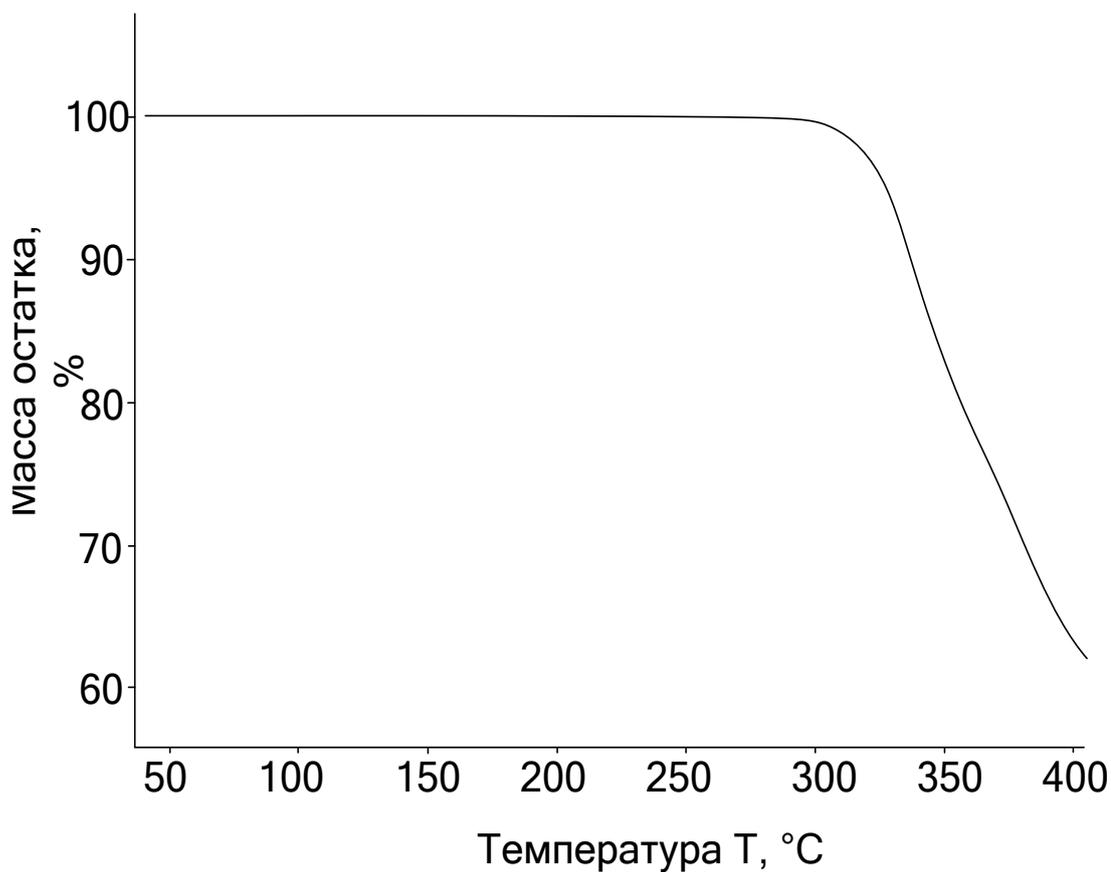


Рисунок 4.20 – Кривая ТГА отвержденного соединения **VII**

Температура стеклования отвержденного соединения **VII** была определена методом ДСК в атмосфере азота (рисунок 4.21) и составила 130 °С.

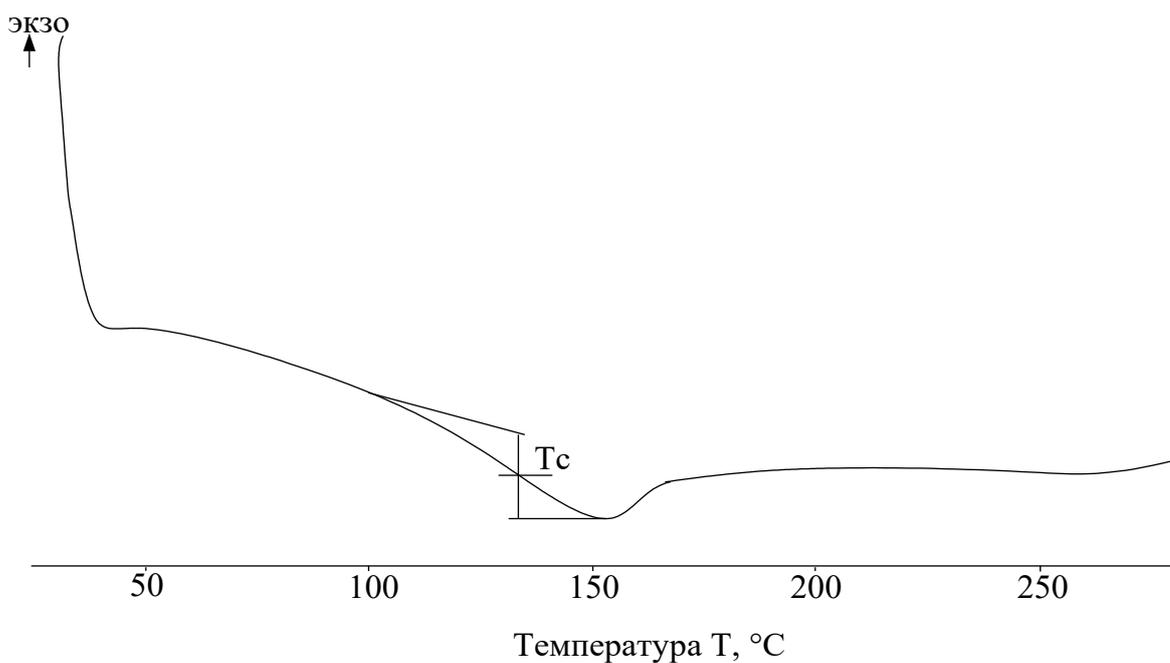


Рисунок 4.21 – Кривая ДСК отвержденного соединения **VII**

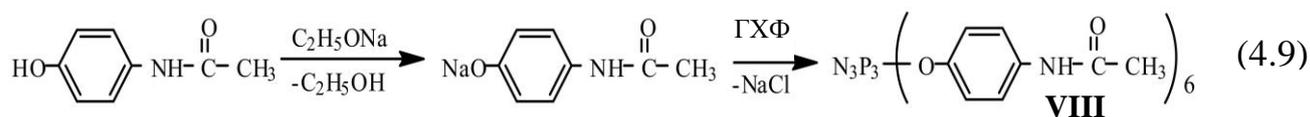
Высокое значение температуры стеклования отвержденного эпоксидержащего арилоксифосфазена по сравнению с композицией из промышленной эпоксидной смолы ЭД-20 ($T_c=101-110^\circ\text{C}$) обеспечивает более высокую теплостойкость и, как следствие, сохранение прочностных характеристик по сравнению с материалом на основе промышленной смолы.

Тем не менее, сложность синтеза и выделения прекурсоров, синтезируемых для получения эпоксидных производных арилоксифосфазенов, использование дорогого растворителя и его регенерация, высокая трудоемкость и потребность в персонале высокой квалификации, делает применение этих соединений нерентабельным и нерациональным. Поэтому необходимы подходы, позволяющие получать эпоксидные композиции на основе более простых в препаративном плане арилоксифосфазенов, для чего дальнейший вектор исследований вместо разработки эпоксифосфазенов был направлен на получение фосфазенсодержащих отвердителей промышленных эпоксидных смол. Результаты исследований по данному разделу отражены в [212,213].

4.1.2 Синтез и свойства гекса-пара-ацетамидофеноксиклотрифосфазена, использование его в качестве отвердителя эпоксидной смолы ЭД-20

Наряду с классическими отвердителями эпоксидных смол, такими как амины и ангидриды карбоновых кислот, используют и различного рода амиды этих кислот. Композиции на их основе отличаются длительным временем жизни, но при этом повышенными температурами процесса отверждения. Что касается использования в качестве отвердителей амидоарилоксифосфазенов, то большим преимуществом является простота их синтеза, который можно провести в одну стадию с использованием ГХФ и соответствующего амидофенола. Наиболее доступным таким фенолом является парацетамол (*n*-ацетамидофенол).

Синтез гекса-*n*-ацетидамофеноксиклотрифосфазена (соединение **VIII**) приведен на схеме 4.9. Натриевую соль парацетамола получали реакцией переалкоголиза в сухом этаноле во избежание омыления амидной группы, следствием чего образуется амин, который также способен реагировать с ГХФ и приводить к олигомеризации и сшивкам.



На втором этапе проводилась реакция указанной соли с ГХФ в диглиме, поскольку в других растворителях полного замещения хлора в фосфазене добиться не удалось, что, вероятнее всего, обусловлено сольватирующим эффектом диглима. На ^{31}P ЯМР спектре полученного продукта (рис. 4.22) наблюдается синглетный сигнал в области 9.4 м.д., который свидетельствует об образовании гекса-*n*-ацетидамофеноксиклотрифосфазена. Из протонного ЯМР спектра (рис. 4.23) следует, что в процессе синтеза соединения **VIII**, омыления амидных групп не происходит.

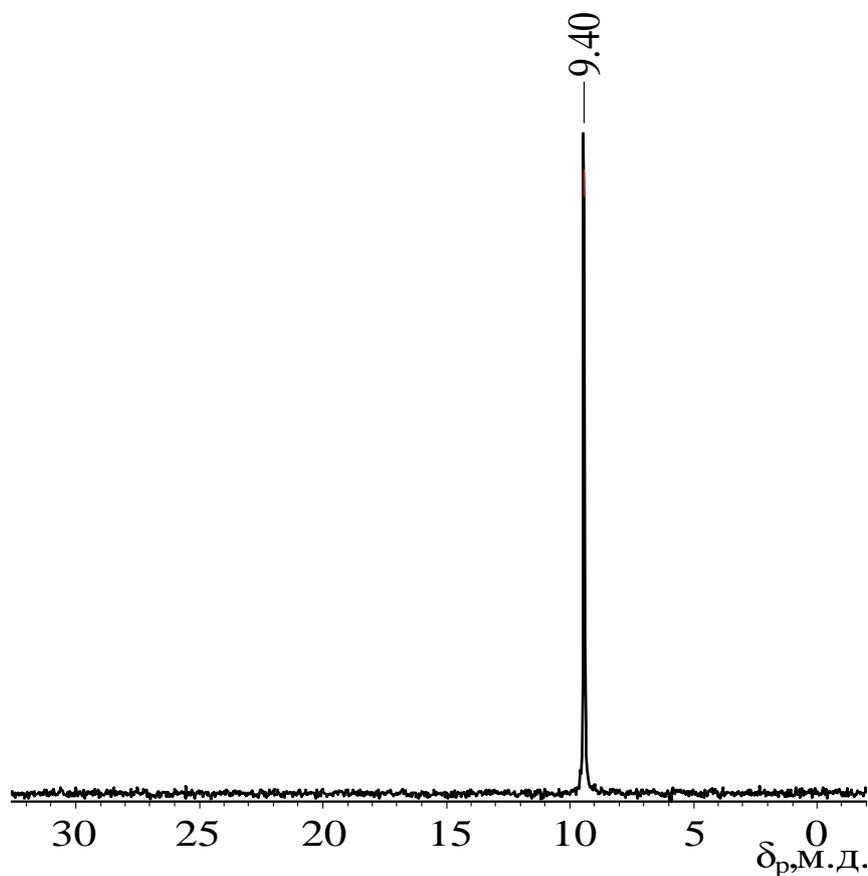


Рисунок 4.22 – ^{31}P ЯМР спектр соединения **VIII**.

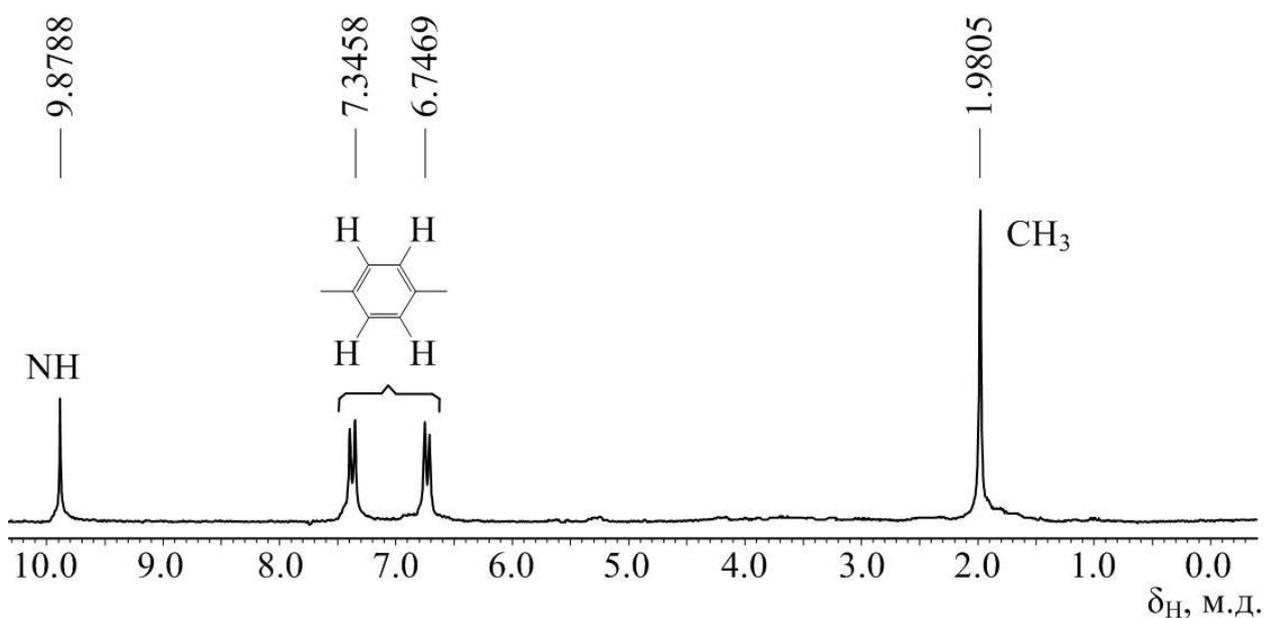


Рисунок 4.23 – ^1H ЯМР спектр соединения **VIII**.

Специально разработанным методом дробного введения растворителя в дисперсию соединения **VIII** удалось добиться получения его монокристаллов. Метод основан на порционном добавлении этанола, растворяющего соединение **VIII**, в его дисперсию в горячем ТГФ, в котором вещество не растворяется. При достижении определённой концентрации спирта в ТГФ, вещество переходит в раствор, после чего смесь медленно охлаждают. В результате, из насыщенного раствора, начинают формироваться продолговатые гексагональные кристаллы размером около 1 мм. В результате рентгеноструктурного анализа полученных монокристаллов было установлено, что в отличие от исходного ГХФ, конформация фосфотриенового цикла соединения **VIII** представляет собой полукресло с выходом атомов P(1), N(2) из плоскости фосфазенового кольца (рис. 4.24), а молекулы объединяются за счет достаточно прочных N-H...O связей.

Что особенно важно, было обнаружено, что водородные связи сшивают молекулы в трехмерный каркас (рис. 4.25А) с образованием достаточно больших каналов 1.4 – 1.5 нм, проходящих вдоль кристаллографической оси.

В процессе кристаллизации соединения **VIII** структурные полости заполняются молекулами ТГФ в стехиометрических количествах равных 6 моль ТГФ на молекулу соединения **VIII** (рис. 4.25Б).

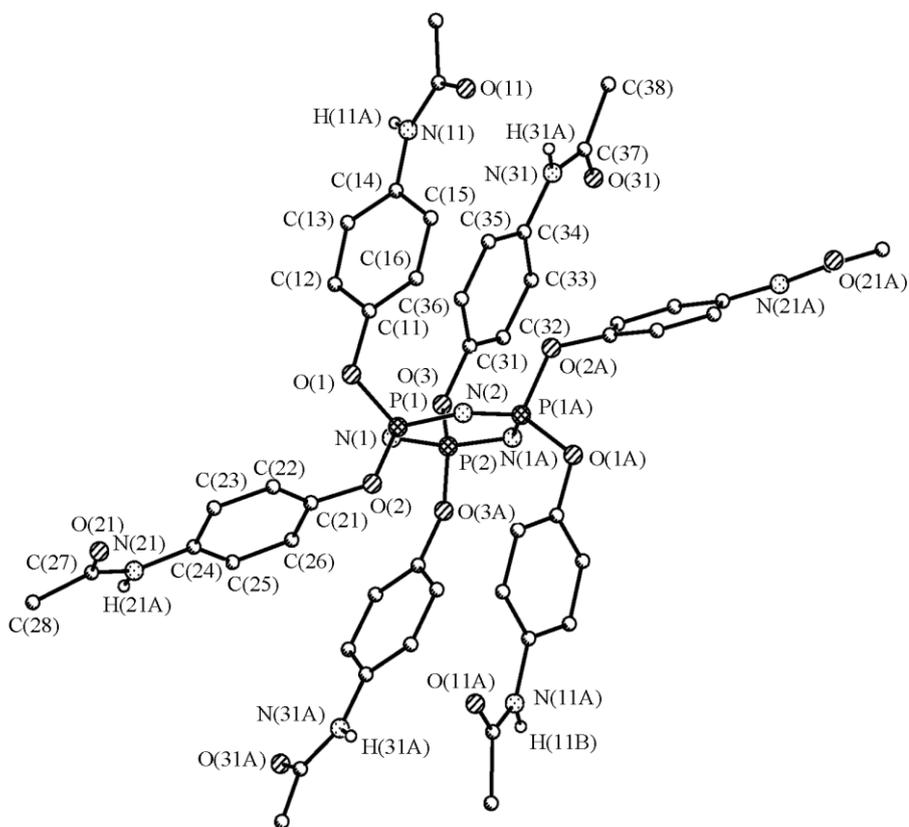


Рисунок 4.24 – Структура молекулы соединения **VIII** по данным рентгеновской дифракции.

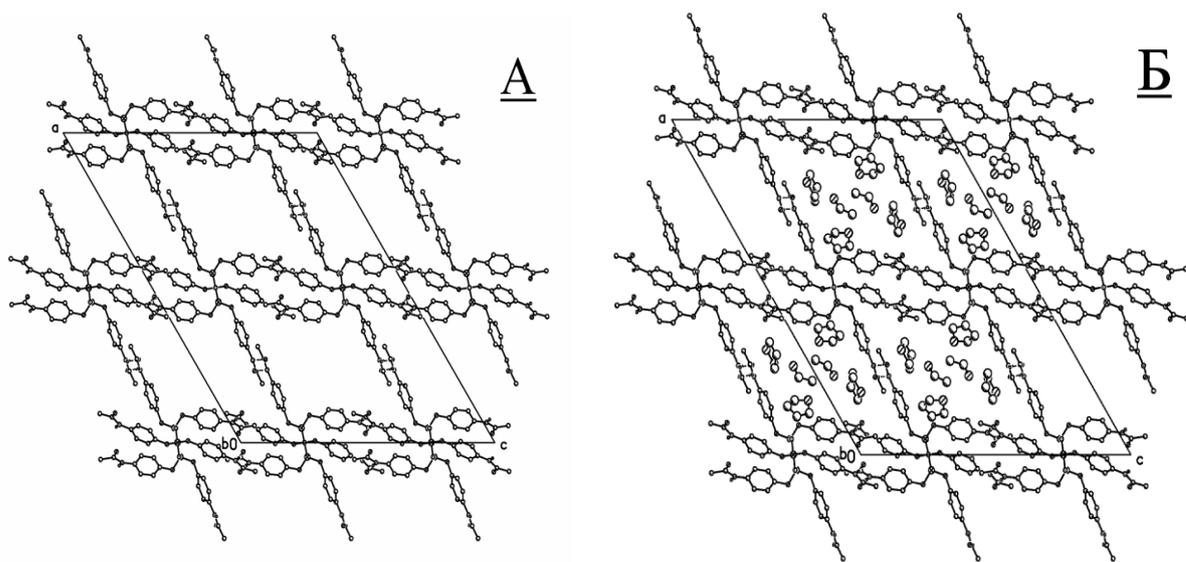


Рисунок 4.25 – Строение кристаллической упаковки соединения **VIII**: А – общий вид каркаса, Б – он же с сольватами ТГФ.

Кривая ТГА (рис. 4.26) перекристаллизованного соединения **VIII** имеет ступенчатый характер. В интервале температур 100 – 125°C наблюдается потеря порядка 30% массы образца. Было предположено, что это обусловлено разрушением супрамолекулярного ансамбля с выделением ТГФ, что подтверждается расчетом соотношения масс сольвата и соединения **VIII**. Таким образом, в процессе перекристаллизации происходит образование довольно прочной кристаллической структуры. Соединение **VIII** после удаления сольватированного ТГФ термически стабильно вплоть до 325°C.

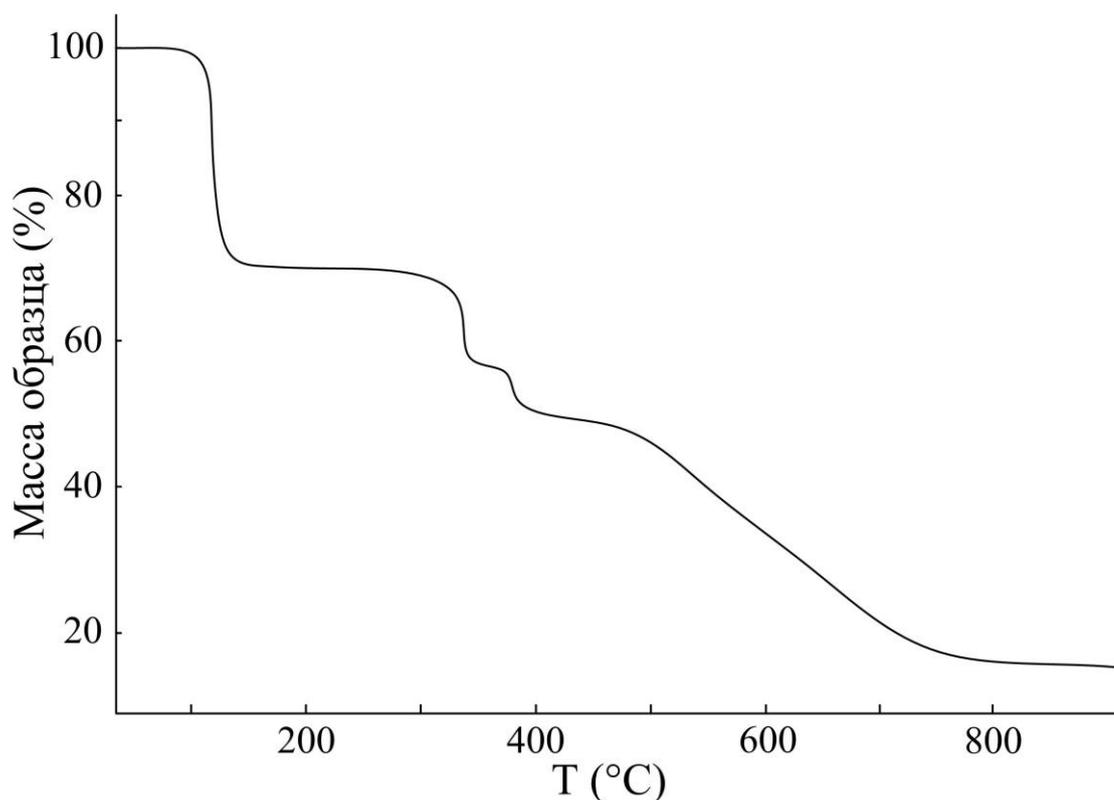


Рисунок 4.26 – Кривая ТГА соединения **VIII**.

На кривой ДСК перекристаллизованного соединения **VIII** при первом нагревании (рис. 4.27, кривая 1) наблюдаются несколько тепловых эффектов. Вначале, в области температур 90-110°C происходит разрушение структур, что согласуется с кривой ТГА (происходит испарение тетрагидрофурана). Вместе с тем, испаряющиеся молекулы ТГФ, частично разрушают и кристаллическую решётку. Данная версия подтверждается характером последующих тепловых эффектов. Второй пик – экзотермический, область его температур 120-170°C. Он связан, очевидно, с рекристаллизацией

разрушенных фрагментов кристаллической решётки соединения **VIII**. Третий пик – эндотермический, в интервале 250-270°C, характерный для плавления вновь сформированного кристалла, что, собственно, и подтверждает сделанное ранее умозаключение.

При охлаждении расплава соединения **VIII** его кристаллизация не происходит, т.е. вещество становится аморфным, поскольку на кривой ДСК (рис. 4.27, кривая 2) наблюдается лишь скачок теплоемкости образца в интервале 110-100°C, соответствующий температуре стеклования. При повторном нагревании застеклованного соединения **VIII** (рис. 4.27, кривая 3) также имеется скачок теплоемкости в области 110-120°C, в которой происходит расстекловывание аморфной фазы, а выше 195°C происходят последовательно экзо- и эндотермические эффекты, отвечающие образованию и плавлению кристаллической фазы, соответственно.

Поскольку ширина пика плавления соединения **VIII**, полученного в результате растворной кристаллизации меньше, а температура плавления выше, чем у образца, полученного в результате охлаждения расплава указанного соединения, можно заключить, что при кристаллизации в растворе формируется более упорядоченная кристаллическая структура.

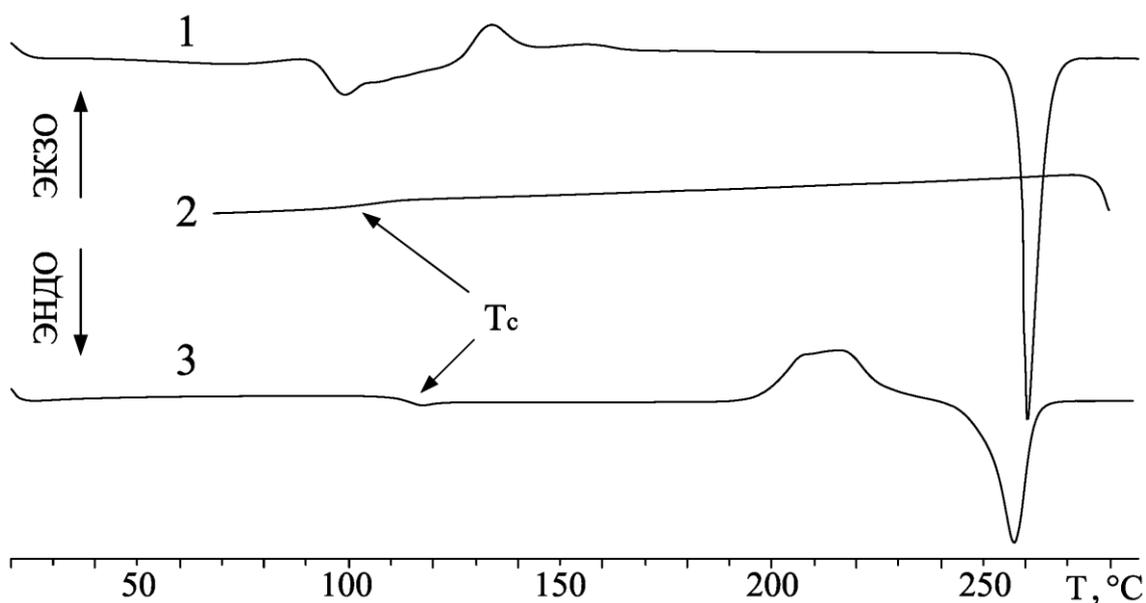


Рисунок 4.27 – Кривые ДСК соединения **VIII** при первом (1), втором (3) нагревании и охлаждении (2).

Соединение **VIII** содержит в себе шесть амидных групп, каждая из которых может реагировать с оксирановым циклом эпоксидной смолы, при этом будет образовываться высокосетчатый полимер, условная структура которого представлена на рисунке 4.28.

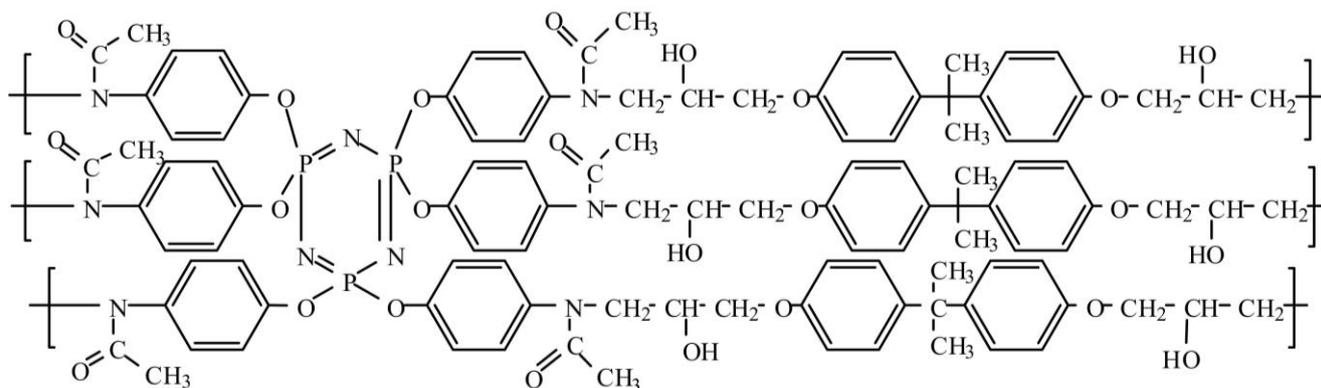


Рисунок 4.28 – Условная формула эпоксидной смолы отвержденной соединением **VIII**.

Для оценки возможности применения соединения **VIII** в качестве отвердителя эпоксидных смол необходимо было определить их взаимную совместимость. Поскольку, как указывалось выше, соединение **VIII** является кристаллическим веществом, растворы-расплавы его с эпоксидной смолой должны описываться структурной диаграммой, содержащей кристаллическое равновесие. Для эксперимента была использована наиболее распространенная смола ЭД-20.

Первоначально были определены зоны взаимодиффузии компонентов методом оптической интерферометрии в широком диапазоне температур. Типичные интерференционные картины при разных температурах показаны на рисунке 4.29. Полная совместимость компонентов в системе соединение **VIII**/ЭД-20 достигается выше температуры плавления фосфазена, о чем свидетельствует разрешенная интерференционная картина, характеризующаяся непрерывным профилем концентрации в междиффузионной области (рис. 4.29 с). Стоит отметить, что при охлаждении раствора соединения **VIII** в смоле до 200°C наблюдается

кристаллизация фосфазена, что исключает получение гомогенной системы при пониженных температурах.

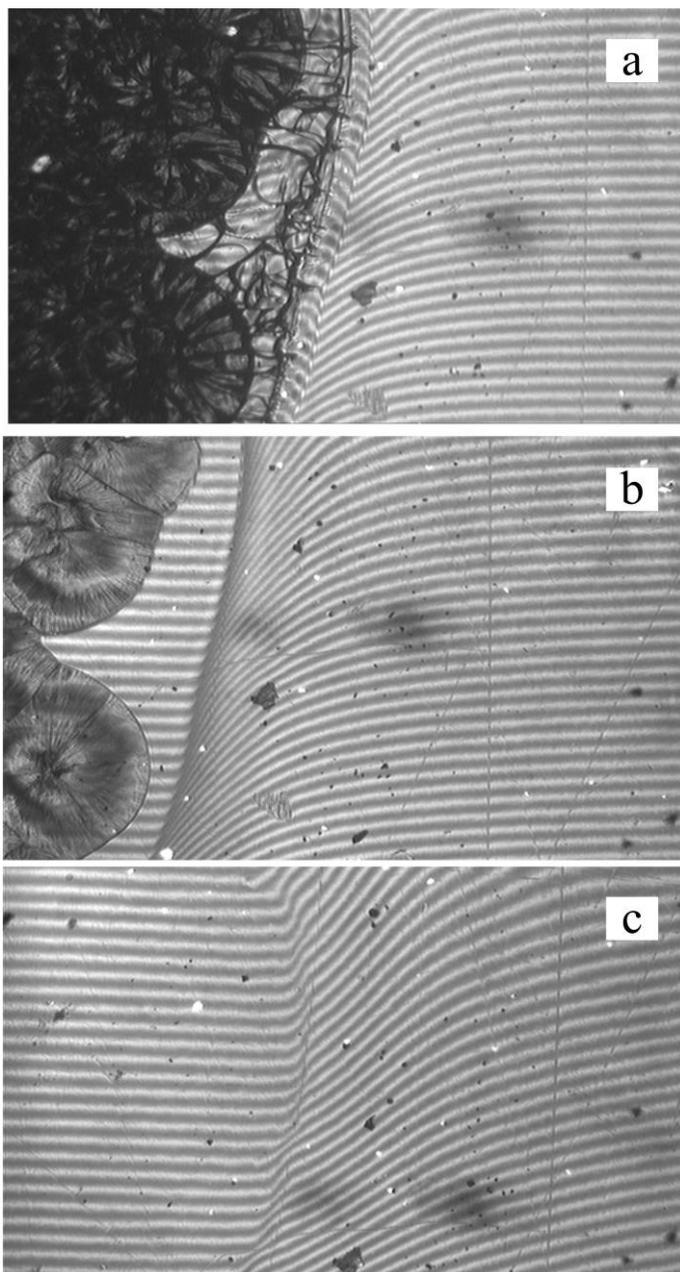


Рисунок 4.29 – Интерференционные картины интердиффузионных зон системы соединения VIII/ЭД-20, полученные при 20 (а), 180 (b) и 270°C (с).

С учетом движения изоконцентрационных плоскостей внутри взаимодиффузионных зон (рис. 4.30) установлено, что процесс смешения компонентов подчиняется диффузионному механизму, поскольку описывается уравнением $x \sim kt^{1/2}$, где k – константа, связанная с коэффициентом взаимной диффузии.

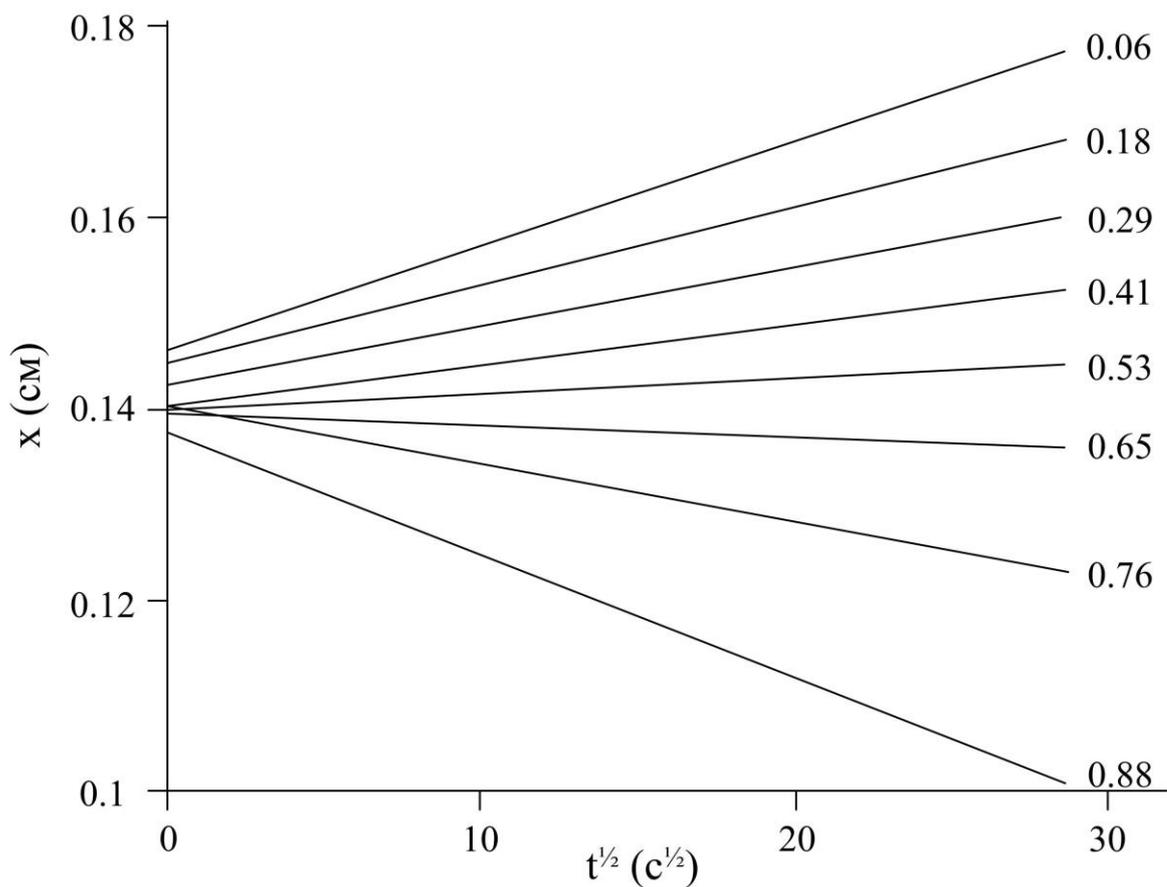


Рисунок 4.30 – Кинетические зависимости движения изоконцентрационных плоскостей в междиффузионной зоне. Цифрами указаны значения массовой доли ЭД-20.

С учетом данных, представленных на рисунке 4.30, были рассчитаны концентрационные зависимости коэффициентов диффузии при температурах 220, 240 и 260 °С. Выявлено, что зависимости имеют аналогичный характер в диапазоне исследованных температур (рис. 4.31). Показано, что значения коэффициентов взаимной диффузии составляют 10^{-6} см²/с в области разбавленных растворов фосфазена и практически стабильны при изменении температуры. При приближении к области концентрированных растворов диффузионные процессы замедляются до 10^{-7} см²/с. Следует отметить, что в этой области концентраций в исследованном интервале температур величина коэффициентов взаимодиффузии изменяется в пределах порядка 0.5. Таким образом, в области предельных концентраций коэффициент диффузии соединения VIII в ЭД-20 на порядок выше, чем у смолы в фосфазен.

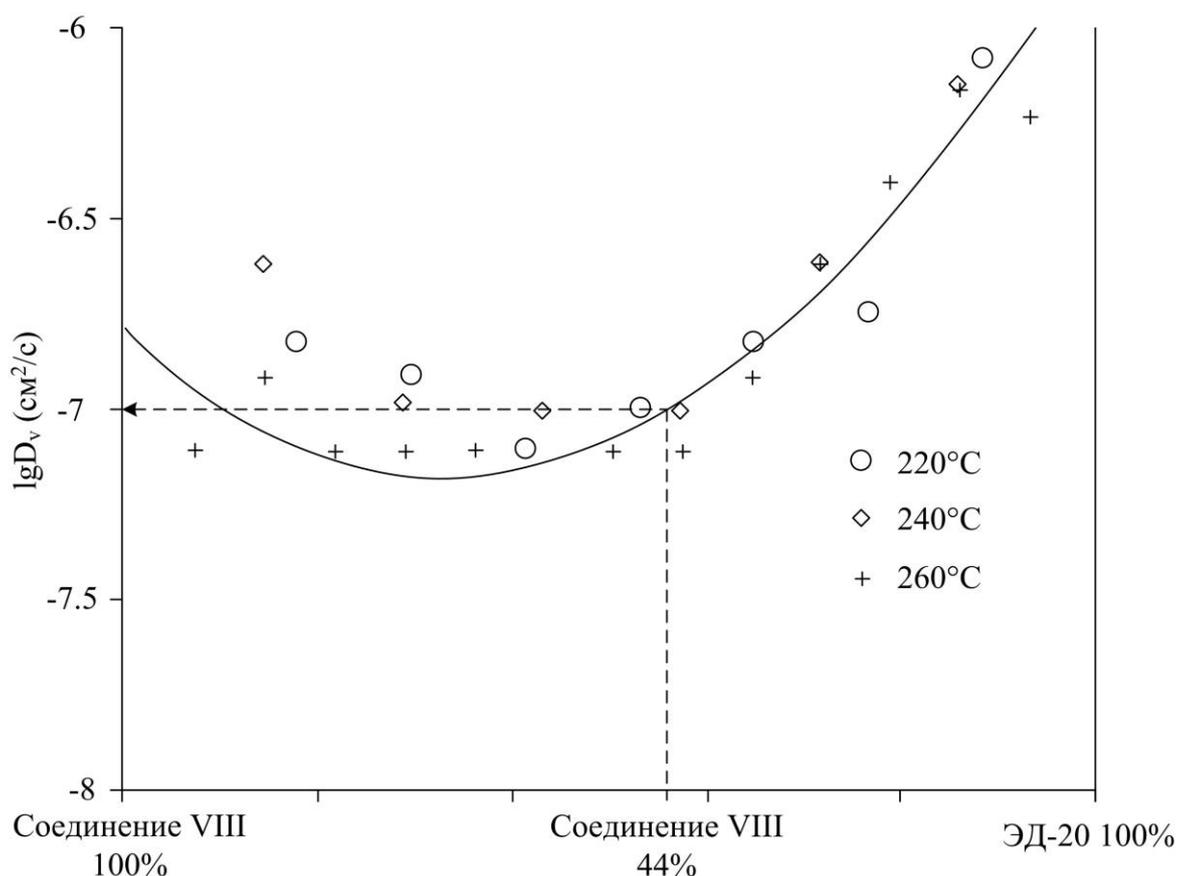


Рисунок 4.31 – Концентрационные зависимости коэффициента взаимодиффузии в полулогарифмическом масштабе при 220, 240 и 260°C.

Для приготовления композиции на основе соединения **VIII** и ЭД-20 были рассчитаны их массовые соотношения, равные 44 и 56% соответственно. Следует отметить, что скорость диффузии при концентрации соединения **VIII** 44% в эпоксидной смоле не изменяется в температурном интервале, представленном на рисунке 4.31, что можно объяснить понижением температуры плавления фосфазена. Его плавление в смеси начинается при ~200°C (рис. 4.32 d), тогда как чистое соединение **VIII** плавится только при 258°C (рис. 4.32 c).

Продолжительность процесса растворения соединения **VIII** в смоле можно рассчитать по константам диффузии (рис. 4.31). Используя формулу $t = R^2/2D$ (где t – время диффузионной релаксации, D – коэффициент диффузии, R – радиус частицы фосфазена), можно сделать вывод, что частица соединения **VIII** размером 200 мкм будет растворяться в смоле при 220°C примерно 30 мин.

Температуру отверждения композиции соединения **VIII**/ЭД-20 оценивали методом ДСК. На рисунке 4.32 d наблюдается экзотермический эффект выше температуры плавления соединения **VIII**, обусловленный началом взаимодействия компонентов. Максимум пика приходится на 280°C, а деструкция материала происходит уже при 300°C, что согласуется с данными ТГА (рис. 4.32 b).

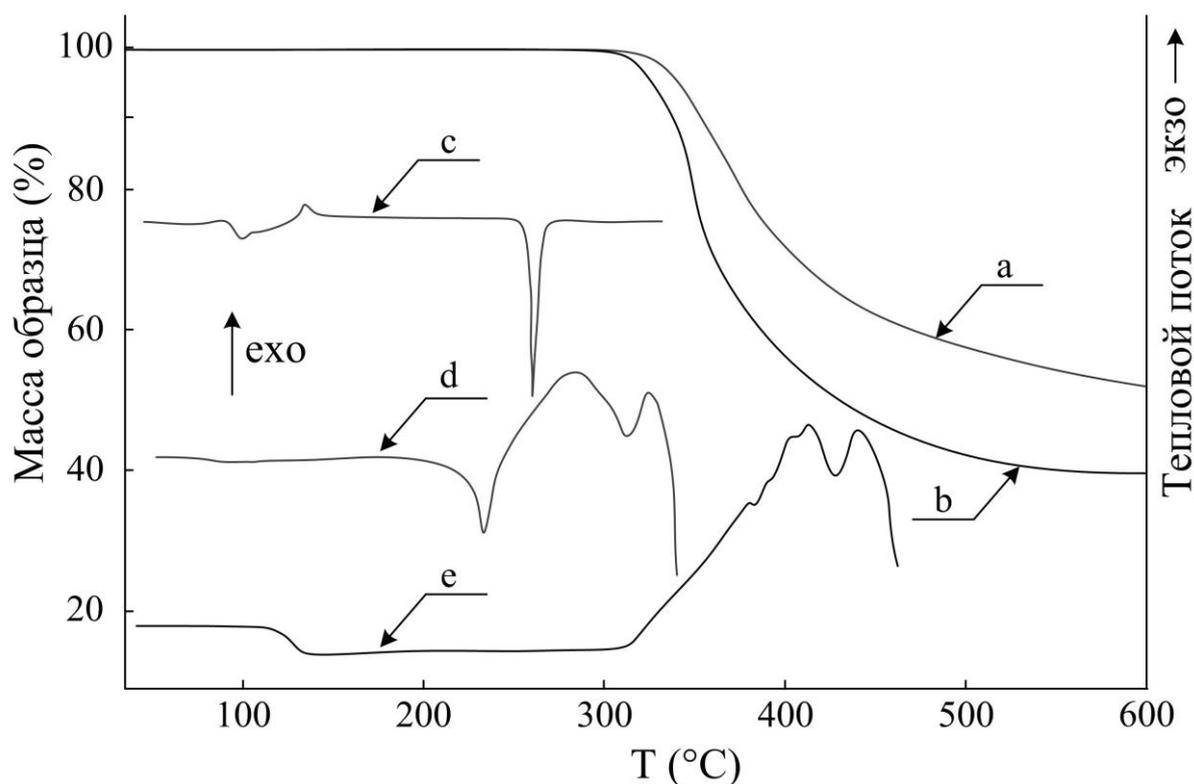


Рисунок 4.32 – Кривые ТГА отвержденной композиции (a) и смеси соединения **VIII**/ЭД-20 (b); и кривые ДСК соединения **VIII** (c), смеси соединения **VIII**/ЭД-20 (d) и отвержденной композиции (e).

Поэтому композиция отверждалась при 280°C в течение 10 мин. За это время происходит полное взаимодействие между компонентами, что было подтверждено данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре эпоксидной смолы (рис. 4.33 b) имеется полоса около 915 см^{-1} , соответствующая асимметричным валентным колебаниям кольца, тогда как в спектрах соединения **VIII** (рис. 4.33 a) и отвержденной композиции эта полоса отсутствует (рис. 4.33 c). О протекании реакции между компонентами свидетельствует также высокое содержание (99%) гель-фракции.

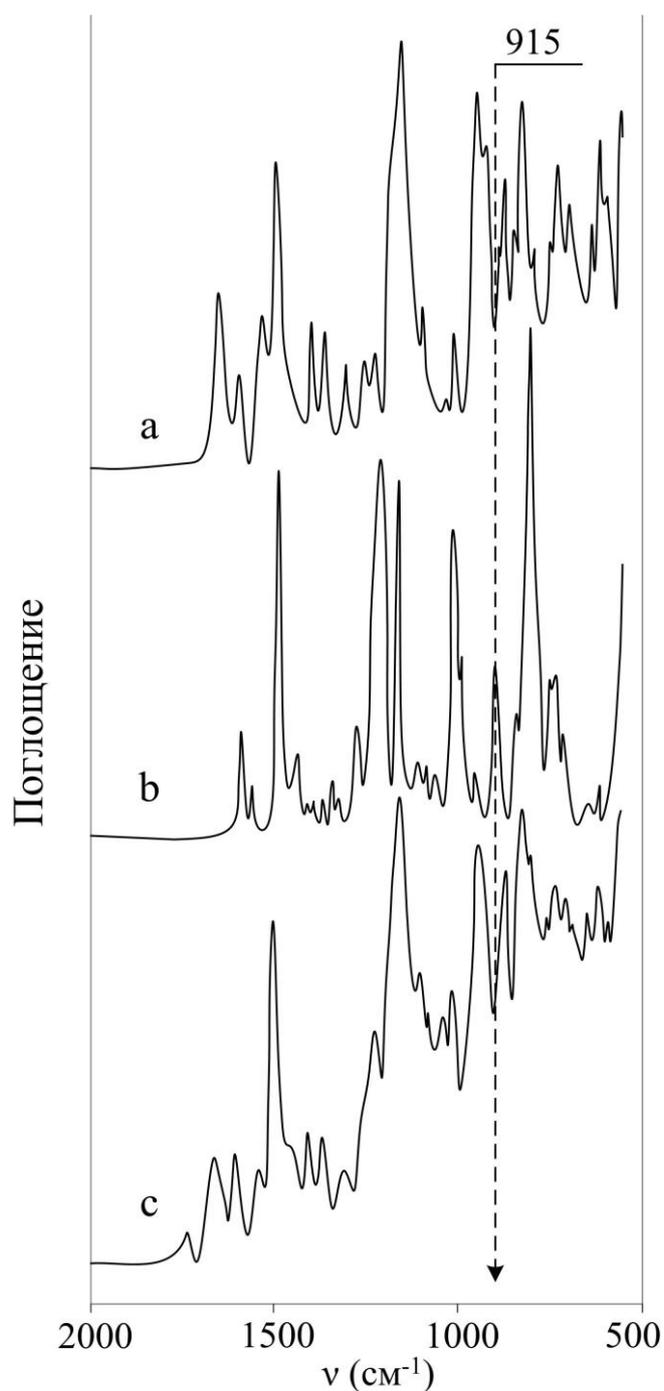


Рисунок 4.33 – ИК-спектры соединения **VIII** (a), ЭД-20 (b) и отвержденной композиции (c).

Еще одним подтверждением того, что при подобранных условиях реакция между компонентами композиции протекает полностью, является характер ДСК кривой отвержденной смолы (рис. 4.32 e). На термограмме отсутствуют какие-либо тепловые эффекты от температуры стеклования композиции (130°C) до температуры начала ее разложения (300°C, ТГА, рис 4.32 b).

Результаты испытаний на горение позволили отнести отвержденную соединением **VIII** эпоксидную смолу к высшей категории пожарной безопасности V0. Время горения вертикально закрепленных образцов при первом и втором приложении пламени составляло всего 1 с, при этом горящих капель не образовывалось.

По данным микроструктурных исследований и количественной обработки микрофотографий, коксовые шапки, образовавшиеся после сжигания отвержденной смолы, были пористыми (рис. 4.34 а). Поры были закрытыми, а их размер варьировался в пределах от 0,2 до 200 мкм, при этом преобладали более мелкие поры (рис. 4.34 б). Образовавшийся кокс был плотным, и его количество при 600°C составляло около 55 % от исходной массы образца по данным ТГА (рис. 4.32 а).

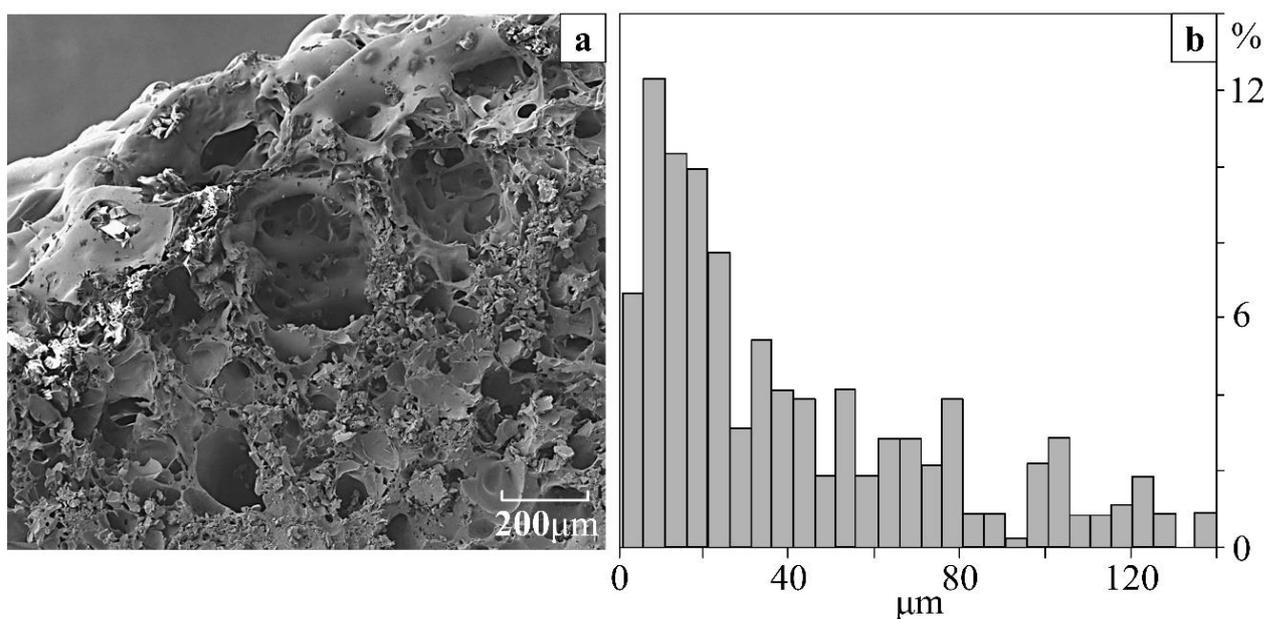


Рисунок 4.34 – СЭМ-фотографии коксовой шапки (а) и относительное распределение пор, образовавшихся при горении, по размерам (б).

