

На правах рукописи

Чистяков Евгений Михайлович