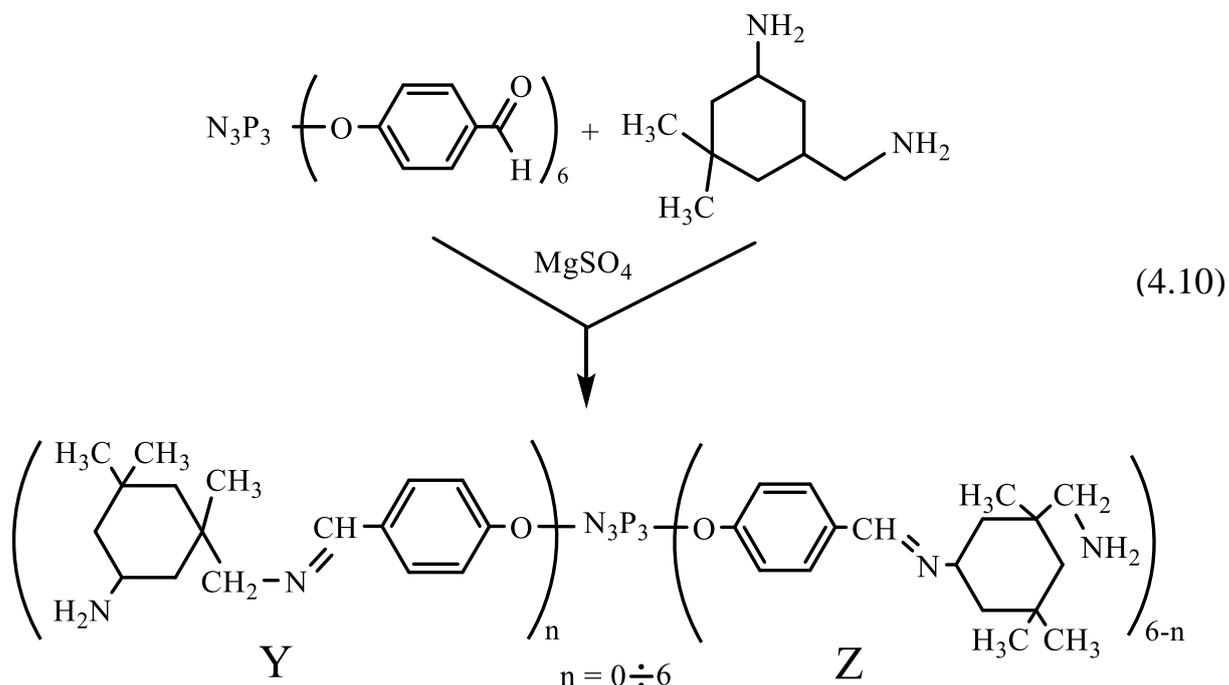
Также композиции соединения **VIII/ЭД-20** апробированы в качестве клея для стали. Прочность на сдвиг составила $4 \pm 0,1$ МПа. При этом наблюдался когезионный разрыв. Когезионный разрыв и сравнительно низкое значение предела прочности можно объяснить высокой хрупкостью отвержденной смолы.

Подводя итог, можно заключить, что гекса-п-ацетамидофеноксиклотрифосфазен гипотетически может быть использован в качестве отвердителя эпоксидных смол и для получения из них негорючих полимерных материалов. Однако из-за его кристаллической структуры, совмещение со смолами является крайне затруднительным трудноуправляемым процессом, а изготовление крупногабаритных и сложнопрофильных изделий на основе разработанных композиций не представляется возможным, равно как и их переработка. Следовательно, при получении фосфазенсодержащих отвердителей следует ориентироваться на то, чтобы эти отвердители были аморфными и легко размягчались при нагревании, или являлись вовсе жидкими при комнатной температуре, а также отверждали смолу в относительно мягких температурных условиях. Поэтому дальнейшим направлением исследования являлся синтез жидких отвердителей на основе аминфосфазенов. Результаты исследований по данному разделу отражены в [214,215].

4.1.3 Синтез аминфосфазенов в массе аминов на примере гекса-п-формилфеноксиклотрифосфазена и изофорондиамин, отверждение ими эпоксидной смолы DER-354

Как было ранее отмечено в литературном обзоре, арилоксифосфазены, содержащие в ароматических радикалах аминогруппы, являются твердыми кристаллическими веществами, что осложняет их совмещение с эпоксидными смолами. Кроме того, синтез подобных соединений многоступенчат и препаративно сложен. Поэтому важным, с точки зрения получения аминоарилоксифосфазенов для отверждения эпоксидных смол, является упрощение методик и возможность регулирования реологических свойств разрабатываемого отвердителя. Для решения обозначенных задач был разработан подход, заключающийся в получении аминоарилоксифосфазенов в массе жидкого амина – изофорондиамин (ИДА), с использованием простого в получении гекса-п-

формилфеноксциклотрифосфазена (*n*-ФФФ). Синтез модифицированного отвердителя проводили постепенным растворением небольших порций *n*-ФФФ в избытке изофорондиамина во избежание слипания порошка, из-за которого время растворения может значительно увеличиться. Только после растворения всего количества *n*-ФФФ в раствор вводился акцептор выделяющейся при реакции воды, так как гетерогенные частицы минеральной соли препятствуют растворению *n*-ФФФ. Общая схема реакции *n*-ФФФ с ИДА представлена на схеме 4.10.



Логично предположить, что из-за наличия в ИДА двух несимметричных аминогрупп, то аминфосфазен также будет содержать два типа азометиновых фрагментов. Для подтверждения версии проведена протонная ЯМР спектроскопия полученного фосфансодержащего отвердителя. Из спектра видно (рис. 4.35 D), что действительно образуются два вида азометиновых фрагментов Y и Z (в соответствие со схемой 4.10). Следует отметить, что фрагментов типа Y образуется примерно в три раза больше чем фрагментов второго типа. Вероятнее всего, это обусловлено стерическими факторами, поскольку аминогруппа, соединенная с метиленовым фрагментом более удалена от объемного цикла ИДА. Кроме того, сравнивая спектры исходного *n*-ФФФ (рис. 4.35 C) и

модифицированного отвердителя можно заключить, что превращение альдегидных групп в азометиновые прошло полностью.

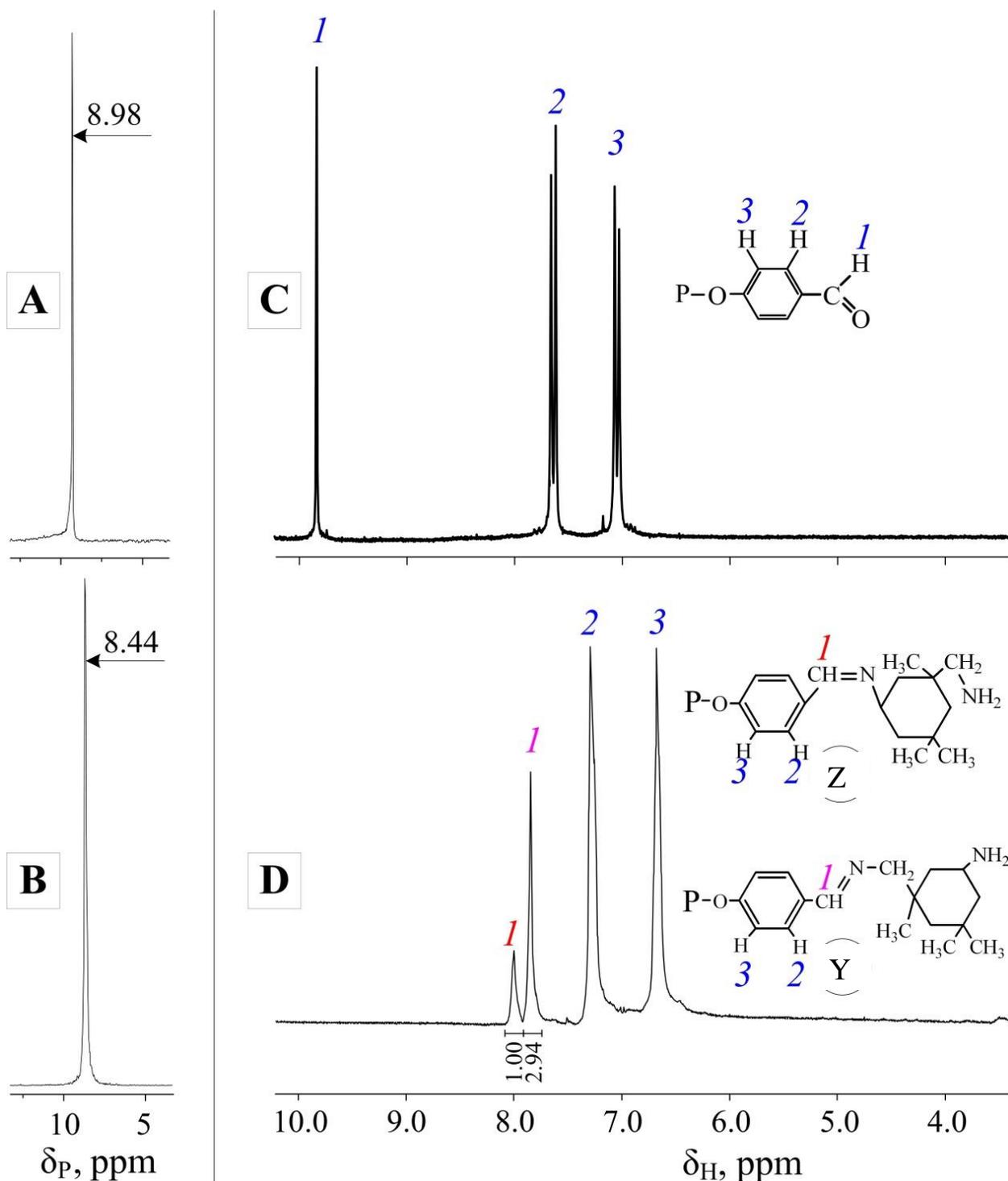


Рисунок 4.35 – ЯМР спектры ^{31}P *p*-ФФФ (А), его продукта реакции с ИДА (В), и ^1H спектры *p*-ФФФ (С) и его продукта реакции с ИДА (D).

Поскольку реакция между *p*-ФФФ и изофорондиамином велась при сравнительно высоких температурах, необходимо было провести фосфорную ЯМР спектроскопию отвердителя. На спектре фосфазенсодержащего

отвердителя наблюдается единственный сигнал в области 8.44 м.д., что указывает на сохранность фосфазенового кольца (рис. 4.35 В). Однако этот сигнал смещён на 0.54 м.д. относительно синглета исходного фосфазена (рис. 4.35 А), что можно объяснить различием в электронных эффектах альдегидных и азометиновых групп воздействующих на атомы фосфора. А поскольку отсутствует мультиплетность сигналов атомов фосфора, то можно заключить, что оба типа азометиновых групп (Y и Z) являются, по сути, равноценными.

Так как функциональность *n*-ФФФ равна шести, а изофорондиамин двум, была вероятность образования разветвленных, олигомерных и полимерных производных. Чтобы установить наличие этих продуктов в отвердителе была проведена MALDI-TOF масс-спектрометрия. Как видно из спектра (рис. 4.36) отвердителя, содержащего 30% масс *n*-ФФФ, олигомерные соединения при взаимодействии *n*-ФФФ и ИДА не образуются, поскольку на спектре присутствует лишь минорный пик, соответствующий массе продукта конденсации *p*-ФФФ с шестью молекулами ИДА, сольватированными протоном матрицы – 1774+H⁺. Вероятнее всего, данный факт обусловлен большим молярным избытком ИДА по отношению к *n*-ФФФ – 17 : 1, что соответствует примерно трем молекулам ИДА на одну карбонильную группу *p*-ФФФ. Это, согласно распределению Флори, способствует образованию индивидуального соединения. Не стоит исключать также стерический фактор, обусловленный громоздкостью молекул *n*-ФФФ и продуктов его конденсации с ИДА. В других образцах, с меньшим содержанием *n*-ФФФ и ИДА, вероятность образования олигомерных продуктов еще ниже.

Далее были изучены характеристики композиций на основе разработанного отвердителя и смолы DER-354. Выбор этой марки смолы был обусловлен высокой вязкостью модифицированного отвердителя и, следовательно, композиций на его основе, что затрудняет работу с ними.

DER-354 является средневязкой смолой (3500 мПа·с) и композиции на ее основе оказались пригодными для исследования.

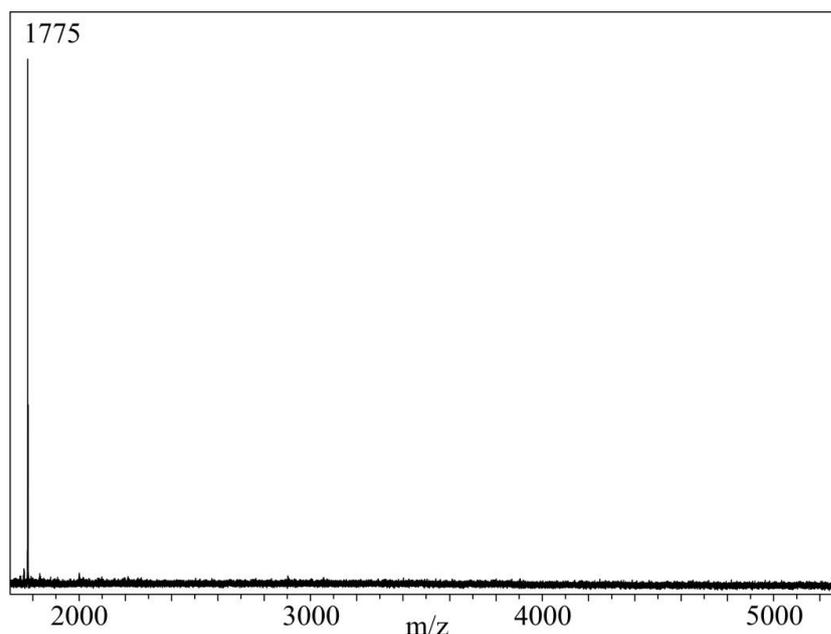


Рисунок 4.36 – MALDI-TOF масс спектр отвердителя, содержащего 30 % масс. *n*-ФФФ в ИДА.

Для оценки жизнеспособности композиций необходимо было определить время их гелеобразования (рис. 4.37).

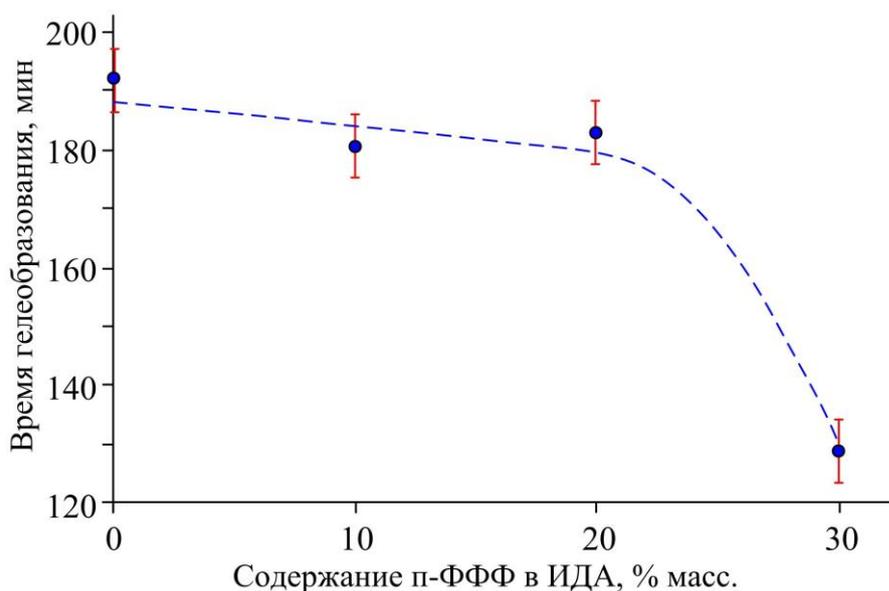


Рисунок 4.37 – Зависимость времени гелеобразования композиций от содержания *n*-ФФФ в ИДА.

Как следует из графика, содержание до 20% масс. *n*-ФФФ в ИДА практически не влияет на время гелеобразования композиций и составляет, в среднем, 3 часа. Однако при содержании 30% масс. *n*-ФФФ в ИДА время

гелеобразования композиций резко уменьшается (примерно на час), что характеризуется их высокой вязкостью. Поэтому были определены динамические вязкости и отвердителей, и приготовленных на их основе композиций.

Из представленных в таблице 4.1 результатов следует, что при содержании *n*-ФФФ в ИДА 10, 20 и 30% масс., вязкость отвердителя возрастает в 5, 50 и 405 раз, соответственно, относительно чистого ИДА. Это можно объяснить увеличением количества объемных макромолекул азометиновых производных *n*-ФФФ в растворе ИДА, обладающих пространственной заторможенностью, а также сокращением содержания изофорондиамин.

Таблица 4.1 – Влияние количества модификатора на вязкость отвердителя и композиций на его основе

Динамическая вязкость, мПа·с	Содержание <i>n</i> -ФФФ в ИДА, % масс.			
	0	10	20	30
Отвердителя	18	90	890	7 300
Связующего	740	1 320	2 740	4 650

Что касается композиций, то при увеличении содержания в них модификатора, их вязкость возрастает в меньшей степени, по сравнению с исходными отвердителями. Вязкость композиций на основе отвердителей, содержащими 10, 20 и 30% масс. *n*-ФФФ, возрастает в 2, 4 и 6 раз соответственно, по сравнению с вязкостью композиции на основе чистого ИДА. При этом композиции с отвердителями, содержащими до 20% масс. *n*-ФФФ включительно, имеют вязкость ниже, чем у чистой DER-354 (3500 мПа·с). В свою очередь, у композиции, содержащей отвердитель с 30% масс. *n*-ФФФ, вязкость на 33% выше вязкости чистой смолы. Очевидно, что содержащийся в отвердителях ИДА снижает вязкость композиций, а объемные молекулы азометиновых производных фосфазена ее увеличивают. На основании вышеизложенного можно заключить, что значительное сокращение времени гелеобразования композиции, содержащей в отвердителе 30% масс. *n*-ФФФ, обусловлено тем, что изначально вязкость

композиции становится выше вязкости смолы при введении в нее отвердителя. Исходя из удовлетворительных реологических свойств, представилось возможным изготовить и испытать образцы на основе разработанных композиций на ряд эксплуатационных характеристик.

Отверждение эпоксидных композиций проводилось ступенчато. На первом этапе их выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре во избежание испарения изофорондиамин, после чего температуру поднимали до 120 °С для обеспечения полного взаимодействия эпоксидных и аминогрупп. Для проверки полноты реакции между компонентами в была проведена ИК спектроскопия отверждённых композиций. При сопоставлении ИК спектров смолы (рисунок 4.38А) и отвержденной композиции на основе чистого ИДА (рисунок 4.38 С) можно заметить, что полоса при 915 см⁻¹, присутствующая в смоле и характерная для асимметричных колебаний оксиранового цикла, отсутствует в композиции. Кроме того, исчезает и полоса, характерная для симметричных колебаний оксирановых циклов в области 1250 см⁻¹. Это указывает на полноту конверсии эпоксидных групп в процессе отверждения. Вместо них образуются третичные аминогруппы, сигнал которых появляется в области 1225 см⁻¹ и отсутствовал ранее на спектре ИДА (рисунок 4.38 В). Аналогичная картина наблюдается и на спектре ИДА, модифицированного фосфазеном (рисунок 4.38 D), и на спектре отвержденной модифицированным отвердителем композиции (рисунок 4.38 E). Кроме того, следует отметить, что в процессе отверждения смолы фосфазенсодержащим отвердителем, сохраняются и фосфазеновый цикл, сигналы колебаний которого находятся в области 1220–1150 см⁻¹, и азометиновые группы, сигнал “stretch” колебаний которых наблюдается при 1680 см⁻¹.

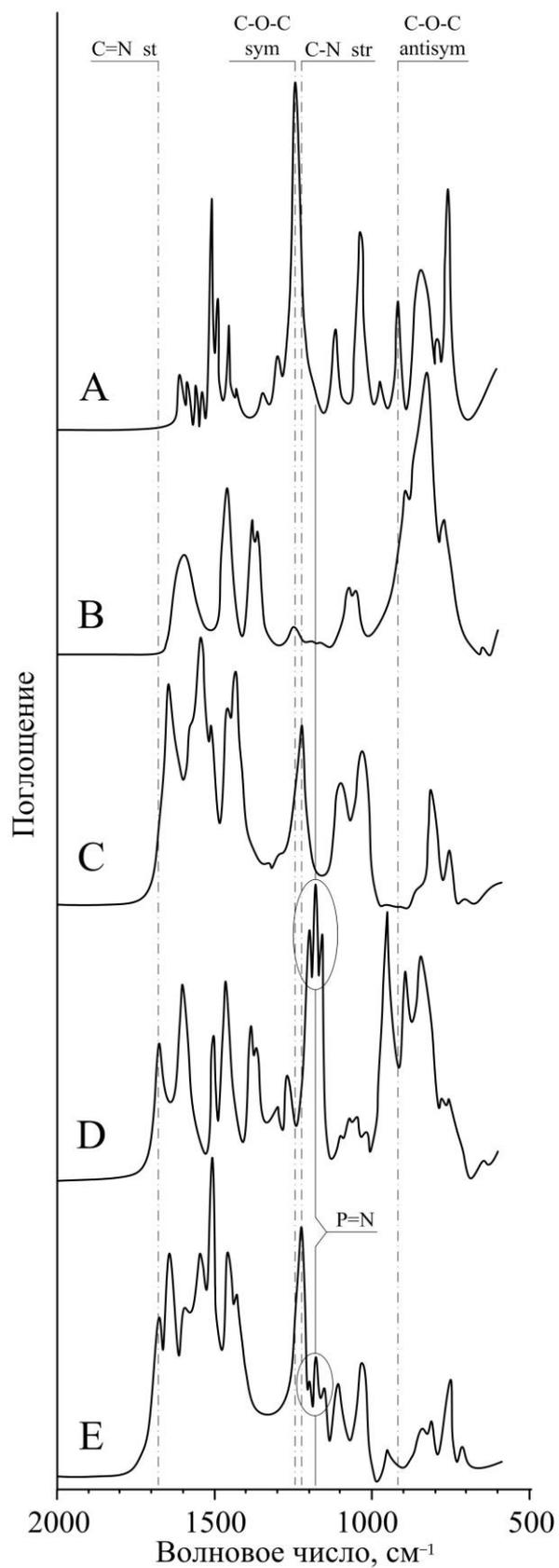


Рисунок 4.38 – ИК спектры: DER-354 (A); ИДА (B); DER-354, отверждённая чистым ИДА (C); ИДА, содержащий 30% масс. *n*-ФФФ (D); DER-354, отверждённая ИДА, содержащим 30% масс. *n*-ФФФ (E).

Наличие фосфазенового модификатора в отвердителе оказало влияние на температуру стеклования исследуемых композиций. Как видно из таблицы 4.1, $T_{\text{стекл}}$ композиций отвержденных ИДА, содержащим до 20% модификатора, несколько выше $T_{\text{стекл}}$ композиций, отвержденных чистым ИДА. Однако при содержании 30% фосфазена в отвердителе, $T_{\text{стекл}}$ отвержденной композиции резко снижается. Можно предположить, что данный факт обусловлен неоднородностью структуры материала из-за стерических факторов, связанных с большим содержанием громоздких азометиновых производных фосфазена (как и в случае с вязкостью).

Таблица 4.2 – Зависимость температуры стеклования отвержденных композиций от содержания в них модификатора (в скобках указано изменение величины характеристики относительно образцов без модификатора).

Характеристика	Содержание <i>n</i> -ФФФ в ИДА, % масс.			
	0	10	20	30
Tg onset (DMA), °C	109	115 (+5.5%)	111 (+1.8%)	71 (-34.9%)
Tg end (DMA), °C	125	131 (+4.8%)	128 (+2.4%)	100 (-20.0%)
Tg (DSC), °C	119	121 (+1.7%)	121 (+1.7%)	89 (-25.2%)

Аналогичное влияние содержания фосфазена прослеживается и для большинства физико-механических характеристик отвержденных композиций (таблица 4.3).

Наибольшее влияние содержание модификатора оказало на характеристики, связанные с растяжением отвержденных композиций, а именно значительно увеличило их прочность и модуль упругости. Это можно объяснить тем, что заместители при атомах фосфора в фосфазене представляют собой линейные полисопряженные структуры, что определяет их жесткость. Поэтому, при равномерном распределении в полимерной матрице, молекулы фосфазена, в случае растяжения образцов, выступают в роли армирующего материала. В случае образцов с отвердителем, содержащим *n*-ФФФ 30% масс., стерический фактор объемных молекул

фосфазенового отвердителя и его высокая концентрация способствуют образованию неоднородных структур, что негативно сказывается на прочности при растяжении.

При испытании отвержденных композиций на сжатие, содержание модификатора практически не оказало влияния на их характеристики. В данном случае жесткие заместители фосфазена не оказывают существенного армирующего действия, при том, что сам фосфазеновый цикл является довольно гибким.

Таблица 4.3 – Зависимость физико-механических и физико-химических характеристик исследуемых композиций от содержания модификатора в отвердителе (в скобках указано изменение величины характеристики относительно образцов без модификатора)

Характеристики	Содержание <i>n</i> -ФФФ в ИДА, % масс.			
	0	10	20	30
Прочность при растяжении, МПа	40.7	52.7 (+29.5%)	50.7 (+24.6%)	38.8 (-4.7%)
Модуль упругости при растяжении, МПа	1 990	2 820 (+41.7%)	2 888 (+45.1%)	2 570 (+29.1%)
Предельная деформация при растяжении, %	2.5	2.7 (+8.0%)	3.0 (+20%)	2.5 (0%)
Прочность при сжатии, МПа	117.8	124.3 (+5,5%)	126.5 (+7,4%)	124.4 (+5,6%)
Модуль при сжатии, МПа	1 160	1 120 (-3,4%)	1 120 (-3,4%)	1 120 (-3,4%)
Предельная деформация при сжатии, %	14,0	13.7 (-2,1%)	13.7 (-2,1%)	14.9 (+6,4%)
Адгезионная прочность, МПа	4.43	4.61 (+4.1%)	4.67 (+5.4%)	4.71 (+9.5%)
Тип разрушения	Адгезионный	Адгезионный	Адгезионный	Адгезионный
Водопоглощение, %	0.25	0.24 (-4.0%)	0.24 (-4.0%)	0.25 (0%)
Водорастворимость, %	0.12	0.12 (0%)	0.12 (0%)	0.12 (0%)

Стоит отметить, что при увеличении количества модификатора в композициях происходит рост адгезионной прочности к стали. Данный факт можно обосновать увеличением содержания азометиновых групп в

материале, которые способны к координации металлов, входящих в состав сплава. При этом, во всех случаях наблюдается адгезионный разрыв.

Стоит отметить, что на физико-химические свойства композиций, такие как водорастворимость и водопоглощение, модификатор практически не влияет.

При испытании на стойкость к горению горизонтально закрепленных образцов было отмечено (таблица 4.4), что все фосфазенсодержащие образцы не образуют горящих капель.

Таблица 4.4 – Результаты испытаний стойкости к горению отвержденных композиций.

Содержание <i>n</i> -ФФФ в ИДА, % масс	Содержание фосфора, % масс	Скорость горения, мм/мин
0	0	17
10	0.26	15
20	0.51	13
30	0.86	10

При этом, с увеличением содержания фосфазена, скорость горения образцов замедлялась, а композиция на основе отвердителя, содержащего 30% *n*-ФФФ оказалась самозатухающей при том, что массовое содержание фосфора в ней менее 1%.

Можно заключить, что разработанный способ получения аминоксодержащих арилоксициклотрифосфазенов позволяет получать эпоксидные композиции с возможностью изготовления на их основе изделий и материалов с пониженной горючестью. Однако, сравнительно низкое время жизни этих композиций и малые значения адгезионной прочности к металлу ограничивают области их использования. Поэтому следующим этапом исследования являлась разработка эпоксидных композиций на основе арилоксифосфазенсодержащих отвердителей с длительным сроком хранения и повышенной адгезией к стали. Результаты исследований по данному разделу отражены в [216].

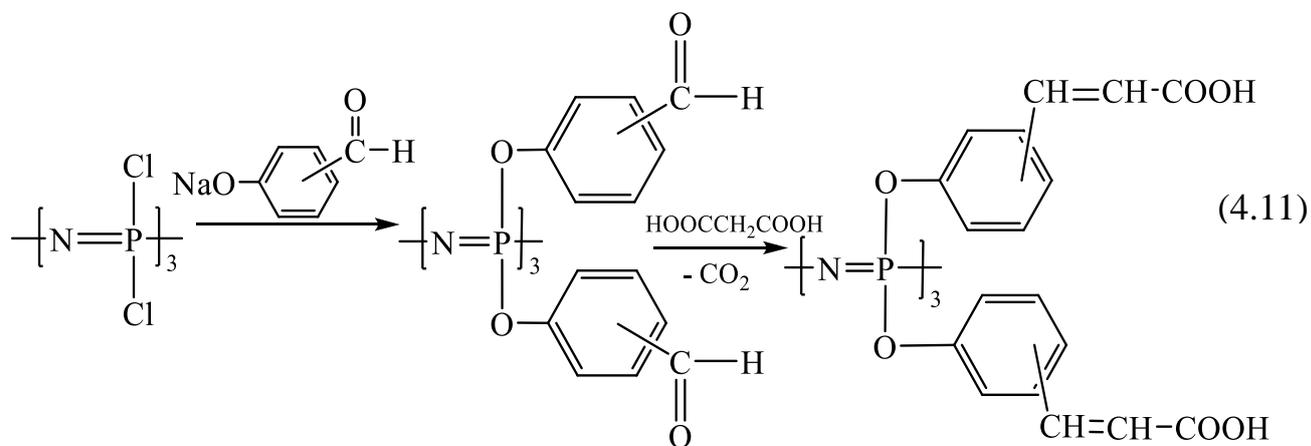
4.1.4 Карбоксиарилоксициклотрифосфазены, получение на их основе высокоадгезионных эпоксидных композиций.

В качестве отвердителей эпоксидных смол, придающим композициям на их основе высокую адгезию к металлам, зарекомендовали себя различные ангидриды дикарбоновых кислот. Кроме того, такие композиции отверждаются при повышенной температуре, что позволяет хранить и перерабатывать их довольно длительное время. К сожалению, синтез арилоксифосфазенов с ангидридными группами, хоть и возможен, но крайне трудоемок. Тем не менее, исходя из химизма отверждения ангидридами кислот становится очевидным, что карбоксильные группы этих кислот принимают непосредственное участие в процессе отверждения. Следовательно, было сделано предположение, что карбоксильные производные фосфазенов можно будет использовать в качестве отвердителей смол.

Поскольку карбоксиарилоксифосфазены невозможно получить реакцией соответствующих карбоксифенолов с галогенфосфазенами, наиболее простым способом синтеза таких соединений является химическая модификация формилфеноксифосфазенов, а именно превращение содержащихся в них альдегидных групп в карбоксильные.

Ранее было показано, что карбоксифеноксифосфазены являются кристаллическими веществами с высокими температурами плавления и плохой растворимостью в различных связующих, что обусловлено большим числом внутримолекулярных водородных связей с участием карбоксильных групп, формирующих жёсткий каркас этих самых молекул [65]. Следовательно, использование таких производных для отверждения эпоксидных смол является неприемлемым. Поэтому был предложен подход по уменьшению внутримолекулярных взаимодействий за счет увеличения углеводородных цепей между бензольными кольцами и карбоксильными группами в органических радикалах карбоксиарилоксициклотрифосфазенов. Задача решалась путем превращения

альдегидных групп в гекса-(*n, o, m*)-формилфеноксициклотрифосфазенах (*n*-ФФФ, *o*-ФФФ, *m*-ФФФ соответственно) в карбоксиэтильные по реакции Дебнера, согласно схеме 4.11.



Строение синтезированных гекса-β-карбоксиэтилфеноксициклотрифосфазенов, далее (*n, o, m*)-КЭФФ, подтверждали ЯМР спектроскопией. На фосфорных ЯМР спектрах всех трех КЭФФ присутствуют синглетные сигналы (рис. 4.39), что свидетельствует об отсутствии деструктивных воздействий на фосфазеновый цикл в процессе проведения конденсации Дебнера, которая проводится в довольно агрессивных условиях, а именно при кипячении в пиридине в присутствии малоновой кислоты и пиперидина.

Из протонных ЯМР спектров (*n, o, m*)-КЭФФ (рис. 4.40) следует, что в процессе конденсации Дебнера происходит полная конверсия альдегидных групп, о чем свидетельствует отсутствие сигналов их протонов в области 9.8–10 м.д. Вместе с тем наблюдаются сигналы протонов этильных групп (протоны «г» и «д»), что косвенно подтверждает образование кумаровых фрагментов. Однако, в результате дейтериевого обмена с растворителем, сигналы протонов карбоксильных групп по представленным спектрам зафиксировать не удалось, поэтому решено было дополнительно изучить соединения посредством ¹³C ЯМР.

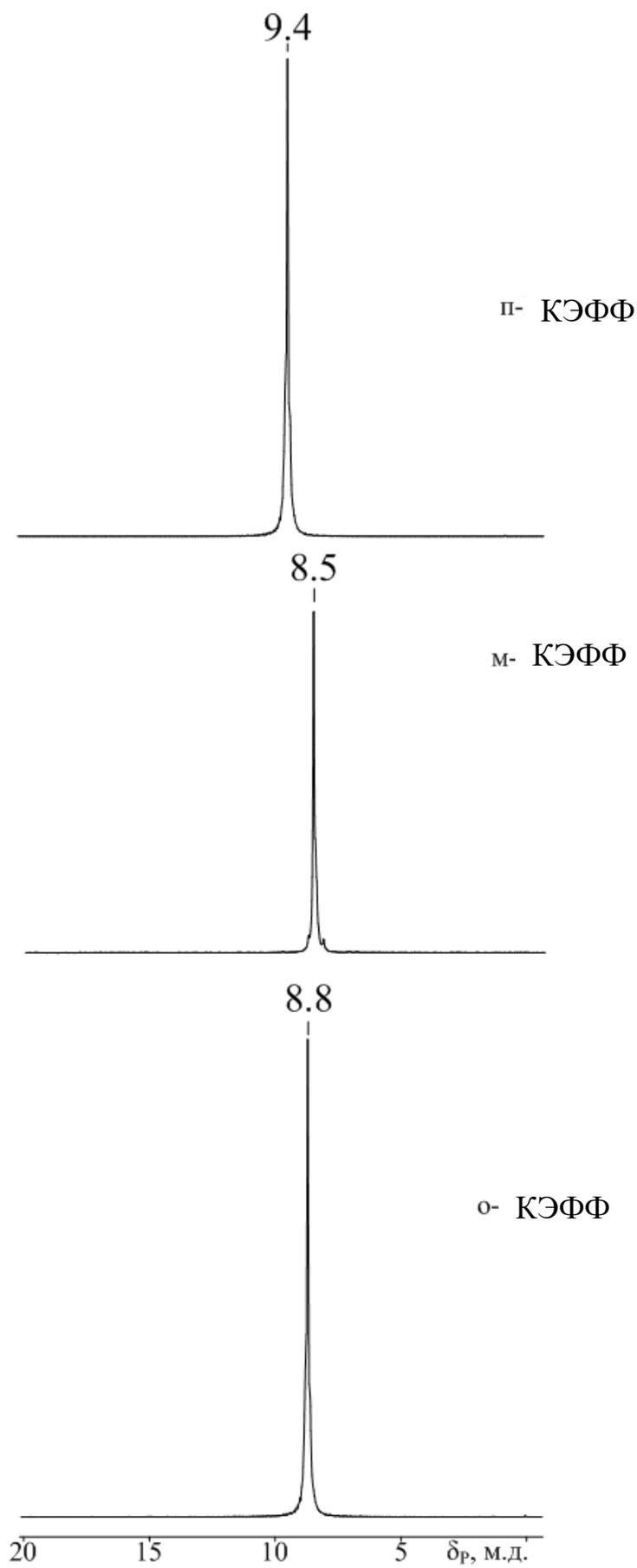


Рисунок 4.39 – ^{31}P ЯМР спектры КЭФФ.

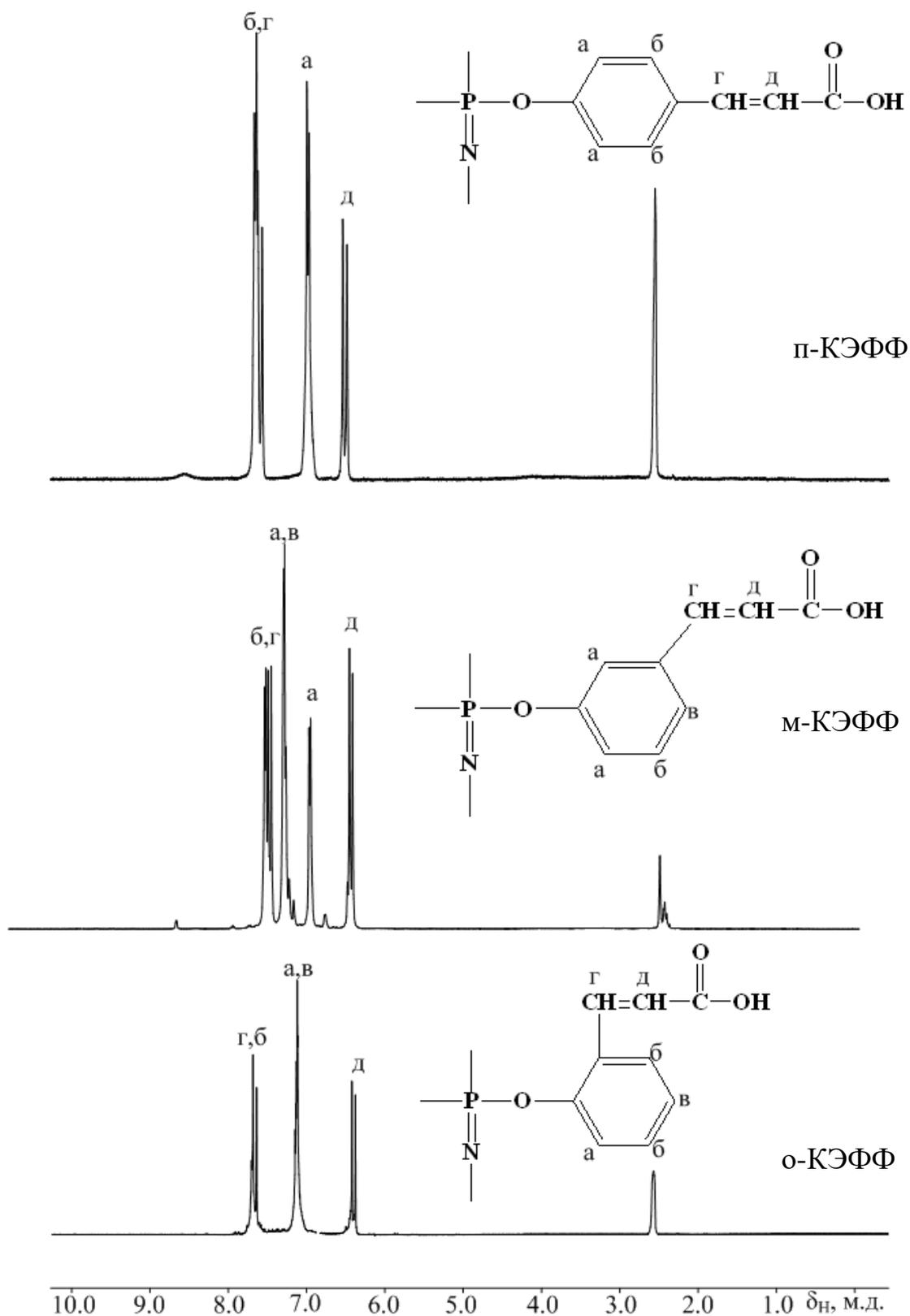


Рисунок 4.40 – ^1H ЯМР спектры КЭФФ

Как видно из углеродных спектров (*n*-,*o*-,*m*-)КЭФФ (рис. 4.41), во всех трех продуктах имеются сигналы атомов углерода карбоксильных групп в области 167-168 м.д.

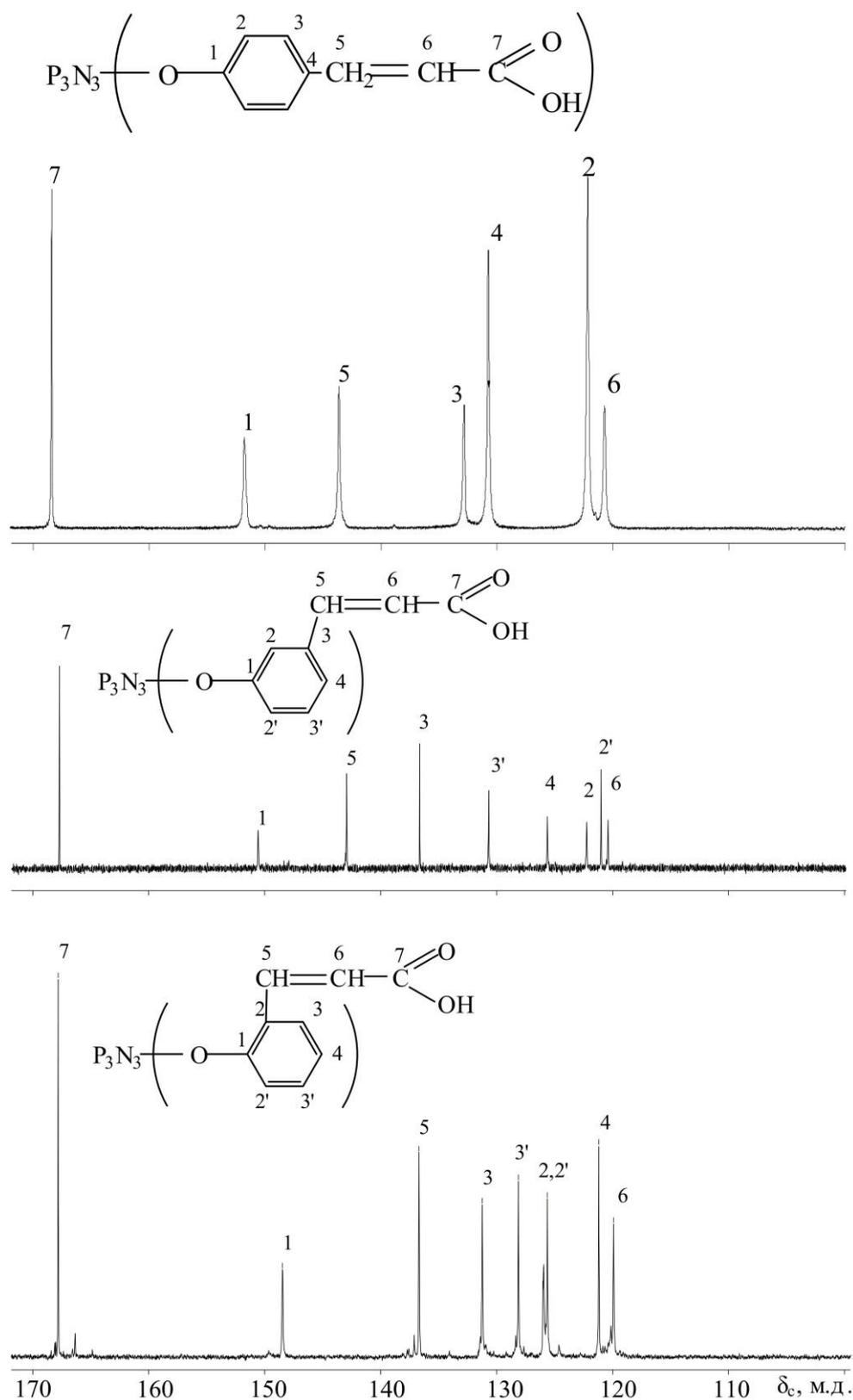


Рисунок 4.41 – ^{13}C ЯМР спектры КЭФФ.

При этом по углеродному спектру, в виду большого времени релаксации ядер углерода, определить количественное содержание $-\text{COOH}$

невозможно. Поэтому, для окончательного подтверждения образования целевых продуктов проведена MALDI-TOF масс-спектрометрия (рис. 4.42).

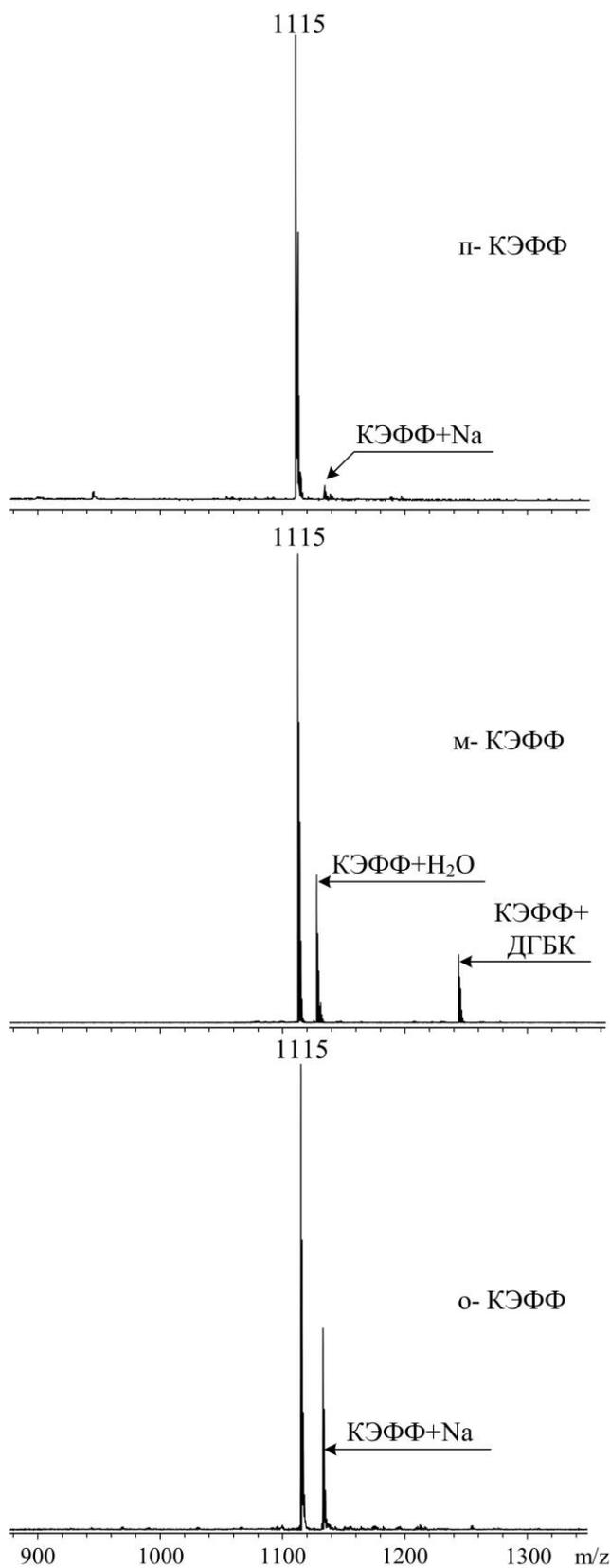


Рисунок 4.42 – MALDI-TOF масс-спектры КЭФФ

На спектрах (*n*-,*o*-,*m*)-КЭФФ присутствуют сигналы, соответствующие молекулярным массам целевых соединений, сольватированных протонами матрицы (1115 *m/z*): для (*n*-,*o*-)-КЭФФ наблюдаются продукты их сольватации ионами натрия (1137 *m/z*), а для *m*-КЭФФ продукты гидратации (1132 *m/z*) и сольватации матрицей (1268 *m/z*) – дигидроксibenзойной кислотой. По совокупности результатов можно заключить, что синтезированы в чистом виде индивидуальные соединения – гекса-(*n*-,*o*-,*m*)-β-карбокситенилфеноксциклотрифосфазены.

Как уже говорилось ранее, для совмещения с эпоксидными смолами необходимо, чтобы карбоксифосфазены были аморфными и размягчались при температурах меньших, чем начинались процессы отверждения смолы. Следовательно, необходимо было изучить температурное поведение (*n*-, *o*-, *m*)-КЭФФ, которое оценивалось посредством ДСК и ТГА.

При нагревании *n*-КЭФФ на кривой ДСК (рис. 4.43 а) отсутствуют какие либо тепловые эффекты до температуры 320°C при которой наблюдается экзотермический пик, что не соответствует ни плавлению, т.к. оно сопровождается поглощением теплоты, ни скачку теплоемкости, характерному для расстекловывания аморфной составляющей. При этой же температуре, согласно данным ТГА (рис. 4.43 а) происходит резкая потеря массы образцом порядка 22%, после чего процесс термодеструкции замедляется. Известно, что при повышенных температурах карбоновые кислоты подвержены декарбоксилированию и, согласно расчету, в *n*-КЭФФ при указанной температуре этот процесс протекает с участием всех карбоксильных групп. Известно, что декарбоксилирование является процессом эндотермическим, однако согласно ДСК наблюдается выделение теплоты (рис. 4.43 б). Для установления причины этой аномалии образец был *n*-КЭФФ был нагрет до 320°C и полученный остаток исследован с помощью твердотельной ¹³C ЯМР спектроскопии, поскольку продукт оказался полностью нерастворимым.

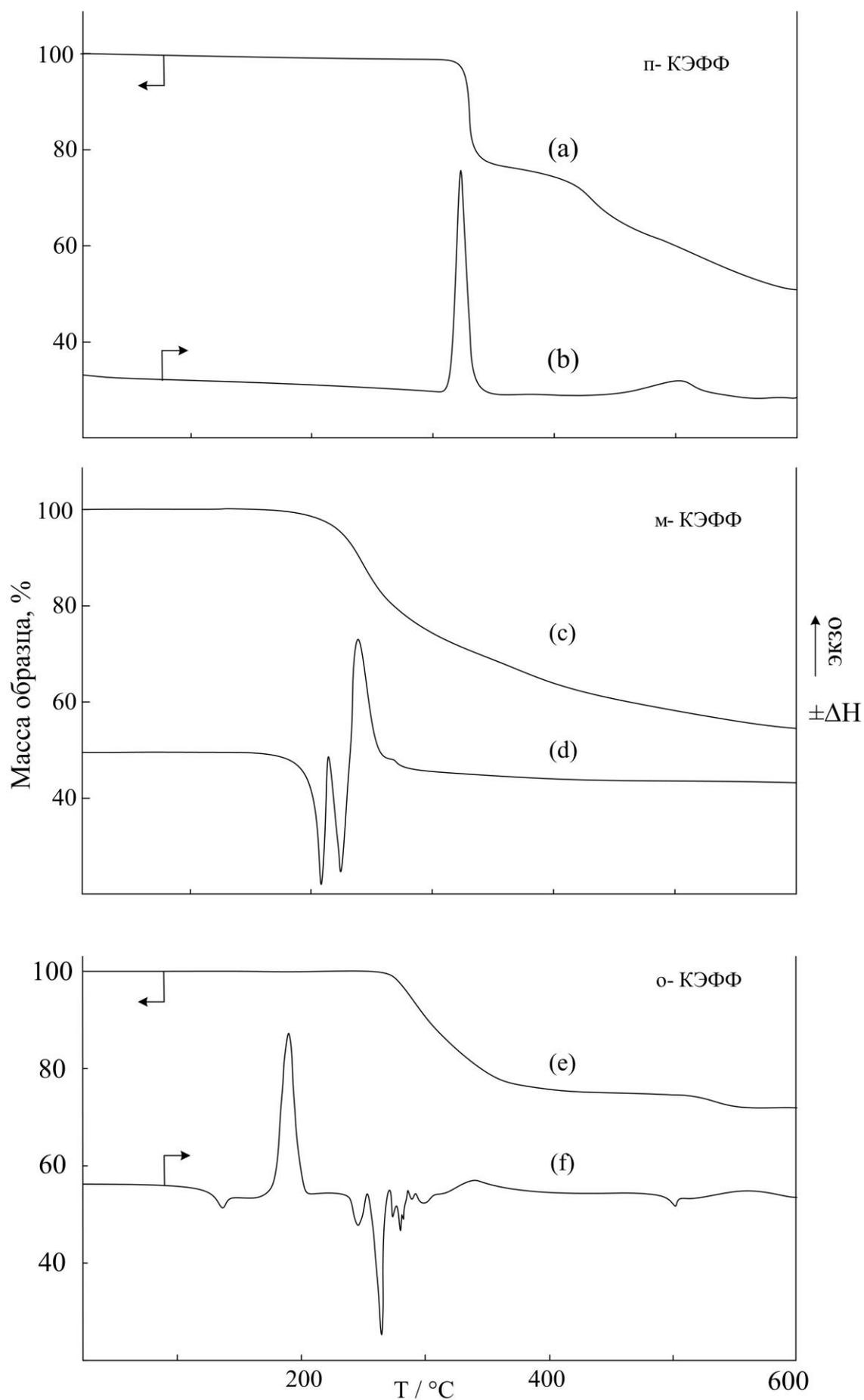


Рисунок 4.43 – ДСК (b, d, f) и ТГА (a, c, e) термограммы КЭФФ.

При сравнении углеродных спектров исходного *n*-КЭФФ, снятого в растворителе (рис. 4.44 а), и прогретого *n*-КЭФФ, зарегистрированного в твердом теле, следует отметить отсутствие в последнем сигналов атомов углерода, характерных для карбоксильных групп в области 168 м.д., что подтверждает протекание полного декарбоксилирования.

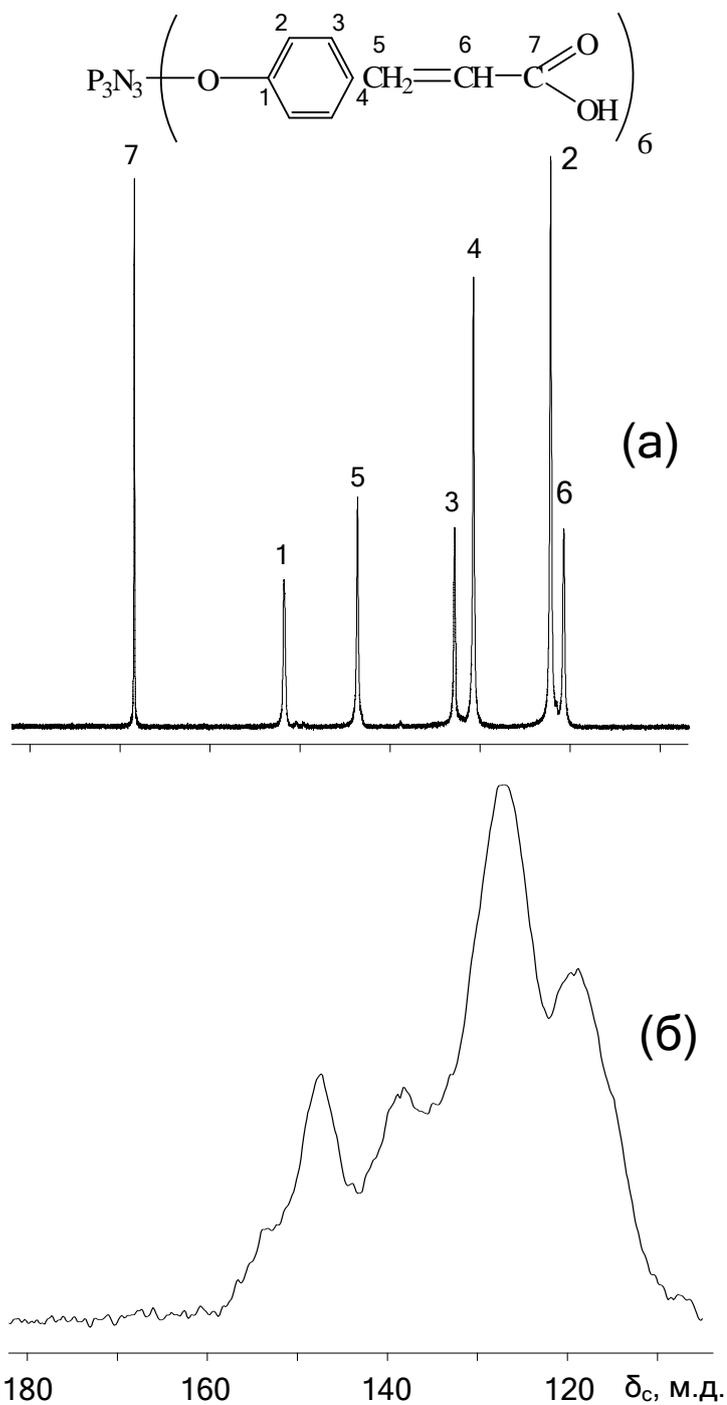


Рисунок 4.44 – ¹³C ЯМР спектры исходного *n*-КЭФФ (а) и прогретого при 320°С 5 мин (б).

Как известно, процесс декарбоксилирования коричной кислоты сопровождается образованием стирола, следовательно, можно полагать, что в случае фосфазеновых производных, содержащих кумаровые радикалы, должна протекать аналогичная реакция. Однако ввиду уширенных линий на твердотельном ^{13}C ЯМР спектре подтвердить данный факт не представляется возможным, поэтому была проведена ИК спектроскопия *n*-КЭФФ (рис. 4.45). В ИК спектре прогретого *n*-КЭФФ исчезает полоса характерная для колебаний двойных $\text{C}=\text{C}$ связей (1632 см^{-1}), и появляется полоса при 525 см^{-1} , принадлежащая деформационным маятниковым колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$, из чего следует, что при образовании стирольных фрагментов одновременно протекает и их полимеризация. Это одновременно объясняет и нерастворимость продукта пиролиза, и экзотермический, а не эндотермический эффект процесса декарбоксилирования.

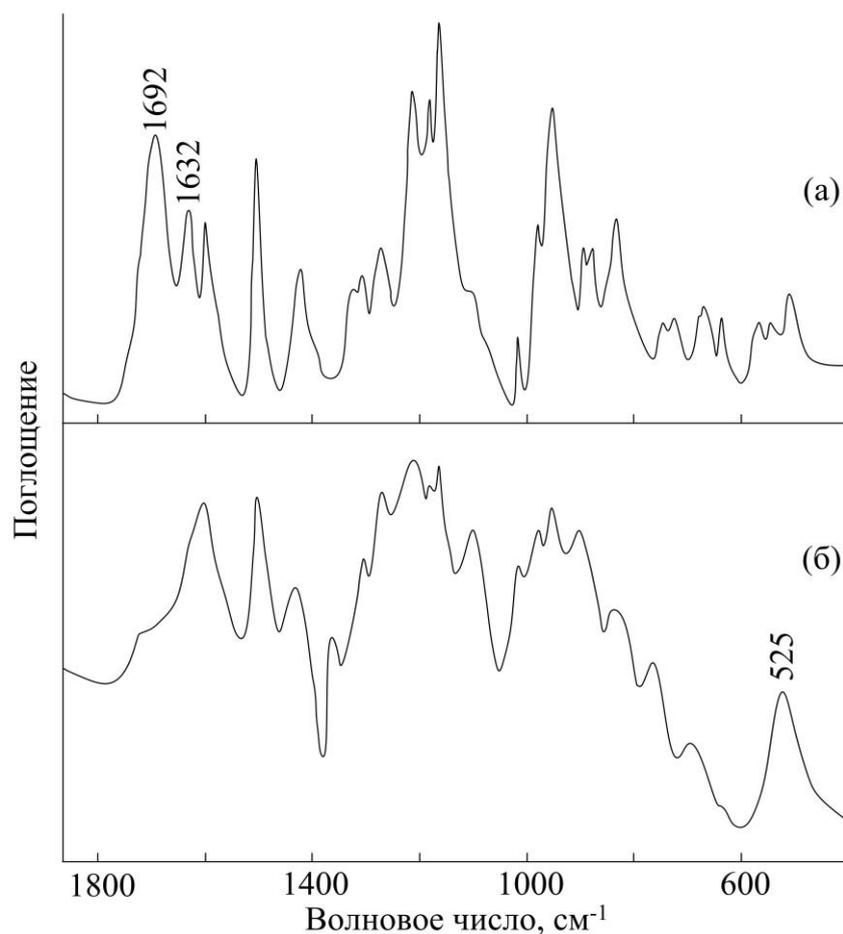


Рисунок 4.45 – ИК спектр исходного *n*-КЭФФ (а) и прогретого при 320 °С 5 мин (б).

Поскольку из термического анализа не удалось определить, является ли *n*-КЭФФ кристаллическим и аморфным, вещество исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния. На полученной рентгенограмме (рис. 4.46) имеется группа пиков, по положению которых были рассчитаны значения межплоскостного расстояния *d*, диаметры области кристалличности *D* и параметр разупорядоченности (табл. 4.4). Для квазикристаллических систем параметр разупорядоченности не превышает 0.10, что свидетельствуют о наличии упорядоченных областей в образце фосфазена и о его кристалличности.

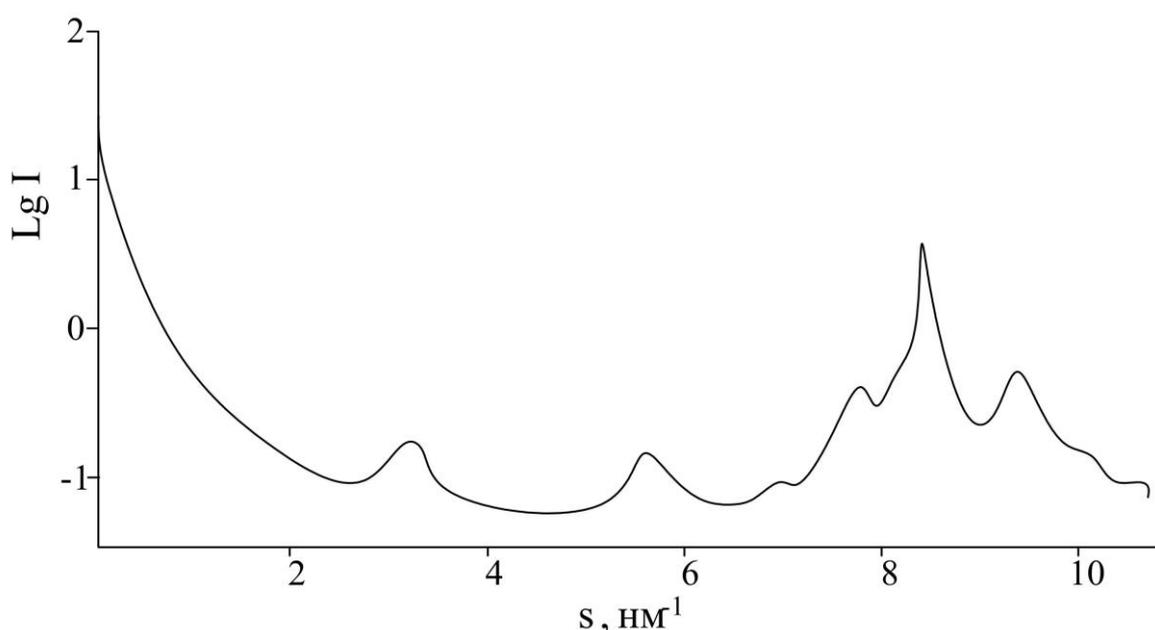


Рисунок 4.46 – Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния образцов *n*-КЭФФ (*s* – угловой вектор).

Таблица 4.4 – Параметры квазикристаллической структуры *n*-КЭФФ

Номера пиков	1	2	3	4	5
Значения диаметра рассеивающих кластеров <i>D</i> , Å	344.8	293.3	400.1	1053.3	379.2
Величина межплоскостного расстояния <i>d</i> , Å	19.6	11.4	8.4	7.9	7.2
Параметр разупорядоченности межплоскостных расстояний	0.08	0.06	0.05	0.03	0.04

Соответственно, *n*-КЭФФ непригоден для использования в качестве отвердителя эпоксидных смол.

На термограмме *m*-КЭФФ, также как и *n*-КЭФФ, не наблюдается переходов второго рода. На термограмме присутствуют последовательно два эндотермических пика при 210 и 230 °С и экзотермический при 250 °С. При этом исходя из ТГА, интенсивная потеря массы образцом начинается при 220 °С. Следовательно можно предположить, что первый эндотермический пик соответствует плавлению образца, второй – началу декарбоксилирования, резко переходящему в экзотермическую полимеризацию образующихся стирольных радикалов. Для подтверждения первоначально было проведено малоугловое рентгеновское рассеяние *m*-КЭФФ, на рентгенограмме которого (рис. 4.47), как и в случае *n*-КЭФФ, имеется группа пиков, свидетельствующих о кристаллической природе образца.

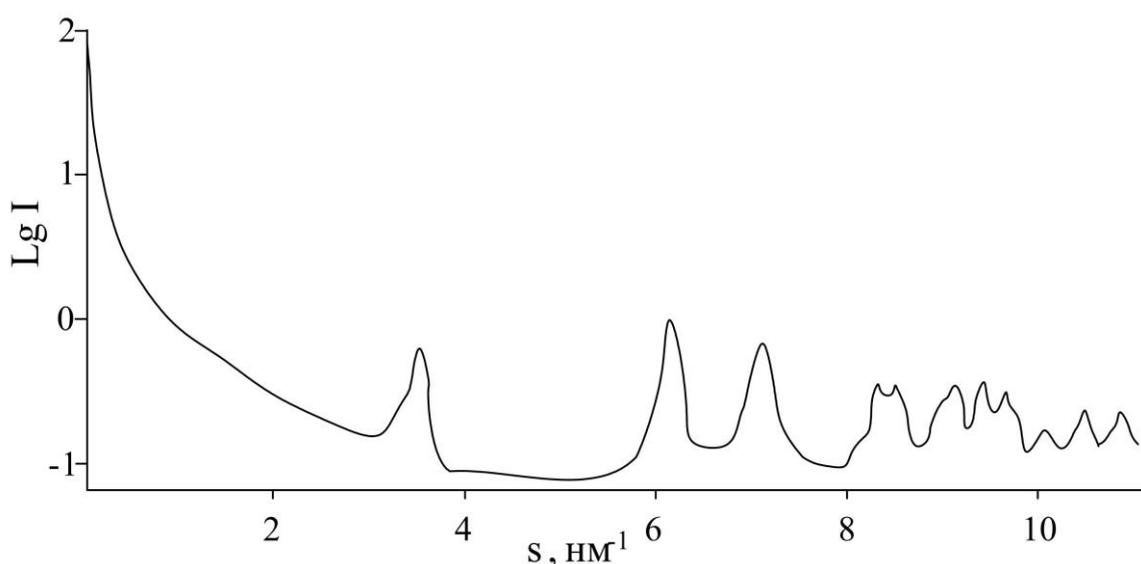


Рисунок 4.47 – Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния образцов *m*-КЭФФ.

В ИК спектре *m*-КЭФФ прогретого до 230 °С (рис. 4.48) исчезают валентные колебания карбонильных групп при 1690 см⁻¹ и двойных углерод-углеродных связей при 1632 см⁻¹, которые наблюдаются на спектре исходного фосфазена. Кроме того, в спектре появляется пик, относящийся к деформационным и маятниковым колебаниям С–Н связей, а сам образец является нерастворимым.

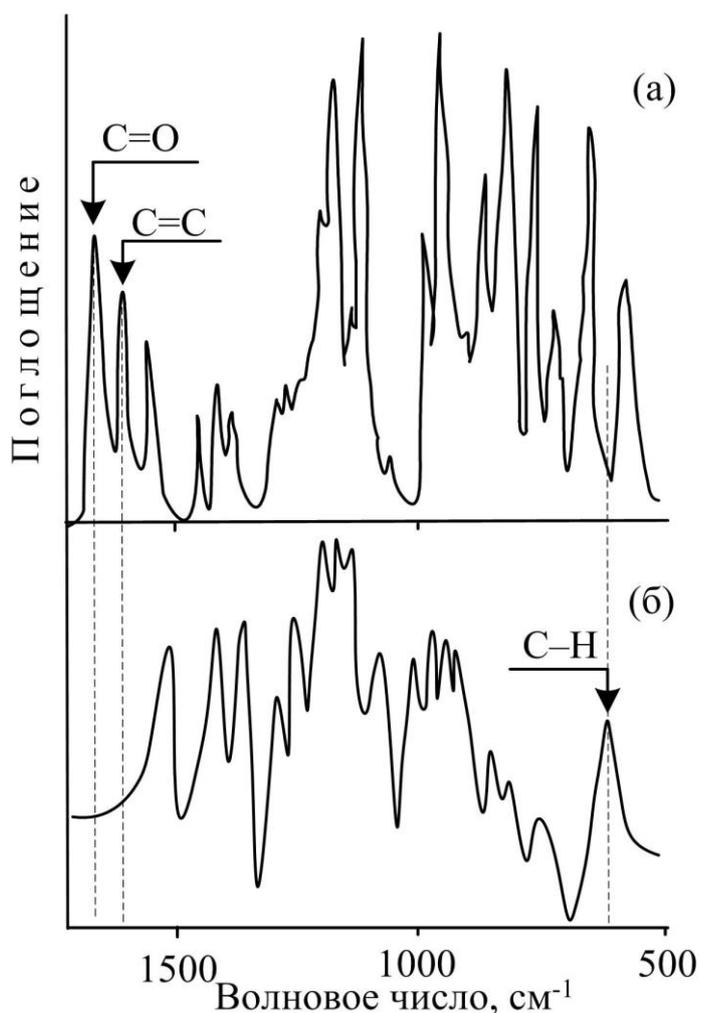


Рисунок 4.48 – ИК спектр исходного *m*-КЭФФ (а) и прогретого при 230 °С 5 мин (б).

Можно заключить, что при пиролизе *m*-КЭФФ протекают аналогичные процессы, как и в случае *n*-КЭФФ, однако при более низких температурах, что можно объяснить влиянием мезомерных эффектов электронодонорного атома кислорода при фосфазеновом цикле и электроноакцепторной карбоксильной группы, поскольку в *n*-КЭФФ между ними имеется сопряжение, а в мета-изомере оно отсутствует.

Тем не менее, поскольку *m*-КЭФФ является кристаллическим, а температура его плавления выше температуры и отверждения и разложения большинства промышленных эпоксидных смол, его использование в качестве отвердителя не представляет интереса. Наибольшие перспективы для этих целей имеет *o*-КЭФФ, на ДСК термограмме которого наблюдается скачок теплоемкости при 130°С, соответствующий расстекловыванию вещества.

Однако, при этом необходимо было определить, является ли *o*-КЭФФ полностью аморфным или частично кристаллическим. На рентгенограмме образца, полученной при его исследовании малоугловым рентгеновским рассеянием (рис. 4.49 а), отсутствуют какие либо пики, характерные для кристаллических веществ, наблюдаемое гало характерно для полностью аморфных веществ.

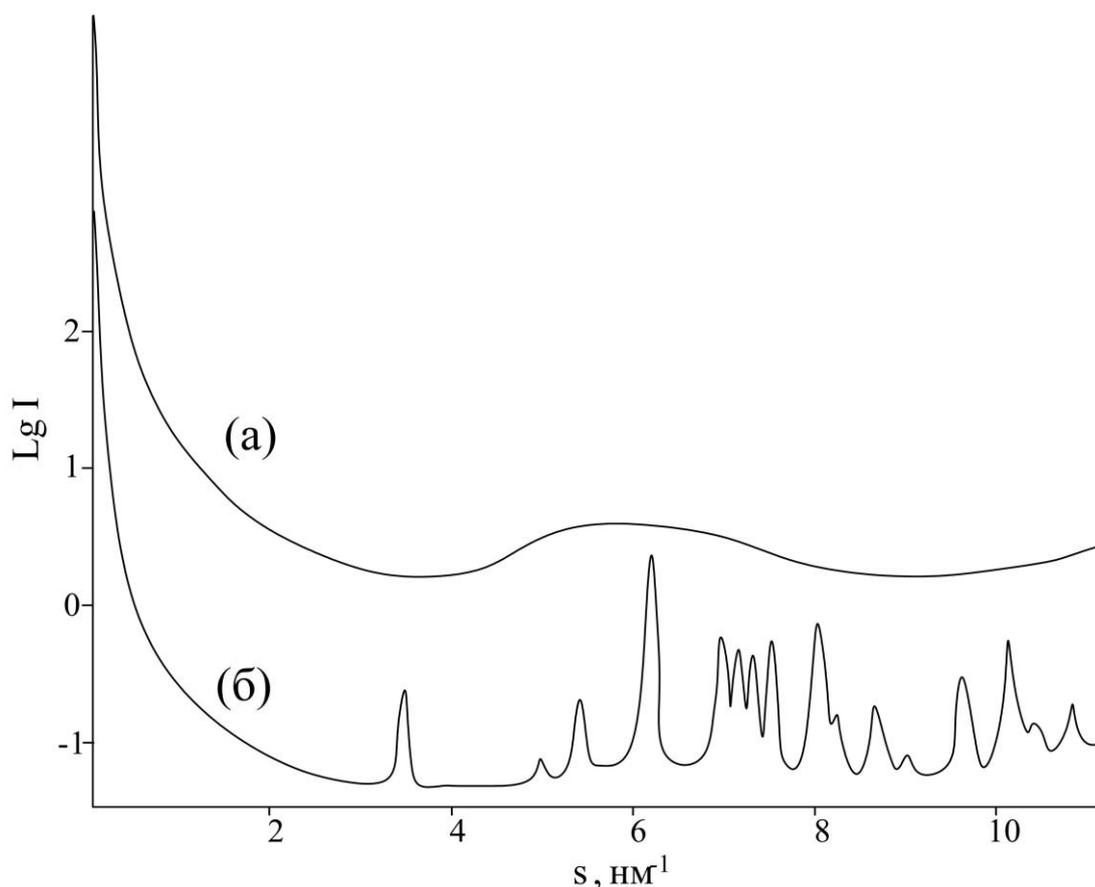


Рисунок 4.49 – Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния образцов *o*-КЭФФ до прогрева (а) и после прогрева до 200°C (б).

На ДСК термограмме выше 150°C происходит экзотермический процесс, природа которого неочевидна, поскольку на кривой ТГА, при этом, не происходит изменение массы образца, постепенное уменьшение которой начинается лишь выше 220°C и сопровождается несколькими последовательными эндотермическими эффектами. Было предположено, что экзотермический пик обусловлен «холодной» кристаллизацией *o*-КЭФФ обусловленной повышением сегментальной подвижности после его расстекловывания (вещество не переходило в жидкую фазу). Для проверки

гипотезы, *o*-КЭФФ был нагрет до 200°C и быстро охлажден, после чего вновь исследован посредством малоуглового рентгеновского рассеяния. На рентгенограмме прогретого образца (рис. 4.49 б) появилась группа пиков, характерных для кристаллической фазы, при этом гало аморфной фазы полностью исчезло, что подтверждает предположение о кристаллизации фосфазена.

При дальнейшем нагревании *o*-КЭФФ, на ДСК кривой последовательно наблюдаются два эндотермических пика с максимумами при 240 и 260 °С, причем потери массы образцом на кривой ТГА не наблюдается. Следовательно, данные пики можно отнести к плавлению вещества. Наличие же двух пиков можно обосновать полиморфной природой образовавшихся кристаллов.

Выше 270°C начинается термодеструкция вещества, сопровождающаяся поглощением теплоты. Как и в случае с другими рассмотренными выше КЭФФ, можно предположить, что это начало процесса декарбоксилирования, который плавно перетекает в экзотермию, наблюдаемую в интервале 320-360°C и обусловленную полимеризацией образующихся стирольных радикалов, после чего образец становится термически стабилен вплоть до 500°C. Указанное предположение подтверждается ИК спектроскопией, поскольку как и в случае *n*-,*m*-КЭФФ, при выдерживании образца *o*-КЭФФ 5 мин при 330°C в его ИК спектре (рис. 4.50) исчезают полосы колебаний, характерных для карбонильных групп (1692 см⁻¹) и двойных связей (1631 см⁻¹), а появляется полоса, характерная для деформационных маятниковых колебаний C–H связей. Образующийся продукт также является нерастворимым.

Следует отметить, что на ДСК кривой при 500°C происходит второй фазовый переход второго рода, что говорит о расстекловывании образовавшегося в результате пиролиза полимера, после которого данный полимер также термически стабилен до 600°C.

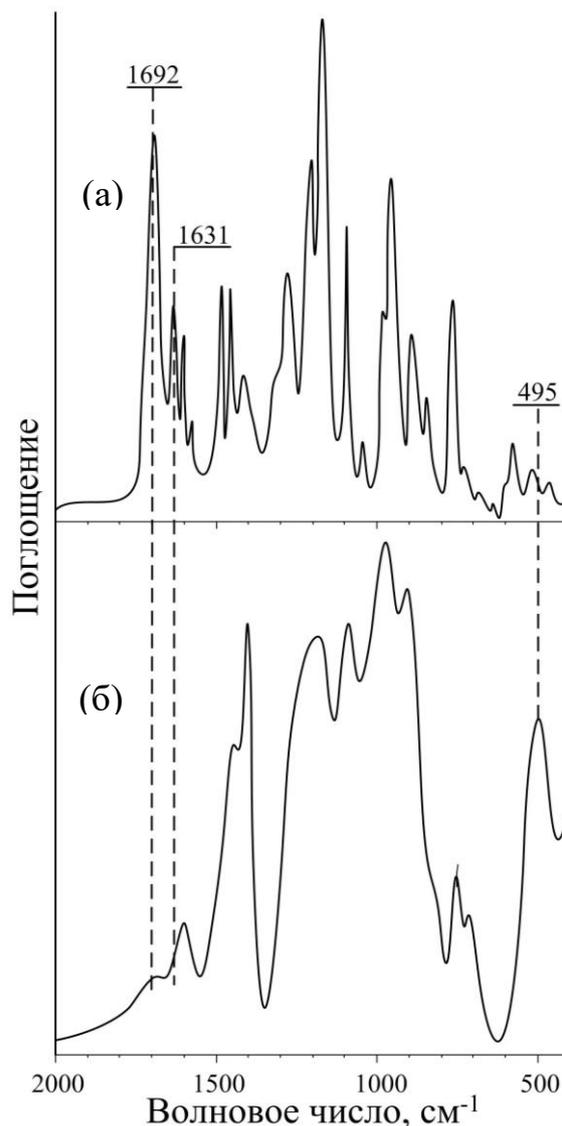


Рисунок 4.50 – ИК спектр исходного *o*-КЭФФ (а) и прогретого при 330 °С 5 мин (б).

При попытке совмещения *o*-КЭФФ со смолой ЭД-20 не наблюдалось их взаимной диффузии во всех лимитируемых интервалах температур. Причиной этого могло быть наличие большого числа водородных связей, обусловленных взаимодействием карбоксильных групп как внутри одной молекулы, так и межмолекулярным взаимодействием. Установить наличие таких взаимодействий возможно было бы благодаря рентгенодифракционному анализу вещества, однако из-за того, что при комнатной температуре *o*-КЭФФ является аморфным, растворной кристаллизацией получить монокристалл фосфазена не удалось. При

«холодной» термической кристаллизации образуются непригодные полиморфные кристаллы. Из расплава монокристаллы получить также невозможно, поскольку выше температуры плавления, как уже указывалось ранее, начинается декарбоксилирование образца. Поэтому решено было провести моделирование структуры *o*-КЭФФ с использованием в качестве исходной модели *o*-ФФФ. При этом для изучения структуры *o*-ФФФ методом рентгеновской дифракции необходимо было также получить монокристалл этого соединения. Для этого предполагалось использование двух методов: плавление порошка *o*-ФФФ с постепенным охлаждением расплава и медленная кристаллизация из раствора. При постепенном охлаждении расплава *o*-ФФФ на кривой ДСК (рис. 4.51 С) наблюдается широкий экзотермический пик соответствующий кристаллизации. Однако при нагревании *o*-ФФФ, полученного при охлаждении, на кривой ДСК (Рис. 4.51 В) наблюдается скачок теплоемкости при температуре 20°C, который свидетельствует о наличии аморфной фазы. При дальнейшем нагревании до 100°C на кривой появляется пик соответствующий кристаллизации аморфной фазы, а затем эндотермический пик плавления с максимумом при 162°C. Ввиду наличия аморфной фазы при кристаллизации *o*-ФФФ метод оказался непригодным для получения монокристалла.

При многократной и медленной перекристаллизации, по специально разработанной методике, в смеси растворителей хлороформ-этанол были получены прозрачные бесцветные кристаллы в виде стержней с квадратным сечением. На кривой *o*-ФФФ при нагревании таких кристаллов наблюдается лишь один эндотермический пик с максимумом при 165°C, соответствующий плавлению (рис. 4.51 А). Такие кристаллы *o*-ФФФ оказались пригодными для их исследования методом рентгеновской дифракции.

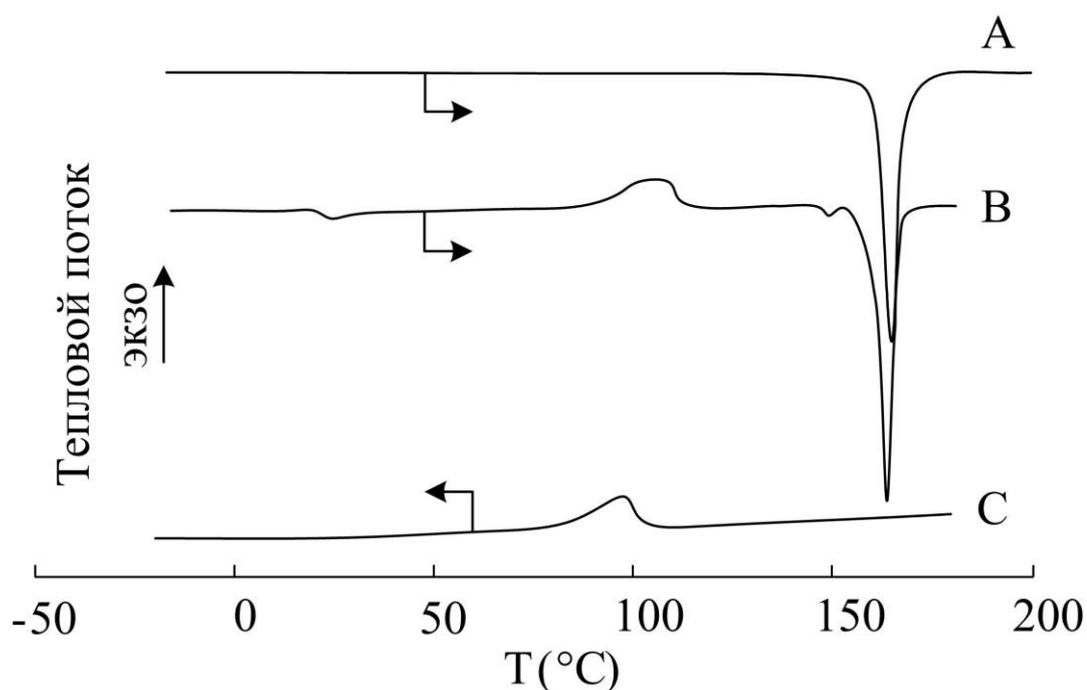


Рисунок 4.51 – Кривые ДСК *o*-ФФФ, полученного кристаллизацией из раствора (А) и из расплава (В) и кривая охлаждения расплава *o*-ФФФ (С).

Структуру *o*-ФФФ удалось охарактеризовать с помощью рентгеновской дифракции (рис. 4.52). Согласно результатам, полученным при 120 К, он кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$, где его молекулы занимают положения относительно оси двойного порядка, проходящей вдоль линии $P(2)\dots N(2)$. Цикл P_3N_3 имеет конформацию твист-ванны с отклонением атомов $P(1)$ и $N(1)$ на 0.12 \AA от средней плоскости остальных.

Для объяснения этого явления на основании данных рентгеноструктурного анализа была построена модель молекулярной структуры *o*-ФФФ. Были рассчитаны характеристики ядерных критических точек, критических точек связи, кольцевых критических точек и клеточных критических точек (всего 196 точек). Главной задачей моделирования было определение нековалентных межатомных взаимодействий, которые ответственны за организацию внутримолекулярной архитектуры. Именно эти точки были использованы для дальнейшего расчета.

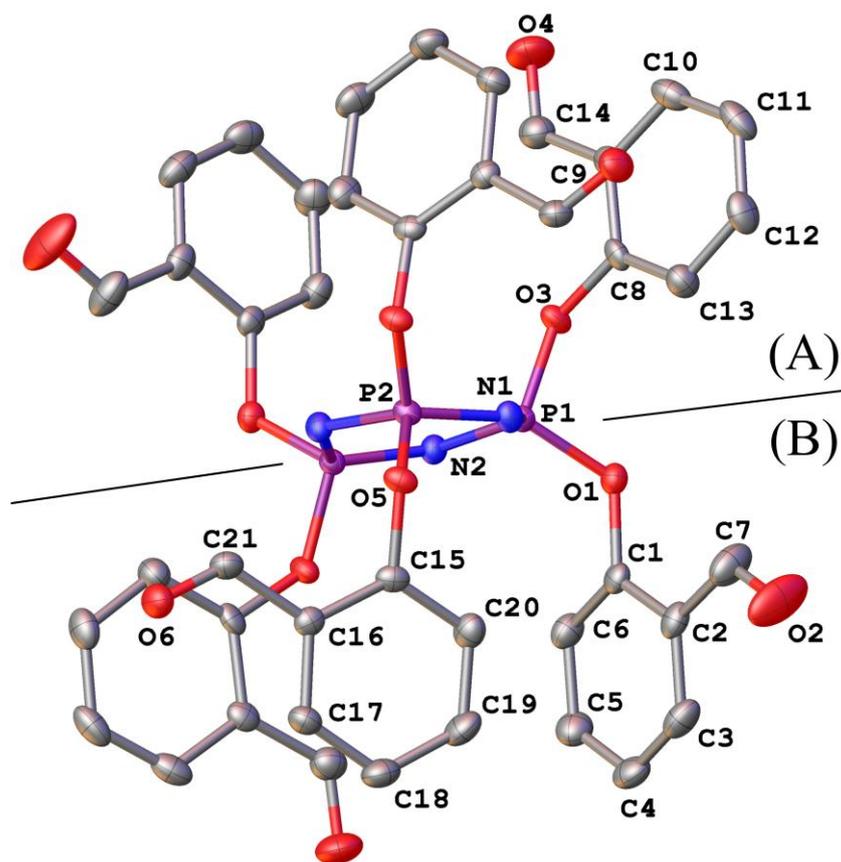


Рисунок 4.52 – Общий вид *o*-ФФФ в представлении атомов тепловыми эллипсоидами при уровне вероятности 50%; атомы водорода опущены для ясности. Метки показаны только для независимой от симметрии части молекулы.

Полученные количественные характеристики критических точек химических связей, отвечающих нековалентным межатомным взаимодействиям, представлены в таблице 4.5.

Для удобной визуализации нековалентных межатомных взаимодействий в *o*-ФФФ были построены структурные формулы молекулы (рис. 4.53). Формула, представленная на рисунке 4.53 А, соответствует структуре молекулы со стороны А фосфазенового кольца (рис. 4.52). Формула, представленная на рисунке 4.53 В, соответствует структуре молекулы со стороны В фосфазенового кольца (рис. 4.52). Пунктирными линиями обозначены критические точки в соответствии с таблицей 4.5.

Таблица 4.5 – Локальные характеристики свойств электронной плотности в критических точках связей, отвечающих нековалентным межатомным взаимодействиям в молекуле *o*-ФФФ.

№ КТ	Тип взаимодействия	$R(X\cdots Y)$, Å	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	g_b	$-\nu_b$	-E
1	C···H	3.095	0.00371	0.0103	0.00211	0.00165	2.1661
2	C···H	2.871	0.00529	0.0155	0.00318	0.00250	3.2819
3	C···H	2.835	0.00522	0.0153	0.00311	0.00240	3.1505
4	C···C	3.682	0.00400	0.0105	0.00220	0.00178	2.3368
5	C···C	3.571	0.00396	0.0118	0.00230	0.00163	2.1397
6	C···C	3.559	0.00517	0.0134	0.00276	0.00216	2.8359
7	N···H	2.809	0.00726	0.0254	0.00530	0.00423	5.5530
8	N···H	2.693	0.00955	0.0377	0.00766	0.00590	7.7450
9	N···H	2.715	0.00867	0.0308	0.00641	0.00511	6.7082
10	C···H	3.095	0.00371	0.0103	0.00211	0.00164	2.1531
11	C···H	2.870	0.00529	0.0155	0.00318	0.00250	3.2819
12	C···H	2.835	0.00522	0.0153	0.00311	0.00239	3.1376
13	C···C	3.559	0.00517	0.0134	0.00276	0.00216	2.8355
14	C···C	3.571	0.00396	0.0118	0.00230	0.00163	2.1397
15	C···C	3.682	0.00400	0.0105	0.00220	0.00178	2.3367
16	N···H	2.693	0.00956	0.0377	0.00766	0.00590	7.7450
17	N···H	2.715	0.00867	0.0309	0.00641	0.00511	6.7082
18	N···H	2.693	0.00726	0.0254	0.00530	0.00424	5.5660
19	H···H	2.266	0.00497	0.0145	0.00306	0.00248	3.2556
20	H···H	2.266	0.00497	0.0145	0.00306	0.00248	3.2555

Где:

КТ – критическая точка;

$R(X\cdots Y)$ – межядерное расстояние, Å;

ρ_b – электронная плотность в критической точке;

$\nabla^2\rho_b$ – лапласиан электронной плотности в критической точке;

g_b – плотность кинетической энергии в критической точке;

ν_b – плотность потенциальной энергии в критической точке;

E – энергия межатомных взаимодействий, кДж/моль.

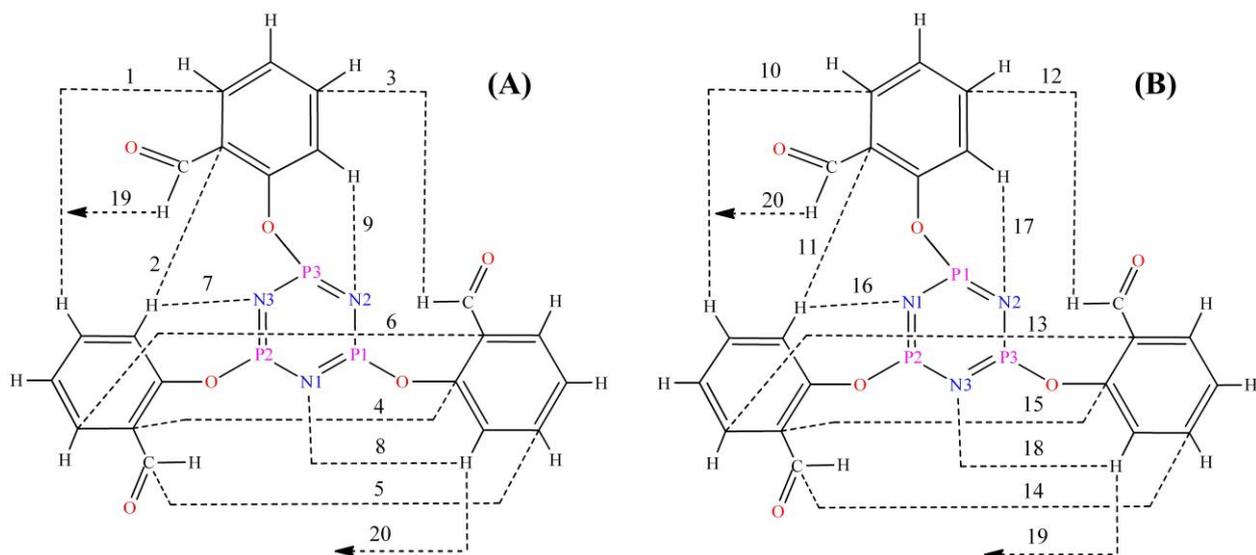


Рисунок рис. 4.53 – Структурные формулы *o*-ФФФ с одной (рис. 4.52 А) и другой (рис. 4.52 В) стороны фосфазенового цикла. Штриховыми линиями показаны критические точки в соответствии с таблицей 4.5.

На основании проведенных расчетов локальных свойств электронной плотности в критических точках слабых химических связей, можно предположить, что молекулярная архитектура *o*-ФФФ формируется за счет набора нековалентных взаимодействий. Среди них можно выделить четыре группы нековалентных взаимодействий: $C \cdots H$, $C \cdots C$, $N \cdots H$ и $H \cdots H$. Установлено, что $C \cdots H$ и $C \cdots C$ взаимодействия имеются между оксифенильными группами расположенными либо только со стороны А, либо только со стороны В фосфазенового кольца. Две связи водород-водород, имеющие одинаковые характеристики, соединяют фенокси-группы между сторонами А и В. Атомы азота образуют линии связи с атомами водорода фенокси-групп, расположенных как со стороны А, так и со стороны В фосфазенового цикла.

Благодаря похожей взаимной ориентации оксифенольных циклов с одной и другой стороны фосфазенового цикла наблюдается высокая симметрия молекулы. Можно заметить, что характеристики электронных плотностей для критических точек $C \cdots H$ практически идентичны для пар 1 и 10, 2 и 11, 3 и 12. Аналогичная картина соблюдается для пар критических точек $C \cdots C$ (4 и 15, 5 и 14, 6 и 13) и $H \cdots H$ (19 и 20). Взаимодействия $C \cdots C$

наблюдаются только между параллельными оксифенильными циклами и являются примером π -стекинг взаимодействий. Также наблюдается симметрия для взаимодействий N \cdots N при атоме азота N2 – критические точки 9 и 17. Однако для других парных критических точек N \cdots N (7 и 16, 8 и 18) симметрия нарушена. Для объяснения данного факта были рассчитаны энергии межатомных взаимодействий, которые оценивались по значению локальной плотности потенциальной энергии v_b в критических точках связи с помощью эмпирической формулы: $E = -313.754 \cdot v_b$. Результаты представлены в таблице 4.5.

Как видно из таблицы, наибольшими энергиями межатомных взаимодействий обладают связи N \cdots N и составляют от -5.55 до -7.74 кДж/моль на каждую связь. При этом, формирование каркаса молекулы обеспечивается преимущественно C \cdots N, C \cdots C, H \cdots N взаимодействиями. Их суммарная энергия равна -38.33 кДж/моль. Энергия взаимодействий N \cdots N составляет -26.8 кДж/моль, что также относительно много. Но при этом установлено, что энергия N \cdots N влияет на расположение заместителей лишь частично. Критические точки атомов азота N1 и N3 являются несимметричными относительно фосфазенового кольца. Но система, стремясь достигнуть термодинамического равновесия, приводит к выравниванию энергий в этих критических точках. Из таблицы видно, что для атома азота N1 энергия взаимодействий в точках 8 и 16 одинакова. Для атома азота N3 энергии в точках 7 и 18 также равны. Выравнивание энергий в несимметричных критических точках должно обеспечиваться изменением положения заместителей в пространстве. Однако, если расположить молекулу *o*-ФФФ так, чтобы все атомы фосфора лежали в одной плоскости (рис. 4.54), становится заметным, что атомы азота N1 и N3 лежат вне этой плоскости. При этом в этой плоскости лежит атом азота N2, контрольные точки которого являются симметричными относительно фосфазенового цикла. Следовательно, можно заключить, что выравнивание энергий в несимметричных критических точках обеспечивается за счет изменения

положения в пространстве атомов азота N1 и N3 и сопровождается деформацией фосфазенового цикла. При этом, межъядерные расстояния в несимметричных контрольных точках, соответствующих N···N взаимодействиям, становятся равными (табл. 4.4).

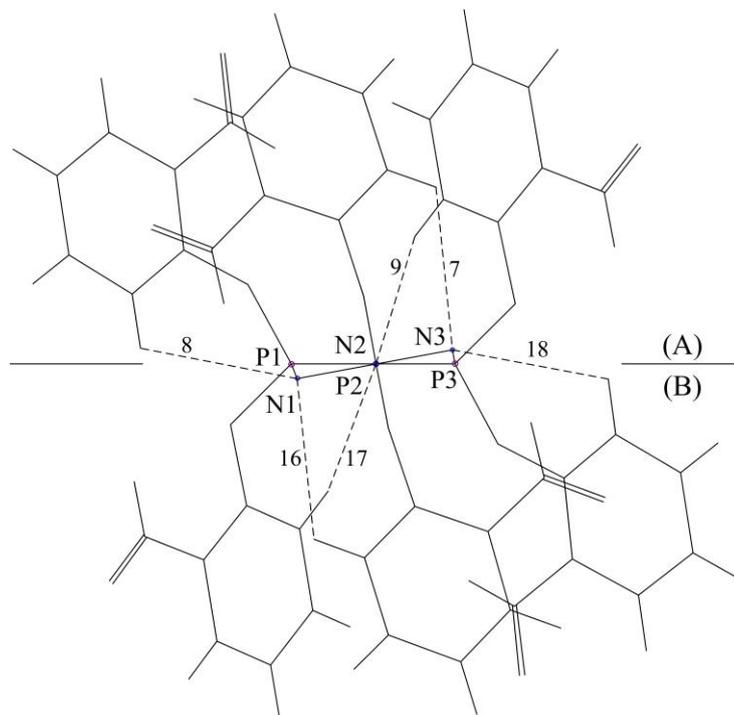


Рисунок 4.54 – Положение молекулы *o*-ФФФ при котором все атомы фосфора и атом азота N2 лежат в одной плоскости. Пунктирными линиями указаны N···N взаимодействия. Цифрами обозначены номера критических точек.

Суммарная энергия всех внутримолекулярных взаимодействий весьма значительна -75.31 кДж/моль и превышает теплоту плавления кристалла, которая, по данным ДСК, составляет -65.1 кДж/моль.

Таким образом, можно заключить, что фосфазеновый цикл является довольно гибким и способен деформироваться под действием внутримолекулярных водородных связей.

При моделировании структуры *o*-КЭФФ использовали два метода расчета. Оптимизированное геометрическое и электронное строение молекулы, полученные методом АВ INITIO, показаны на рис. 4.55, а методом DFT – на рис. 4.56.

Для определения внутримолекулярных водородных связей с участием карбоксильных групп был проведен расчет по следующим формулам:

AB INITIO/6-311G** : $pK_a = 49.04 - 134.61q_{\max}^{H^+} = 9$ ($q_{\max}^{H^+} = +0,298$ – максимальный заряд на атоме водорода);

DFT-PBE0/6-311g** : $pK_a = 51.048 - 150.078q_{\max}^{H^+} = 11$ ($q_{\max}^{H^+} = +0,269$ – максимальный заряд на атоме водорода).

Отсюда можно заключить, что молекула *o*-КЭФФ относится к классу слабых кислот ($9 < pK_a < 14$).

Дальнейший расчет показал, что в модели *o*-КЭФФ водородные связи имеются между следующими атомами карбоксильных групп:

для метода AB INITIO – O(42)-H(100)=1,96Å, O(61)-H(119)=1,98Å;

для метода DFT – O(42)-H(100)=1,84Å, O(61)-H(119)=1,84Å;

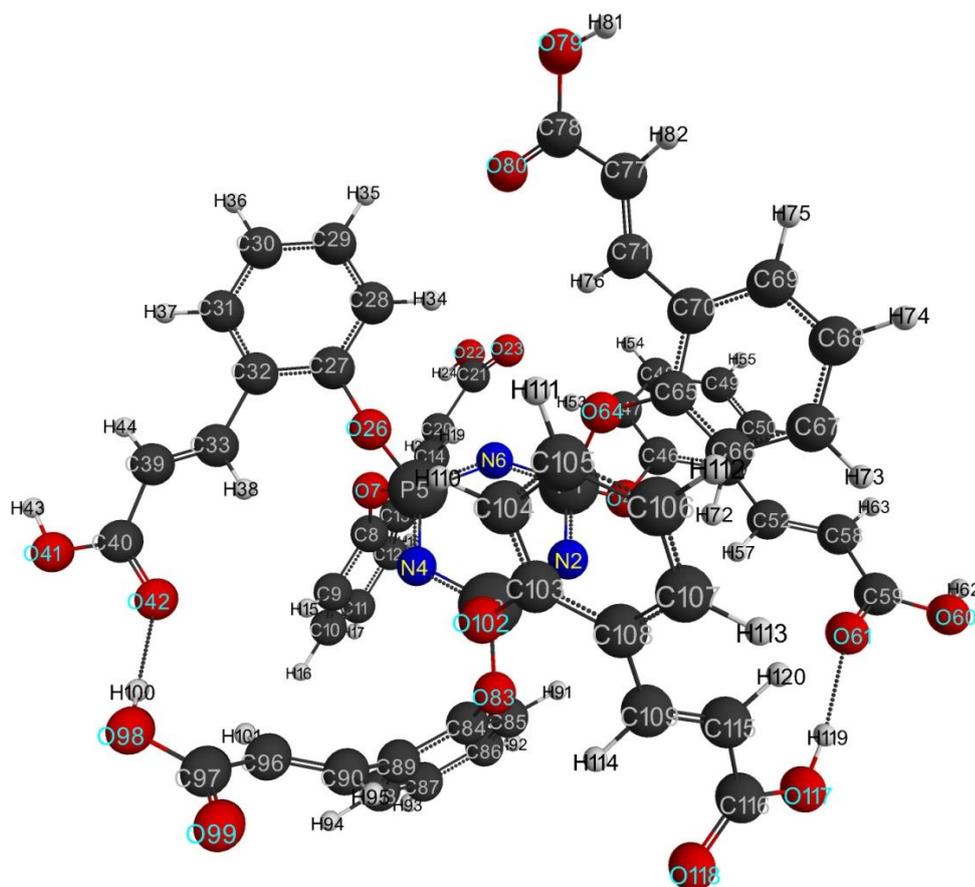


Рисунок 4.55 – Геометрическое и электронное строение молекулы *o*-КЭФФ, полученное методом AB INITIO ($E_0 = -12084303$ кДж/моль,

$$E_{эл} = -52342041 \text{ кДж/моль})$$

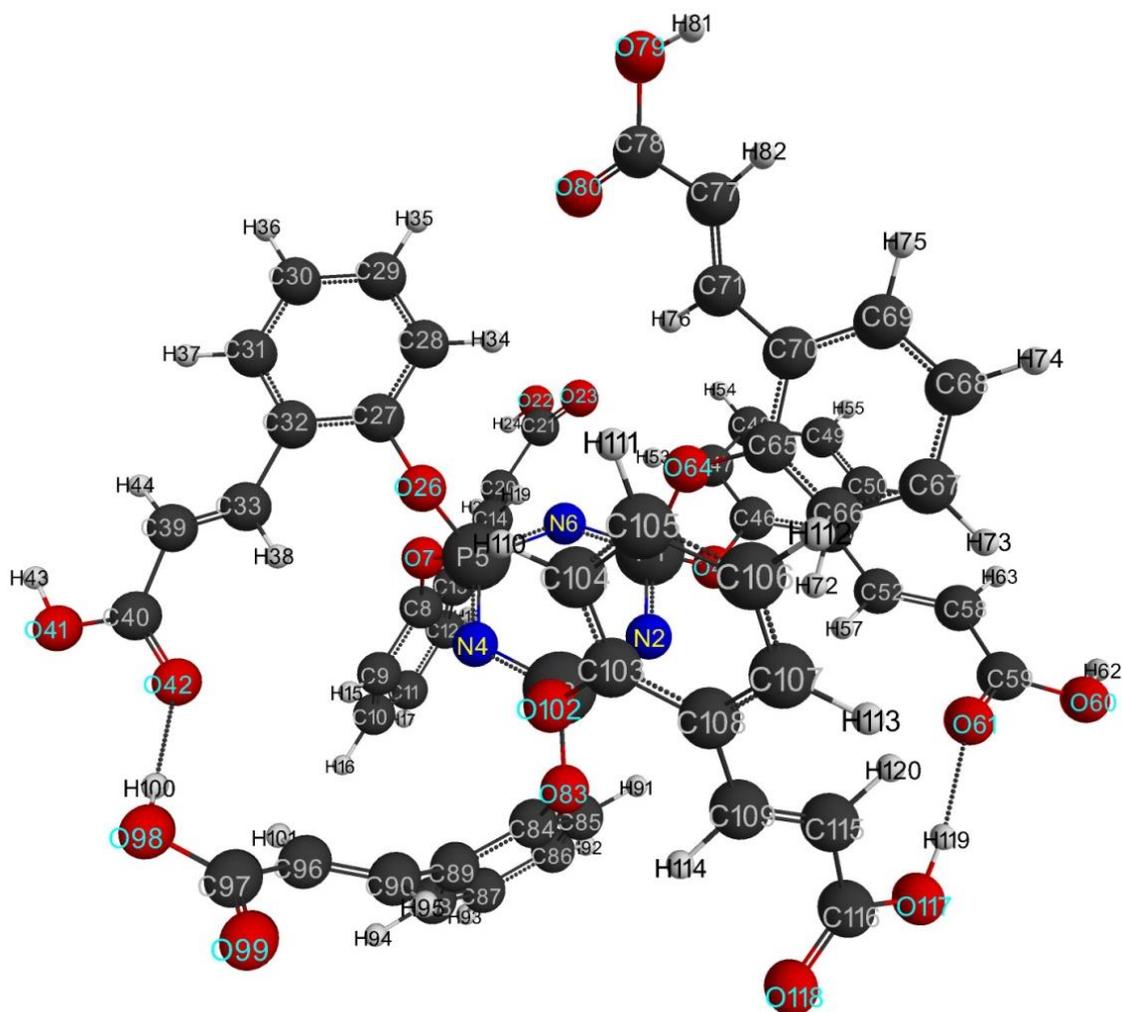
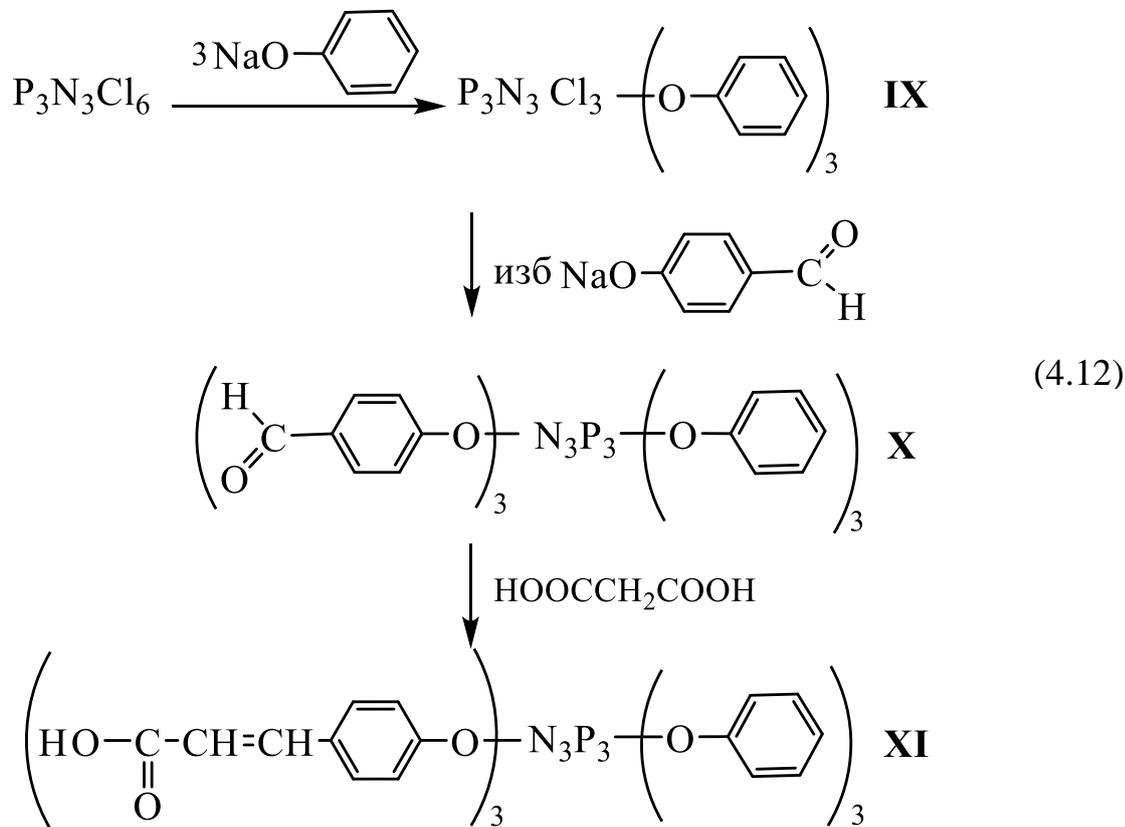


Рисунок 4.56 – Геометрическое и электронное строение молекулы *o*-КЭФФ, полученное методом DFT ($E_0 = -12132994$ кДж/моль, $E_{эл} = -52614384$ кДж/моль)

Помимо внутримолекулярных водородных связей *o*-КЭФФ образует и межмолекулярные, что следует из его растворимости только в щелочной воде, аминах и высокополярных апротонных растворителях. Следовательно, для использования карбоксилсодержащих фосфазенов в качестве отвердителей эпоксидных смол и обеспечения их достаточной взаимной совместимости, необходимо уменьшить содержание водородных связей, что возможно осуществить только посредством уменьшения содержания карбоксильных групп в молекулах карбоксифосфазенов. Проблему было решено устранить путем синтеза функциональных арилоксициклофосфазенов, содержащих при фосфазеновом цикле наряду с бета-(карбоксиэтилен)феноксигруппами другие ароматические радикалы.

Наиболее простым и доступным реагентом для получения таких производных является обычный фенол. Синтез [(карбоксиэтенил)фенокси]феноксциклотрифосфазенов (продукта **XI**) проводили по схеме 4.12.



Получение производных именно с тремя карбоксильными группами на молекулу фосфазена обусловлен тем, что при меньшем содержании этих групп в процессе отверждения промышленных эпоксидных мол, которые содержат также две эпоксидные группы на молекулу, формирование сетчатой структуры будет невозможным, поскольку карбоксильные группы в условиях отверждения не способны реагировать с гидроксильными группами, которые также присутствуют и образуются при этом. При большем содержании карбоксильных групп ухудшается растворимость фосфазена в смоле, что препятствует образованию однородной системы и получению материала надлежащего качества.

Реакцию замещения хлора в фосфазене проводили ступенчато, чтобы более четко регулировать состав образующихся продуктов, поскольку для полного замещения хлора в ГХФ требуется избыток солей фенолов. При

одновременном же введении избытка смеси фенолятов, ввиду их разной реакционной способности, конечные продукты могут быть обогащены радикалами одного из фенолов. Кроме того, скорость замещения хлора в ГХФ также меняется в процессе.

Порядок введения фенолятов обусловлен практическим подходом, поскольку натриевая соль фенола растворима в ТГФ, а фенолят п-гидроксибензальдегида нет, то очистка от избытка этой соли после проведения синтеза осуществляется обычным фильтрованием. Поэтому натриевая соль фенола вводится первой и полностью расходуется.

После обработки ГХФ натриевой солью фенола на фосфорном ЯМР спектре полученного продукта **IX** помимо сигналов целевого три-феноксип-три-хлорциклотрифосфазена присутствуют также сигналы ди- и тетра-замещенных арилоксифосфазенов, согласно интегральным интенсивностям, их содержание в смеси составляет 20 и 9 мольных %, соответственно (рис. 4.57 А).

При последующем добавлении к **IX** фенолята п-гидроксибензальдегида полученный продукт **X** также был проанализирован ^{31}P ЯМР спектроскопией (рис. 4.57 Б). Положение сигнала на шкале в области 8-9 м.д. подтверждает полноту замещения хлора в гексахлорциклотрифосфазене, однако вместо ожидаемого синглета сигнал представляет собой мультиплет. Это объясняется тем, что продукт **X**, также как и **IX** является смесью соединений имеющих различное содержание фенокси- и формилфенокси групп при фосфазеновом кольце, при этом они оказывают различное влияние на атомы фосфора обусловленное мезомерными эффектами. Исходя из соотношения интегральных интенсивностей протонов формильных групп и ароматических колец, приведенных на ^1H ЯМР спектре продукта **X** (рис. 4.58), можно заключить, что, в среднем, содержание фенокси-групп и п-формилфеноксигрупп в полученном продукте одинаково.

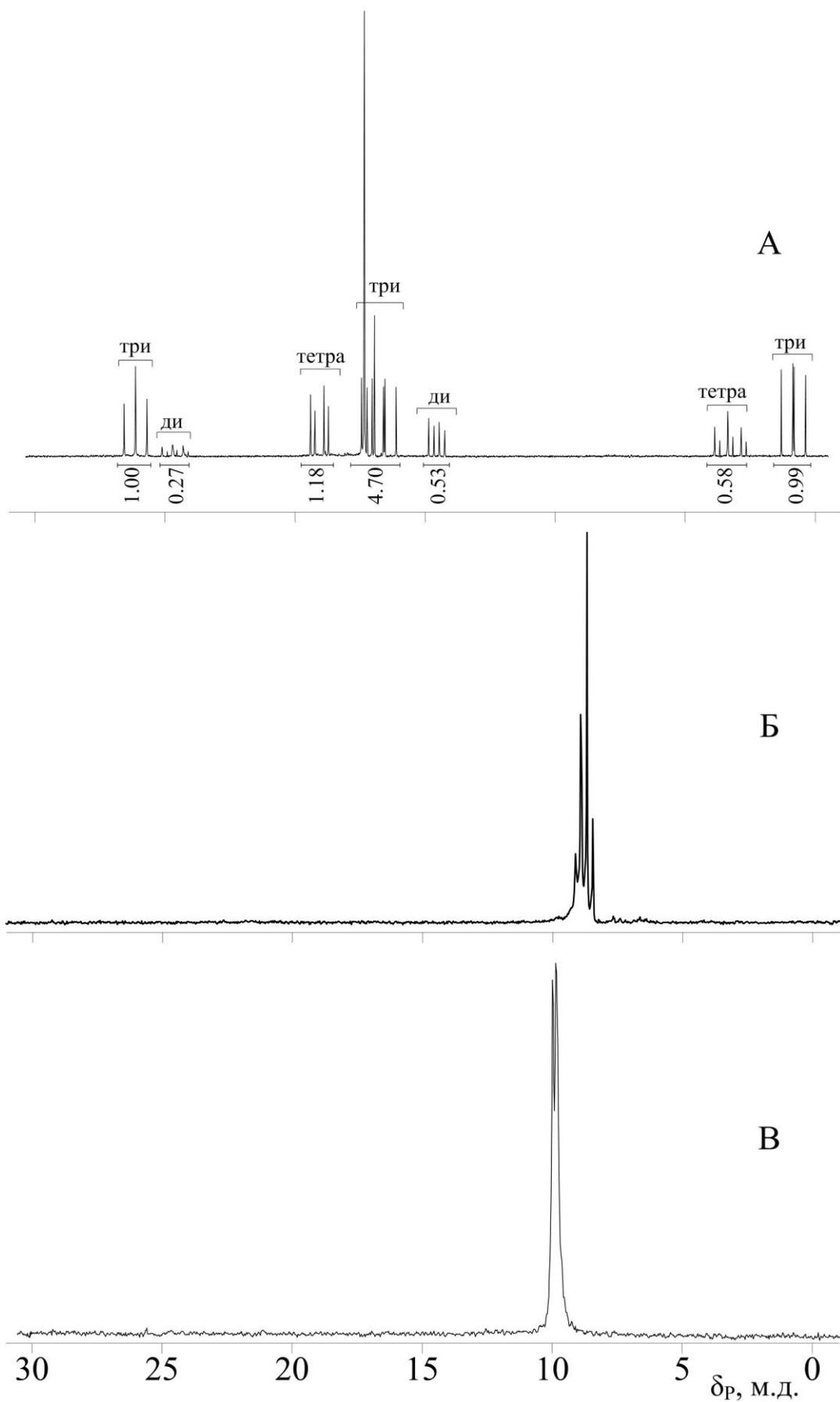


Рисунок 4.57 – ^{31}P ЯМР спектры продуктов **IX** (А), **X** (Б) и **IX** (В).

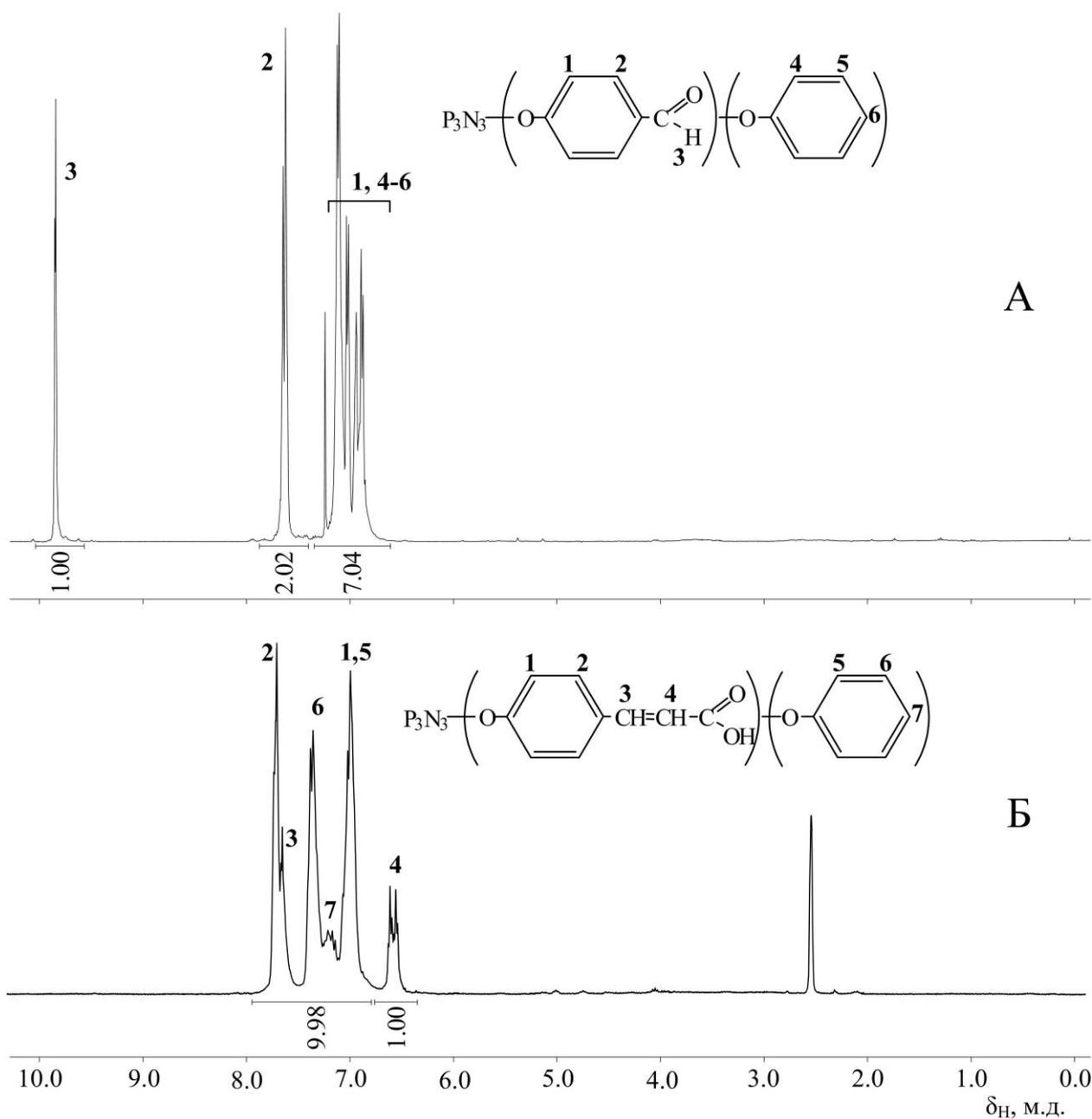


Рисунок 4.58 – ^1H ЯМР спектры продуктов **X** (А) и **XI** (Б).

На следующем этапе смесь **X** обрабатывалась малоновой кислотой по описанному в начале раздела способу с превращением альдегидных групп в карбоксиэтильные, о чем косвенно свидетельствует исчезновение на протонном ЯМР спектре образовавшегося продукта **XI** сигнала протонов карбонильных групп (рис. 4.58 Б). Однако, как указывалось ранее, ввиду дейтериевого обмена кислотных протонов с d -ДМСО, установить наличие карбоксильных групп в образовавшихся соединениях по протонному спектру не представляется возможным. Указанные группы удалось зафиксировать с

помощью ^{13}C ЯМР спектроскопии – в спектре продукта **XI** в области 168 м.д. имеется пик относящийся к атомам углерода -COOH групп (рис. 4.59).

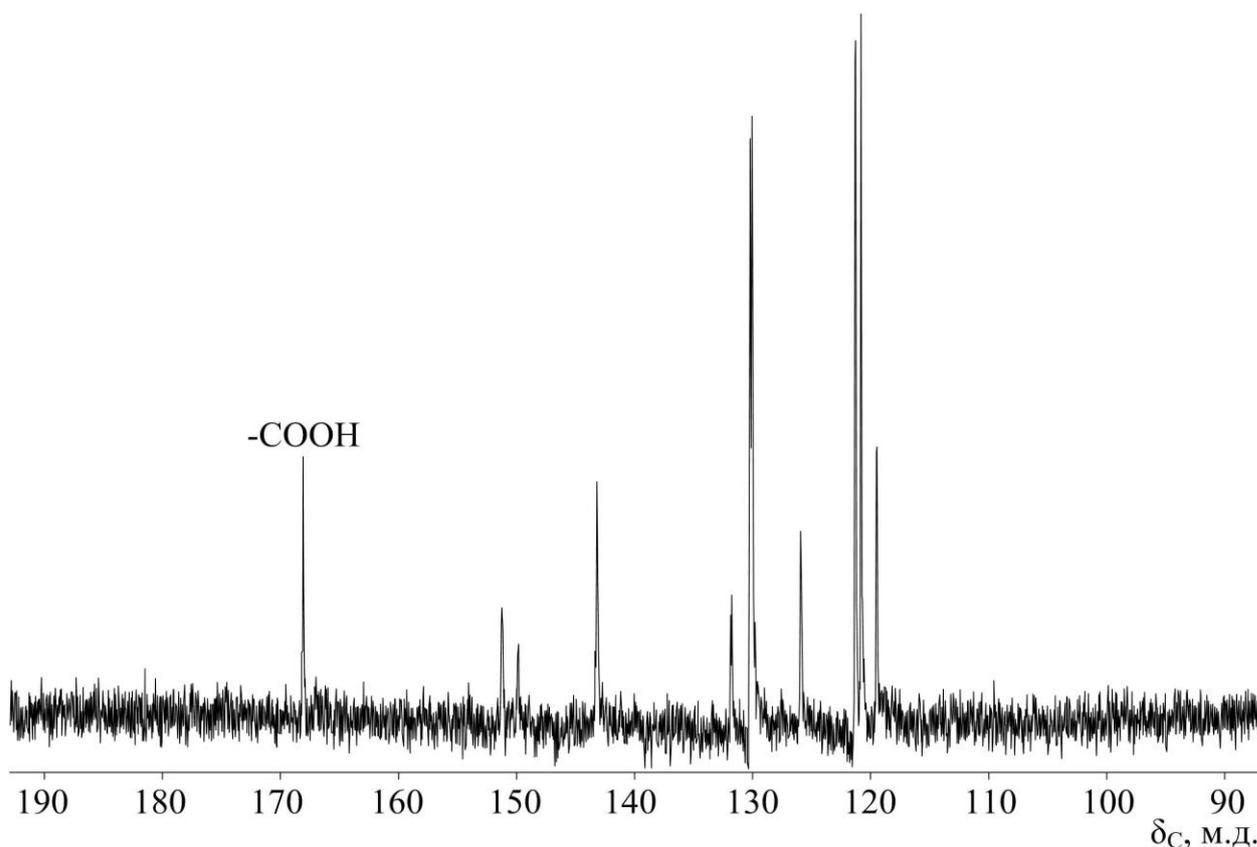


Рисунок 4.59 – ^{13}C ЯМР спектр продукта **XI**.

Сигнал в области 9-10 м.д. на ^{31}P ЯМР спектре продукта **XI** (рис. 4.57 В) свидетельствует о сохранении фосфазенового цикла в процессе конденсации Дебнера, при этом следует отметить уменьшение числа пиков в мультиплете по сравнению с сигналом продукта **X**, из чего можно предположить, что какое-либо из производных, содержащихся в образующейся в итоге смеси, удаляется в процессе ее выделения после реакции. Однако, согласно данным MALDI-TOF масс-спектра продукта **XI** (рис. 4.60), итоговая смесь, как и продукты **IX** и **X**, состоит из арилоксифосфазенов, содержащих от 2 до 4 феноксид-радикалов на молекулу фосфазена, из чего можно сделать вывод, что мезомерный эффект этенильной группы оказывает меньшее влияние на атомы фосфора фосфазенового кольца, нежели альдегидные.

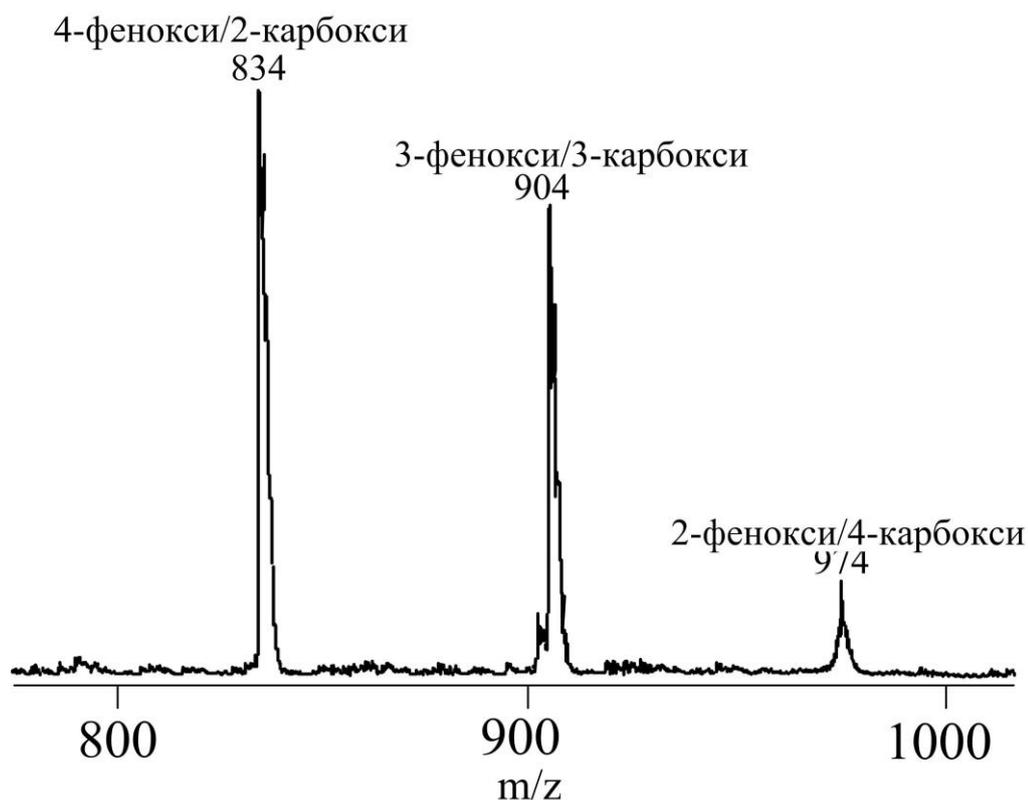


Рисунок 4.60 – MALDI-TOF масс-спектр продукта **XI**

С помощью ДСК установлено, что продукт **XI** является аморфным и его температура стеклования составляет порядка 50°C, что очевидно в виду наличия фазового перехода второго рода на термограмме (рис. 4.61). При этом других тепловых эффектов до температуры 250°C на ней не наблюдается, после чего начинается плавный экзотермический эффект с максимумом при 280°C и одновременной потерей массы образцом, согласно ТГА. По аналогии с *n*-КЭФФ данная экзотермия обусловлена процессом декарбоксилирования и полимеризацией образующихся стирольных фрагментов. Соответственно, продукт **XI** можно рассматривать как потенциальный отвердитель эпоксидных смол с широким диапазоном рабочих температур.

Чтобы установить возможность отверждения смол продуктом **XI** следует оценить их взаимную растворимость. Это удалось осуществить методом оптического клина (рис. 4.62). Для эксперимента была использована промышленная эпоксидная смола марки ЭД-20.

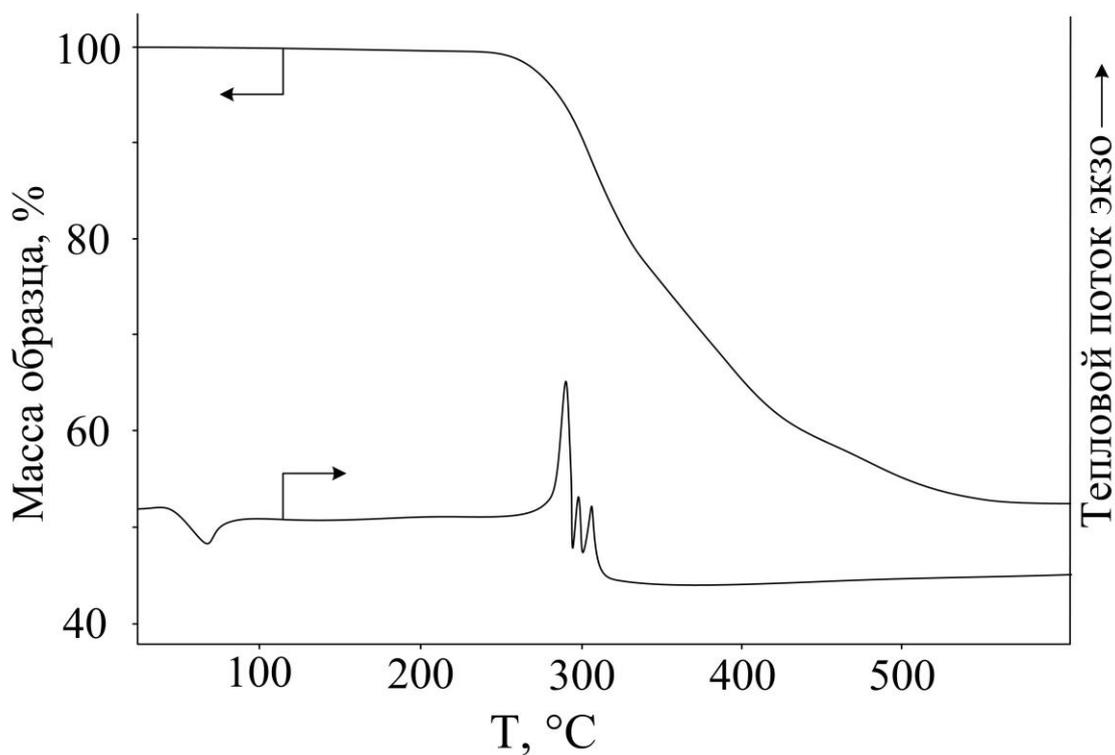
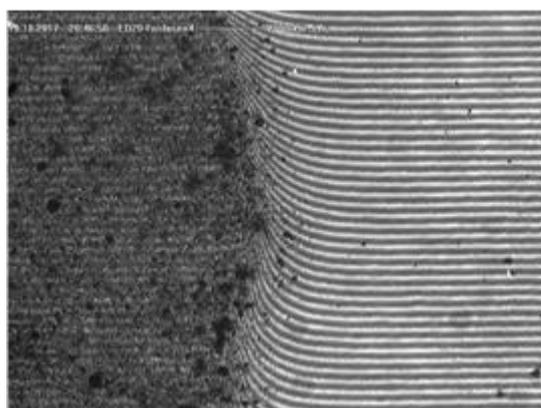
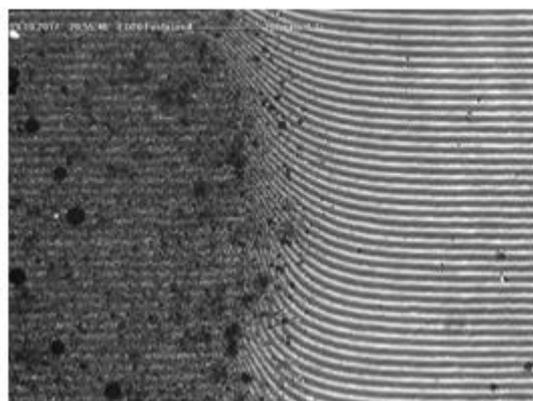


Рисунок 4.61 – ТГА и ДСК кривые продукта **XI**



80°C 24 мин



130°C 10 мин

Продукт **XI** ЭД-20

Рисунок 4.62 – Интерференционная картина зон взаимодействия.

Как следует из интерференционных картин, полная взаимодиффузия компонентов достигается за 24 мин при 80 °С, при повышении температуры до 130 °С процесс протекает за 10 мин. Стоит отметить, что при 130 °С одновременно с растворением компонентов начинается и процесс отверждения, который полностью завершается за 4 часа, гель-фракция за это время достигает 99.5%.

Поскольку для отверждения смолы продуктом **XI** требуется практически полуторакратный массовый избыток последнего, композиция при комнатной температуре является твердой, а ее расплав имеет очень высокую вязкость, что ограничивает способы переработки и применения материала. Наибольшие перспективы композиция имеет для использования в качестве клеевой основы для металлов, поскольку карбоксильные группы способны увеличивать адгезионные характеристики.

Для оценки адгезии проводили склейку стальных пластин марки Ст3 и испытывали прочность клеевого шва методом сдвига, при этом наблюдался когезионный разрыв, а когезионная прочность составила 11 МПа.

Также отвержденная композиция не поддерживает горения как при горизонтальном (время горения 20 сек), так и вертикальном (время горения 1 сек) способах испытания образцов, не образует горящих капель и, следовательно, относится к материалам высшей категории стойкости к горению V-0.

В процессе самого горения происходит обильное выделение сажи, а на образце формируется плотная коксовая шапка (рис. 4.63). Кокс, при этом, образуется пористый и ажурный, что характерно для большинства полимерных реактопластов, модифицированных фосфазенами. Благодаря пористой прочной коксовой шапке на поверхности полимера снижается теплоперенос от пламени вглубь образца. Также из микрофотографий видно, что поры кокса имеют размер менее 10 нм и являются закрытыми, что предотвращает доступ кислорода к материалу.

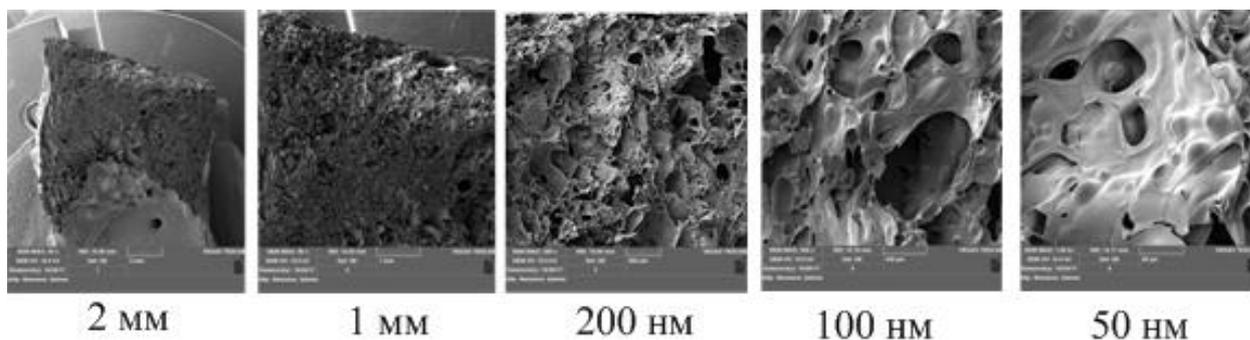


Рисунок 4.63 – Микрофотография коксовой шапки, образовавшейся в процессе испытания на стойкость к горению композиции на основе ЭД-20 и продукта **XI**.

Следовательно, разработанные композиции на основе продукта **XI** являются пригодными в качестве высокоадгезионных негорючих клеев горячего отверждения. Результаты исследований по данному разделу отражены в [217-219].

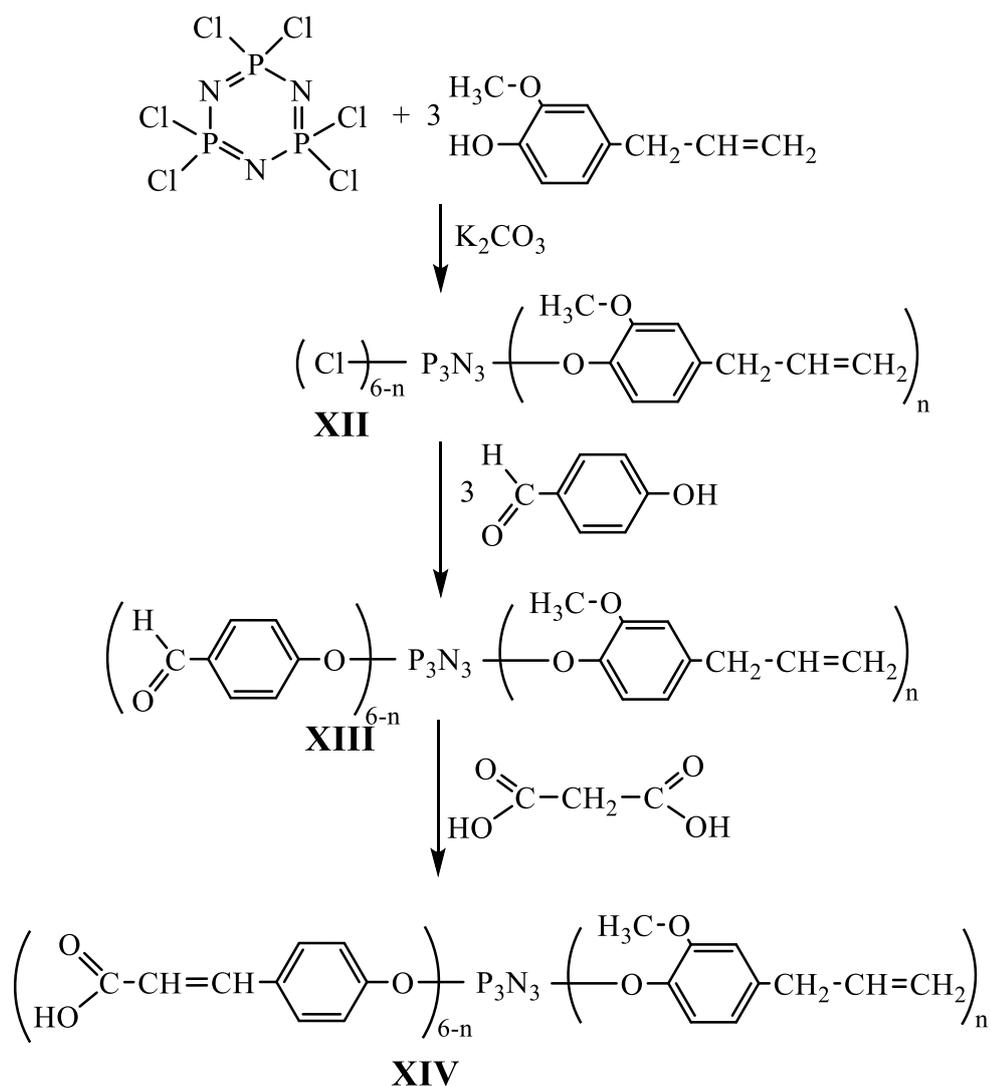
4.2 Карбоксиарилоксициклотрифосфазены как модификаторы стоматологических композиций

Для обеспечения хорошей адгезии к зубной ткани в композиции должны содержаться группы, способные взаимодействовать с гидроксиапатитом. В качестве таких групп могут выступать карбоксильные. Введение этих групп возможно за счет сополимеризации мономеров композиции с карбоновыми кислотами, содержащими двойные углерод-углеродные связи. Однако использование для фотоотверждаемых пломб кислот только с одной группой, способной к полимеризации нежелательно. Во-первых, потому, что полимеризация протекает по цепному механизму и характеризуется значительным содержанием остаточного мономера. Во-вторых, уменьшается плотность сшивки и возрастает усадка полимера, что негативно сказывается на эксплуатационных свойствах композиции. Поэтому предпочтительнее использовать полифункциональные мономеры, обеспечивающие хорошее химическое взаимодействие как с зубной тканью, так и с материалом стоматологической композиции. В качестве таких мономеров-

модификаторов интерес представляют КЭФФ, которые содержат шесть карбоксильных и шесть двойных С-С связей. Однако было установлено, что это соединение не растворимо в базовой акрилатной стоматологической композиции (БК). Это связано с большим содержанием карбоксильных групп в молекуле образующих множество водородных связей. Для решения указанной проблемы, как и в случае эпоксидных смол, можно было бы использовать продукт **XI**, но в нем с уменьшением карбоксильных групп, пропорционально уменьшается и содержание двойных связей, а также в случае наличия остаточного фенола или выделение его при биодеструкции пломбирочного состава, возможна интоксикация окружающих тканей. Следовательно, было решено заменить часть β -карбоксиэтиленфенокси-групп на 4-аллил-2-метоксифенокси-радикалы, содержащие полимеризационноспособные кратные связи. Используемый для этого эвгенол является безопасным и проявляет антисептические свойства. В результате по схеме 4.13 был синтезирован мономер-модификатор (продукт **XIV**), растворимый в стоматологической композиции.

Соотношение групп в модификаторе бралось в количестве один к одному, поскольку избыточное содержание β -карбоксиэтиленфенокси групп ухудшает растворимость в акриловых мономерах, а уменьшение содержания этих групп снижает адгезию материала к зубной ткани.

Синтез продукта **XIV** осуществляли в три этапа. На первом этапе замещали половину атомов хлора в ГХФ на 4-аллил-2-метоксифенокси радикалы реакцией с эвгенолом, т.к. и в случае с продуктом **XI**, натриевая соль эвгенола растворима в ТГФ, а фенолят п-гидроксибензальдегида нет, что упрощает отделение ее избытка после проведения синтеза. Как видно из фосфорного ЯМР спектра (рис. 4.64 А), полученный в результате продукт **XII** является смесью гомологов с различной степенью замещения хлора в ГХФ. Степень замещения хлора n , при этом, варьируется в интервале от двух до четырех.



4.13

По интегральным интенсивностям установлено количество каждого гомолога. Содержание соединения с $n=2$ составляет около 5%, соединения с $n=3$ равно примерно 81% и соединения с $n=4$ – 14%. При этом, на MALDI-TOF спектре продукта **XII** (рис. 4.64 а) отсутствует пик, соответствующий молекулярному иону гомолога с $n=2$. Однако в масс-спектре продукта **XIII** (рис. 4.64 б) имеется пик соединения с двумя 4-аллил-2-метоксифенокси группами. Вероятно, этот факт обусловлен малым содержанием и более высокой реакционной способностью ди-(4-аллил-2-метоксифенокси)-тетра-хлорциклотрифосфазена по сравнению с гомологами с большей степенью замещения хлора в ГХФ. В результате возможно протекание побочных реакций гидролиза и ацидолиза компонентами матрицы при проведении анализа MALDI-TOF, как указывалось в обзоре литературы.

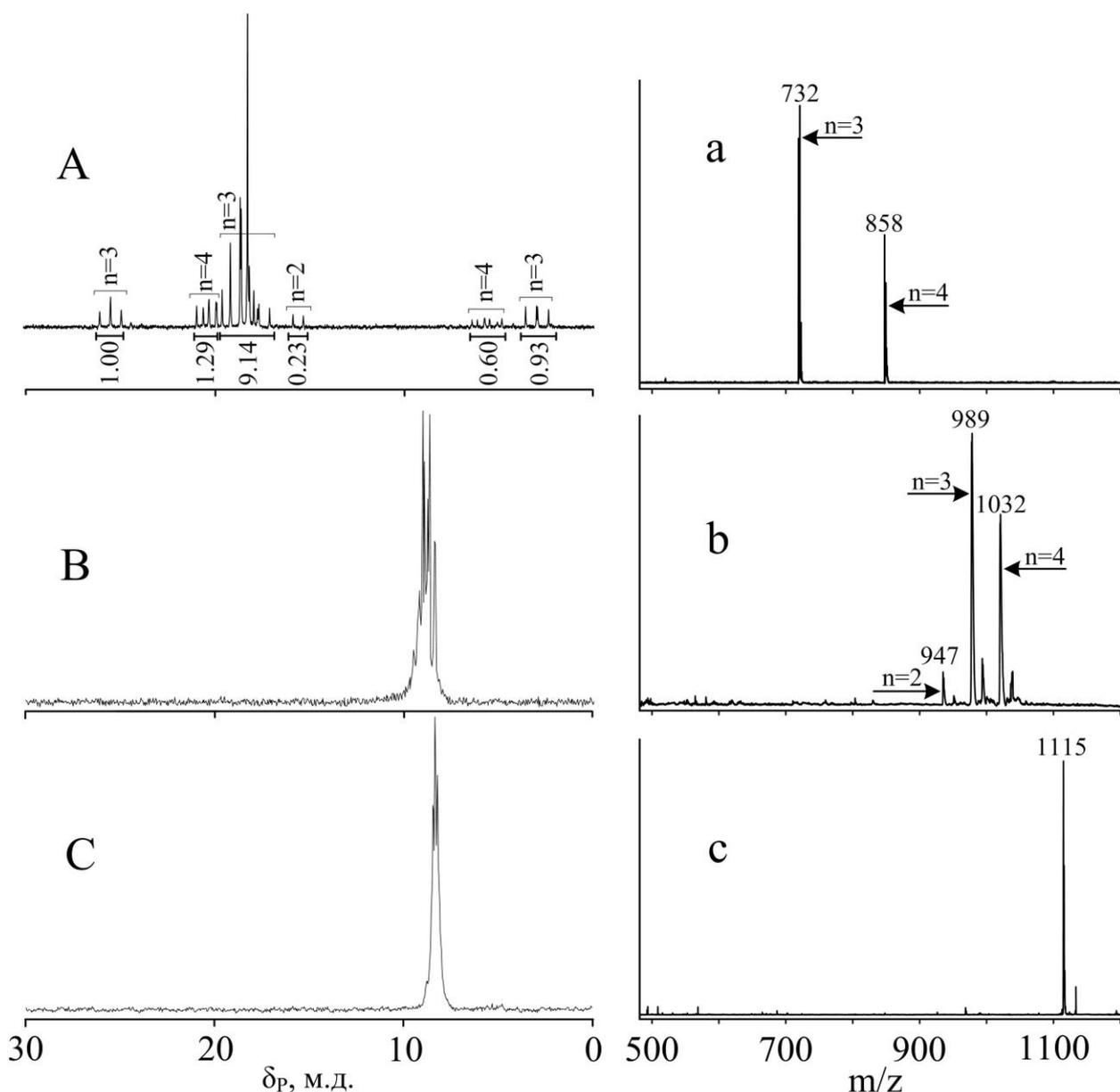


Рисунок 4.64 – ^{31}P ЯМР спектры – А, В, С and MALDI-TOF спектры – а, b, с продуктов **XII**, **XIII** и **XIV** соответственно.

На втором этапе все атомы хлора в продукте **XII** замещали на 4-формилфенокси радикалы реакцией с 4-гидроксибензальдегидом. На фосфорном спектре полученного продукта **XIII** присутствует единственный мультиплет, свидетельствующий о полноте реакции замещения. Наличие мультиплета в области 8-10 м.д., вместо синглета, можно объяснить взаимодействием дальних порядков между атомами фосфора в фосфазеновом цикле. Известно, что формильная группа проявляет $-M$ эффект, а метокси-группа обладает $+M$ эффектом. Соответственно, заместители, содержащие эти группы, будут оказывать различное влияние на атомы фосфора, у

которых эти заместители находятся. Поскольку в продукте **XIII** присутствуют соединения с различными значениями n , цис- и транс-изомеры, геминальные и негеминальные производные, то все они будут давать различные комбинации заместителей в фосфазеновых циклах. Каждая из этих комбинаций имеет свой химический сдвиг, незначительно отличающийся от химического сдвига других гомологов. Тем не менее, в MALDI-TOF спектре продукта **XIII** (рис. 4.64 б) можно четко выделить молекулярные ионы трех производных с $n=2$ ($946+H^+$), $n=3$ ($988+H^+$) и $n=4$ ($1031+H^+$). Это также подтверждает полноту замещения всех атомов хлора в продукте **XII**.

Третьим этапом являлась реакция превращения формильных групп в β -карбокситенильные. Реакция проводилась по способу, приведенному в предыдущем разделе. На фосфорном спектре полученного продукта **XIV** (рис. 4.64 С) присутствует мультиплет (8-9 м.д.), но более узкий, по сравнению с продуктом **XIII**. Это обусловлено тем β -карбокситенилфенокси- группа оказывает меньшее влияние на атом фосфора, при котором она находится, по сравнению с 4-формилфенокси- группой. Следовательно, взаимодействие дальних порядков между атомами фосфора в фосфазеновом кольце проявляется слабее. Полнота превращения формильных групп в β -карбокситенильные подтверждается MALDI-TOF спектрометрией. В спектре присутствует один сигнал (рис. 4.64 с) соответствующий молекулярному иону продукта **XIV** ($m/z=1114+H^+$). Наличие единственного сигнала обусловлено тем, что β -карбокситенилфенокси- и 4-аллил-2-метоксифенокси- радикалы имеют абсолютно идентичные молекулярные массы. Образование же β -карбокситенильных групп подтверждается 1H и ^{13}C ЯМР спектрами. Сравнивая 1H ЯМР спектры продукта **XIII** (рис. 4.65 А) и продукта **XIV** (рис. 4.65 В) можно заметить, что сигнал протона формильной группы, присутствующий в продукте **XIII**, отсутствует в спектре продукта **XIV**. При этом, в спектре продукта **XIV** можно четко выделить сигнал одного из

протонов двойной связи β -карбокситетилной группы. Поскольку отношение интегральных интенсивностей этого протона и протона аллильной группы в продукте XIV (рис. 4.65 В) равно отношению интегральных интенсивностей формильной группы и протона аллильной группы в продукте XIII (рис. 4.65 А), можно заключить, что превращение формильных групп в β -карбокситетилные прошло количественно. При этом суммарное содержание 4-аллил-2-метоксифенокси- групп в продукте XIV примерно на 8% выше, чем β -карбокситетилфенокси- групп. Это обусловлено большим содержанием в продукте XIV гомологов с $n=4$ по сравнению с гомологами с $n=2$ (рис. 4.64 А).

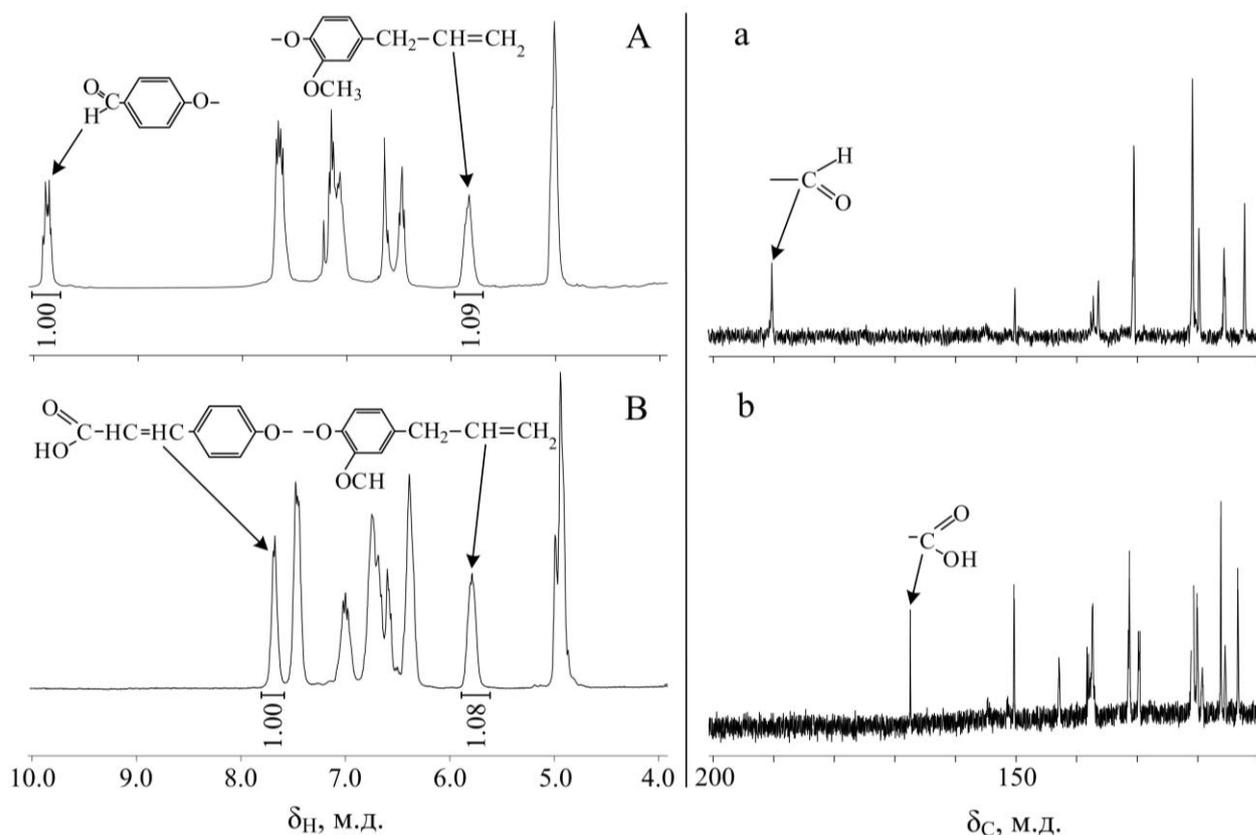


Рисунок 4.65 – ^1H ЯМР спектры – А, В и ^{13}C ЯМР спектры – а, б продуктов XIII и XIV соответственно.

Подтвердить наличие карбоксильных групп в продукте XIV по протонному ЯМР спектру не удалось из-за обмена протон-дейтерий между диметилсульфоксидом- d_6 и протонами карбоксильных групп. Образование карбоксильных групп удалось подтвердить по ^{13}C ЯМР спектру. Как видно из рисунка 4.65, имеющийся в продукте XIII сигнал атома углерода

формильной группы (рис. 4.65 а) отсутствует в спектре продукта **XIV**, а вместо него появляется сигнал атома углерода карбоксильной группы. Таким образом, можно заключить, что полученный модификатор полностью соответствует формуле продукта **XIV**, представленной на схеме 4.13. При этом соотношение 4-аллил-2-метоксифенокси- и β -карбоксиэтинилфенокси- групп в продукте примерно одинаково.

Для изучения влияния продукта **XIV** на свойства композиций необходимо было приготовить растворы различной концентрации модификатора в БК. Приготовление растворов было осложнено тем, что продукт **XIV** при комнатной температуре является твердым веществом. Растворение происходит очень долго (от 3 до 5 дней в зависимости от концентрации) даже если продукт предварительно мелко размолоть. Решению этой проблемы способствовал ДСК анализ продукта **XIV**. Было установлено, что продукт является полностью аморфным веществом с температурой стеклования 35-55°C (рис. 4.66). Следовательно, для сокращения времени растворения продукта оптимально проводить процесс при температуре выше 55°C, когда вещество находится в вязкотекучем состоянии.

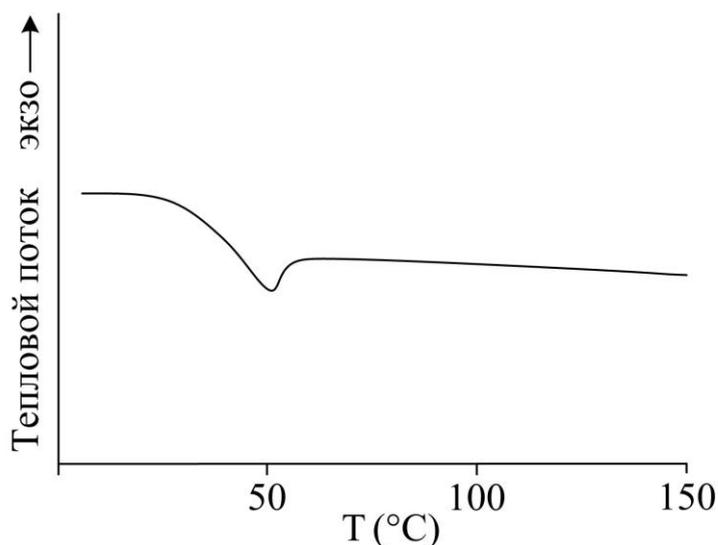


Рисунок 4.66 – ДСК кривая продукта **XIV**.

При температуре 60°C (что допустимо для компонентов БК) время растворения составляло 4-10 часов в зависимости от концентрации. Для

приготовления композиций были приготовлены смеси с содержанием модификатора в БК: 1, 2.5, 5, 7.5 и 10 масс.%. Смеси с содержанием модификатора более 10 масс.% приготовить не удалось, поскольку продукт **XIV** перестает растворяться в БК. Полученные связующие были смешаны с наполнителем, который представляет собой аппретированные стеклянные микросферы.

В первую очередь, отвержденные композиции были испытаны на соответствие требованиям ISO 4049:2009. Разрабатываемый материал предполагается использовать в качестве материала, классифицируемого как Тип 1, Класс 2, Группа 1. Согласно этой классификации, реставрационный стоматологический материал должен соответствовать требованиям, приведенным в таблице 4.6. В этой же таблице приведены результаты испытаний композиций на основе БК и модифицированных композиций.

Как видно из таблицы, содержание модификатора практически не влияет на разрушающее напряжение при изгибе. Тем не менее, значения этого параметра у образцов полностью соответствуют требованиям ISO 4049:2009.

Примечательно то, что уже при содержании 1 масс.% продукта **XIV** в БК (образец 1), значительно уменьшаются водопоглощение и водорастворимость материала, по сравнению с базовой композицией (образец 0). Дальнейшее увеличение содержания модификатора в композиции практически не влияет на эти параметры. Это явление, вероятно, обусловлено тем, что благодаря большому содержанию двойных связей в модификаторе, уже при его содержании в связующем 1 масс.% в процессе полимеризации образуется густая сетчатая структура. Высокая степень сшивки затрудняет диффузию веществ из композиции, а также препятствует проникновению в нее воды, несмотря на высокое содержание в модификаторе гидрофильных карбоксильных групп.

Таблица 4.6 – Требования ISO 4049:2009 к реставрационным стоматологическим материалам и результаты испытаний отвержденных стоматологических композиций.

Образец	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Водопоглощение, мг/мм ³	Водорастворимость, мг/мм ³	Глубина отверждения, мм	Адгезия к зубной ткани, МПа
0*	96.4±2.8	17.2±0.3	4.8±0.1	2.49±0.01	2.5±0.1
1	97.2±2.8	10.5±0.2	2.4±0.1	2.54±0.01	3.6±0.1
2	98.4±3.0	10.6±0.2	2.4±0.1	2.58±0.01	4.6±0.1
3	104.5±2.9	11.0±0.2	2.5±0.1	2.59±0.01	9.2±0.1
4	97.8±2.8	11.0±0.2	2.5±0.1	2.75±0.01	10.8±0.1
5	106.5±2.6	11.0±0.2	2.5±0.1	2.88±0.01	15.4±0.1
Требования ISO 4049:2009	Не менее 80	Не более 40	Не более 7.5	Не менее 1.5	Не менее 7

*Композиция на основе БК не содержащей модификатора.

Подтверждением образования густой полимерной сетки и влияния ее на свойства композиций является характер разрушающего напряжения при сжатии в зависимости от содержания модификатора (рис. 4.67 А). При содержании в БК 1 масс.% продукта XIV, разрушающее напряжение при сжатии композиции резко увеличивается с 280 до 340 МПа. При дальнейшем увеличении содержания продукта XIV в композиции происходит уже незначительный рост указанного параметра.

Из таблицы 4.6 также следует отметить, что глубина отверждения возрастает с увеличением содержания продукта XIV в композиции, из чего можно заключить, что увеличивается время жизни свободных радикалов. Вероятно, это объясняется стерическим фактором, обусловленным громоздкими молекулами продукта XIV, которые затрудняют бимолекулярный обрыв растущих цепей при полимеризации.

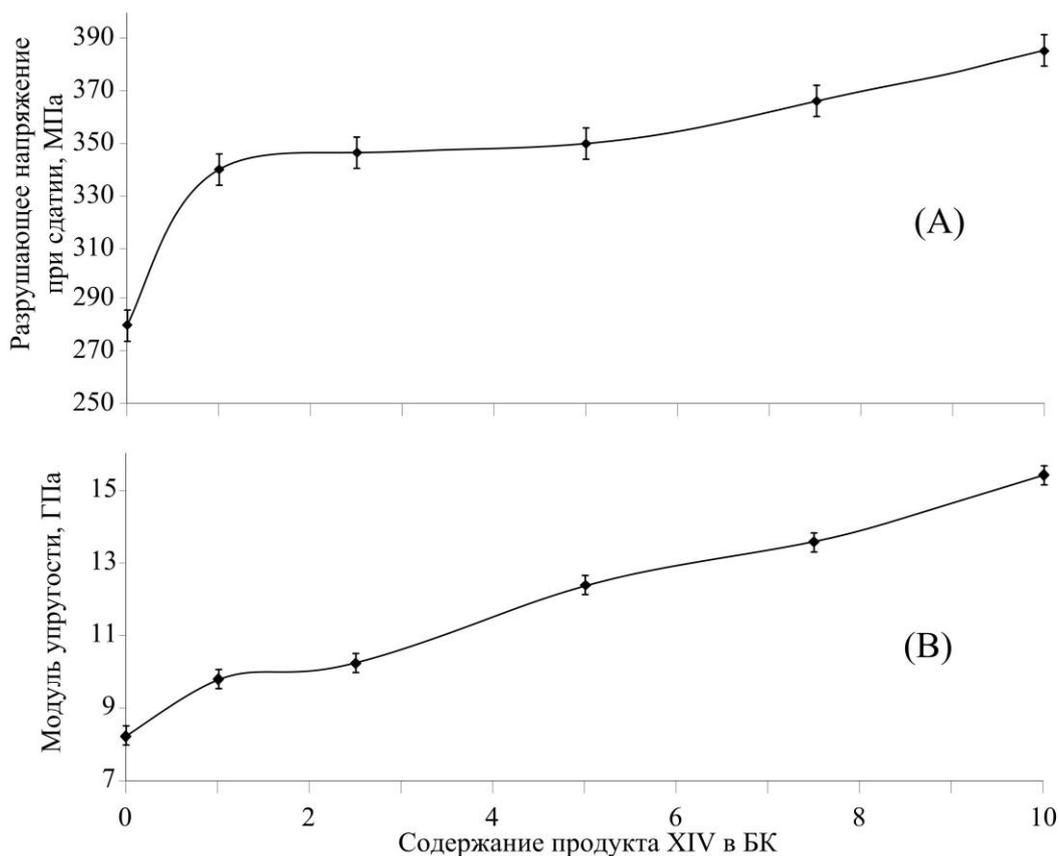


Рисунок 4.67 – Разрушающее напряжение при сжатии и модуль упругости в зависимости от содержания продукта **XIV** в композициях.

Как и предполагалось изначально, наличие карбоксильных групп в композиции способствует улучшению адгезии композиции к зубной ткани. Из таблицы 4.6 видно, что чем больше содержание модификатора в композиции, тем выше адгезионная прочность. При содержании в БК 10 масс.% продукта **XIV** адгезия композиции увеличивается более чем в 6 раз по сравнению с композицией на основе чистой БК.

Модуль упругости композиций линейно возрастает с увеличением в них содержания продукта **XIV** (рис. 4.67 В). Значение модуля упругости для композиции, содержащей 10 масс.% модификатора в связующем, на 88% превосходит значение чистой БК.

Микротвердость по Викерсу отвержденных композиций исследовали на глубинах материала от 1 до 5 мм. Как видно из рисунка 4.68, по мере углубления в материал значения микротвердости для всех образцов падают. Это вполне объяснимо для радикальных процессов полимеризации с

иницированием на поверхности материала. При облучении инициирование происходит интенсивнее в слое наиболее близком к источнику света, и полимеризация преимущественно протекает в верхних слоях материала, образуя более плотную полимерную сетку и, тем самым, повышая твердость.

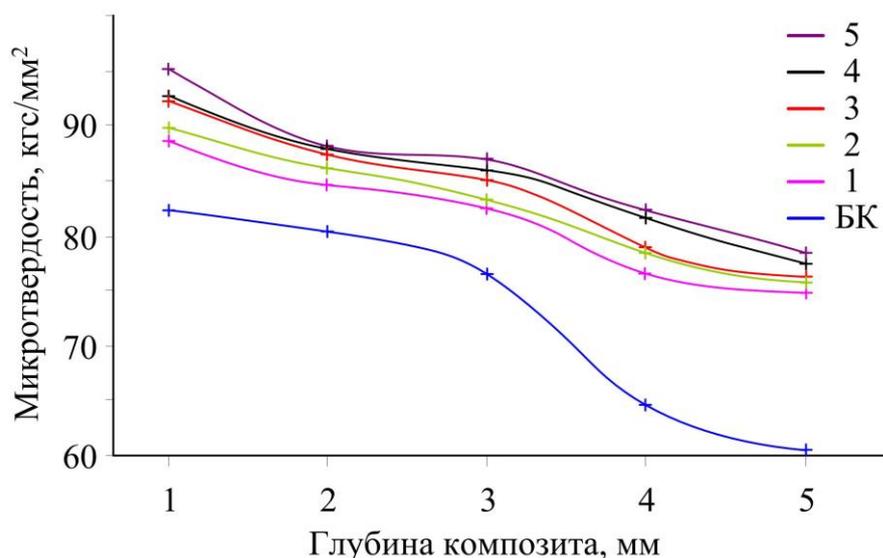


Рисунок 4.68 – Микротвердость на различных глубинах отвержденных композиций с различным содержанием модификатора. Цифрами обозначены номера композиций.

Тем не менее, во всем диапазоне глубин с увеличением содержания модификатора в композиции значения микротвердости возрастают. Это также можно объяснить увеличением густоты полимерной сетки благодаря сополимеризации мономеров БК с продуктом **XIV**, содержащим 6 кратных связей на молекулу.

Стоит отметить, что модификация не всегда приносит положительные результаты. Зачастую при попытке улучшить одни свойства, ухудшаются другие. Тем не менее, результатом исследования в данном разделе диссертации стал синтез модификатора, в значительной мере улучшающего практически все физико-химические и физико-механические характеристики, необходимые для качественных пломбирочных составов. Использование модификатора в комбинации с новыми наполнителями может позволить в дальнейшем создать более совершенные материалы. Результаты исследований по данному разделу отражены в [220].

4.3 Арилоксициклотрифосфазены в качестве хелатирующих лигандов в составе полимеров

Лиганды, обладающие хелатирующим эффектом, имеют значительное превосходство в качестве комплексообразователей перед монодентатными лигандами, т.е. имеющими один координационный центр. Хелатные комплексы металлов, как правило, более стабильны, способны растворяться в широком спектре растворителей, обладают более высокой селективностью, а в случае использования их в качестве люминофоров, имеют более высокие квантовые выходы. При этом, дентатность хелатирующего лиганда будет влиять как на его комплексообразующие свойства, так и на свойства его металлокомплексов даже для одного и того же металла. «Прививка» таких лигандов на различные полимеры позволяет расширить области их использования. Это и высокоэффективные и селективные сорбенты для экстракционных процессов, это и ионообменные смолы и мембраны повышенной емкости, это и радиофармацевтические препараты с селективно-направленным действием, это и гетерогенные катализаторы с регулируемой каталитической активностью, это и гибкие OLED дисплеи и различные фотоактивные пленки и покрытия, а также многое другое.

Арилоксифосфазены, содержащие в ароматических радикалах способные к координации функциональные группы, представляют значительный интерес в качестве полидентатных лигандов. Однако, как было установлено в результате обзора литературы, полимеры, полученные лишь на основе полидентатных фосфазенов и различных металлов, – это, в большинстве своем, нерастворимые и неплавкие вещества, что ограничивает их применение. Поэтому рациональным решением является получение таких координационных полимеров, структура которых будет сформирована не только фосфазеновыми лигандами и их металлокомплексами, но и другими мономерными звеньями.

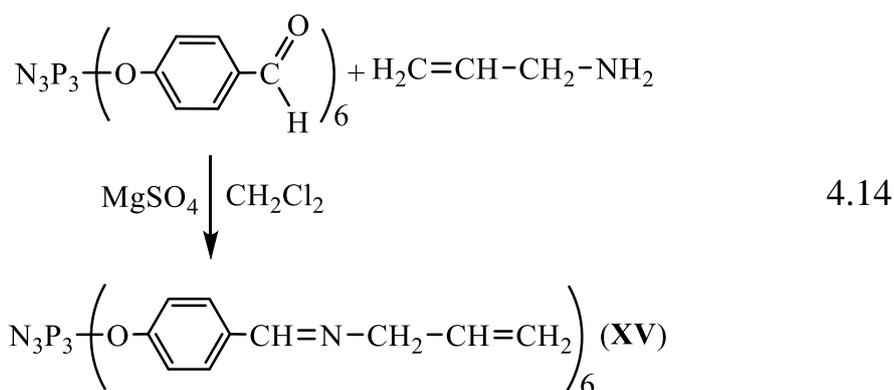
В предыдущем разделе была показана возможность получения сополимеров на основе акрилатов и карбоксилсодержащих

арилоксифосфазенов и показано улучшение адгезии композиций на их основе в зубной ткани, вероятнее всего, за счет взаимодействия карбоксильных групп фосфазена с гидроксиапатитом дентина, что могло бы послужить основанием для использования синтезированных КЭФФ в качестве хелатирующих лигандов с последующим комплексообразованием и полимеризацией. Но из-за крайне ограниченной растворимости КЭФФ и большинства их солей, их высокая гигроскопичность и низкие квантовые выходы делает их непригодными в качестве компонентов координационных полимеров практически для всех возможных областей применения.

Поэтому, основываясь на литературе, было решено направить исследования на арилоксифосфазены, содержащие при ароматических кольцах азометиновые группы, поскольку соединения с этими группами довольно широко используются в координационной химии и оцениваются различными учеными как наиболее перспективные для многих областей науки и техники.

4.3.1 Азометиновые производные арилоксифосфазенов с полимеризационноспособными С=С связями

Поскольку арилоксифосфазен помимо координационных центров должен иметь также группы, позволяющие встраиваться ему в структуру полимера, то наиболее рациональным подходом является получение фосфазена, содержащего помимо азометиновых групп полимеризационноспособные двойные углерод-углеродные связи, благодаря которым фосфазен можно будет сополимеризовать со многими виниловыми мономерами. Для этого решено было использовать синтезированный ранее *n*-ФФФ, поскольку пара-положение менее стерически затруднено для проведения дальнейших химических превращений и комплексообразования, и аллиламин, который при реакции с ФФФ будет образовывать основания Шиффа и имеет С=С связи. Реакцию между компонентами вели по схеме 4.14.



Синтез соединения **XV** проводили в неполярном растворителе для облегчения удаления воды. В качестве осушителя использовали сульфат магния. Для полноты конверсии альдегидных групп в азометиновые аллиламин брали в небольшом избытке от стехиометрии.

Испарение хлористого метилена вместе с остаточным аллиамином осуществляли под вакуумом, при этом температура не должна превышать 40°C поскольку выше указанной температуры происходит размягчение продукта и переход его в вязкотекучее состояние. При медленной отгонке при комнатной температуре продукт представлял собой рыхлую твердую субстанцию.

На фосфорном ЯМР спектре синтезированного продукта присутствует синглетный сигнал, свидетельствующий об отсутствии затрагивающих фосфазеновый цикл побочных реакций (рис. 4.69 В). Также следует отметить незначительное смещение сигнала в область сильного поля относительно синглета исходного *n*-ФФФ (рис. 4.69 А). Это можно объяснить тем, что альдегидная и азометиновая группы, из-за разницы в электроотрицательности кислорода и азота, оказывают и разные мезамерные эффекты на атомы фосфора в фосфазеновом кольце.

При сравнении ¹H ЯМР спектров соединения **XV** (рис. 4.69 D) и *n*-ФФФ (рис. 4.69 С) изменения в химических сдвигах более значительны, наиболее характерным при этом является отсутствие в спектре соединения **XV** сигнала в области 9.8 м.д., принадлежащего протону альдегидной группы (сигнал 3,

рис. 4.69 С). Вместе с тем появляется сигнал, характерный для протонов азометиновой группы (сигнал 3, рис. 4.69 D).

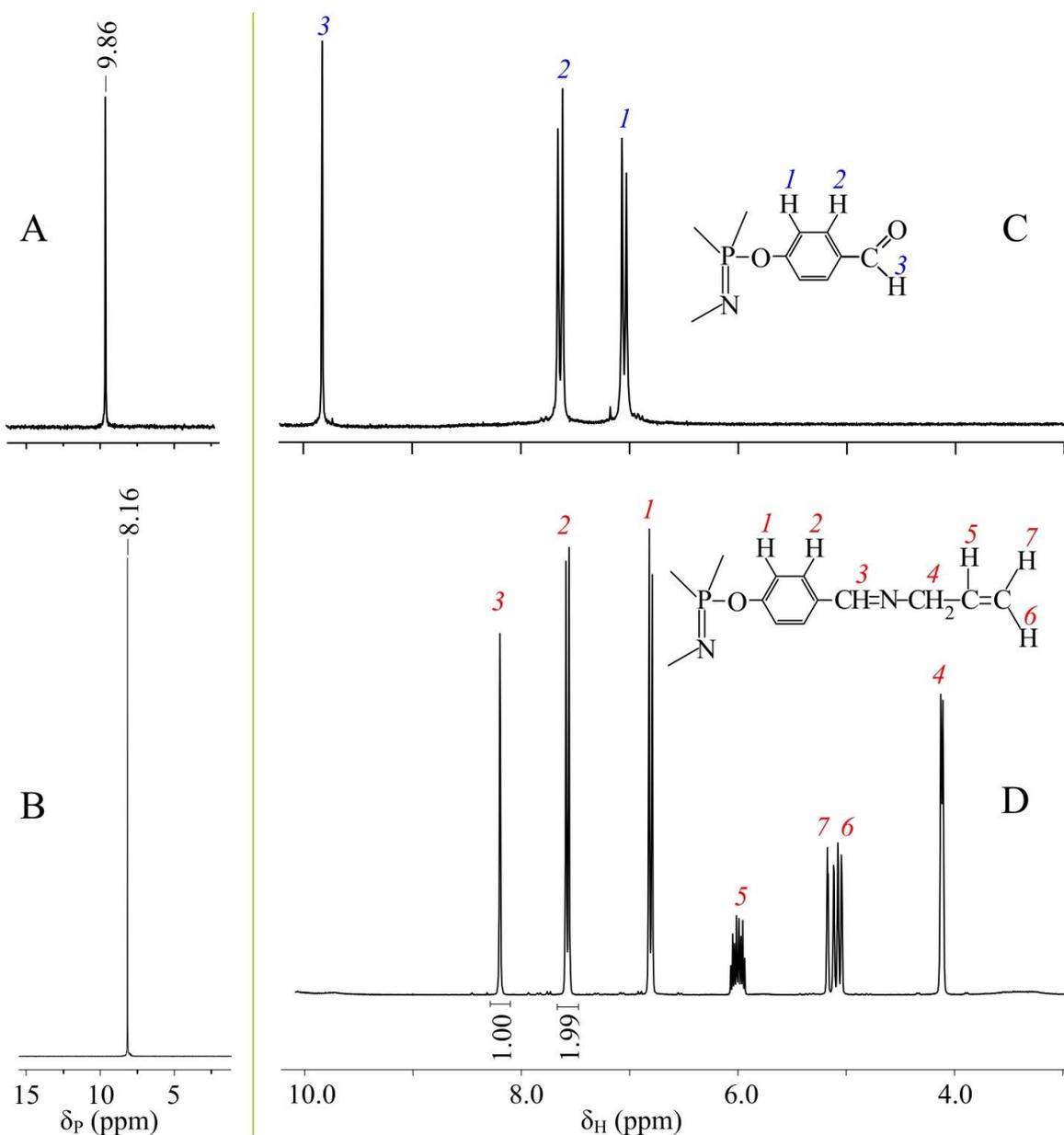


Рисунок 4.69 – ^{31}P ЯМР спектры *n*-ФФФ (А) и соединения XV (В), и ^1H ЯМР спектры *n*-ФФФ (С) и соединения XV (D).

Также полноту превращения *n*-ФФФ в соединение XV подтверждают ^{13}C ЯМР (рис. 4.70 3А) и MALDI-TOF (рис. 4.70 3В) спектры. Отсутствие пика на углеродном спектре, характерного для атома углерода формильной группы и наличие синглета относящегося к атомам углерода азометиновой группы при 192 м.д., свидетельствует об образовании целевого основания Шиффа.

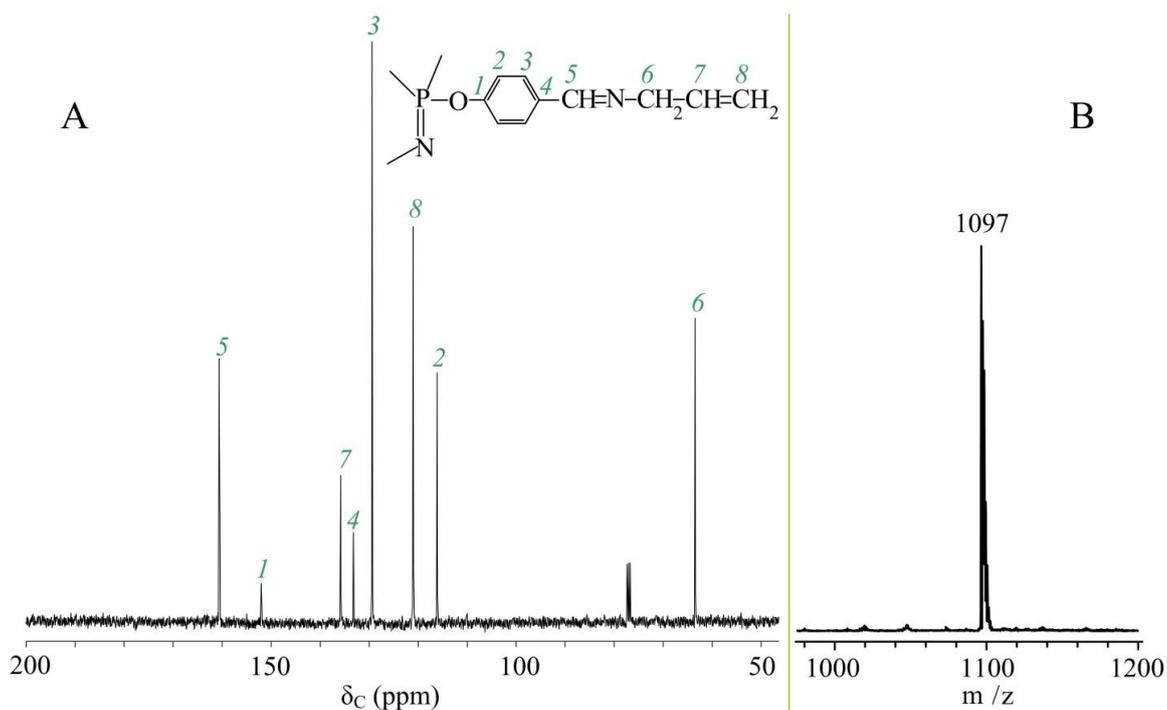


Рисунок 4.70 – ^{13}C ЯМР (А) и MALDI-TOF (В) спектры соединения **XV**.

Единственный пик при 1096 m/z на масс-спектре MALDI-TOF полностью соответствует теоретической молекулярной массе соединения **XV**, протонированного матрицей в процессе эксперимента.

По термограмме ДСК установлено, что полученное вещество имеет четкий пик плавления и, соответственно, является кристаллическим, что делает перспективным изучение соединения **XV** и его металлокомплексов посредством рентгеновской дифракции. Однако из характера кривой и широкого интервала плавления (от 55 до 92°C) соединения **XV** (рис. 4.71 б), можно сделать вывод о том, что оно является поликристаллическим и имеет неоднородную структуру. Такие кристаллы непригодны для структурного анализа.

Также посредством ДСК было установлено, что необходимые для рентгеноструктурного анализа монокристаллы невозможно вырастить из расплава, т.к. при охлаждении расплава соединения **XV** на ДСК термограмме присутствует лишь фазовый переход второго типа, что говорит об аморфизации вещества и его стекловании.

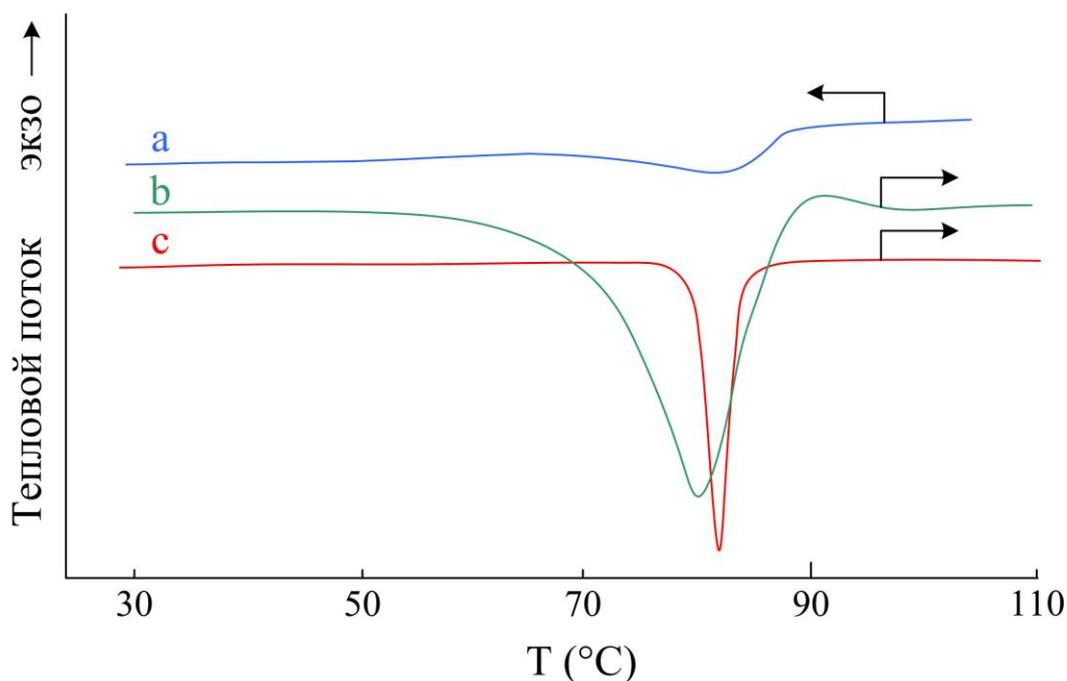


Рисунок 4.71 – кривые ДСК нагревания соединения **XV** до перекристаллизации (b), после перекристаллизации (c) и кривая охлаждения (a).

Методики, разработанные для выращивания монокристаллов соединения **VIII** и *o*-ФФФ, оказались также непригодными, поскольку в первом случае подразумевается нагрев в растворителе, что приводит к расплавлению низкоплавкого соединения **XV** и, как следствие, к его аморфизации. Во втором случае, из-за длительности процесса кристаллизации и длительного нахождения на воздухе соединение **XV** окислялось, что в дальнейшем и вовсе приводило к структурированию.

Поэтому для выращивания монокристаллов был разработан новый способ, основанный на использовании замкнутой системы, в которую помещены две жидкости с разной летучестью, разделенные перегородкой. Постепенно начинается заполнение объема парами этих жидкостей, при этом происходит насыщение объема парами более летучей жидкости. Поскольку давление насыщенного пара над малолетучей жидкостью меньше, чем над легколетучей жидкостью, происходит медленная диффузия паров летучей жидкости в малолетучую жидкость. Если же приготовить раствор кристаллического вещества в малолетучей жидкости и использовать

легколетучую жидкость, в которой вещество не растворяется, то вещество будет постепенно вытесняться парами летучей жидкости из раствора и образовывать кристаллы. Емкость предварительно заполняется инертным газом во избежание окисления компонентов системы.

Для получения монокристаллов соединения **XV** по разработанному способу в качестве труднолетучего растворителя применяли толуол, в качестве легколетучего – петролейный эфир (фракция 40-70). В результате осаждения летучими углеводородами, в маточнике образовывались сравнительно крупные пластинчатые кристаллы.

При сопоставлении термограмм нагревания соединения **XV** до и после перекристаллизации можно заметить, что перекристаллизованный образец по сравнению с неперекрысталлизованным начинает плавиться только при 75°C и заканчивает уже при 83°C (рис. 4.71 с), сам же пик является более четким и выраженным, что является косвенным свидетельством высокоупорядоченной кристаллической структуры вещества.

Структура соединения **XV** (рис. 4.72) была охарактеризована методом рентгеновской дифракции выращенного монокристалла при комнатной температуре, при которой гетероциклический фосфазеновый цикл принимает конформацию полукресла с атомами P(2) и N(3), отклоняющимися от средней плоскости остальных на 0.256(3) и 0.156(3) Å, соответственно. Заместители находятся у атомов фосфора в аксиальных позициях по обе стороны от фосфазенового кольца. Фенильные циклы расположены так, что между ними не возникает внутримолекулярного стэкинг-взаимодействия. Отсутствие межмолекулярного стэкинг взаимодействия также не наблюдается, что, вероятно, обусловлено наличием объемных аллильных групп, которые сильно разупорядочены при температуре эксперимента и, таким образом, препятствуют сближению феноксигрупп. В результате молекулы соединения **XV** формируют кристаллическую решетку только за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

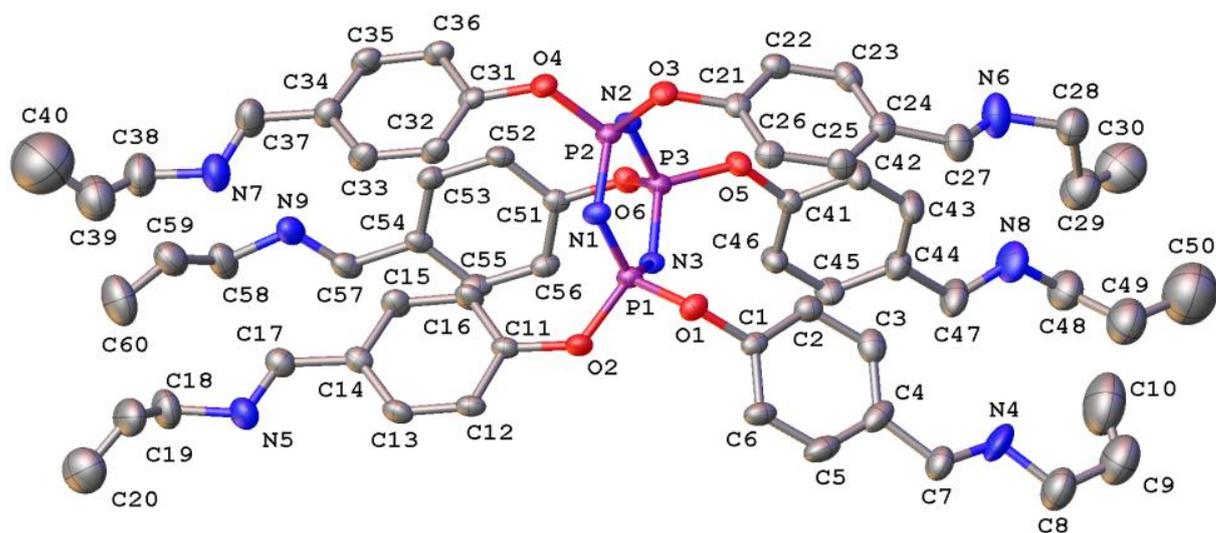


Рисунок 4.72 – Структура соединения **XV**. Атомы водорода, а также второстепенные компоненты аллильных групп опущены для наглядности.

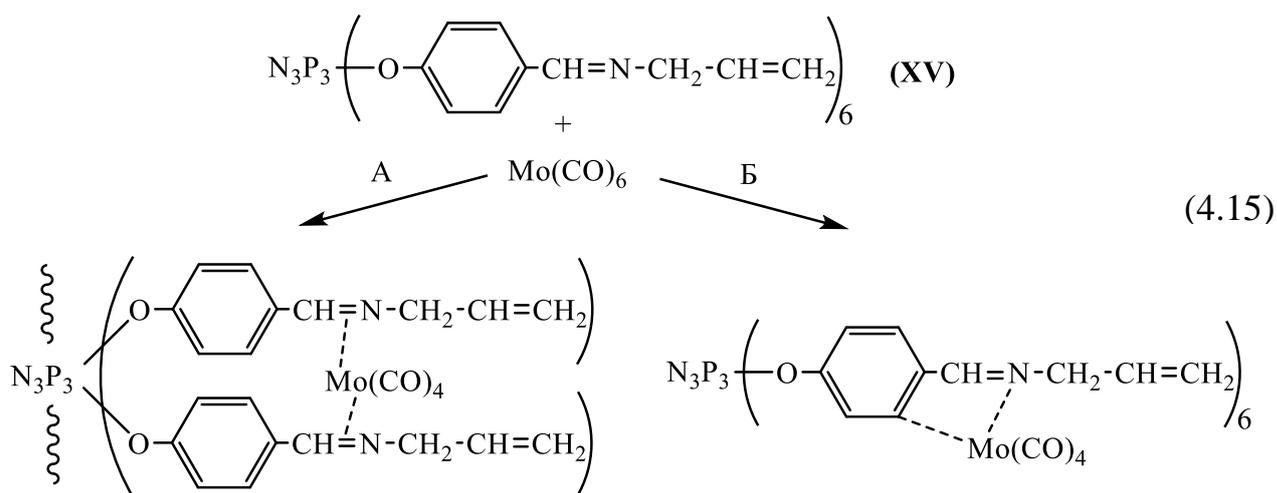
Для получения металлокомплексов на основе соединения **XV** было решено использовать молибден, что было обусловлено рядом причин, а именно:

- является парамагнетиком, что делает возможным изучение получаемых комплексов посредством ЯМР;
- координационное число равное 6 позволяет получать широкий спектр различных комплексов, в том числе с хелатирующими лигандами;
- способен образовывать карбонилы, которые растворимы в различных органических растворителях, а также легко вступают в обменные реакции.

При реакции гексакарбонила молибдена (0) с соединением **XV** предполагалось образование двух типов комплексов, общие формулы которых приведены на схеме 4.15. При реакции по пути А должен образовываться внутримолекулярный хелатный комплекс за счет вытеснения из гексакарбонила Мо двух молекул монооксида углерода двумя азометиновыми группами, находящимися в арилоксирадикалах у одного или у разных атомов фосфора фосфазенового цикла.

Второй тип хелатных комплексов, образование которых предполагалось – это продукты ортометаллирования (схема 4.15, путь Б). Известно, что такие

комплексы получаются при координации металла атомом азота аминогруппы какого-либо из бензиламинов, с одной стороны, и присоединением металла в *o*-положение ароматического кольца по отношению к бензильной группе, с другой. Также как и для пути А, в случае использования гексакарбонила молибдена при ортометаллировании подразумевается вытеснение двух молекул монооксида углерода.



Реакцию между гексакарбонилем молибдена с соединением **XV** проводили в среде толуола, поскольку он инертен по отношению к компонентам реакционной смеси и сам не способен к комплексообразованию, хелатированию, сольватации и пр.

После проведения реакции толуол отгоняли и полученный продукт исследовали с помощью ^1H ЯМР спектроскопии в растворе *d*-хлороформа, который при комнатной температуре не способен к взаимодействиям с предполагаемыми металлокомплексами. Сопоставляя спектр соединения **XV** (рис. 4.73 А) со спектром продукта его взаимодействия с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (рис. 4.73 Б) можно заметить отсутствие их различий, из чего следует, что образование предполагаемых вышеописанных комплексов не произошло.

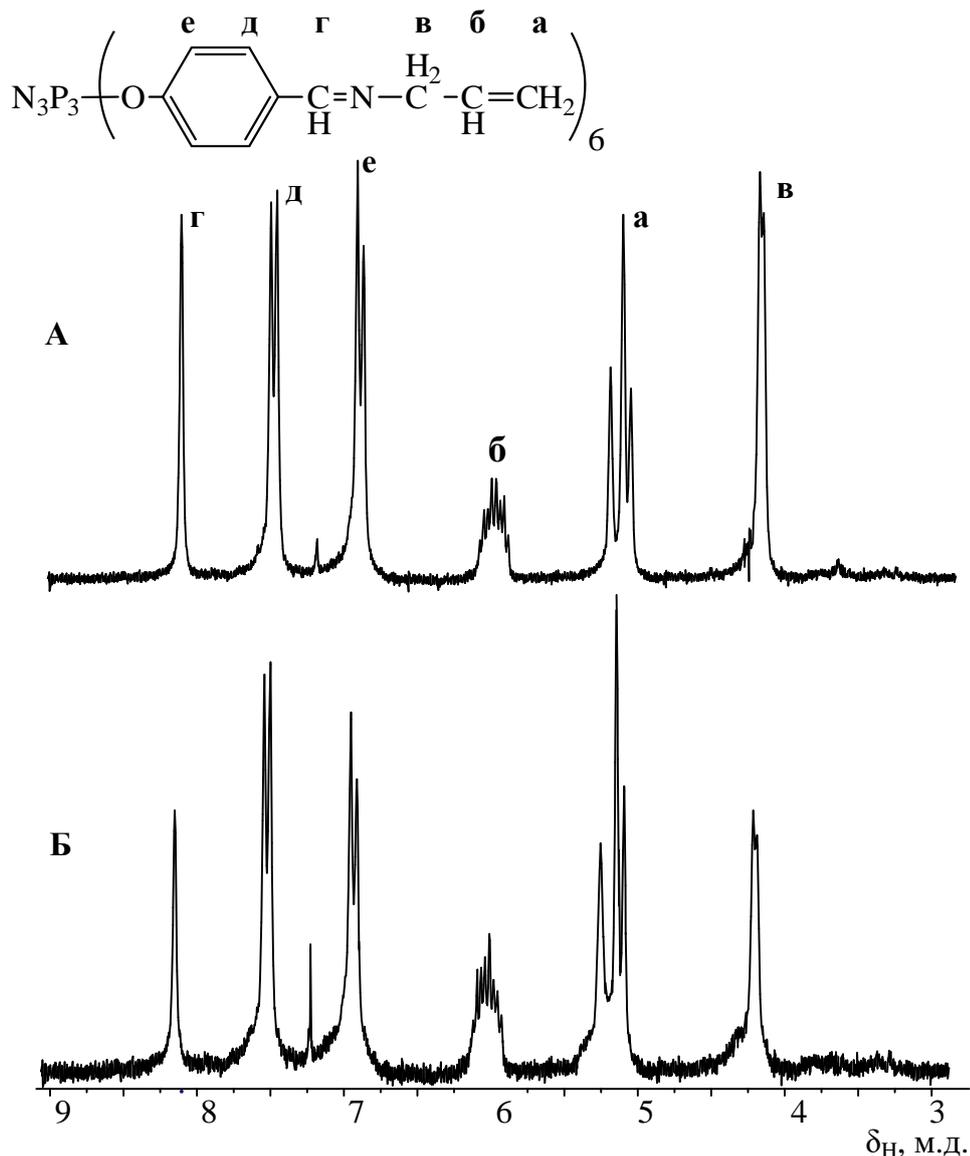


Рисунок 4.73 – Протонные ЯМР спектры соединения XV (А) и продукта его взаимодействия с гексакарбонилем молибдена (Б).

Образования комплексов не происходило и с другими металлами, например с палладием (II). Данный факт можно объяснить, в случае металлокомплексов которые должны были образоваться по пути А (схема 4.15), разупорядоченностью в пространстве азометиновых групп, что отмечалось при анализе результатов рентгеновской дифракции соединения XV, т.е. его азометиновые группы не могут сформировать в пространстве хелатирующий каркас, в который может встроиться металл или его производные с образованием соответствующего металлокомплекса.

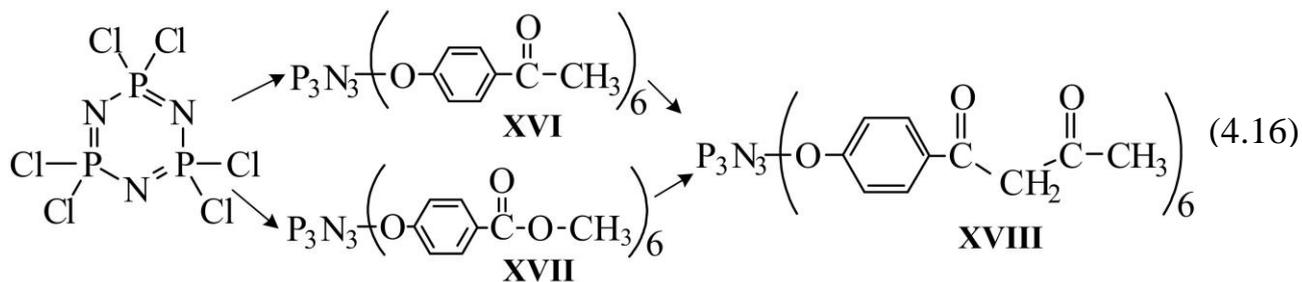
Что касается комплексов, получаемых в результате ортометаллирования, можно сделать вывод о низкой нуклеофильности азометиновой группы по сравнению с аминогруппой бензиламинов, что не позволяет в должной степени хелатировать металл, т.к. бензольное кольцо является еще менее нуклеофильным. Поэтому, по аналогии с селеновыми комплексами, наряду с азометиновой, в лиганде должна присутствовать другая, более нуклеофильная группа. Наилучшей такой группой может быть кето-группа в β положении от азометиновой; такой лиганд является азометиновым аналогом β -дикетонов, обладающий отличными хелатирующими комплексообразующими свойствами. Результаты исследований по данному разделу отражены в [221].

4.3.2 Фосфазены содержащие β -дикетогруппы и полимерные енаминокетоны на их основе

β -енаминокетоны – продукты взаимодействия первичных аминов с β -дикетонами. В случае использования аминов, содержащих в своем составе другие реакционноспособные функциональные группы при синтезе β -енаминокетонов, в дальнейшем можно получать всевозможные полимеры с участием этих групп и вводить в структуру полимеров металлы в виде комплексов. Соответственно первоначально необходимо синтезировать фосфазены, содержащие β -дикетогруппы, как основу полидентатного лиганда и прекурсора полимерных β -енаминокетонов.

Наиболее широко используемым методом для синтеза β -дикетонов является конденсация Кляйзена, заключающаяся во взаимодействии кетонов и сложных эфиров в присутствии оснований. Для проведения конденсации с использованием фосфазенов было решено использовать два «зеркальных» подхода. Первый заключался в обработке арилоксифосфазена, содержащего при ароматических радикалах кетогруппы сложным эфиром, второй наоборот – в обработке арилоксифосфазена, содержащего сложноэфирные группы, кетоном, согласно схеме 4.16.

В качестве кетонсодержащего фосфазена был использован гекса-*n*-ацетофеноксициклотрифосфазен (соединение **XVI**), а эфирсодержащего – гекса-*n*-метилкарбоксифеноксициклотрифосфазен (соединение **XVII**), полученные в присутствии карбоната калия взаимодействием ГХФ с *n*-гидроксиацетофеноном и метил-4-гидроксibenзоатом, соответственно. Из обоих соединений, в итоге, планировалось получить один и тот же фосфазенсодержащий β-дикетон **XVIII**.



Полноту протекания реакций фенолов с ГХФ оценивали с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии. На спектрах обоих соединений (рис. 4.74, слева) присутствуют синглеты в области 8.4 м.д. (соединение **XVI**) и 8.7 м.д. (соединение **XVII**), что свидетельствует о замещении всех атомов хлора в ГХФ на соответствующие фенокси-радикалы.

Из протонных спектров полученных соединений (рис. 4.74, справа) можно заключить, что побочных реакций с участием функциональных групп органических радикалов при синтезе соединений **XVI** и **XVII** в присутствии карбоната калия не происходит.

Поскольку соединение **XVI** является кристаллическим веществом, то широкие возможности открываются при его исследовании и металлокомплексов на его основе посредством рентгеновской дифракции с последующим моделированием различного рода молекулярных взаимодействий, если комплексы будут аморфными или не удастся получить их монокристалл. Также посредством моделирования возможно будет установить структуру образующихся металлокомплексов и/или выявить характер внутри- и внешнемолекулярных взаимодействий. Для рентгеноструктурного анализа необходимо было получить монокристалл.

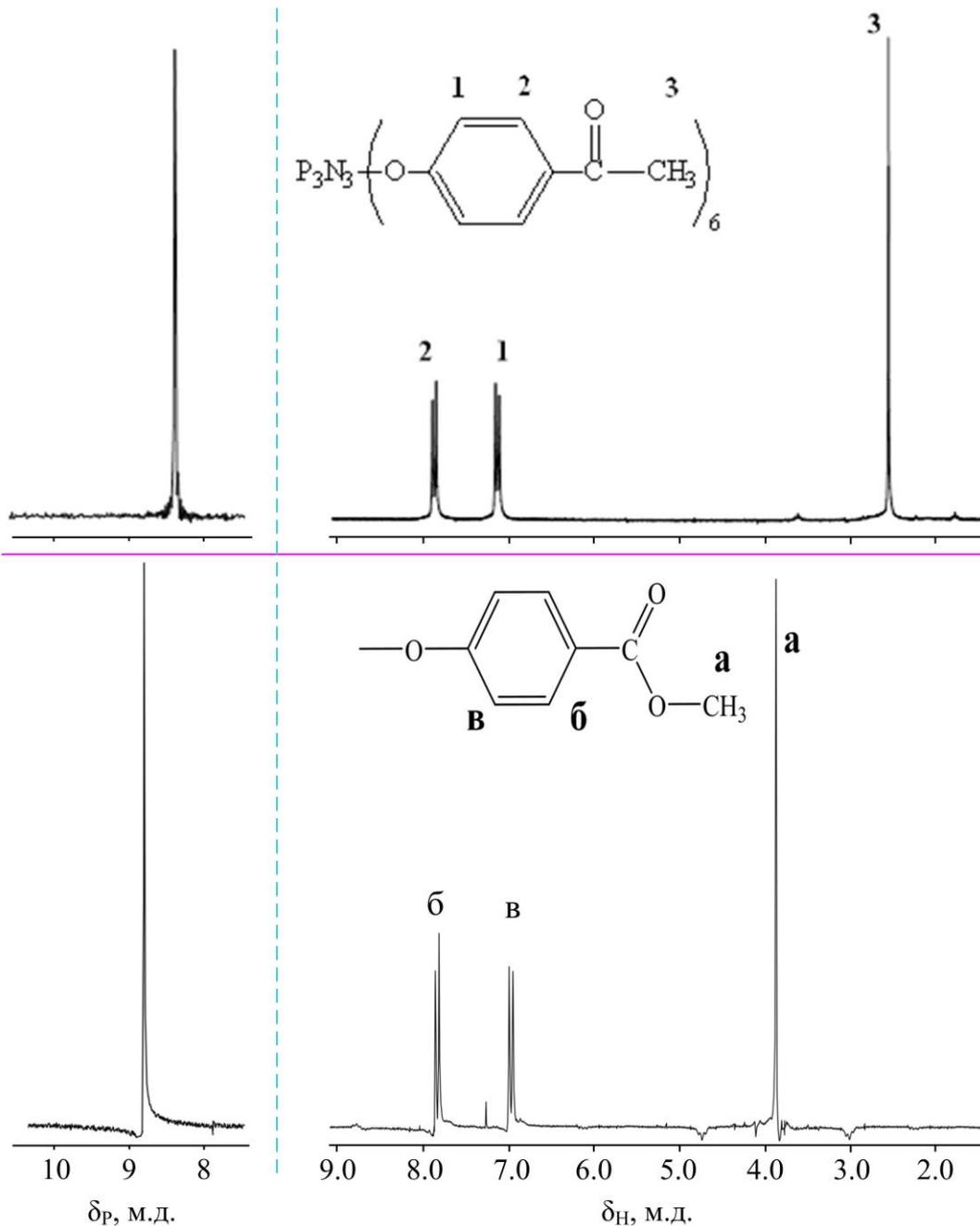


Рисунок 4.74 – ^{31}P ЯМР и ^1H спектры соединений XVI (сверху) и XVII (снизу).

При исследовании полученного непосредственно после синтеза и выделения соединения XVI методом ДСК на термограмме наблюдаются последовательно три пика (рис. 4.75, кривая ДСК 1), экзотермический при 120°C , эндотермический при 170°C и снова экзотермический при 285°C . При этом, на кривой ТГА потеря массы наблюдается только при температуре соответствующей третьему пику (рис. 4.75, кривая ТГА 1).

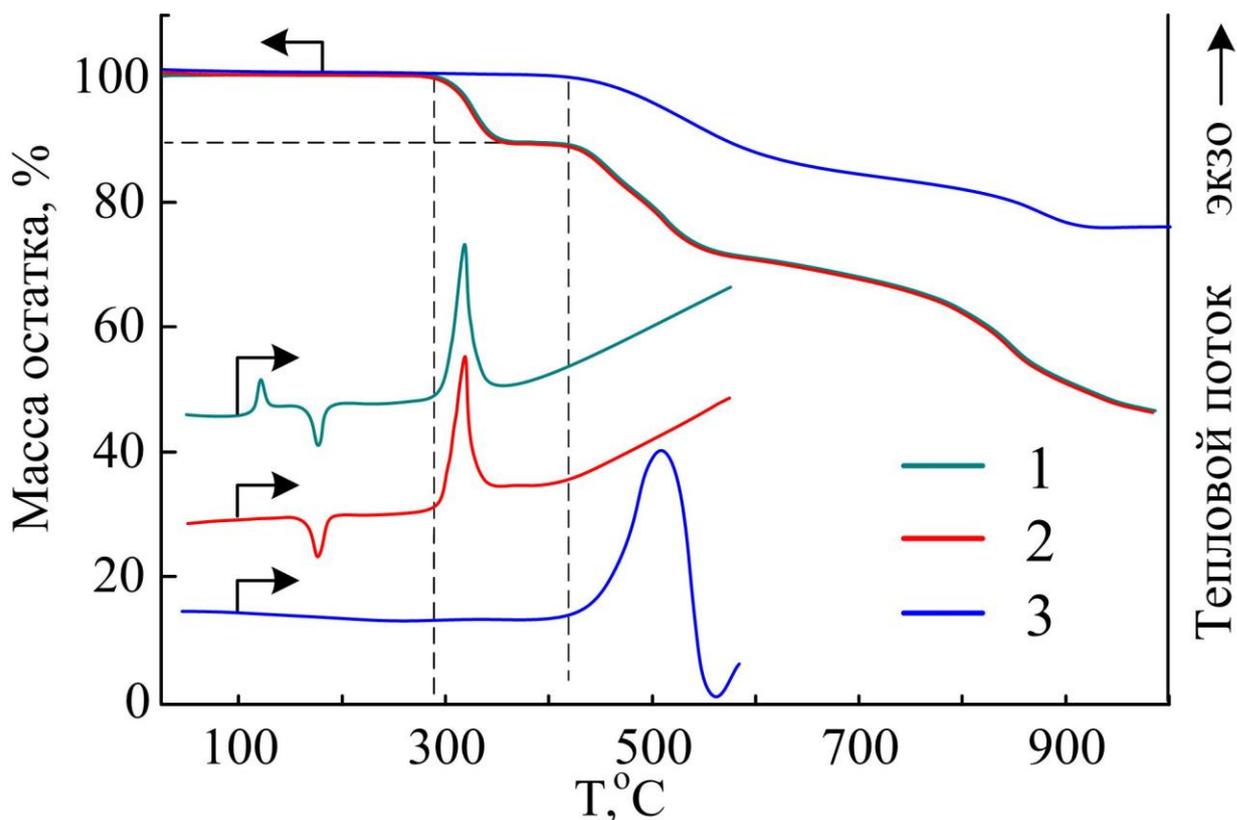


Рисунок 4.75 – Кривые ДСК и ТГА соединения XVI.

Если природа второго пика более-менее очевидна – эндотермический эффект соответствует плавлению кристаллов соединения, то для объяснения наличия первого и третьего экзотермических пиков требовалось проведение дополнительных исследований.

Поскольку выделение соединения XVI проводилось быстро, путем отгонки растворителя, следует предположить, что в результате образовывались дефектные кристаллы и природа первого пика обусловлена рекристаллизацией этих дефектов. Для проверки этой версии была проведена медленная кристаллизация соединения XVI из бинарной смеси растворителей по методике, аналогичной кристаллизации о-ФФФ. После сушки на ДСК термограмме соединения XVI первый экзотермический пик отсутствовал (рис. 4.75, кривая ДСК 2), что подтверждает выдвинутое предположение. При этом второй экзотермический пик, при котором наблюдалась потеря массы образцом, сохранил свое положение.

По кривой ТГА установлено, что потеря массы в интервале температур 290-340 °С составляет около 12 масс. %, после чего вещество стабильно вплоть до температуры 425°С (рис. 4.75, кривая ТГА 2). Такое поведение может свидетельствовать о протекании какой-либо реакции с образованием промежуточного термостойкого продукта.

Сравнивая ИК спектры исходного (рис. 4.76 А) и прогретого (рис. 4.76 В) при 300°С соединения **XVI** можно заметить, что в прогретом образце полностью исчезают деформационные колебания связей С-Н метильных групп в области 1358 см⁻¹ и валентные колебания связей С=О в области 1686 см⁻¹.

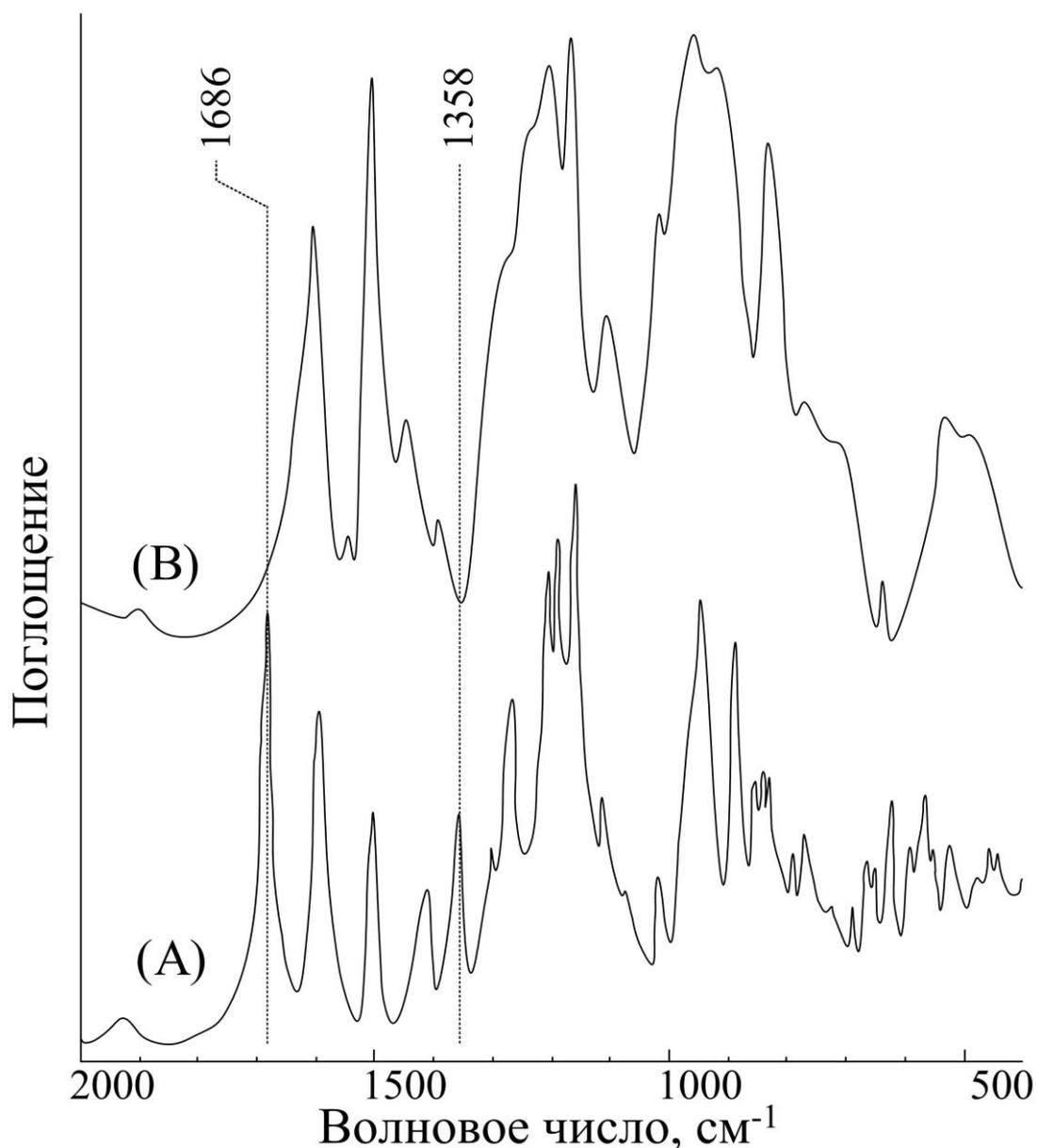
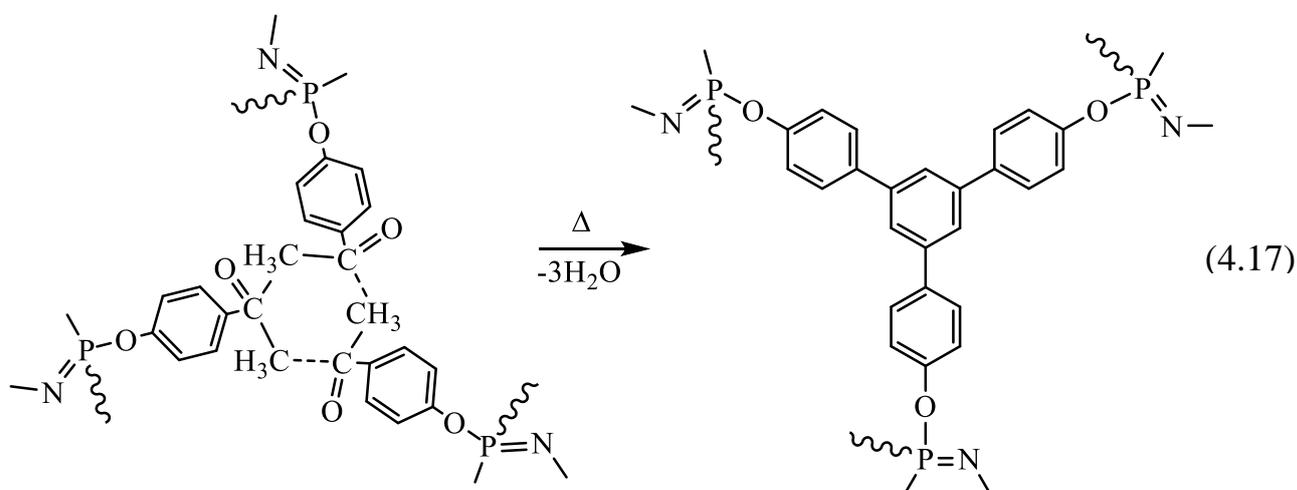


Рисунок 4.76 – ИК спектры соединения **XVI** исходного (А) и прогретого в течение 10 мин при 300°С (В).

Можно было бы предположить, что прогревание приводит к полному отщеплению всех ацетильных групп, но тогда потеря массы должна была составить 26.5%, что не соответствует действительности. Следовательно, можно заключить, что ацетильные группы принимают участие в реакции, протекающей при нагревании. Наиболее вероятной, при этом, является реакция тримеризации, т.е. превращение трех ацетофенокси групп в ароматическое кольцо, согласно схеме 4.17.



Данное предположение согласуется с ТГА, при таком типе конденсации на каждую ацетофеноксигруппу выделяются одна молекула воды, что составляет 11.4% от общей массы соединения **XVI**. Кроме того, после прогрева продукт становится абсолютно нерастворимым, что говорит об межмолекулярном взаимодействии и образовании сетчатого полимера.

Исследование прогретого соединения **XVI** посредством ТГА показало, что полимер термически стабилен до 420°С (рис. 4.75, кривая ТГА 3). При этом, на термограмме ДСК до указанной температуры отсутствуют какие-либо тепловые эффекты (рис. 4.75, кривая ДСК 3). Это является свидетельством образования жесткого сетчатого полимерного каркаса, не проявляющего даже сегментальной подвижности.

Полученные в результате медленной перекристаллизации монокристаллы соединения **XVI** оказались пригодны для их

рентгеноструктурного анализа. Общий вид молекулы соединения представлен на рисунке 4.77.

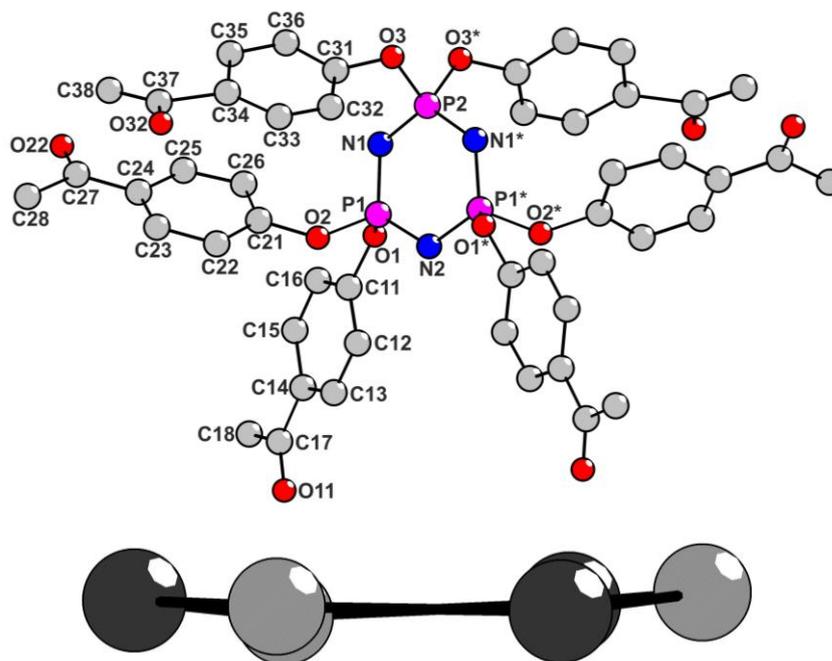


Рисунок 4.77 – Пространственная структура соединения **XVI** (вверху) и расположение атомов фосфазенового кольца относительно горизонтальной плоскости (снизу).

Следует отметить, что фосфазеновое кольцо в соединении **XVI** является неплоским и имеет конформацию твист-ванны.

Синтез соединения **XVIII** из **XVI** проводили конденсацией Кляйзена с использованием в качестве сложного эфира этилацетат. Первоначальным этапом при этом является обработка кетона щелочью или щелочным металлом. В качестве таких реагентов были апробированы амид натрия, этилат натрия и металлический натрий. Во всех трех случаях независимо от условий эксперимента в процессе реакции образовывался нерастворимый осадок, детальное исследование которого оказалось возможным посредством твердотельной ^{13}C спектроскопии ЯМР.

Как видно из спектра (рис. 4.78), наряду с образованием β -дикетогрупп реакция сопровождается образованием фрагментов альдольной конденсации ацетильных групп. Поскольку, исходя из структуры соединения **XVI**, в молекуле ацетильные группы сильно разнесены в пространстве, можно

заключить, что альдольная конденсация этих групп протекает межмолекулярно. При этом, учитывая то, что функциональность фосфазена равна шести, даже незначительное протекание межмолекулярной конденсации приводит к образованию цикломатричного полимера. Таким образом, можно заключить, что соединение **XVI** непригодно для проведения конденсации Кляйзена и получения целевого продукта.

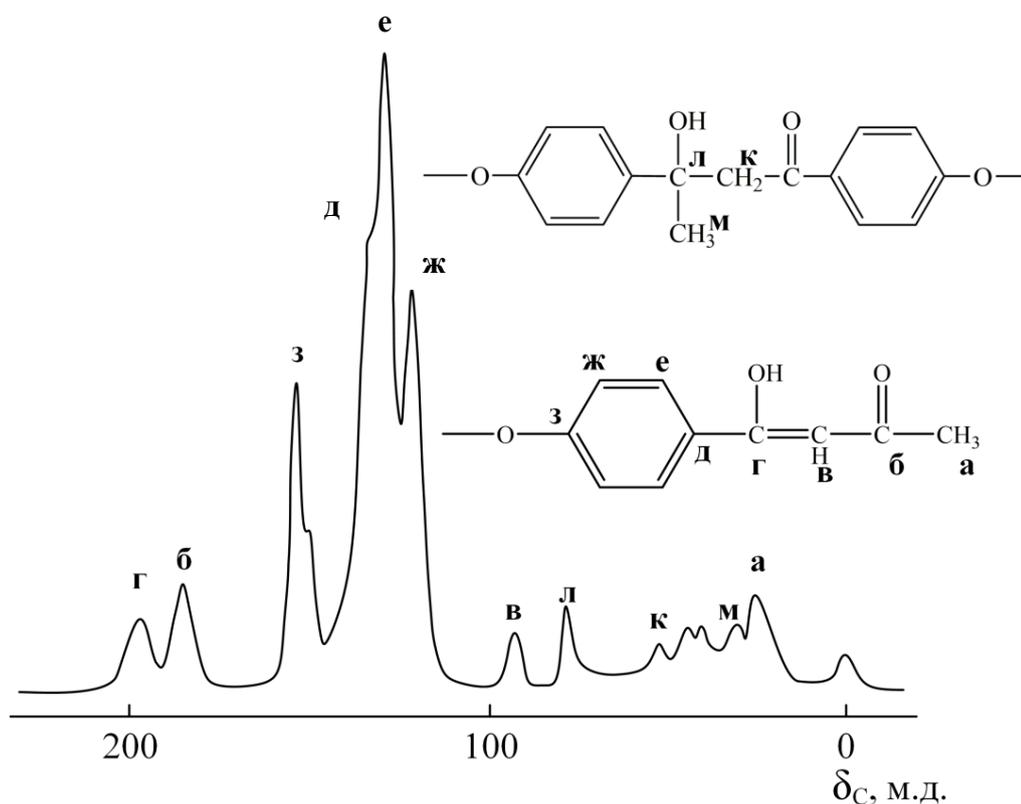


Рисунок 4.78 – Твердотельный ^{13}C ЯМР спектр осадка, образующегося при конденсации соединения **XVI** с этилацетатом в щелочной среде.

В случае использования для кляйзенской конденсации соединения **XVII** вышеуказанная побочная реакция с его участием невозможна. Синтез проводили с использованием ацетона в качестве продукта соконденсации, для перевода которого в алкоголятную форму использовали те же реагенты, а именно амид натрия, этилат натрия и металлический натрий. Во всех трех случаях образовывался продукт, растворимый в высокополярных апротонных растворителях и щелочной воде.

Фосфорные спектры всех трех продуктов оказались идентичными, по характеру которых можно заключить, что под действием щелочных агентов фосфазеновый цикл сохраняется, однако сигнал любого из полученных веществ является мультиплетным (рис. 4.79). Это может свидетельствовать о том, что в ароматических радикалах у атомов фосфора имеются различные заместители, которые проявляют различные электронные эффекты и оказывают на атомы фосфора влияния дальних порядков.

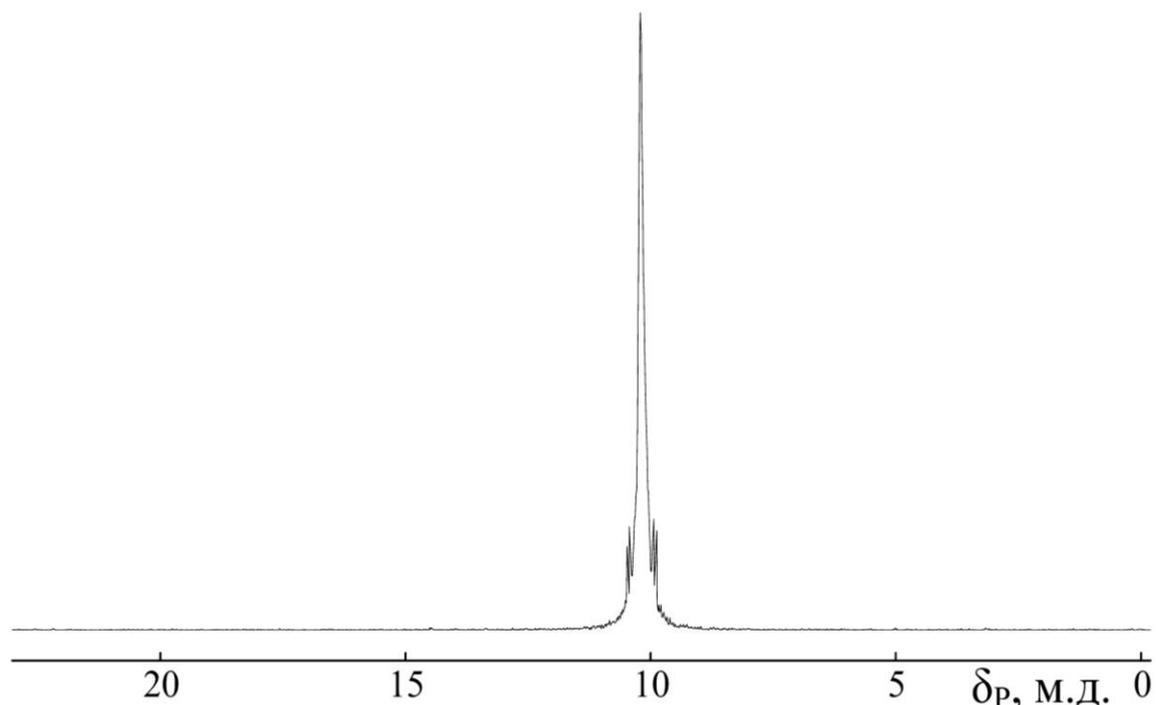


Рисунок 4.79 – Типовой ^{31}P ЯМР спектр продуктов реакции соединения **XVII** с алкоголятом ацетона.

Протонные спектры всех трех продуктов также являются идентичными с несущественной разницей в интегральных интенсивностях сигналов. При анализе спектров (рис. 4.80) было отмечено полное отсутствие в продуктах сигналов протонов сложноэфирных метильных групп (сигнал а), вместе с тем, появился пик, характерный для протонов метильных групп β -дикетона. Следует отметить, что для ароматических β -дикетонов присуща енольная форма, что обусловлено стягиванием электронной плотности бензольным кольцом.

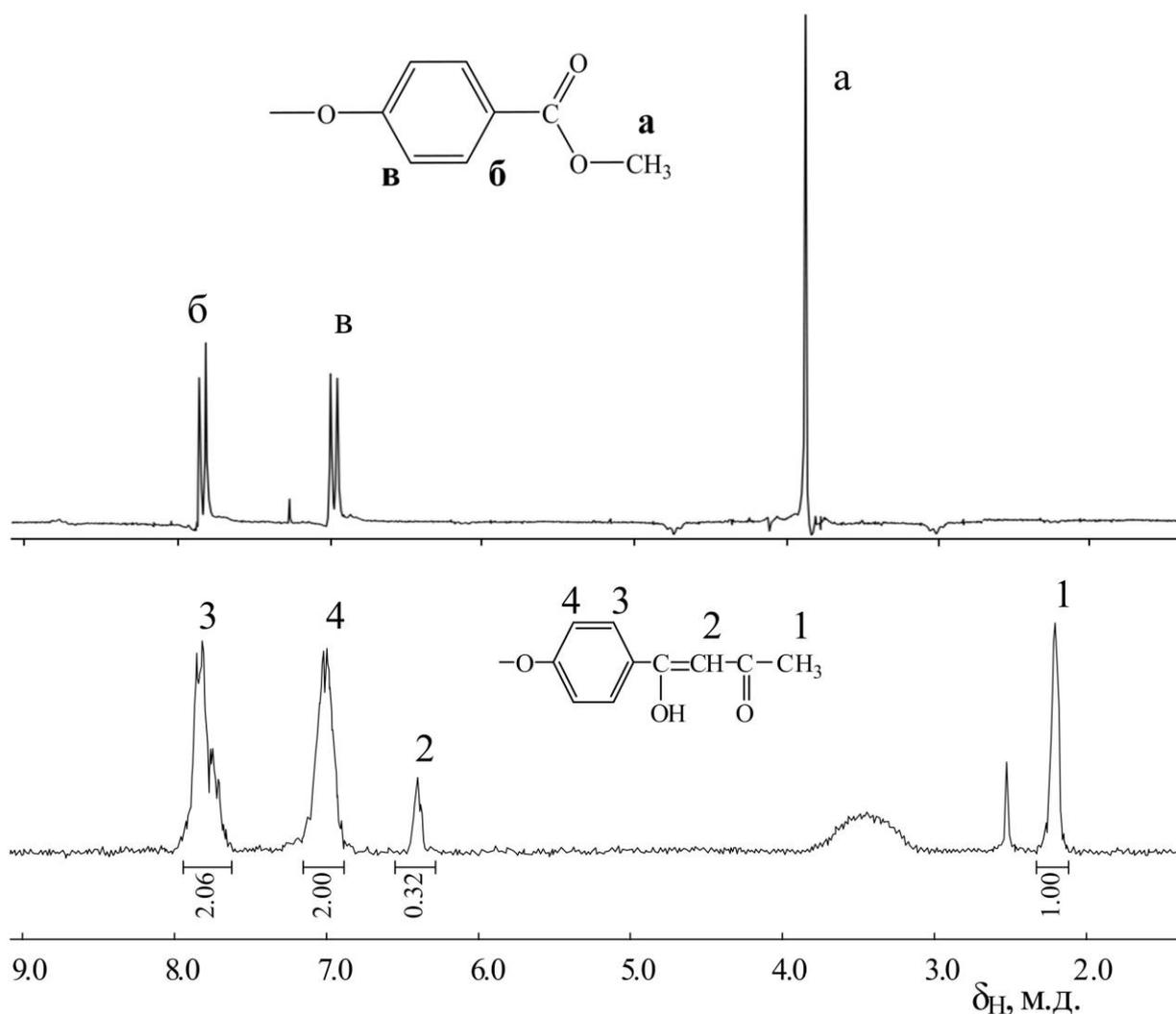


Рисунок 4.80 – Протонные ЯМР спектры соединения **XVII** (сверху) и продукта его конденсации с ацетоном в щелочной среде (снизу).

При сравнении интегральных интенсивностей сигналов протонов β-дикетогрупп и ароматических протонов можно заметить, что содержание первых в полученном соединении в три раза меньше от теории. Поэтому для выявления причин аномалий на фосфорных и протонных спектрах соединения **XVIII** была проведена его MALDI-TOF масс-спектрометрия.

Из спектра (рис. 4.81) следует, что помимо целевого соединения **XVIII** с $M/z=1197$ и его металлокомплексов с натрием, образуются продукты с омыленными сложноэфирными группами и содержащими от одной до шести карбоксильных групп на молекулу фосфазена, чем собственно, и

обусловлено расщепление синглета на фосфорном ЯМР спектре и несоответствие интегральных интенсивностей сигналов на протонном.

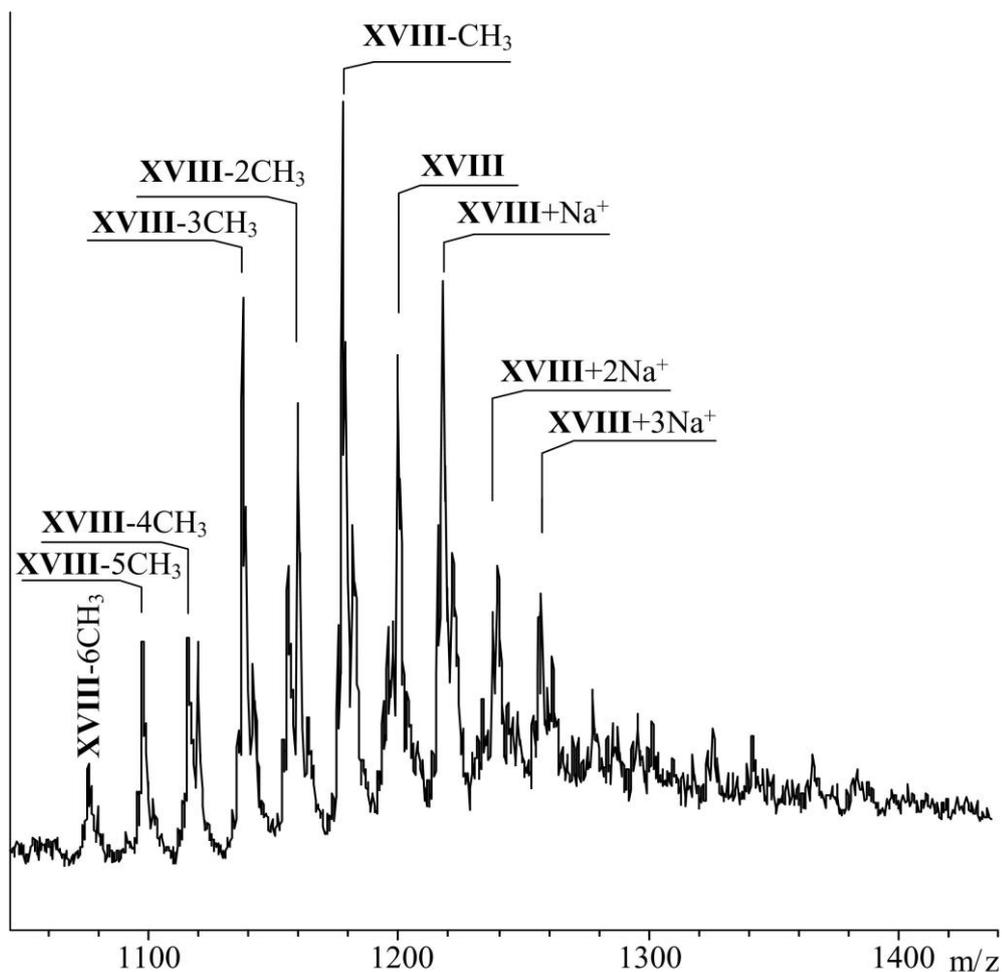
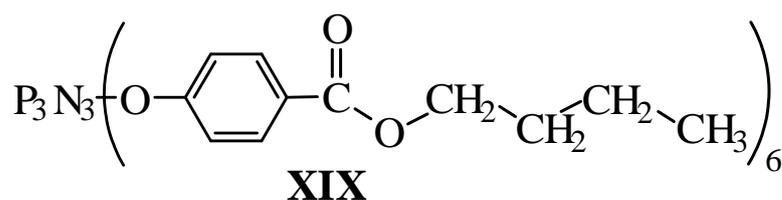


Рисунок 4.81 – Масс-спектр MALDI-TOF соединения XVIII.

Поскольку конденсация Кляйзена является равновесной, для исключения побочной реакции омыления сложноэфирных групп и смещения равновесия в сторону образования целевого продукта был получен аналог соединения XVII, содержащий вместо *n*-метилкарбоксии *n*-бутилкарбоксии группы (соединение XIX).



Поскольку бутилпарабен, используемый для синтеза соединения XIX является довольно громоздким заместителем, следовало ожидать неполного

замещения хлора в ГХФ, однако увеличение времени проведения синтеза вдвое, по сравнению с соединением **XVII**, позволило полностью заместить атомы галогена на п-бутилкарбоксифенокси радикалы, о чем свидетельствует синглет в области 8.5 м.д. на фосфорном ЯМР спектре продукта реакции (рис. 4.82 А).

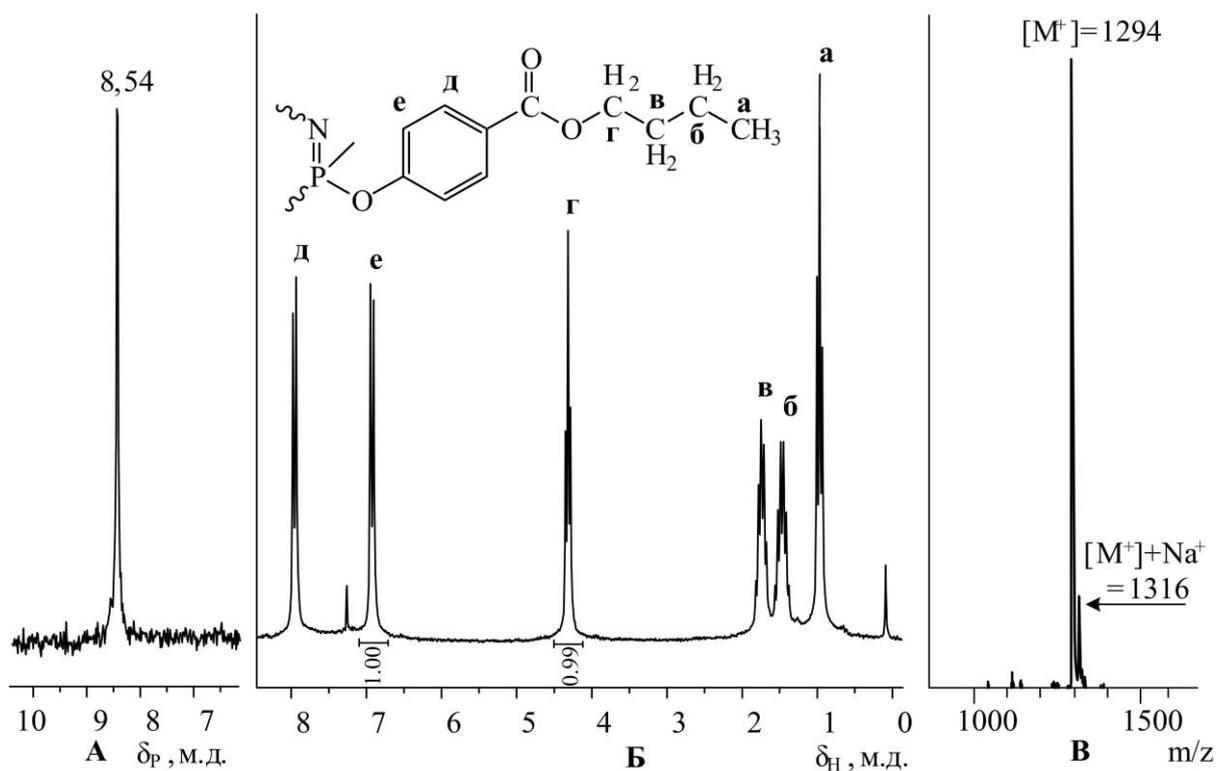


Рисунок 4.82 – Спектры ЯМР ^{31}P (А) и ^1H (Б), и MALDI-TOF (В) соединения **XIX**.

Так как синтез соединения **XIX** проводился в присутствии карбоната калия, возможно протекание реакции гидролиза сложноэфирных групп, но, исходя из протонного ЯМР спектра, согласно соотношению интегральных интенсивностей сигналов протонов бензольного кольца и метиленовых протонов буюкси-групп можно полагать, что реакции омыления не происходит (рис. 4.82 Б). Тем не менее, в виду того, что гидролиз мог все-таки протекать, а соответствием интегральных интенсивностей может являться и причина наличия омыленного труднолетучего бутанола, который может оставаться после сушки, была проведена MALDI-TOF масс-спектрометрия полученного вещества. На спектре присутствует основной

сигнал целевого продукта с $M/z = 1294$ и минорный пик $M/z = 1316$, соответствующий соединению **XIX**, сольватированного ионом натрия.

Таким образом, можно заключить, что получено в чистом виде именно соединение **XIX**. Также было установлено, что соединение является кристаллическим с температурой плавления $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Конденсацию соединения **XIX** с ацетоном также проводили после обработки последнего одним из трех реагентов – амидом натрия, этилатом натрия или металлическим натрием. Фосфорные ЯМР спектры всех трех продуктов (рис. 4.83) являются практически полностью идентичными. Как и в случае соединения **XVII** наблюдается расщепление синглетного сигнала, из чего можно заключить о смешанном составе или строении образующихся соединений, но, тем не менее, фосфазеновый цикл при этом сохраняется.

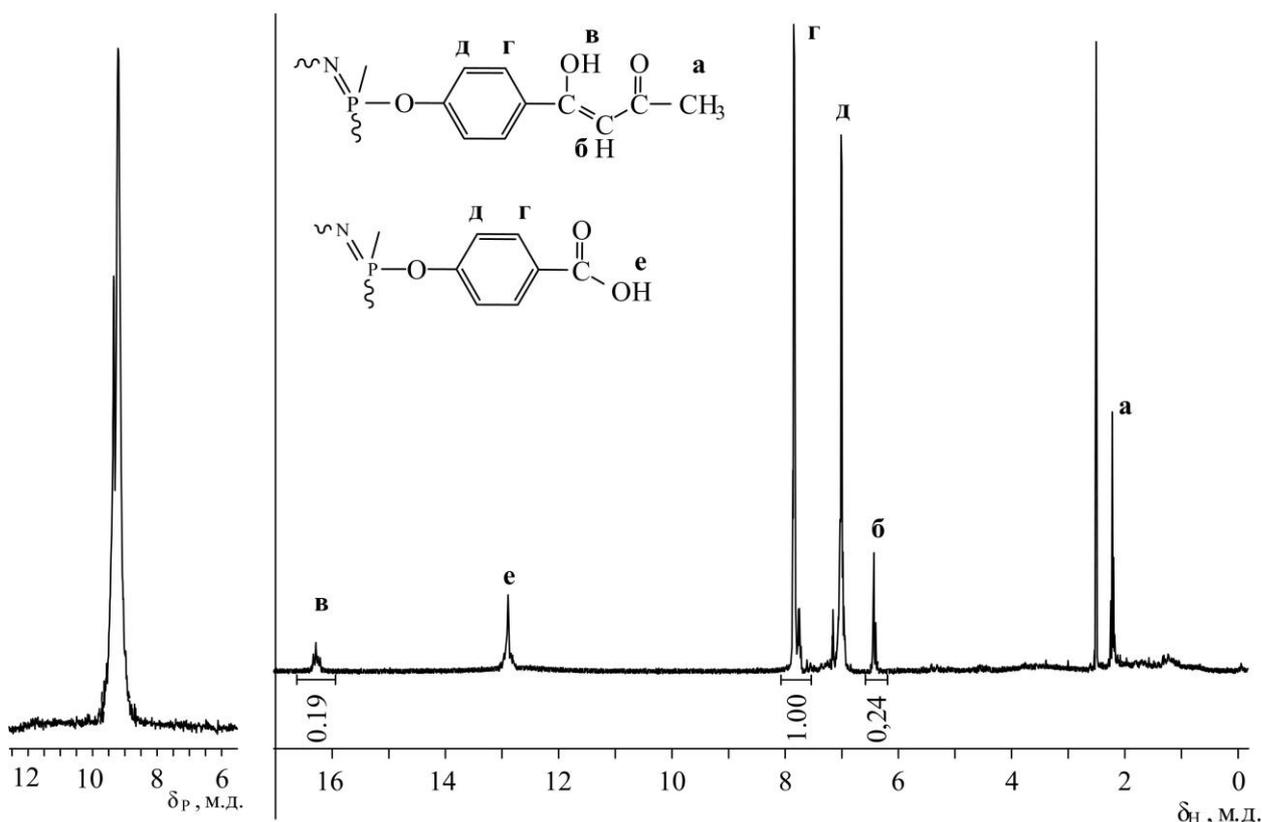


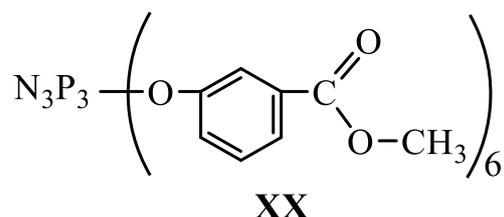
Рисунок 4.83 – Типовые фосфорный (слева) и протонный (справа) ЯМР спектры продукта взаимодействия соединения **XIX** с алкоголятом ацетона.

При этом из протонного спектра очевидно, что согласно соотношению интегральных интенсивностей сигналов протонов бензольного кольца и протонов β -дикетогрупп, последних в полученном продукте в четыре раза

меньше от теории, что еще меньше, чем в случае использования фосфазена с метилкарбоксифеноксигруппами. Т.е. увеличение длины алифатического фрагмента в сложном эфире, в данном случае негативно сказывается на образовании дикетогрупп.

Другим фактором, который может влиять на конденсацию Кляйзена, это воздействие групп, находящихся в π -сопряжении со сложноэфирными группами при ароматическом кольце. В данном случае, возможно, что атом кислорода находящийся в пара-положении относительно сложноэфирной группы влияет на нее посредством положительного мезомерного эффекта, тем самым понижая электрофильность карбонильного атома углерода.

Для проверки данного предположения решено было заменить соединение **XVII** содержащего пара-метилкарбоксифенокси-радикалы на соединение **XX** с мета-метилкарбоксифенокси-радикалами, в которых отсутствует сопряжение между фенокси- и метилкарбоксо- группами.



Также как и при синтезе соединения **XIX** полного замещения хлора в гексахлорциклотрифосфазене удалось добиться при увеличении времени проведения синтеза в два раза (12 ч) по сравнению с соединением **XVII**, что, вероятно, обусловлено дополнительными стерическими трудностями, связанными с мета-положением сложноэфирной группы в используемом при синтезе феноле. Полноту замещения галогена феноксирадикалами оценивали посредством фосфорной ЯМР спектроскопии, синтез считался завершенным, когда на спектре появлялся синглет, положение которого на шкале во времени не изменялось (рис. 4.84 А).

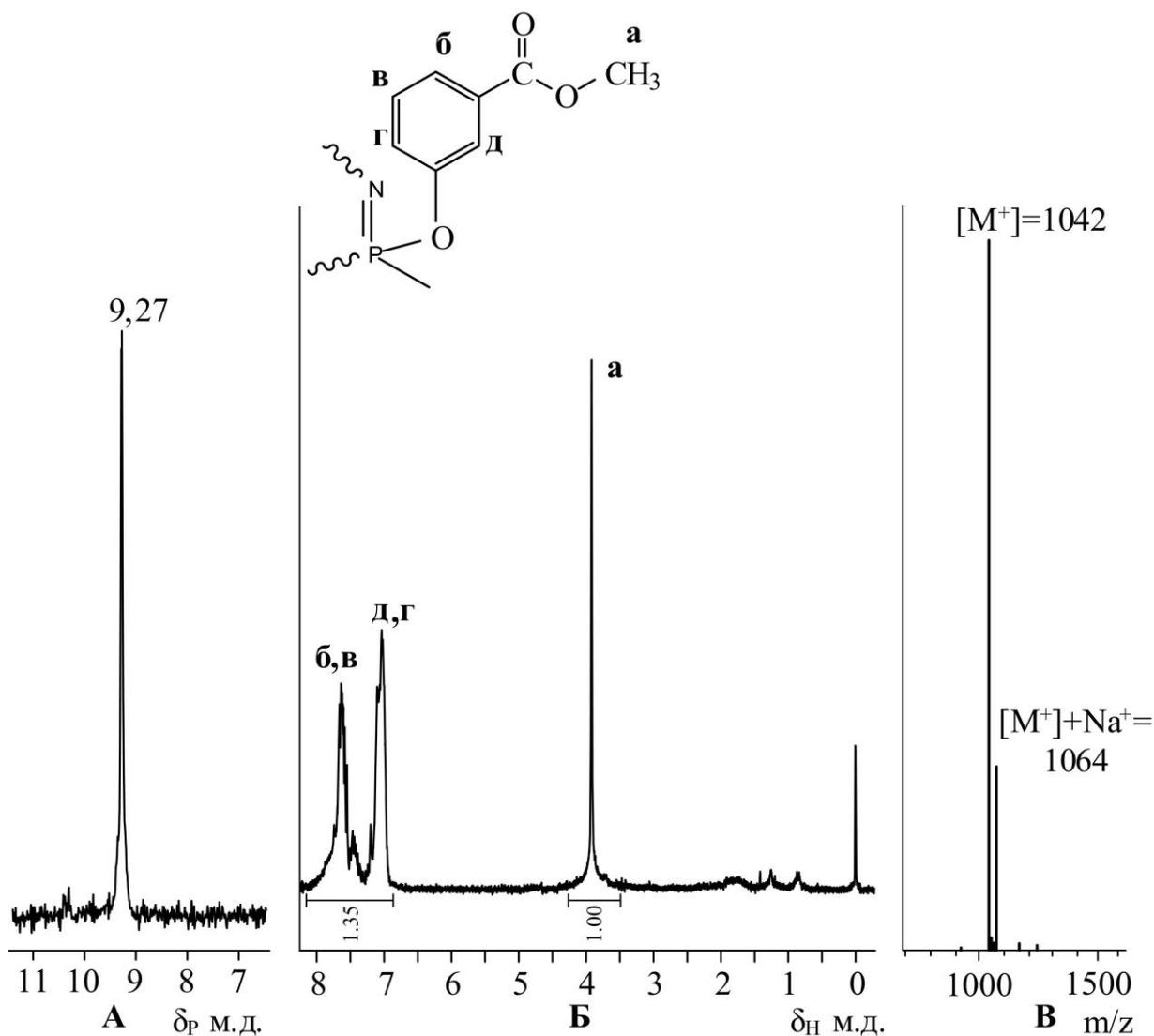


Рисунок 4.84 – Спектры ЯМР ³¹P (А) и ¹H (Б), и масс-спектр MALDI-TOF (В) соединения XX.

Сопоставляя интегральные интенсивности сигналов протонов ароматического кольца и метильных сложноэфирных групп, представленные на ¹H ЯМР спектре соединения XX (рис. 4.84 Б), можно сделать вывод, что в процессе синтеза в присутствии карбоната калия омыления сложноэфирных групп не происходит.

Поскольку имеют место стерические трудности, то есть вероятность образования не гекса-арилоксициклотрифосфазена, а три-производного, для негеминальной формы которого также характерен синглет на ³¹P ЯМР спектре, была проведена MALDI-TOF масс-спектрометрия соединения XX. На спектре вещества (рис. 4.84 В) присутствует сигнал целевого гекса-

замещенного арилоксициклотрифосфазена – соединения **XX** ($M/z=1042$), а также пик, принадлежащий этому же соединению, сольватированному ионом натрия ($M/z = 1064$).

Конденсацию Кляйзена соединения **XX** с ацетоном проводили также с использованием отдельно трех реагентов – амида натрия, этилата натрия и металлического натрия. Непосредственно сразу проводили оценку полноты конверсии сложноэфирных групп в β -дикетонатные посредством протонной ЯМР спектроскопии. Характер спектров был идентичен во всех трех случаях (рис. 4.85).

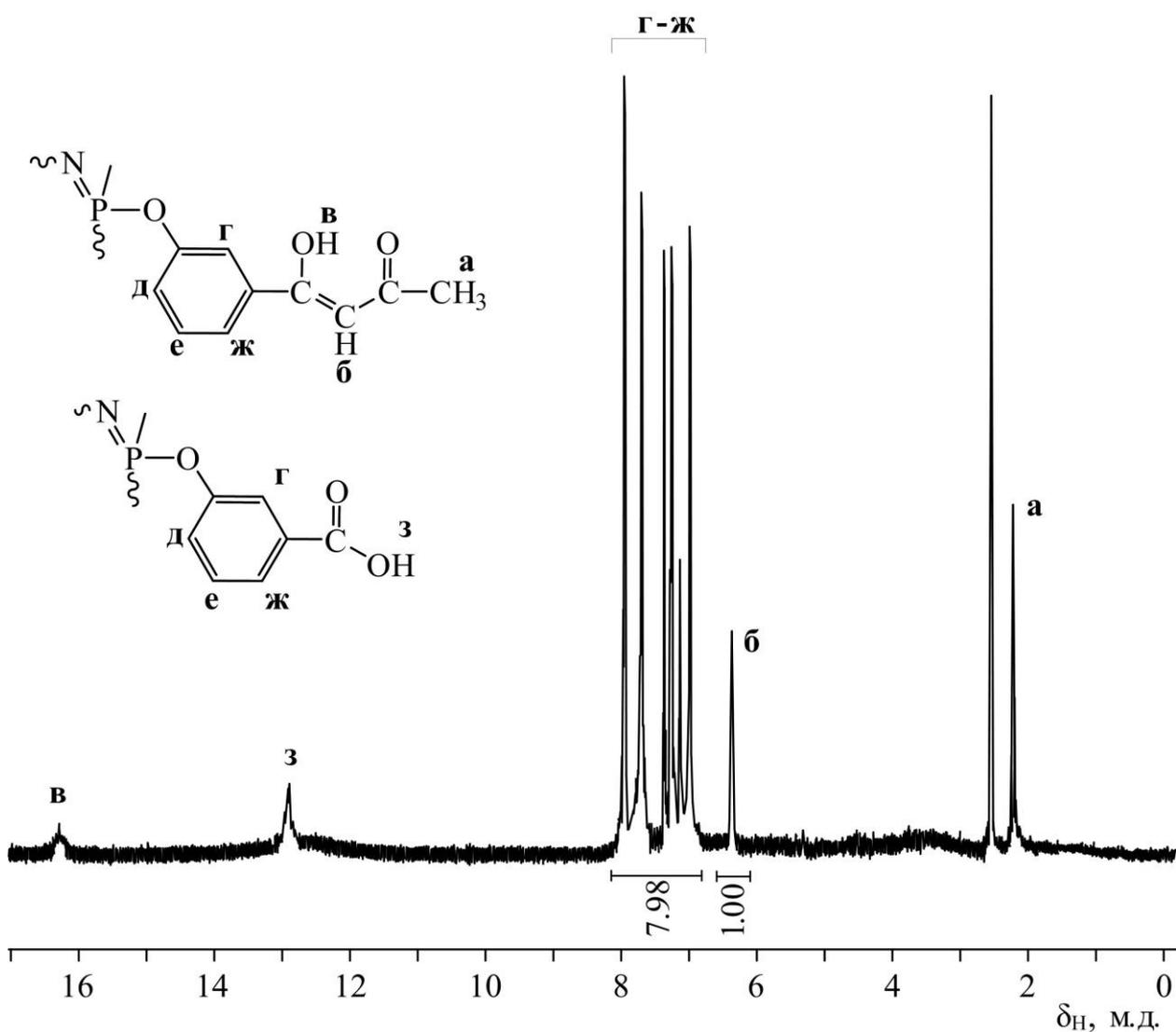
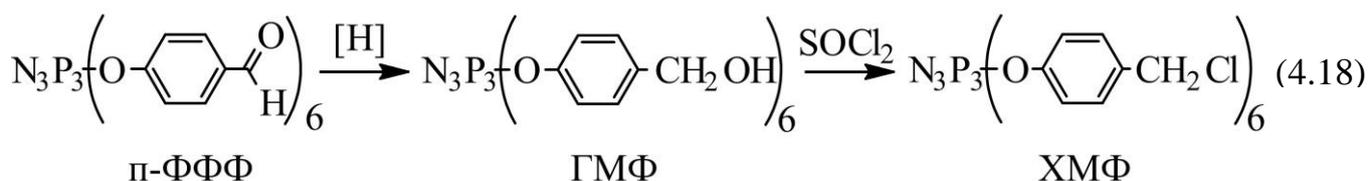


Рисунок 4.85 – Типовой протонный ЯМР спектр продукта взаимодействия соединения **XX** с алкоголятом ацетона.

Сопоставляя интегральные интенсивности сигналов протонов β-дикетонатных групп и ароматического кольца, можно заключить, что конденсация, как и в случае веществ XVII и XIX, сопровождается значительным омылением сложноэфирных групп.

Следовательно, для полифункциональных соединений на примере арилоксифосфазенов, содержащих как сложноэфирные, так и кето-группы, конденсация Кляйзена является неприемлемым методом получения β-дикетосодержащих производных из-за протекания большого числа побочных реакций. Поэтому альтернативным способом получения индивидуальных β-дикетофосфазенов может являться введение в структуру функционального арилоксифосфазена уже готового β-дикетона посредством его С-алкилирования. Данный процесс можно осуществить обработкой солевой формы β-дикетона соответствующего алкилгалогенида. Следовательно, для получения β-дикетофосфазена необходимо было получить соответствующий арилоксициклотрифосфазен, содержащий при ароматическом радикале алкилирующую группу. В качестве такого фосфазена было решено использовать гекса-*п*-хлорметилфеноксциклотрифосфазен (ХМФ), который синтезировали по схеме 4.18 в несколько этапов.



На первом этапе боргидридом натрия был восстановлен п-ФФФ, после чего в полученном гекса-*п*-гидроксиметилфеноксциклотрифосфазене (ГМФ) гидроксильные группы были превращены в целевой ХМФ. Такой многоступенчатый синтез объясняется тем, что в случае использования для реакции с ГХФ гидроксibenзильового спирта или гидроксibenзилхлорида, в основных средах протекает их конденсация с образованием полимеров различной структуры, что в данном случае недопустимо.

Как в случае ГМФ, так и ХМФ, фосфазеновый цикл сохраняется в процессе их получения, о чем свидетельствуют фосфорные спектры

соединений (рис. 4.86 А). Превращение всех альдегидных групп в гидроксиметильные подтверждается протонной спектроскопией, а именно отсутствием сигнала формильной группы в области 9.8 м.д. на ^1H -ЯМР спектре ГМФ.

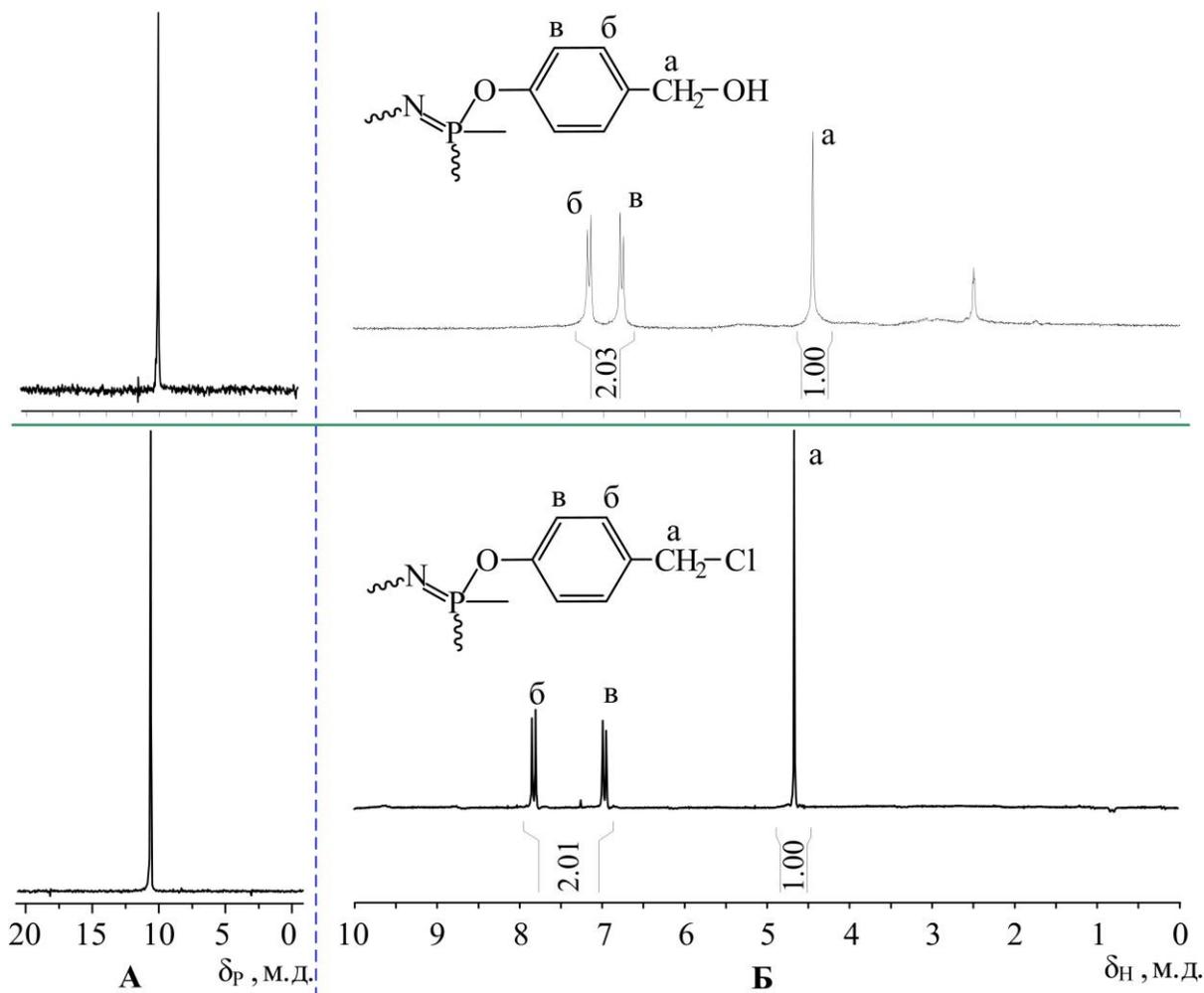


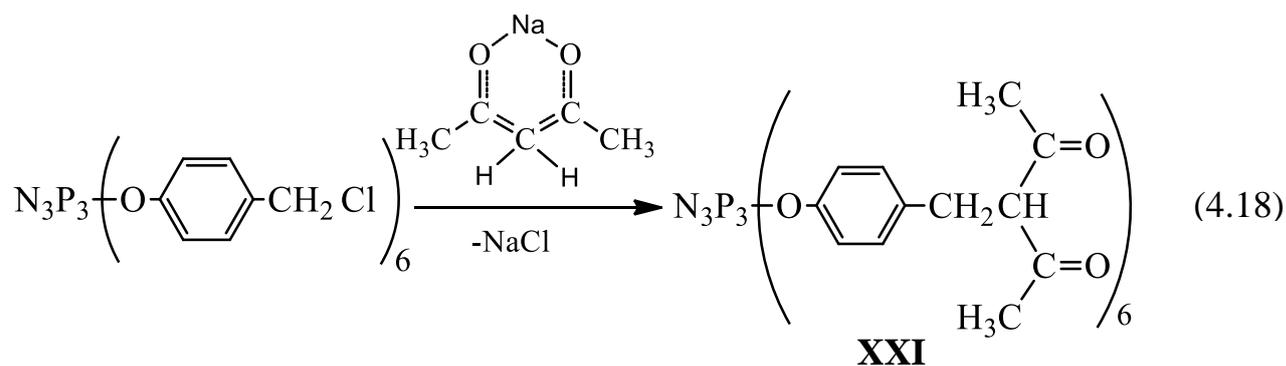
Рисунок 4.86 – Фосфорные (А) и протонные ЯМР спектры ГМФ (сверху) и ХМФ (снизу).

Вместе с тем, смещение сигналов протонов ХМФ в более сильное поле по сравнению с сигналами ГМФ подтверждает замещение гидроксильных групп на атом хлора.

Непосредственное присоединение к алкилхлоридам β -дикетон в обычных условиях не происходит из-за низкой нуклеофильности последних, поэтому для ее повышения β -дикетоны переводят в соответствующие соли щелочных металлов. Для синтеза β -дикетофосфазена в качестве β -дикетона использовали ацетилацетон, который переводили в ацетилацетонат натрия

взаимодействием с этилатом натрия в этаноле. Ацетилацетон использовали потому, что он берется в небольшом избытке по отношению к этилату, а поскольку ацетилацетон является жидкостью, то его избыток легко удаляется испарением вместе с растворителем.

Реакцию между ацетилацетонатом натрия и ХМФ проводили по схеме 4.18, целью которой являлось получение соединения **XXI**.



Обработку ХМФ проводили большим избытком ацетилацетоната Na (AcAcNa) при комнатной температуре (чтобы избежать побочной реакции О-алкилирования) параллельно в нескольких растворителях: ТГФ, диглим, ДМСО и ДМФА. В качестве катализатора использовали небольшое количество йодида калия. Анализ ^1H -ЯМР спектров полученных продуктов (рис. 4.87) показал, что в ТГФ и ДМСО реакция замещения атомов хлора на ацетилацетонатный радикал протекает не полностью. Об этом свидетельствует сигнал метиленовой группы при атоме хлора (сигнал i, рис. 4.87). В диглиме и ДМФА происходит полное замещение атомов хлора, однако на MALDI-TOF спектрах (рис. 4.88) полученных в этих растворителях соединений видно, что при проведении реакции в диглиме, наряду с сигналом целевого продукта (сольватированного ионами натрия $m/z=1365+\text{Na}=1387$), образуются димер ($m/z=2631+\text{Na}=2653$) и тример ($m/z=3897+\text{Na}=3918$).

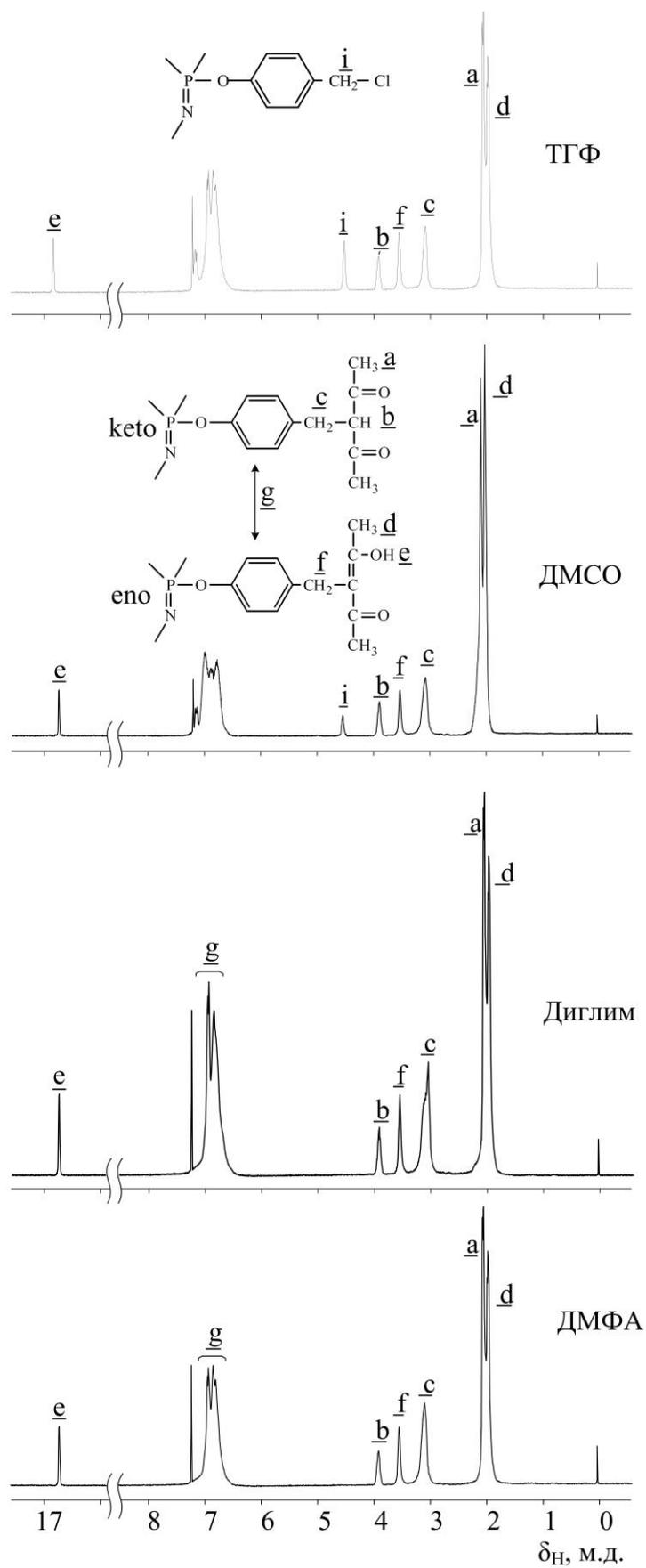


Рисунок 4.87– ^1H ЯМР спектры продуктов реакции ХМФ с АсАсНа в различных растворителях.

Кроме того в спектре присутствуют продукты фрагментации димера и тримера сольватированные ионами натрия. Из расчетов следует, что фрагментация сопровождается отрывом ацетилацетонатной группы ($M=99$ г/моль).

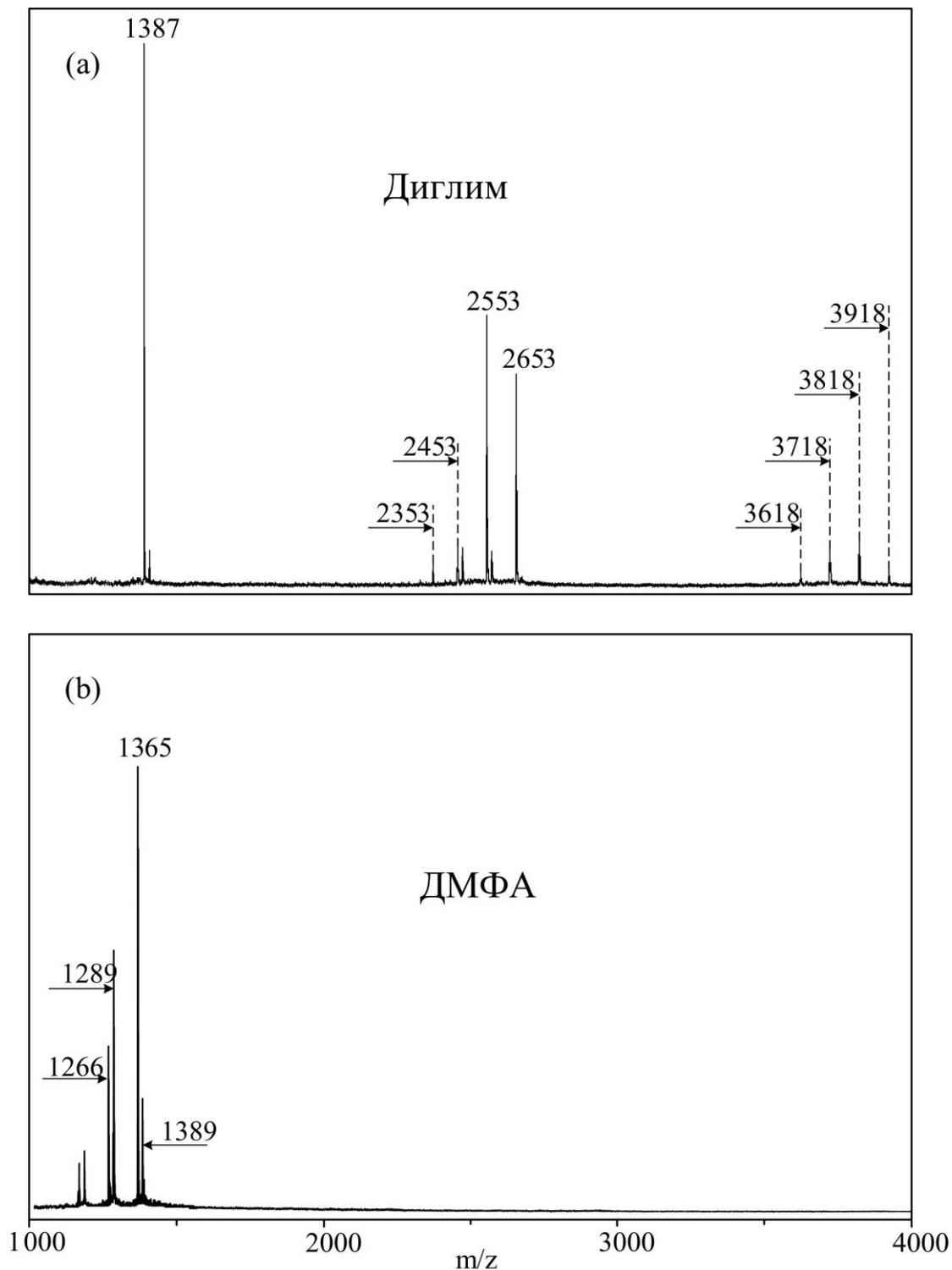
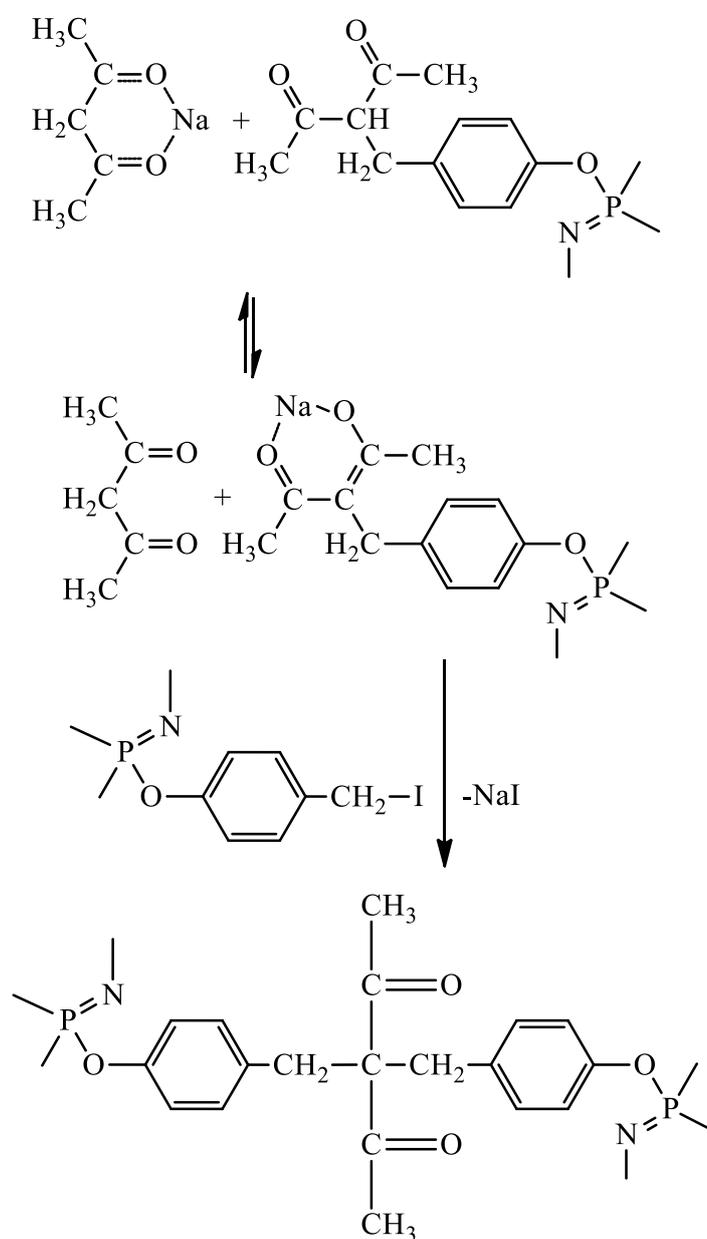


Рисунок 4.88 – MALDI-TOF спектры продуктов реакции ХМФ с $AcAcNa$ в диглиме и в ДМФА.

При проведении реакции в ДМФА сигналы димера и тримера в MALDI-TOF спектре отсутствуют, а имеются лишь сигналы целевого продукта ($m/z=1365$) и продуктов его фрагментации и сольватации ионами натрия.

Образование димера и тримера в диглиме можно объяснить тем, что AcAcNa в ДМФА растворим полностью, а в диглиме ограничено. При этом возможна обменная равновесная реакция между AcAcNa и образовавшимся соединением **XXI**. Поскольку солевая форма соединения **XXI** растворима в диглиме хорошо, то она будет реагировать с бензилоидными группами быстрее AcAcNa . Это можно изобразить схемой 4.19.



4.19

В ДМФА реакция между AcAcNa и ХМФ протекает гомогенно с большим избытком ацетилацетоната, поэтому димер и тример не образуется. Образуется лишь целевое соединение, ^{31}P ЯМР спектр которого представлен на рис. 4.89. Наличие единственного сигнала в виде синглета в спектре в области 9.1 м.д. свидетельствует о сохранении фосфазенового кольца в процессе реакции.

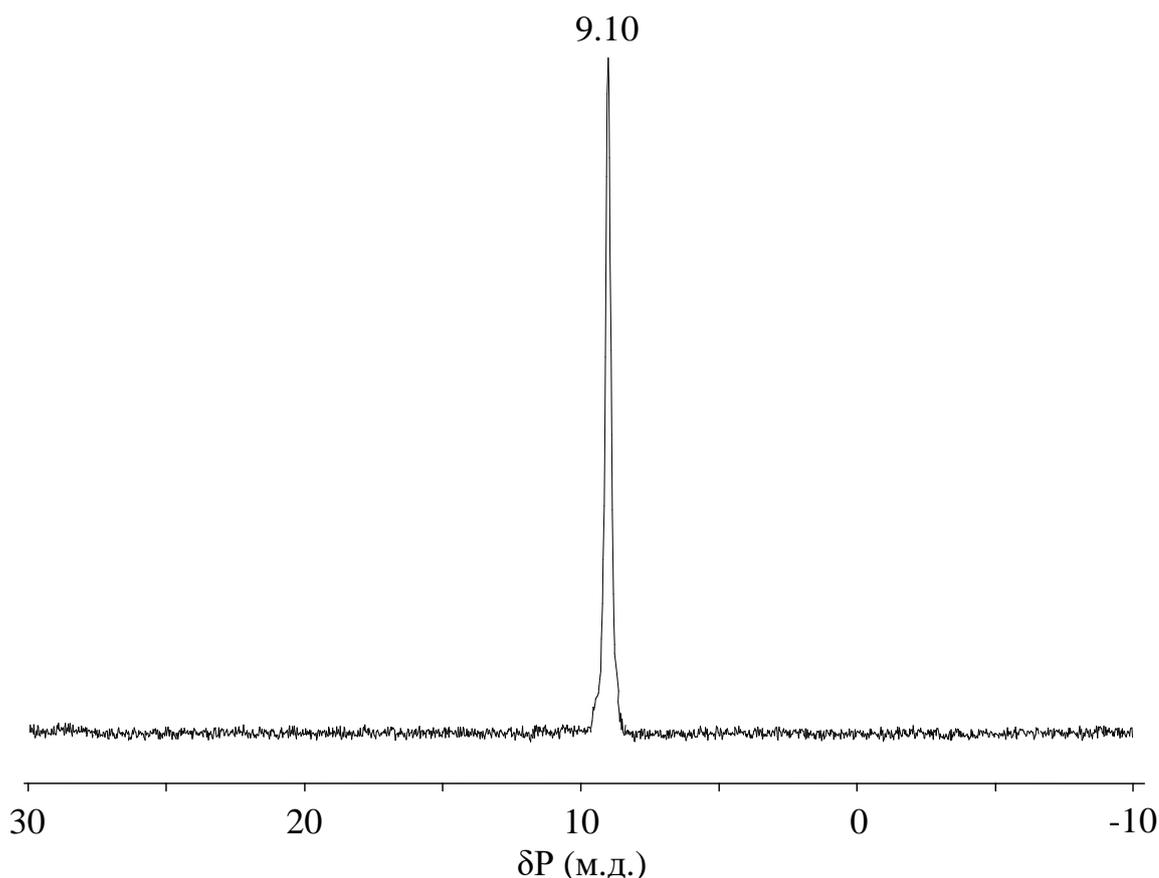
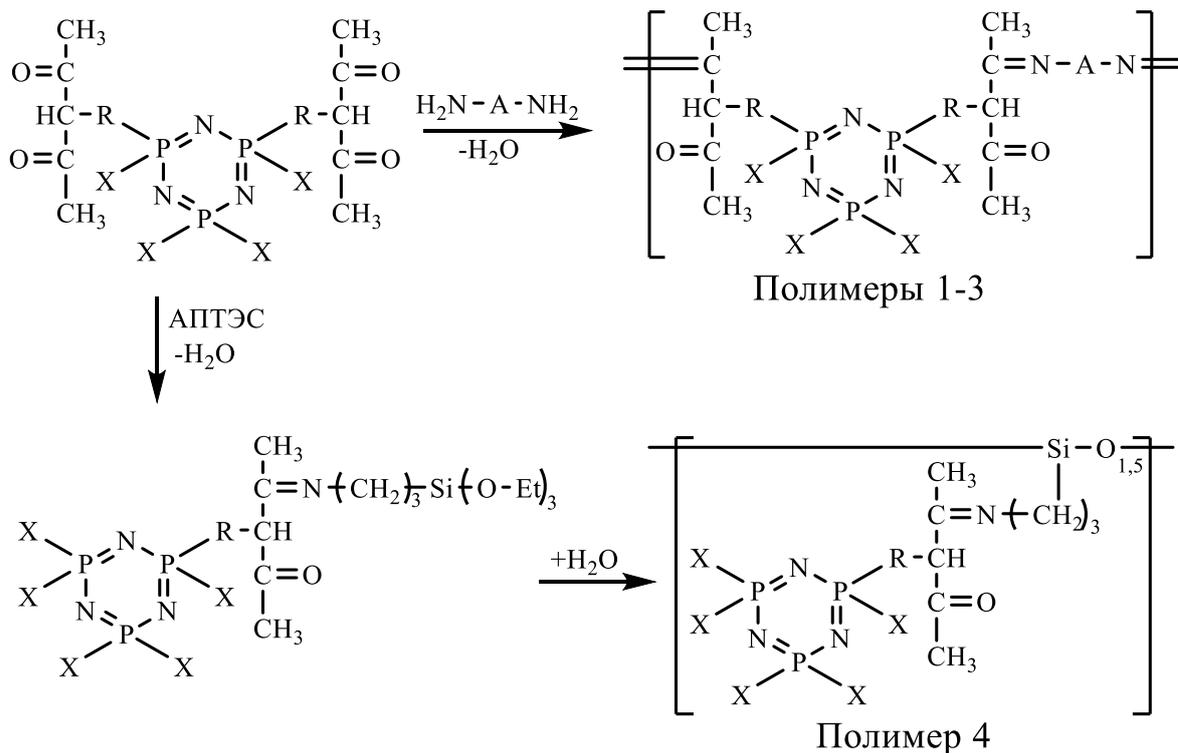


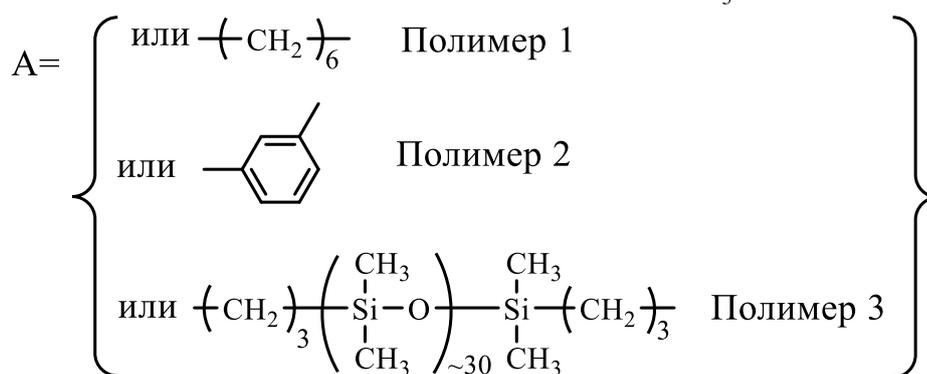
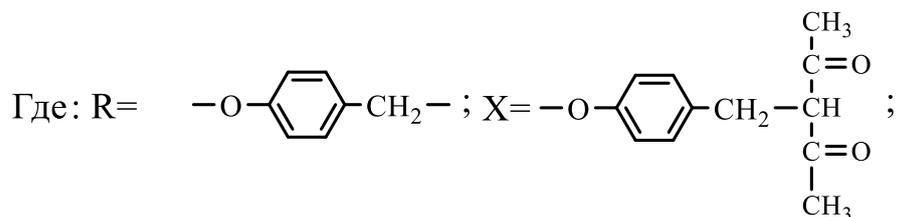
Рисунок 4.89 – ^{31}P ЯМР спектр соединения **XXI**.

Для получения полимерных оснований Шиффа на основе соединения **XXI** было выбрано несколько аминов. Использовались амины различной природы, чтобы варьировать свойства получаемых полимеров. Были апробированы органические амины – алифатический гексаметилендиамин (ГМДА), образующий полимер **1**, и ароматический амин метафенилендиамин (МФДА), образующий полимер **2**, а также кремнийорганические – низкомолекулярный гамма-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС), образующий полимер **4** и высокомолекулярный α,ω -бис(3-

аминопропил)олигодиметилсилоксан (Олиго-С), дающий полимер **3**. Реакция образования соответствующих полимеров протекала по схеме 4.20.



(4.20)



Реакцию между соединением **XXI** и аминами проводили в хлороформе в присутствии сульфата магния для удаления выделяющейся воды. Из полученного раствора были отлиты пленки, их ИК спектры представлены на рис. 4.90. Образование азометиновых групп подтверждается наличием

валентных колебаний C=N связей в области 1560 см^{-1} . В исходном соединении указанная полоса отсутствует.

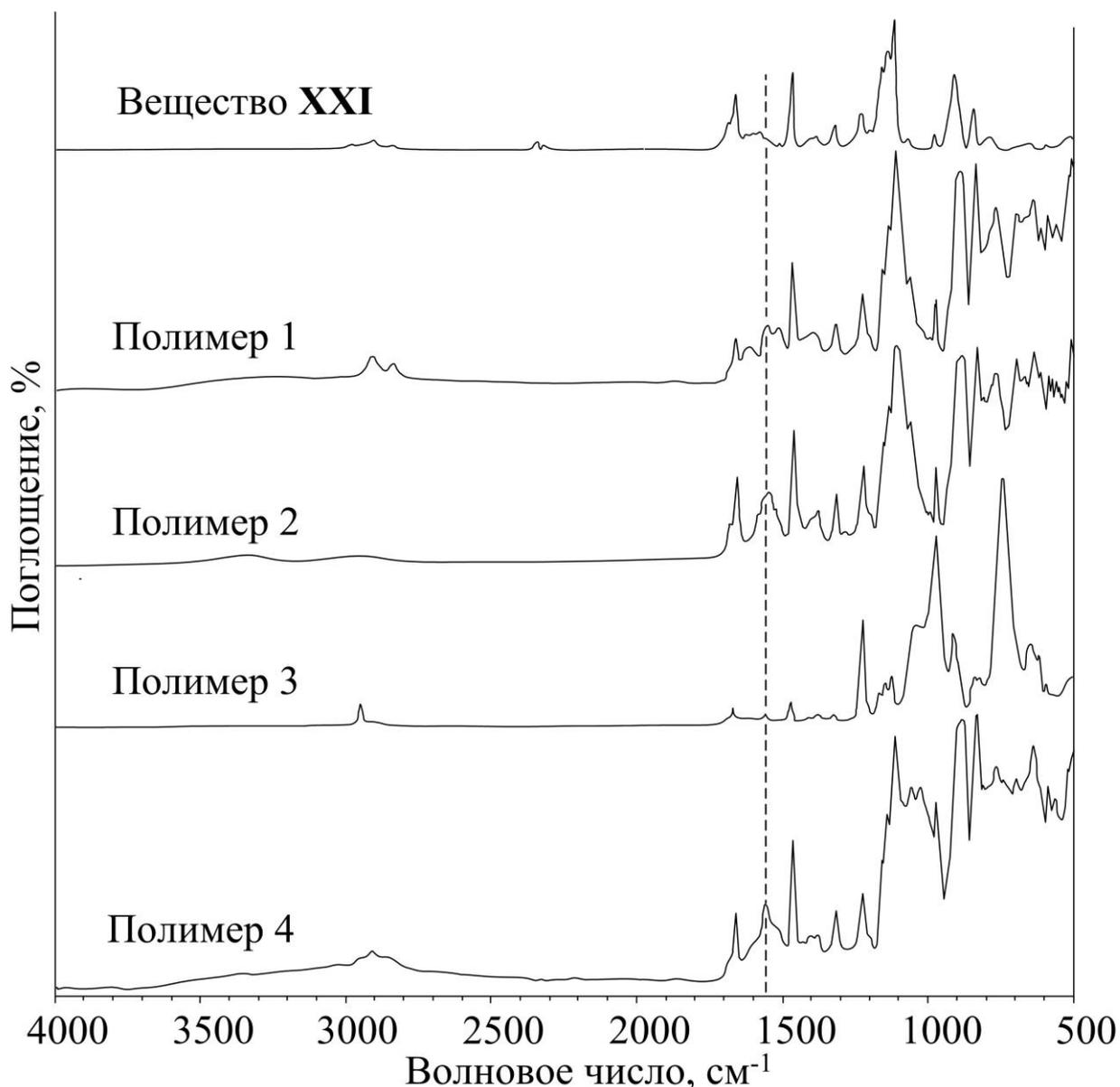


Рисунок 4.90 – ИК спектры соединения **XXI** и пленок из продуктов его взаимодействия с аминами.

Время высыхания полимера при изготовлении пленок определяли по содержанию гель-фракции, образующейся в процессе поликонденсации через 24, 72 и 168 часов. В качестве экстрагента использовали ацетон. Как следует из представленных в таблице 4.7 данных, скорость реакции при получении всех четырех полимеров примерно равна.

Таблица 4.7 – Содержание гель-фракции (масс. %) в образцах полимеров в зависимости от продолжительности процесса.

Время отбора пробы, ч	24	72	168
Полимер 1	55	89	98
Полимер 2	40	86	99
Полимер 3	42	81	99
Полимер 4	45	80	97

Следовательно, пленки можно было использовать для дальнейших экспериментов не менее, чем через 7 суток.

Пленки были отлиты как на аппретированное стекло, для измерения адгезии и гидрофобности, так и на целлофановую пленку, для анализа ТГА. Пленки из полимеров **1**, **2** и **4** оказались хрупкими, а из полимера **3** пленка получилась эластичной. Это можно объяснить гибкостью длинноцепочечных силоксановых фрагментов в случае полимера **3**, другие полимеры образованы короткими, стерически затрудненными звеньями. Этот факт согласуется с данными ДСК (рис. 4.91) – температура стеклования для полимеров **1**, **2** и **4** составляет 320, 335 и 340°C соответственно. В то же время полимер **3** имеет температуру стеклования, равную 115°C. Единственным объяснением этого факта является гибкость длинноцепочечных силоксановых фрагментов полимера **3**.

Разложение соединения **XXI** на воздухе протекает в несколько стадий. Первая стадия разложения происходит в районе 350°C (рис. 4.91). На этом этапе образец теряет до 10% своего первоначального веса. Затем масса остается неизменной, вплоть до 420°C. Повышение температуры приводит к развитию дальнейших деструктивных процессов, которые заканчиваются вблизи 1000°C. По данным ТГА температура разложения синтезированных полимеров практически одинакова и лежит в районе 400°C, что несколько выше температуры начальной стадии деструкции соединения **XXI**. Следует отметить, что потеря массы полимера **3** на этой стадии разложения близка к 70%, в то время как полимеры **1**, **2** и **4** теряют всего около 10% масс. Для

последних трех образцов характерно плато при более высоких температурах на кривых ТГА, аналогичное таковому для соединения **XXI**. Наличие плато свидетельствует о протекании конденсации дикетогрупп, сопровождающейся выделением воды. Высокая температура конденсации дикетогрупп в полимерах **1**, **2** и **4** по сравнению с соединения **XXI** обусловлена жесткостью их цепей, что затрудняет доступ дикетогрупп друг к другу. В случае полимера **3** плато отсутствует и, как отмечалось выше, потеря массы на этой стадии разложения достигает 70%. В результате происходит деструкция полимера **3** с образованием летучих циклосилоксанов, что приводит к быстрой потере массы образца. Термические превращения в исследованных полимерах заканчиваются в области 800–1000°C, а масса их твердого остатка лежит в ряду **4>2>3>1**.

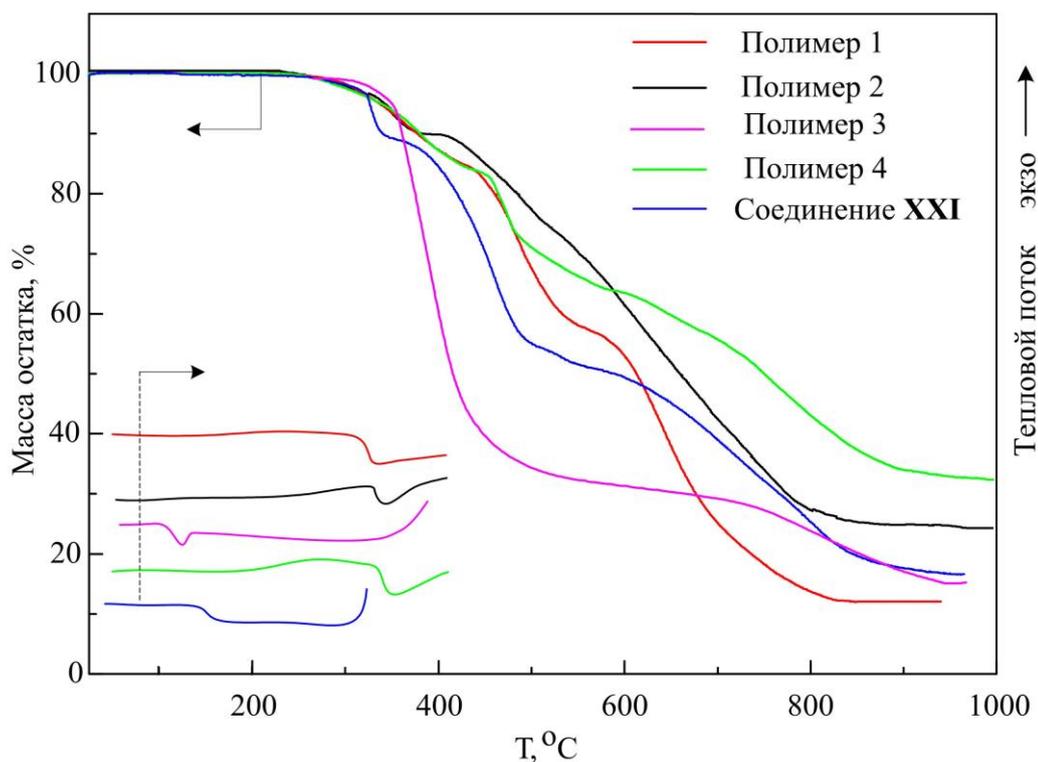


Рисунок 4.91 – ДСК и ТГА термограммы соединения **XXI** и полимеров на его основе.

При оценке адгезии полимеров к стеклу следует (таблица 4.8), что наилучшей адгезией к стеклу обладает полимер **4**. Высокая адгезия, вероятно, обусловлена взаимодействием между силанольными группами имеющимися на поверхности стекла и полимера.

Таблица 4.8 – Краевой угол смачивания и адгезия к аппретированному стеклу сформированных на нем полимеров.

	Полимер 1	Полимер 2	Полимер 3	Полимер 4
Краевой угол смачивания, °	70	67	101	99
Адгезия, балл	2	3	1	0

Также высокой адгезией обладает полимер **3**, которая предположительно достигается за счет высокой гибкости полимерных цепей (внутренняя пластификация) и, как следствие, легкой доступности дикетогрупп полимера к аминогруппам аппретированной поверхности стекла. Пленки из полимеров **1** и **2** при высыхании частично растрескиваются и деформируются, из-за чего обладают неудовлетворительной адгезией.

Измерение краевого угла смачивания пленок показало (рис. 4.92), что наивысшая гидрофобность характерна для полимеров **3** и **4**. Это можно объяснить высокой водоотталкивающей способностью длинных диметилсилоксановых фрагментов (полимер **3**) и неполярной силсесквиоксановой структурой полимера **4**.

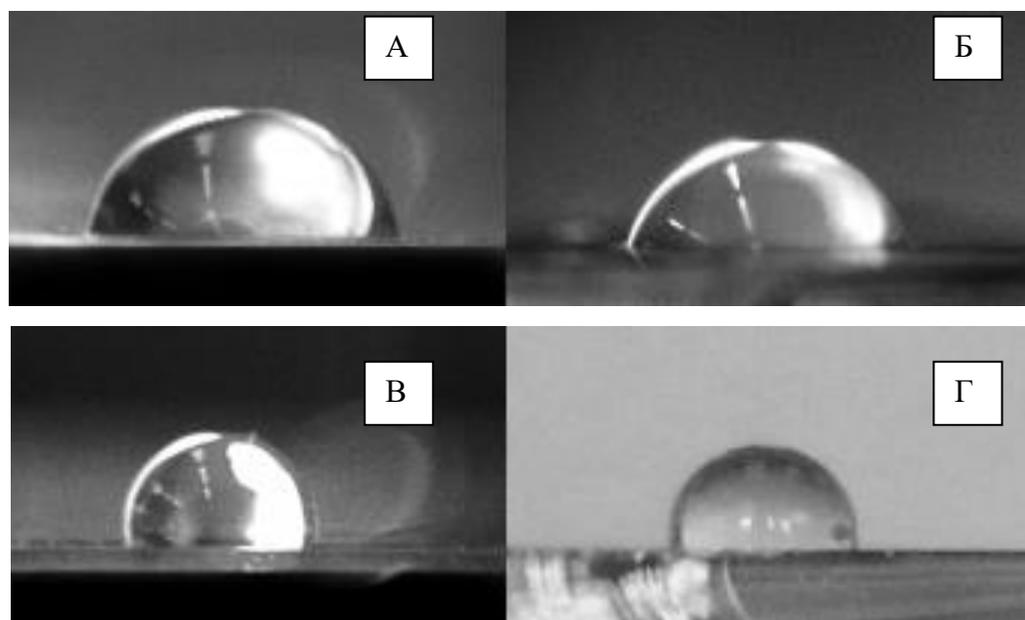


Рисунок 4.92 – Капли воды, нанесенные на пленки полимеров 1-(А), 2-(Б), 3-(В) и 4-(Г).

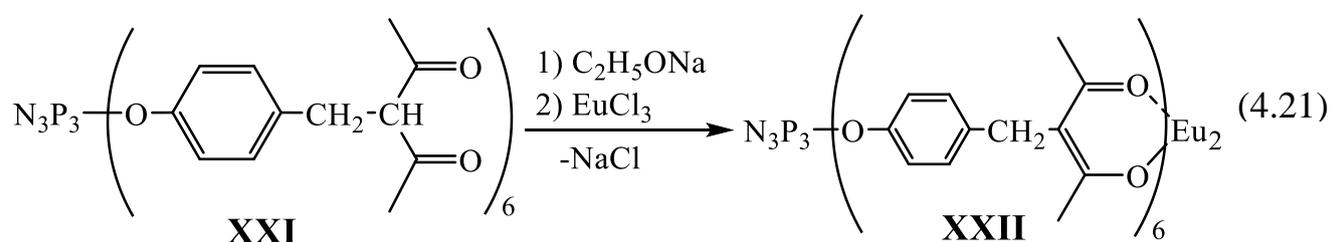
Короткие алифатические и ароматические звенья в полимерах **1** и **2** не способны придать пленкам водоотталкивающие свойства, и гидрофобность

пленок из этих полимеров сравнительно низкая. Соответственно, по совокупности свойств, наибольшую перспективу для практического применения представляют полимеры **3** и **4**, особенно в области фотоники в качестве люминесцентных покрытий.

Однако эти полимеры являются нерастворимыми и практически не набухают (max до 5 масс. %) ни в одном растворителе, поэтому введение в их структуру металлов является крайне затруднительным. Следовательно, было решено вначале получить из соединения **XXI** металлокомплекс, а затем формировать на его основе полимер. При этом, в качестве металла для получения металлокомплекса представляет интерес европий, поскольку его ион Eu^{3+} обладает фотолюминесценцией, излучая монохромный красный свет, что важно при создании оптических устройств.

Металлокомплекс синтезировали по схеме 4.21 в две стадии, сначала соединение **XXI** обрабатывали этилатом натрия в ДМФА, после чего к образовавшейся натриевой соли добавляли хлорид европия (III). После осаждения и промывки водой был получен комплекс **XXII**.

На ИК спектре металлокомплекса **XXII** (рис. 4.93 В) можно отметить наличие валентных колебаний карбонильных групп дикетона, участвующих в координации металла в области 1675 см^{-1} , которые отсутствуют в спектре соединения **XXI** (рис. 4.93 А), что подтверждает образование металлокомплекса с европием.



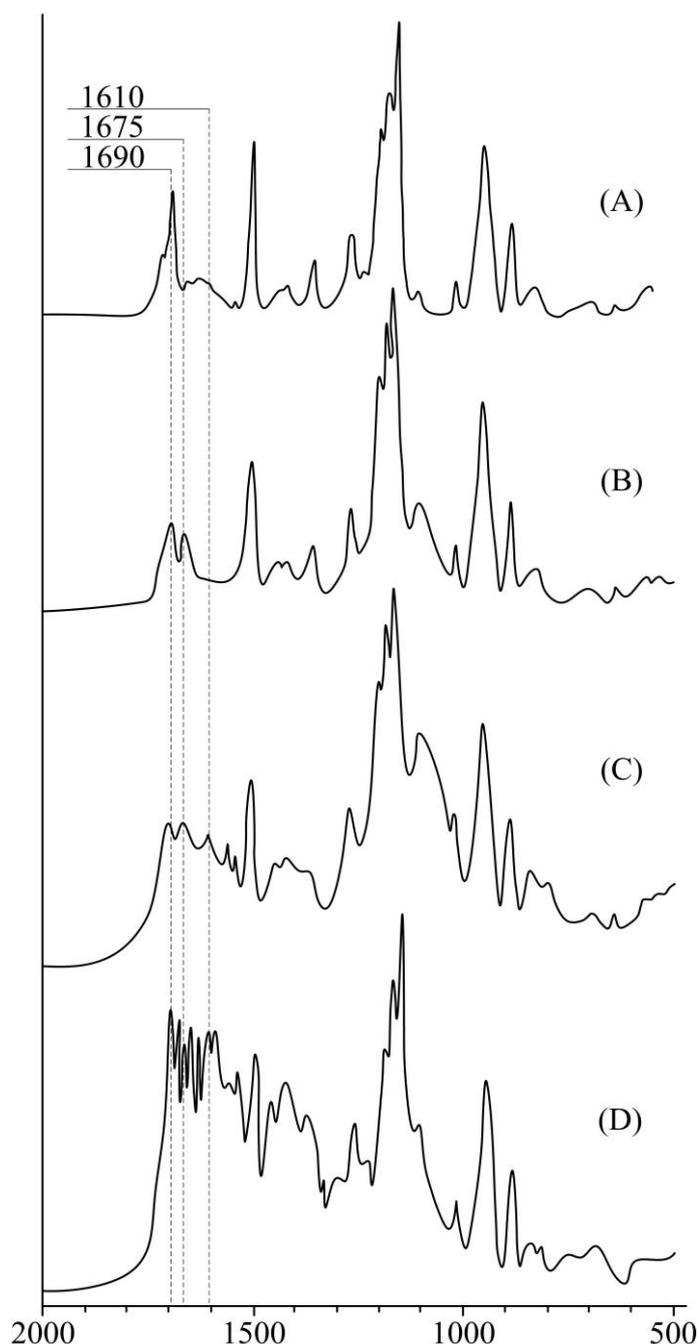


Рисунок 4.93 – ИК спектры соединений **XXI** – А, **XXII** – В, полимеров **5** – С и **6** – D.

Температура начала разложения комплекса **XXII**, определенная методом ТГА (рис. 4.94), составляет 320°C, что на 100°C выше начала разложения исходного дикетофосфазена **XXI**, что обусловлено образованием дополнительных связей за счет координации металла β-дикетогруппами. Наблюдается и повышение температуры стеклования металлокомплекса, которая на 40°C выше, чем у **XXI** и составляет 170°C. Также, остаток кокса металлокомплекса при 700°C на 20% больше, чем у исходного лиганда.

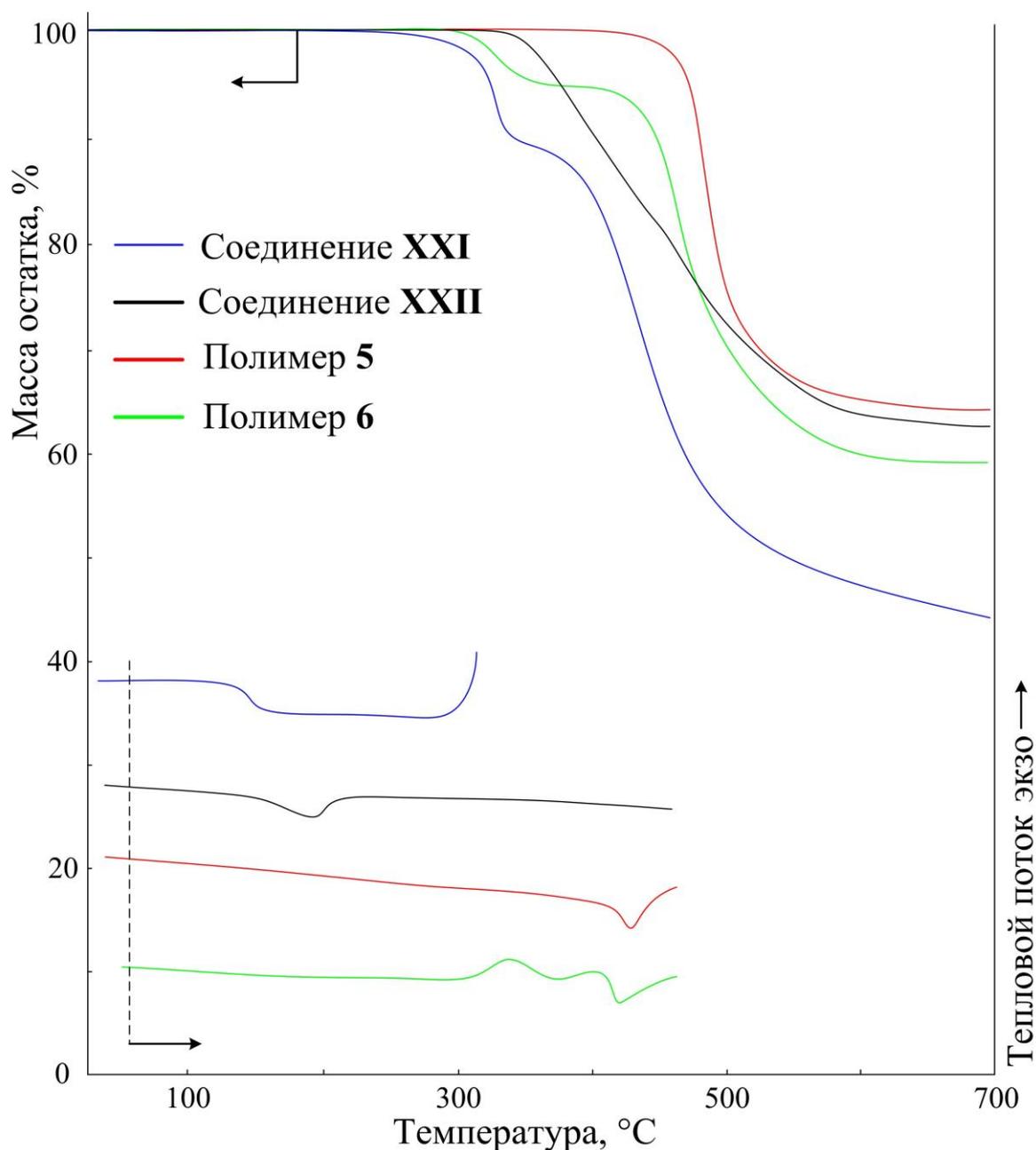


Рисунок 4.94 – Кривые ТГА и ДСК соединений **XXI**, **XXII**, полимеров **5** и **6**.

Из спектра возбуждения люминесценции комплекс **XXII** видно (рис. 4.95), что поглощение происходит преимущественно в ультрафиолетовой области спектра, при этом с уменьшением длины волны интенсивность поглощения линейно возрастает. Вместе с тем, пропорционально возрастает и интенсивность люминесценции **XXII**, при этом длины волн излучаемого света лежат в области красного свечения в узком интервале (610-620 нм).

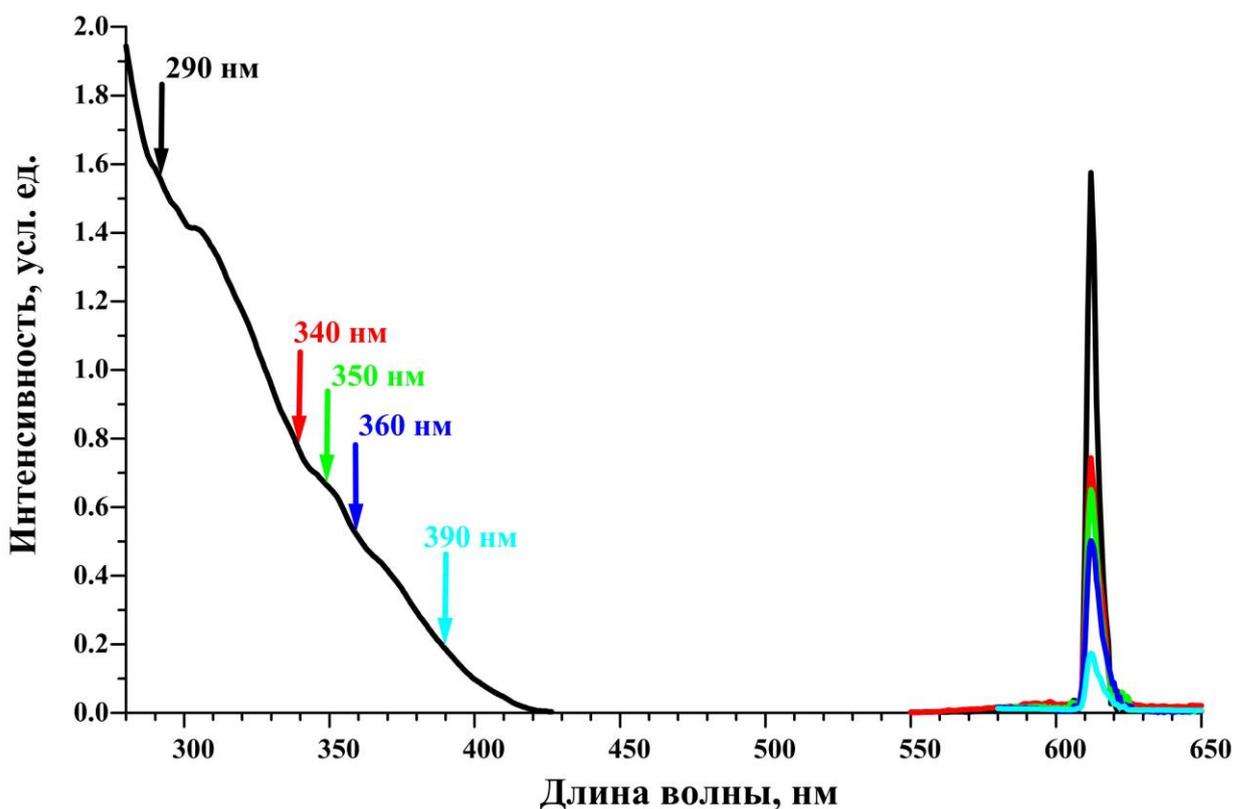
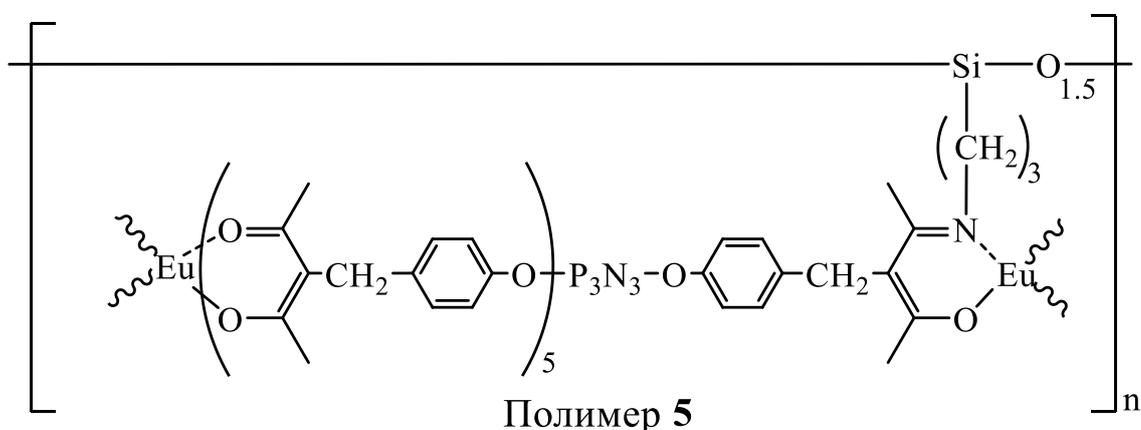


Рисунок 4.95 – Спектры возбуждения люминесценции (слева) и люминесценции (справа) металлокомплекса **XXII**.

Поскольку металлокомплекс **XXII** оказался растворим только при нагревании в N-метилпирролидоне, то для получения полимера Олиго-С является непригодным, поскольку не смешивается с указанным растворителем. Следовательно, единственным возможным вариантом оказалось взаимодействие **XXII** с АПТЭС с образованием нерастворимого полимера **5**.

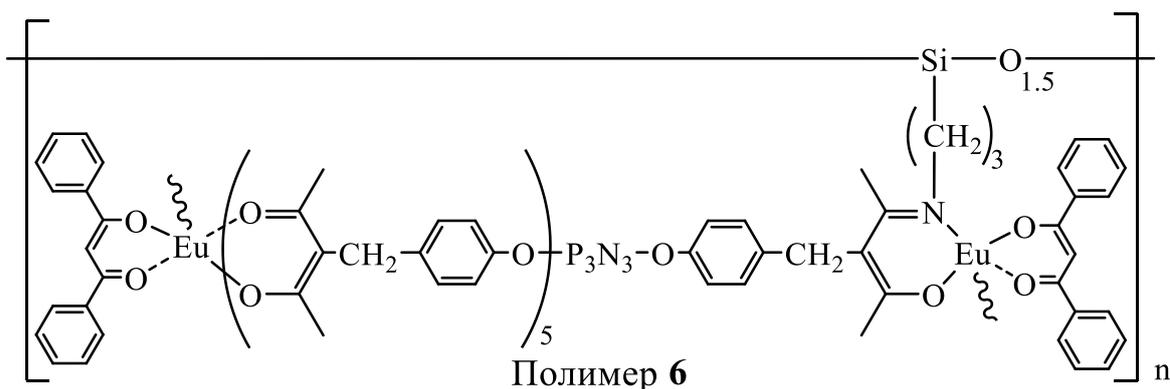


Наличие в полимере азометиновых групп подтверждается его ИК-спектром (рис. 4.93 С), на котором наблюдается полоса при 1610 см^{-1} ,

относящийся к колебаниям C=N связей, которая отсутствует на спектрах соединений **XXI** и **XXII**.

Благодаря структурированию 3-аминопропилтриэтоксисиланом металлокомплекса **XXII**, образуется полимер **5** с повышенными термическими характеристиками (рис. 4.94). Его температура стеклования лежит в пределах 400°C и граничит с температурой начала разложения. Выход кокса при 700°C достигает 65%.

При изучении люминесценции полимера **5** было установлено, что квантовые выходы оказались гораздо ниже, чем для исходного металлокомплекса **XXII**, что обусловлено, вероятнее всего, влиянием структурирующего агента. Поэтому полимер **5** было решено дополнительно обработать дибензоилметаном для усиления энергопереноса между diketогруппами и ионами европия. После обработки, масса полимера увеличилась на 5%, что косвенно указывает на образование комплекса с дибензоилметаном (ДБМ). Предположение было подтверждено ИК спектром (рис. 4.93 D), на котором наблюдается изменение характера полос колебаний C=O групп в области 1620÷1690 см⁻¹. Кроме того в спектре полученного полимера **6** наблюдается ряд сигналов характерных для ДБМ: 1590, 1300, 1230 см⁻¹.



Полимер **6** также является устойчивым к действию растворителей. При последовательной экстракции N-метилпирролидоном и ТГФ, доля растворимой фракции составила около 1%, что свидетельствует одновременно об образовании сетчатого полимера и о стабильности комплекса полимера **5** с ДБМ.

Однако на ДСК кривой полимера **6** наблюдается тепловой эффект в области 300÷370°C (рис. 4.94). При этом, на ТГА кривой в данной области наблюдается ступень потери массы 5%, которая обусловлена разложением комплекса полимера **5** с ДБМ и испарением последнего. При дальнейшем нагревании полимер стабилен до температуры 400°C, при которой одновременно на ДСК термограмме наблюдается скачѐк теплоёмкости, характерный для расстекловывания, что идентично температурным характеристикам полимера **5**. Такая же разница в 5 масс.% наблюдается и в коксовых остатках соединений **5** и **6**.

Спектры возбуждения и люминесценции полимера **6** представлены на рисунке 4.96.

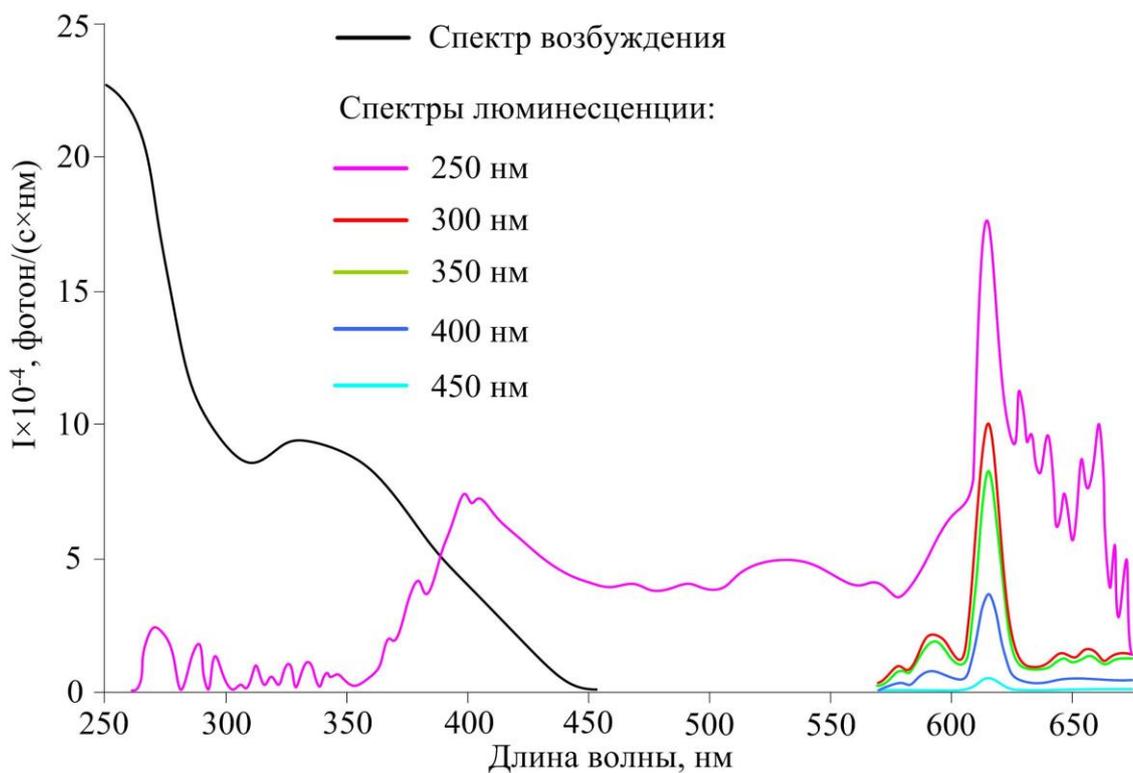


Рисунок 4.96 – Спектр возбуждения (с регистрацией на длине волны 615 нм) и спектры люминесценции полимера **6**.

При возбуждении светом с длинами волн 300÷450 нм в спектре люминесценции наблюдается типичное излучение европия (макс. 615 нм), а при более длинноволновом возбуждении (более 450 нм) люминесценция металла отсутствует. Измерения показали, что происходит передача энергии электронного возбуждения от хелатирующих групп к металлу. Это

подтверждается независимостью спектрального распределения эмиссионных линий в диапазоне 575-650 нм.

Из спектра возбуждением люминесценции светом с длиной волны 250 нм видно, что помимо линий, относящихся к излучению европия, имеется широкополосная люминесценция. Наличие полосы с максимумом около 400 нм, можно объяснить собственной флуоресценции лиганда.

При исследовании гидрофобности покрытия на основе полимера **6**, угол смачивания составил 101° (рис. 4.97).

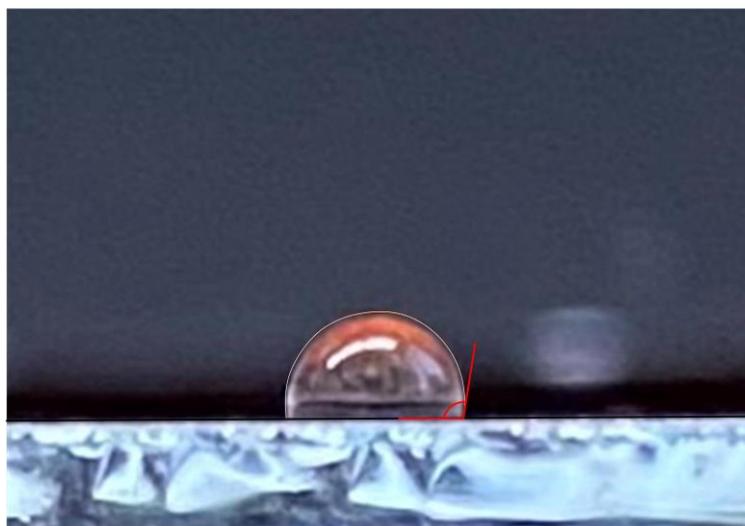


Рисунок 4.97 – Фотография капли воды на поверхности полимера **6**.

Не смотря на то, что полимер является высокогидрофобным, при нанесении его на стекло образуется покрытие с адгезионной прочностью 1 балл. Столь высокую адгезию к не аппретированному стеклу можно объяснить сольватирующим действием на ионы европия силанольных групп, находящихся на поверхности контакта стекла и полимера **6**.

По совокупности результатов можно заключить, что полимер **6** можно использовать в виде пленок и покрытий как источник монохроматического красного света с длиной волны 615 нм при изготовлении приборов и устройств, работающих в экстремальных условиях, благодаря его высокой термостойкости (до 300°C), гидрофобности и устойчивости к растворителям. Результаты исследований по данному разделу отражены в [222-224].

5 ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы и подходы, позволяющие получать арилоксифосфазены (АФ), содержащие в ароматических радикалах эпоксидные, карбоксильные, аминные, β -дикетогруппы, а также производные, комбинирующие в молекуле фосфазена карбоксильные и другие группы. Все синтезированные соединения охарактеризованы с использованием современных аналитических методов и апробированы в качестве (со)мономеров. Отмечены повышенные эксплуатационные характеристики полимеров на основе синтезированных АФ. Также разработаны новые методы растворной кристаллизации макромолекул, позволяющие получать монокристаллы АФ, даже содержащих сильно разупорядоченные заместители.

2. С использованием квантово-химической обработки результатов рентгено-дифракционного анализа АФ с альдегидными группами установлено, что фосфазеновый цикл является сравнительно гибким и деформируется под воздействием слабых взаимодействий с атомами водорода в органических заместителях.

3. Показано, что получение АФ из гексахлорциклотрифосфазена и фенолятов бисфенола А сопровождается образованием олигомеров, содержащих большое количество остаточного дифенилолпропана. При обработке этих олигомеров эпихлоргидрином молекулярная масса образующихся смол значительно увеличивается по сравнению с исходными бисфенольными олигомерами. Смолы являются твердыми и неплавкими, что делает получение полимеров на их основе не рациональным.

4. Обнаружено, что при нагревании металлильного производного АФ происходит перегруппировка Кляйзена с миграцией аллильной группы, при этом другие фрагменты соединения термодеструкции не подвергаются.

5. На примере (мет)аллильных производных арилоксифосфазенов показано, что на степень эпоксидирования (мет)аллильных групп не влияют

стерические факторы, а определяющим фактором являются электронные эффекты, в частности индуктивный.

6. Обнаружено, что гекса-п-ацетиамидофеноксиклотрифосфазен в процессе кристаллизации способен образовывать сравнительно устойчивые молекулярные ансамбли с ТГФ за счет сольватации. Сольваты разлагаются лишь при температуре выше 100°C. Впервые, на примере гекса-п-ацетиамидофеноксиклотрифосфазена, показана возможность использования АФ с амидными группами в качестве отвердителя эпоксидных смол. Установлено, что полная взаимодиффузия фосфазена с частицами размером 200 мкм и ЭД-20 достигается при 220°C примерно за 30 мин, а отверждение смолы происходит при 280°C в течение 10 мин. Образующийся полимер является негорючим и имеет температуру стеклования 130°C.

7. Разработан подход позволяющий получать изомерные АФ, содержащие аминогруппы, который заключается во взаимодействии п-формилфеноксиклотрифосфазена с жидким амином (изофорондиамином) в массе этого амина в заданных соотношениях. Показана эффективность полученного продукта в качестве отвердителя эпоксидных смол. Полимеры на основе этого отвердителя обладают пониженной горючестью и лучшими физико-химическими и механическими свойствами по сравнению с аналогами, не содержащими фосфазена.

8. Установлено, что для синтеза карбоксильных производных АФ, содержащих в ароматических радикалах помимо карбоксильных групп еще и двойные связи, пригодна конденсация Дебнера. Показано, что ограниченная растворимость и высокая температура плавления производных с шестью карбоксильными группами на молекулу АФ обусловлены наличием в них большого числа водородных связей. Так, на основании квантово-химических расчетов была построена модель АФ, содержащего в ароматическом радикале β-карбоксиэтильные группы, молекулярный каркас которого сформирован прочными внутримолекулярными водородными связями. Показано, что этот каркас препятствует кристаллизации соединения, которая

начинается только после разрушения водородных связей при 190°C в твердой фазе.

9. Установлено, что уменьшение содержания в карбокилсодержащих АФ числа карбоксильных групп с частичной их заменой на другие, делает возможным получение полностью аморфных продуктов, хорошо растворимых в некоторых связующих и мономерах, и являющихся эффективными модификаторами. Так АФ, содержащие в своем составе помимо β -карбоксиэтилфенокси- еще 4-аллил-2-метоксифенокси-группы, можно совмещать с базовыми метакриловыми композициями и использовать в восстановительной стоматологии в качестве высокоадгезионных пломбирочных составов. АФ, в которых часть карбоксифенокси радикалов заменена на обычные фенольные, показали себя как эффективные отвердители эпоксидных смол, образующие негорючий полимер с повышенной адгезией к металлу.

10. Обнаружено и доказано, что в АФ с ацетофеноксигруппами, эти группы способны к термической тримеризации с формированием новых бензольных колец и образованием цикломатричного полимера с термостойкостью 420°C и температурой стеклования, превышающей температуру начала деструкции.

11. Показано, что для синтеза индивидуальных АФ, содержащих в ароматических радикалах β -дикетогруппы, конденсация Кляйзена неприемлема из-за протекания большого числа побочных реакций. В свою очередь, для получения таких АФ разработан метод, заключающийся в присоединении ацетилацетона к арилоксифосфазену, содержащему алкилгалогенидные группы при бензольных кольцах. На основе этих β -дикетофосфазенов и различных аминов сформированы полимерные пленки, наилучшими эксплуатационными свойствами из которых обладают полученные с использованием 3-аминопропилтриэтоксисилана или α,ω -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксана.

12. Отмечено, что несмотря на то, что β -дикетофосфазен способен к комплексообразованию с такими металлами как европий (III), из-за растворимости комплекса лишь в N-метил-2-пирролидоне формирование пленки с удовлетворительными эксплуатационными свойствами возможно лишь при использовании в качестве сомономера 3-аминопропилтриэтоксисилана. В результате было получено люминесцентное покрытие с высокой адгезией к стеклу, краевым углом смачивания 101° , термо- и теплостойкостью 300°C .

6 СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

AcAcNa	– ацетилацетонат натрия
Gly	– глицидиловый радикал
MALDI-TOF	– матрично-активированная лазерная десорбция-ионизация с времяпролетным детектором
Mn	– среднечисловая молекулярная масса
Ny	– нейлон
T _{5%}	– температура 5%-ой потери массы
T _{max}	– максимальная температура
АПТЭС	– 3-аминопропилтриэтоксисилан
БК	– базовая композиция
ГМДА	– гексаметилендиамин
ГМФ	– гекса-п-гидроксиметилфеноксциклотрифосфазен
ГХФ	– гексахлорциклотрифосфазен
ДБМ	– дибензоилметан
ДГЭБА	– диглицидиловый эфир бисфенола А
ДМСО	– диметилсульфоксид
ДМФА	– диметилформамид
ДСК	– дифференциально-сканирующая калориметрия
ИДА	– изофорондиамин
КЭФФ	– гекса-карбоксиэтилфеноксциклотрифосфазен
МФДА	– мета-фенилендиамин
Олиго-С	– α,ω-бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксан
ПКИ	– предельный кислородный индекс
РСА	– рентгеноструктурный анализ
ТГА	– термогравиметрический анализ
ТГФ	– тетрагидрофуран
ТФЦТФ	– три(о-фенилендиамин)циклотрифосфазен
ФФФ	– гекса-формилфеноксциклотрифосфазен
ХМФ	– гекса-п-хлорметилфеноксциклотрифосфазен
ЭК	– эпоксидная композиция
ЭС	– эпоксидная смола
ЭХГ	– эпихлоргидрин

7 СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shaw R. A., Fitzsimmons B. W., Smith B. C. The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds) // Chemical Reviews. 1962. V. 62. № 3. P. 247-281.
2. Stokes H.N. On the chloronitrides of phosphorus. // Amer. Chem. J. 1895. V.17. P.275-290.
3. Schenck R., Römer G. Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.) // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). 1924. T. 57. № 8. P. 1343-1355.
4. Becke-Goehring M., Lehr W. Über Phosphorstickstoffverbindungen. XIV. Die Verbindungen mit der Zusammensetzung $P_3N_3Cl_6$ // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1963. V. 325. № 5-6. P. 287-301.
5. Becke-Goehring M., Koch G. Zur Kenntnis der Phosphornitrilchloride // Chemische Berichte. 1959. V. 92. № 5. P. 1188-1195.
6. Ремон Д. Фосфонитрилхлориды и их применение. Неорганические полимеры. Под ред. Спицина В.И. и Колли И.Д., М.: «Иностранная литература». 1961. С. 157–170.
7. Becke-Goehring M., Fluck E. Der Weg von Phosphorpentachlorid zu den Phosphornitrilchloriden // Angew. Chem. 1962. V 74. № 11. P. 382-384.
8. Phosphonitrilic derivatives. Part I. The preparation of cyclic and linear phosphonitrilic chlorides / Lung L.G. [et al.]. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1960. V. 514. // P.2542-2547.
9. Синтез фосфонитрилхлоридов / С.М. Живухин [и др.]. ЖНХ. 1965. Т. 10. №2. С. 332-334.
10. Emsley J., Udy P. B. Factors influencing the preparation of the cyclic phosphonitrilic chlorides // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. 1971. P. 768-772.
11. Глушкова М.А., Ершова М.М., Буслаев Ю.А. Синтез фосфонитрилхлорида в нитробензоле // ЖОХ, 1965. Т. 10. № 2. С. 1943.
12. Pyridine phosphonitrilic halide trimer process: Пат. 4656017 US; опубл. 19.07.85.

13. Способ получения фосфонитрилхлоридов : А. с. 242860 СССР; Бюл. –1969; № 16.
14. Способ получения фосфонитрилхлоридов : А. с. 242165 СССР; Бюл. – 1968; № 16.
15. Emsley J., Udy P. B. Elucidation of the reaction of phosphorus pentachloride and ammonium chloride by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. 1970. P. 3025-3029.
16. A process for the production of phosphonitrilic halides/John Emsley: пат. 1222506 GB; опубл. 19.07.85.
17. Keat R., Shaw R.A. Phosphorus-nitrogen compounds. Part IX. The reactions of dimethylamine with hexachlorocyclotriphosphazatriene: the replacement pattern and the structure of the products. // *J. Chem. Soc.* 1965. № 3. P. 2215-2223.
18. Способ получения полихлорфосфазенов : А. с. 308041 СССР; Бюл. 1971; № 21.
19. Paddock N.L., Searle H.T. The Phosphonitrilic halides and their derivatives // *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. 1959. Т. 1. P. 347-383.
20. Способ получения полихлорфосфазенов : А. с. 293017 СССР; Бюл.1971; № 5.
21. Patat F., Kollinsky F. Über die Polymerisation des Phosphornitrilchlorids // *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*. 1951. Т. 6. №. 1. P. 292-317.
22. Синтез фосфонитрилхлоридов в присутствии катализаторов / С.М. Живухин [и др.]. *ЖНХ*, 1969. Т. 14. №4. С. 1051-1054.
23. Catalytic process for polymerizing tetrahydrofuran: пат. 3260684 US; опубл. 26.08.60. 1961.
24. Живухин С.М., Толстогузов В.Б. // *Химическая промышленность*. – 1962. – Т. 1. – С. 19-23.
25. Becke-Goehring M., Fluck E. Phosphonitrilic Chlorides from Phosphorus Pentachloride // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1962. V. 1. P. 281-285.

26. Becke-Goehring M., Lehr W. Über Phosphor-Stickstoff-Verbindungen. XVI. Die Synthese der Phosphornitrid-dichloride // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1964. Т. 327. №. 3-4. P. 128-138.
27. Becke-Goehring M., Fluck E. Phosponitrilic chlorides from phosphorus pentachloride // Angewandte Chemie International Edition in English. 1962. Т. 1. №6. P. 281-285.
28. Синтез олигомерных хлорфосфазенов в присутствии $ZnCl_2$ / И. С. Сиротин [и др.]. Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2013. Т. 55. №2. С. 218-224.
29. Бригаднов К.А. Синтез и свойства фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров. Дис. ... канд. хим. наук. РХТУ им Д.И. Менделеева, Москва, 2017.
30. Способ разделения тримера и тетрамера дихлорциклофосфазена : А.с. 1018914 СССР; Бюл.1983. №19.
31. Ringston M. Cyclic NCF- and NPF-Anionen. Synthesen, Reaktionen, Strukturen. Dissertation Doktor der Naturwissenschaften: Universität Bremen, 2002.
32. Живухин С. М., Толстогузов В. Б., Левицкий М. М. О синтезе фосфонитрилхлорида // Журнал неорганической химии. 1961. Т. 6. №10. С. 2414-2416.
33. Liu R., Wang X. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin // Polymer degradation and stability. 2009. Т. 94. №4. P. 617-624.
34. Chen-Yang Y. W., Lee H. F., Yuan C. Y. A flame-retardant phosphate and cyclotriphosphazene-containing epoxy resin: Synthesis and properties // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2000. Т. 38. №6. P. 972-981.
35. Синтез и модификация олигоарилоксициклотрифосфазенов на основе 4,4-дигидроксидифенил-2,2-пропана / В. В. Киреев [и др.]. Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2011. Т. 53. № 7. С. 1142-1149.

36. Одностадийный синтез фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров / И. С. Сиротин [и др.]. Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2014. Т. 56. № 4. С. 423-423.
37. Bartlett P.D. Recent work on the mechanisms of peroxide reactions // Record of Chemical Progress. 1950. №11. P. 47-51.
38. New phosphazene-based chain extenders containing allyl and epoxide groups / R. Bertani [et al.]. Designed monomers and polymers, 2003. V. 6. № 3. P. 245-266.
39. Эпоксидирование эвгенольных циклотрифосфазеновых производных / Н.С. Бредов [и др.]. Успехи в химии и химической технологии, 2008. Т. 22. № 4. С. 86-90.
40. Eugenol derivatives of higher chlorocyclophosphazenes and related epoxy oligomers / I. S. Sirotnin [et al.]. Polymer Science Series B, 2013. V. 55. № 5-6. P. 241-251.
41. Aryloxy substituted tripolyphosphazene epoxide and preparation method and application thereof: пат. 102718802 А CN; заявл. 10.10.2012; опубл. 20.05.2015.
42. Preparation method of six-functionality epoxy resin based on cyclotriphosphazene: пат. 107216354 А CN; заявл. 04.07.2017; опубл. 29.09.2017.
43. Functionalization of phosphazenes. 1. Synthesis of phosphazene materials containing hydroxyl groups / A. Medici [et al.]. Macromol., 1992. V. 25. №10. P. 2569-2574.
44. Functionalization of poly (organophosphazenes). Part III. Synthesis of phosphazene materials containing carbon-carbon double bond and epoxide groups / G. Fantin [et al.]. European polymer journal, 1993. V. 29. P. 1571-1579.
45. Xu G.-R., Xu M.-J., Li B. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance // Polymer Degradation and Stability. 2014. V. 109. P. 240-248.

46. Liu R., Wang X. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin // *Polym. Degrad. and Stability*, 2009. V. 94. P. 617–624.
47. Chen-Yang Y.W., Lee H.F., Yuan C.Y. A flame-retardant phosphate and cyclotriphosphazene-containing epoxy resin: Synthesis and properties // *J. Polym. Sci.*, 2000. V. 38. P. 972–981.
48. Synthesis of oligomeric epoxy cyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins / I.V. Terekhov [et al.]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2017. V. 192. № 5. P. 544-554.
49. Факторы, влияющие на огнестойкость эпоксидных композиций, модифицированных эпоксидсодержащими фосфазенами / И.В. Терехов [et al.]. *Вопросы материаловедения*, 2018. №1. С. 159-168.
50. Higashi F., Ito Y., Kubota K. Preparation of aromatic copolyesters from hydroxycinnamic acids and hydroxybenzoic acids // *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1981. V. 2. P. 29.
51. Allcock H.R. *Phosphorus-nitrogen compounds*. New York: Academic Press, 1972. P. 563.
52. Wahl H. *Investigation into co-crystal formation with cyclophosphazenes*: University of Stellenbosch. 2012.
53. Uslu A., Guvenaltın S. Carboxyl derivatives of phosphazenes // *Dalton Trans.*, 2010. V. 39 № 44. P. 10685.
54. Walsh E.J., Derby E. The preparation of a carboxylic-phosphazene salt // *Inorganica Chimica Acta.*, 1975. V. 14. P. L40.
55. Synthesis of Heteroarm Star-Shaped Block Copolymers with Cyclotriphosphazene Core and Their Compatibilizing Effects on PPO/Nylon 6 Blends / K. Miyata [et al.]. *Macromol.*, 1996. V. 29. P. 3694.
56. Allcock H.R., Kwon S. An ionically crosslinkable polyphosphazene: poly[bis(carboxylatophenoxy)phosphazene] and its hydrogels and membranes // *Macromol.*, 1989. V. 22. № 1 P. 75.

57. Andrianov A.K., Svirkin Y.Y., LeGolvan M.P. Synthesis and biologically relevant properties of polyphosphazene polyacids // *Biomacromolecules*, 2004. V. 5. P. 1999.
58. 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 [et al.]. *Vaccine*, 2007. V. 25. № 7. P. 1204.
59. Stewart F.F., Lash R.P., Singler R.E. Synthesis and Characterization of Esterified Poly[(aryloxy)phosphazene]s // *Macromol.* 1997. V. 30. № 11. P. 3229.
60. The Pennsylvania Research Corporation 1991: Pat. US 5053451 A *US*; 1990.
61. Functionalization of poly(organophosphazenes)—V. Modification of the physico-chemical properties of poly[bis(4-methylphenoxy)phosphazene] through functionalization with anhydride groups / G. Fontana [et al.]. *Eur. Polym. J.*, V. 32. № 11. P. 1273.
62. An initial study of hexavalent phosphazene salts as draw solutes in forward osmosis / M.L. Stone [et al.]. *Desalination*, 2013. V. 312. P. 130.
63. Cyclophosphazenes containing acetyl salicylic (aspirin) substituents / G. Fantin [et al.]. *Tetrahed.* 1996. V. 52. № 28. P. 9535.
64. Bing B., Li B. Synthesis, thermal property and hydrolytic degradation of a novel star-shaped hexa [p-(carbonyl)glycinomethylester) phenoxy] cyclotriphosphazene // *Sci China Ser B-Chem.* 2009. V. 52. № 12. P. 2186.
65. International multidisciplinary scientific geoconference / E.M. Chistyakov [et al.]. *SGEM 2016*, 2016. V. 6. № 1. P. 103.
66. Xu G., Xu M., Li B. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance // *Pol. Degrad. and Stab.* 2014. V. 109. P. 240.
67. Терехов И.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Киреев В.В. // *Успехи в химии и химической технологии.* 2012. Т. 26. Вып. 11. С. 46.
68. Improved thiophene solution selectivity by Cu^{2+} , Pb^{2+} and Mn^{2+} ions in pervaporative poly [bis (p-methyl phenyl) phosphazene] desulfurization membrane / Z. Yang [et al.]. *J. of Membrane Sci.* 2014. V. 454. P. 463.

69. Methacrylate composites containing maleic derivatives of cyclotriphosphazene / E.M. Chistyakov [et al.]. *Polym. Sci. Ser. B.*, 2013. V. 55. № 5–6. P. 355–359.
70. Kumar D., Fohlen G.M., Parker J.A. Fire- and heat-resistant laminating resins based on maleimido-substituted aromatic cyclotriphosphazenes // *Macromol.* 1983. V. 16. № 8. P. 1250.
71. Kumar D., Fohlen G.M., Parker J.A. The synthesis and characterization of nadimidized aromatic bisaspartimides and their polymerization to high-temperature-resistant laminating resins // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1983. V. 21. № 11. P. 3155.
72. Evans T. L., Fuller T. J., Allcock H. R. Preparation of $[\text{NP}(\text{p-OC}_6\text{H}_4\text{Li})_2]_3$ by metal-halogen exchange, and its reactions with electrophiles // *J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. № 1 P. 242.
73. Bing B., Li B. Synthesis, thermal property and hydrolytic degradation of a novel star-shaped hexa [p-(carbonyl)glycinomethylester) phenoxy] cyclotriphosphazene // *Science in China Series B: Chemistry.* 2009. V. 52. №12. P. 2186.
74. Curing reaction mechanism and heat resistance properties of hexa-(4-carboxylphenoxy)-cyclotriphosphazene/bisphenol A aniline benzoxazine blends / J. He [et al.]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018. V. 135. №25. P. 46389.
75. Kumar D., Singh J., Elias A. J. Chiral multidentate oxazoline ligands based on cyclophosphazene cores: synthesis, characterization and complexation studies // *Dalton Transactions.* 2014. V. 43. №37. P. 13899–13912.
76. Fluorescence behavior of water-soluble copolymers with pendant (4-carboxylatophenoxy) cyclotriphosphazene/europium ion complexes / T. Itaya [et al.]. *Polymer*, 2003. V. 44. №10. P. 2927–2932.
77. Inoue K., Inoue Y. Synthesis of cylindrical polyamides from hexakis (4-carboxyphenoxy) cyclotriphosphazene and p-xylylenediamine // *Polymer Bulletin.* 2001. V. 47. №3–4. P. 239–245.
78. Synthesis of heteroarm star-shaped block copolymers with cyclotriphosphazene core and their compatibilizing effects on PPO/nylon 6 blends / K. Miyata [et al.]. *Macromolecules*, 1996. V. 29. №11. P. 3694–3700.

79. A Ph-sensitive drug carrier based on maleic acid-substituted cyclotriphosphazene / J. Qiu [et al.]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2015. V. 190. №9. P. 1551–1561.
80. Temperature-controlled synthesis and luminescent properties of two novel coordination polymers modeled by hexa-carboxylate ligand derived from cyclotriphosphazene / B. Li [et al.]. *J. Chem. Soc. DaltonTrans*, 2013. V. 42. P. 2588.
81. Alkaline earth-based coordination polymers derived from a cyclotriphosphazene-functionalized hexacarboxylate / Y. Ling [et al.]. *J. Sol. State Chem.*, 2016. V. 242 № 1. P. 47.
82. Formation of hydroxyapatite–polyphosphazene polymer composites at physiologic temperature / Y.E. Greish [et al.]. *J. Biomed. Mater. Res. A.*, 2006. V. 77. № 2. P. 416.
83. The formation of an apatite coating on carboxylated polyphosphazenes via a biomimetic process / J.L. Brown [et al.]. *Mater. Lett.*, 2007. V. 61. № 17. P. 3692.
84. Recent Advances in Synthetic Bioelastomer / Y.E. Greish [et al.]. *Biomater*, 2005. V. 26. № 1. P. 1–9.
85. A macromolecular prodrug of doxorubicin conjugated to a biodegradable cyclotriphosphazene bearing a tetrapeptide / K.K. Jin [et al.]. *Bioorg. Medic. Chem. Lett.*, 2005. V. 15. № 15. P. 3576.
86. Co-administration of polyphosphazenes with CpG oligodeoxynucleotides strongly enhances immune responses in mice immunized with Hepatitis B virus surface antigen / G. Mutwiri [et al.]. *Vaccine*, 2008. V.26. № 22. P. 2680.
87. Poly [di (carboxylatophenoxy) phosphazene](PCPP) is a potent immunoadjuvant for an influenza vaccine / L.G. Payne [et al.]. *Vaccine*, 1998. V. 16. № 1. P. 92.
88. Efficacy of poly [di (sodium carboxylatophenoxy) phosphazene](PCPP) as mucosal adjuvant to induce protective immunity against respiratory pathogens / D.H. Shim [et al.]. *Vaccine*, 2010. V. 28. № 11. P. 2311.

89. Synthesis and characterization of a novel curing agent for epoxy resin based on phosphazene derivatives / X. Gu [et al.]. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2010. V. 47. № 8. P. 828-832.
90. Aminophenoxy-cyclotriphosphazene cured epoxy resins and the composites, laminates, adhesives and structures thereof: пат. № 4668589 US; заявл. 21.11.1985; опубл. 26.05.1987.
91. Synthesis and formulation of novel phosphorylated flame retardant curatives for thermoset resins / Buckingham M. R. [et al.]. *Polymer degradation and stability*, 1996. V. 54. № 2-3. P. 311-315.
92. Synthesis of a novel bridged-cyclotriphosphazene flame retardant and its application in epoxy resin / Zhao B. [et al.]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016. V. 133. P. 162-173.
93. Terminal group effects of phosphazene-triazine bi-group flame retardant additives in flame retardant polylactic acid composites / Chen Y. [et al.]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017. V. 140. P. 166-175.
94. Yang M. S., Liu J. W., Li L. K. Synthesis of phosphazene flame retardant and its application in epoxy molding compound for large-scale integrated circuit packaging // *Advanced Materials Research*. – Trans Tech Publications. 2011. V. 216. P. 474-478.
95. Kumar D., Fohlen G. M., Parker J. A. High-strength fire-and heat-resistant imide resins containing cyclotriphosphazene and hexafluoroisopropylidene groups // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1984. V. 22. № 4. P. 927-943.
96. Chen-Yang Y. W., Chuang Y. H. Synthesis and thermal properties of cyclotriphosphazene containing polyamides // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 1993. V. 76. № 1-4. P. 261-264.
97. Kumar D., Fohlen G. M., Parker J. A. Bis-, tris-, and tetrakis-maleimidophenoxy-triphenoxycyclotriphosphazene resins for fire-and heat-resistant applications // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1983. V. 21. № 11. P. 3155-3167.

98. Kumar D., Khullar M., Gupta A. D. Synthesis and characterization of novel cyclotriphosphazene-containing poly (ether imide) s // *Polymer*. 1993. V. 34. № 14. P. 3025-3029.
99. Kumar D., Gupta A. D., Khullar M. Fire-and heat-resistant matrix resins based on ethynyl-substituted aromatic cyclotriphosphazenes // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1993. V. 31. № 3. P. 707-713.
100. Well-defined organic–inorganic hybrid benzoxazine monomers based on cyclotriphosphazene: Synthesis, properties of the monomers and polybenzoxazines / Wu X. [et al.]. *Polymer*, 2011. V. 52. № 19. P. 4235-4245.
101. Cyclotriphosphazene as a dendritic core for the preparation of columnar supermolecular liquid crystals / Barberá J. [et al.]. *Chemistry of materials*, 2006. V. 18. № 23. P. 5437-5445.
102. Özay Hava, Mehmet Yildirim, Özgür Özay. Synthesis and characterization of novel urea and thiourea substitute cyclotriphosphazene compounds as naked-eye sensors for F^- and CN^- // *Turkish Journal of Chemistry*. 2015. V. 39. № 4. P. 777–788.
103. Fluorescent aminoarylcyclotetraphosphazenes / Beşli S. [et al.]. *Polyhedron*, 2010. V. 29. № 13. P. 2609-2618.
104. Gwon S. G. Synthesis of Water-Soluble Aminoaryloxy-Methylamino Cosubstituted Polyphosphazenes as Carrier Species for Biologically Active Agents // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2001. V. 22. № 11. P. 1243-1247.
105. Gwon S. G. Synthesis of Water-Soluble Methoxyethoxy-Aminoaryloxy Cosubstituted Polyphosphazenes as Carrier Molecules for Bioactive Agents // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2000. V. 21. № 10. P. 1039-1040.
106. A thermosensitive poly (organophosphazene) gel / Lee B. H. [et al.]. *Macromolecules*, 2002. V. 35. № 10. P. 3876-3879.
107. Qiu L. Y., Wu X. L., Jin Y. Doxorubicin-loaded polymeric micelles based on amphiphilic polyphosphazenes with poly (N-isopropylacrylamide-co-N, N-dimethylacrylamide) and ethyl glycinate as side groups: synthesis, preparation and in vitro evaluation // *Pharmaceutical research*. 2009. V. 26. № 4. P. 946-957.

108. Synthesis of a novel biodegradable and electroactive polyphosphazene for biomedical application / Zhang Q. S. [et al.]. *Biomedical Materials*, 2009. V. 4. № 3. P. 035008.
109. Nichol J. L., Morozowich N. L., Allcock H. R. Biodegradable alanine and phenylalanine alkyl ester polyphosphazenes as potential ligament and tendon tissue scaffolds // *Polymer Chemistry*. 2013. V. 4. № 3. P. 600-606.
110. Qiu Li Yan, Xiao Li Wu, Yi Jin. Doxorubicin-loaded polymeric micelles based on amphiphilic polyphosphazenes with poly (N-isopropylacrylamide-co-N, N-dimethylacrylamide) and ethyl glycinate as side groups: synthesis, preparation and in vitro evaluation // *Pharmaceutical research*. 2009. V. 26. № 4. P. 946-957.
111. Liu H., Wang X., Wu D. Preparation, isothermal kinetics, and performance of a novel epoxy thermosetting system based on phosphazene-cyclomatrix network for halogen-free flame retardancy and high thermal stability // *Thermochimica Acta*. 2015. V. 607. – P. 60-73.
112. Synthesis, characterization and curing properties of a novel cyclolinarphosphazene-based epoxy resin for halogen-free flame retardancy and high performance / Liu J. [et al.]. *RSC Advances*, 2012. V. 2. № 13. P. 5789-5799.
113. Fine dispersion of phosphazene-amines and silicate platelets in epoxy nanocomposites and the synergistic fire-retarding effect / Chiou J. Y. [et al.]. *Journal of Polymer Research*, 2014. V. 21. № 6. P. 467.
114. Huang X. Preparation of heat-moisture resistant epoxy resin based on phosphazene // *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. V. 130. № 1. P. 248-255.
115. Thermal decomposition of cyclotriphosphazenes. I. Alkyl-aminoaryl ethers / Levchik S. V. [et al.]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998. V. 67. № 3. P. 461–472.
116. Kober Ehrenfried, Henry Lederle, Gerhard Ottmann. Reactions of phosphonitrilic chloride with p-nitrophenol // *Inorganic Chemistry*. 1966. V. 5. № 12. P. 2239-2240.

117. Aminophenoxy-and isocyanatophenoxyphosphonitriles / Ottmann Gerhard F. [et al.]. *Inorganic Chemistry*, 1967. V. 6. № 2. – P. 394-395.
118. Гекса-пара-аминофеноксциклотрифосфазен в качестве отвердителя-модификатора эпоксидных смол / И.В. Терехов [и др.]. *Пластические массы*, 2014. № 3-4. С. 18-20.
119. Amarnath N., Appavoo, D., Lochab B. Eco-friendly halogen-free flame retardant cardanol polyphosphazene polybenzoxazine networks // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017. V. 6. № 1. P. 389-402.
120. Highly branched benzoxazine monomer based on cyclotriphosphazene: Synthesis and properties of the monomer and polybenzoxazines / Wu X. [et al.]. *Polymer*, 2011. V. 52. № 4. P. 1004–1012.
121. Well-defined organic–inorganic hybrid benzoxazine monomers based on cyclotriphosphazene: Synthesis, properties of the monomers and polybenzoxazines / Wu X. [et al.]. *Polymer*, 2011. Vol. 52. № 19. P. 4235–4245.
122. Synthesis and thermal degradation characterization of novel poly (phosphazene-aryl amides) / Zhao Z. P. [et al.]. *eXPRESS Polymer Letters*, 2012. V. 6. № 4. P. 308-316.
123. Kumar D., Gupta A. D. Aromatic cycloliner phosphazene polyimides based on a novel bis-spiro-substituted cyclotriphosphazene diamine // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 18. P. 6323-6329.
124. Fluorenylidene bridged cyclotriphosphazenes:'turn-off'fluorescence probe for Cu²⁺ and Fe³⁺ ions / G.Y. Çiftçi [et al.]. *Dalton Trans.*, 2013. V. 42. P. 14916-14926.
125. Monofunctional amines substituted fluorenylidene bridged cyclotriphosphazenes:'Turn-off'fluorescence chemosensors for Cu²⁺ and Fe³⁺ ions / E. Şenkuytu [et al.]. *Polyhedron*, 2015. V. 101. P. 223-229.
126. Phosphorus–Nitrogen Compounds. Part 24. Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic and Stereogenic Properties, Biological Activities, and DNA Interactions of Novel Spiro-ansa-spiro- and Ansa-spiro-ansa-

- cyclotetraphosphazenes / G. Elmas [et al.]. *Inorg. Chem.*, 2012. V. 51. P. 12841-12856.
127. Lithium complexes of tri- and hexaanionic cyclophosphazenes, the impact of metal coordination on the ring conformation / F. Rivals [et al.]. *Inorg. Chim. Acta*, 2011. V. 372. P. 304-312.
128. Fluorescent aminoarylcyclotetraphosphazenes / S. Bešli [et al.]. *Polyhedron*, 2010. V. 29. P. 2609-2618.
129. Phosphazene-Containing Ligands and Complexes on Their Base: Patent 8859110 US; 2014.
130. The first coordination polymer containing a chiral cyclotriphosphazene ligand / E.W. Ainscough [et al.]. *Inorg. Chem. Comm.*, 2008. V. 11. P. 171-174.
131. Boncukçu E., Elmali F.T., Demirhan N. New cyclotriphosphazene ligand containing imidazole rings and its one-dimensional copper (II) coordination polymer // *Main Gr. Chem.* 2013. V. 12. P. 323-329.
132. Chandrasekhar V., Narayanan R.S. Metalation studies of 3- and 4-pyridyloxycyclophosphazenes: metallamacrocycles to coordination polymers // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 6619-6632.
133. Çıralı D.E., Dayan O. Phosphorus, Sulfur Silicon // *Relat. Elem.* 2015. V. 190. P. 1100-1107.
134. Silver (I) coordination polymers assembled from flexible cyclotriphosphazene ligand: structures, topologies and investigation of the counteranion effects / D. Davarcı [et al.]. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, 2016. V. 72. P. 344-356.
135. The Nature of the Phosphazene Nitrogen–Metal Bond: DFT Calculations on 2-(Pyridyloxy) cyclophosphazene Complexes / R.J. Davidson [et al.]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010. P. 1619-1625.
136. Gall M., Breza M. QTAIM study of transition metal complexes with cyclophosphazene-based multisite ligands I: Zinc (II) and nickel (II) complexes // *Polyhedron*. 2009. V. 28. P. 521-524.
137. Gall M., Breza M. QTAIM study of transition metal complexes with cyclophosphazene-based multisite ligands II. Cobalt (II) complexes // *Polyhedron*. 2012. V. 31. P. 570-574.

138. Narayanan R.S., Chandrasekhar V. Molecular, 1D and 2D assemblies from hexakis (3-pyridyloxy) cyclophosphazene containing 20-membered metallamacrocyclic motifs // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 2273-2283.
139. Wahl H., Haynes D.A., Le Roex T. S. Lack of co-crystal formation with cyclotriphosphazenes : a cautionary tale // Afr. J. Chem. 2016. V. 69. P. 35-43.
140. Polymer building blocks: Self-assembly of silver (I) cyclotriphosphazene cationic columns / E.W. Ainscough [et al.]. Inorg. Chem., 2005. V. 44. P. 7325-7327.
141. Flexible pyridyloxy-substituted cyclotetraphosphazene platforms linked by silver(i) / E.W. Ainscough [et al.]. Cryst. Eng. Comm., 2013. V. 15. P. 4379-4385.
142. Hexa-BODIPY linked-triazole based on a cyclotriphosphazene core as a highly selective and sensitive fluorescent sensor for Fe²⁺ ions / S. Çetindere [et al.]. J. Fluoresc., 2016. V. 26. P. 1173-1181.
143. Synthesis, characterization and aggregation induced enhanced emission properties of tetraaryl pyrazole decorated cyclophosphazenes / V. Mukundam [et al.]. J. Mat. Chem. C., 2016. V. 4. P. 3523-3530.
144. Novel hexapodal triazole linked to a cyclophosphazene core rhodamine-based chemosensor for selective determination of Hg²⁺ ions / H. Ozay [et al.]. J. Fluoresc., 2014. V. 24. P. 1593-1601.
145. Synthesis and characterization of cyclotriphosphazene derivatives bearing azole groups / A. Uslu [et al.]. Polyhedron, 2016. V. 117. P. 394-403.
146. Chemical and physical behaviour of heteroleptic 2,6-bis(1H-benzimidazol-2-yl)pyridine and 2,2':6',2''-terpyridine substituted tricyclophosphazene ruthenium(II) complexes / R.J. Davidson [et al.]. Polyhedron, 2016. V. 103. P. 217-226.
147. Terpyridine and 2, 6-di (1H-pyrazol-1-yl) pyridine substituted cyclotri- and polyphosphazene ruthenium (II) complexes: Chemical and physical behaviour / R.J. Davidson [et al.]. Polyhedron, 2015. V. 85. P. 429-436.

148. Highly cross-linked fluorescent poly (cyclotriphosphazene-co-curcumin) microspheres for the selective detection of picric acid in solution phase / W. Wei [et al.]. *J. Mat. Chem. A.*, 2015. V. 3. P. 4604-4611.
149. Wan C., Huang X. Cyclomatrix polyphosphazenes frameworks (Cyclo-POPs) and the related nanomaterials: Synthesis, assembly and functionalization // *Mater. Today Commun.*, 2017. V. 11. P. 38-60.
150. Hu Y., Meng L., Lu Q. "Fastening" porphyrin in highly cross-linked polyphosphazene hybrid nanoparticles: powerful red fluorescent probe for detecting mercury ion // *Langmuir*. 2014. V. 30. P. 4458-4464.
151. CO₂ Hydrogenation to Formate Catalyzed by Ru Coordinated with a N,P-Containing Polymer / B. Chen [et al.]. *ACS Catal.*, 2020. V. 10. P. 8557-8566.
152. New cyclotriphosphazene ligand containing imidazole rings and its one-dimensional copper(II) coordination polymer / Hanife İbişoğlu [et al.]. *Journal of Molecular Structure*, 2020. V. 1208. P. 127888.
153. Phosphorus–nitrogen compounds. Part 23: Syntheses, structural investigations, biological activities, and DNA interactions of new N/O spirocyclotriphosphazenes / N. Asmafiliz [et al.]. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2012. V. 86. P.214-223.
154. Synthesis of a cyclometalated 1, 3, 5-triphenylpyrazole palladium dimer and its activity towards cross coupling reactions / R. Mamidala [et al.]. *Dalton Trans.*, 2015. V. 44. P. 5805-5809.
155. Synthesis and characterization of room temperature columnar mesogens of cyclotriphosphazene with Schiff base units / Q. He [et al.]. *Mat. Chem. C.*, 2013. V. 1. P. 7148-7154.
156. One-step preparation of fluorescent inorganic–organic hybrid material used for explosive sensing / Hu X.-M. [et al.]. *Polym. Chem*, 2011. V. 2. P. 1124-1128.
158. Cyclotriphosphazene appended porphyrins and fulleropyrrolidine complexes as supramolecular multiple photosynthetic reaction centers: steady and excited states photophysical investigation / V.S. Nair [et al.]. *A. C Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014. V. 16. P. 10149-10156.

159. Rao M.R., Ghosh A., Ravikanth M. Synthesis, spectral and electrochemical properties of cyclotriphosphazene appended with six metalloporphyrins // *Inorg. Chim. Acta*. 2011. V. 372. P. 436-441.
160. D'Souza F., Ito O. Photosensitized electron transfer processes of nanocarbons applicable to solar cells // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 86-96.
161. Günes S., Neugebauer H., Sariciftci N.S. Conjugated polymer-based organic solar cells // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 1324-1338.
162. Li W.-S., Aida T. Dendrimer porphyrins and phthalocyanines // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 6047-6076.
163. Momenteau M., Reed C.A. Synthetic heme-dioxygen complexes // *Chem. Rev.* 1994. V. 94. P. 659-698.
164. Kubát P., Mosinger J. J. Photophysical properties of metal complexes of meso-tetrakis (4-sulphonatophenyl) porphyrin // *Photochem. Photobiol., A*, 1996. V. 96, P. 93-97.
165. Quimby D.J., Longo F.R. Luminescence studies on several tetraarylporphins and their zinc derivatives // *JACS*. 1975. V. 97. P. 5111-5117.
166. Photodynamic Studies of Metallo 5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl) porphyrin: Photochemical Characterization and Biological Consequences in a Human Carcinoma Cell Line / M. Milanesio [et al.]. *Photochem. Photobiol.*, 2001. V. 74. P. 14-21.
167. A new phosphazene derivative, spiro- $\text{N}_3\text{P}_3[(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{OC}_6\text{H}_6\text{N}_3)_2]$, and its Ru(II) complex: Syntheses, crystal structure, catalytic activity and antimicrobial activity studies / D.E. Çıralı [et al.]. *Polyhedron*, 2015. V. 88. P. 170-175.
168. Cyclo- and Carbophosphazene-Supported Ligands for the Assembly of Heterometallic ($\text{Cu}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$) Complexes: Synthesis, Structure, and Magnetism / V. Chandrasekhar [et al.]. *Inorg. Chem.*, 2012. V. 51. P. 2031-2038.
169. Karaoglan G.K., Erden I., Demirhan N.S. Synthesis and Characterization of a New Cyclophosphazene and Its Ruthenium Complex Derived from 1, 10-Phenanthroline-5, 6-diol // *Asian J. Chem.* 2013. V. 25. P. 4925.

170. A new cyclotriphosphazene appended phenanthroline derivative as a highly selective and sensitive OFF–ON fluorescent chemosensor for Al³⁺ ions / E. Özcan E. [et al.]. *Dyes and Pigm.*, 2016. V. 132. P. 230-236.
171. A six-carbazole-decorated cyclophosphazene as a host with high triplet energy to realize efficient delayed-fluorescence OLEDs / T. Nishimoto [et al.]. *Mater. Horiz.*, 2014. V. 1. P. 264-269.
172. Kumar D., Singh J., Elias A.J. Chiral multidentate oxazoline ligands based on cyclophosphazene cores: synthesis, characterization and complexation studies // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 13899-13912.
173. Synthesis, characterization and catalytic, cytotoxic and antimicrobial activities of two novel cyclotriphosphazene-based multisite ligands and their Ru(II) complexes / D. Erdener Çıralı [et al.]. *Appl. Organomet. Chem.*, 2015. V. 29. P. 536-542.
174. Allcock H.R., Kwon S. An ionically crosslinkable polyphosphazene: poly [bis (carboxylatophenoxy) phosphazene] and its hydrogels and membranes // *Macromol.* 1989. V. 22. P. 75-79. (1989)
175. Synthesis, Characterization, and Luminescence Modulation of a Metal–Organic Framework Based on a Cyclotriphosphazene-Functionalized Multicarboxylate Ligand / Y. Ling [et al.]. *ChemPlusChem.*, 2016. V. 81. P. 786-791.
176. Lanthanide coordination polymers with hexa-carboxylate ligands derived from cyclotriphosphazene as bridging linkers: synthesis, thermal and luminescent properties / W.J. Yu [et al.]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2013. V. 15. P. 7732-7739.
177. Phosphorus, Sulfur Silicon / G. Li [et al.]. *Relat. Elem.*, 2016. V. 191. P. 1421-1424.
178. Phosphorus, Sulfur Silicon / P.G. Ding [et al.]. *Relat. Elem.*, 2015. V. 190. P. 240-250.
179. Papan A., Tarassoli A., Shahidian Z. Synthesis and Structure Determination of Novel Derivative of Cyclotriphosphazene with Phloroglusine Ligand with Two Protected Position // *J. Chem. Eng.*, 2016. V. 35. P. 1-7.

180. Hairy Fluorescent Nanospheres Based on Polyelectrolyte Brush for Highly Sensitive Determination of Cu(II) / Q. Wang [et al.]. *Polymers*, 2020. V. 12. P. 577.
181. Recent Advances in Functional Polymers Containing Coumarin Chromophores / I. Cazin [et al.]. *Polymers*, 2021. V. 13. P. 56.
182. Pluronic stabilized conjugated polymer nanoparticles for NIR fluorescence imaging and dual phototherapy applications / T. Nagy-Simon [et al.]. *J. Mol. Struct*, 2021. V. 1243. P. 130931.
183. The influence of the complexing agent on the luminescence of multicolor-emitting $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors obtained by the Pechini's method / N. A. Oliveira [et al.]. *Mater. Chem. Phys*, 2020. V. 257. P.123840.
184. Mariselvam K., Liu J., Chen H. Photoluminescence and gamma ray shielding properties of novel Dy^{3+} : GSBS glass for solid state W-LEDs and radiation applications // *Mater. Chem. Phys*. 2021. V. 263. P. 124421.
185. Min B.H., Jung K.Y. Luminescence improvement of $(\text{Ti,Si})\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Li}^+$ spherical particles for anti-counterfeiting application. // *Mater. Chem. Physics*. 2021. V. 267. P. 124612.
186. Controlled fluorescence manipulation by core-shell multi-layer of spherical gold nanoparticles: Theoretical and experimental evaluation / S. Suarasan [et al.]. *J. Mol. Struct*, 2021. V. 1244. P. 130950.
187. Novel lanthanide hybrid functional materials for high performance luminescence application: The relationship between structures and photophysical behaviors / J. Xu [et al.]. *Mater. Chem. Phys*, 2012. V. 136. №1, P. 112.
188. Deacon G.B., Phillips R.J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination // *Coord. Chem. Rev.* 1980. V. 33. № 3. P. 227.
189. Two new $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ Metal-Organic Frameworks (MOFs) constructed from asymmetrical tricarboxylic acid ligands / Y.N. Wang [et al.]. *J. Mol. Struct*, 2020. V. 1205. P. 127620.

190. Two Cu(II) coordination polymers assembled by 5-(3,4-dicarboxylphenoxy) nicotic acid: Synthesis, crystal structure and photoluminescence property / Y.N. Wang [et al.]. *J. Mol. Struct.*, 2021. V. 1233. P. 130099.
191. A new A3B zinc(II)-porphyrin ligand and its ruthenium(II) complex: Synthesis, photophysical properties and photocatalytic applications / X.Y. Yu [et al.]. *J. Mol. Struct.*, 2021. V. 1237. P. 130358.
192. Synthesis of Novel d- π -A chromophores: Effect of structural manipulations on photophysical properties, viscosity and DFT study / M. Jachak [et al.]. *J. Mol. Struct.*, 2021. V. 1233. P. 130086.
193. A new praseodymium-based coordination polymers with 1,10-phenantroline and glutarate ligands: Synthesis, crystal structure and luminescent pro-perties / R. Maouche [et al.]. *J. Mol. Struct.*, 2021. V. 1225. P. 129164.
194. Structures and luminescent properties of two Tb(III) coordination polymers with aromatic dicarboxylates / H. Wang [et al.]. *J. Mol. Struct.*, 2020. V. 1211. P. 128081.
195. Photophysical studies of coordination polymers and composites based on heterometallic lanthanide succinate / G. C. Santos [et al.]. *J. Mol. Struct.*, 2020. V. 1207. P. 127829.
196. Highly Efficient Luminescent Polycarboxylate Lanthanide Complexes Incorporated into Di-Ureasils by an In-Situ Sol-Gel Process / M. Fang [et al.]. *Polymers*, 2018. V. 10. P. 434.
197. Preparation of PVA Fluorescent Gel and Luminescence of Europium Sensitized by Terbium (III) / Y. Wei [et al.]. *Polymers*, 2020. V. 12. P. 893.
198. Baojiao, G., Zongwen, Q., Tao, C. Structure and photoluminescence property of complexes of aromatic carboxylic acid-functionalized polysulfone with Eu(III) and Tb(III). // *Mat. Chem. Phys.* 2014. V. 143. № 3. P. 1119.
199. Luminescent micro- and nanofibers based on novel europium phthalate complex / M. Enculescu [et al.]. *Mat. Chem. Phys.*, 2012. V. 136. № 1, P. 51.
200. Luminescence properties and molecular mechanics calculation of bis- β -diketonate Eu³⁺ complex/polymer hybrid fibers / J. Bai [et al.]. *Opt. Mater.*, 2018. V. 79. P. 310.

201. Photoelectron spectra and electronic structure of Zn(II)bis- β -diketonates with aromatic substituents by the PES, DFT, and OVGf methods / V.I. Vovna [et al.]. *J. Mol. Struct.*, 2020. V. 1223. P. 128815.
202. Structural effects on the photophysical properties of mono- β -diketonate and bis- β -diketonate EuIII complexes / T. Zhu [et al.]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015. V. 17. P. 16136.
203. Lanthanide tetrakis- β -diketonate dimers for solution-processed OLEDs / J.P. Martins [et al.]. *Mat. Chem. Phys.*, 2014. V. 147. № 3. P. 1157.
204. Chandrasekhar V., Narayanan R.S. Phosphazenes, *Organophosphorus* // *Chem.* 2016. V. 45. P. 375.
205. Allcock H.R., Brennan D.J., Whittle R.R. The synthesis and structure of triphenylsiloxycyclotriphosphazenes. *Heteroat.* // *Chem.* 1996. V. 7. № 1. P. 67.
206. Synthesis and proton conductivity of azole-substituted cyclic and polymeric phosphazenes / A.H. Ardiç [et al.]. *Polymer*, 2013. V. 54. № 9. P. 2250.
207. Synthesis, structural characterization and anti-carcinogenic activity of new cyclotriphosphazenes containing dioxybiphenyl and chalcone groups / A. O. Görgülü [et al.]. *J. Mol. Struct.*, 2015. V. 1. P. 1087.
208. Novel Approach for the Synthesis of Chlorophosphazene Cycles with a Defined Size via Controlled Cyclization of Linear Oligodichlorophosphazenes $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ / M. Gorlov [et al.]. *Int. J. Mol. Sci.*, 2021. V. 22. P. 5958.
209. Yudaev P.A., Kolpinskaya N.A., Chistyakov E.M. Organophosphorous extractants for metals // *Hydrometallurgy*. 2021. V. 201. P. 105558.
210. Linear 2-Ethylhexyl Imidophosphoric Esters as Effective Rare-Earth Element Extractants / N. S. Bredov [et al.]. *Appl. Sci.*, 2020. V. 10. P. 1229.
211. Yudaev P., Chistyakov E. Chelating Extractants for Metals // *Metals*. 2022. V. 12. P. 1275.
212. Synthesis and modification of oligo(aryloxycyclotriphosphazenes) based on 4,4'-dihydroxydiphenyl-2,2-propane / Kireev V.V. [et al.]. *Polym. Sci. – Ser. B*, 2011, 53(7-8), 412–419.

213. Synthesis, characterization and epoxidation of hexakis-4-(2-(4-((β -methallyl)oxy)phenyl)propan-2-yl)phenoxy)cyclotriphosphazene / Chistyakov E.M. [et al.]. *Tetrahedron Lett.*, 2019, 60(5), 444–448.
214. Synthesis and structure of hexa-p-acetamidophenoxy)cyclotriphosphazene / Chistyakov E.M. [et al.]. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2012, 82(6), 1065-1068.
215. Curing of Epoxy Resin DER-331 by Hexakis(4-acetamidophenoxy)cyclotriphosphazene and Properties of the Prepared Composition / Chistyakov E.M. [et al.]. *Polymers* 2019, 11, 1191.
216. Epoxy Compositions with Reduced Flammability Based on DER-354 Resin and a Curing Agent Containing Aminophosphazenes Synthesized in Bulk Isophoronediamine / Orlov A.V. [et al.]. *Polymers*, 2022, 14, 3592.
217. Hexakis-2-(β -carboxyethenylphenoxy)cyclotriphosphazene: Synthesis, Properties, Modeling Structure / Yudaev P.A. [et al.]. *Molecules*, 2023, 28, 6571.
218. Synthesis and properties of hexakis-(β -carboxyethenylphenoxy) cyclotriphosphazene / Chistyakov E.M. [et al.]. *J. Mol. Struct.*, 2017, 1148, 1–6.
219. Investigation of hexakis[2-formylphenoxy]cyclotriphosphazene structure by single crystal X-ray diffraction and computer simulation / Bobrov M.F. [et al.] *J. Mol. Struct.*, 2020, 1208, 12789.
220. Dental Composition Modified with Aryloxyphosphazene Containing Carboxyl Groups / Chistyakov E.M. [et al.]. *Polymers*, 2020, 12, 1176.
221. Chistyakov E.M., Yudaev P.A., Nelyubina Yu.V. Crystallization of Nano-Sized Macromolecules by the Example of Hexakis-[4-{(N-Allylimino)methyl}phenoxy] cyclotriphosphazene // *Nanomaterials*, 2022, 12, 2268.
222. Thermal polycondensation of hexakis(p-acetylphenoxy)-cyclotriphosphazene / Chistyakov E.M. [et al.]. *Mend. Commun.*, 2019, 29(1), 99–101.
223. Preparation of films based on β -diketophosphazene and different amines and study their properties / Chistyakov E.M. [et al.]. *Mater. Chem. Phys.*, 2019, 223, 353–359.
224. Luminescent Coatings Based on (3-Aminopropyl)triethoxysilane and Europium Complex β -Diketophosphazene / Maslennikova V.V. [et al.]. *Polymers*, 2022, 14, 728.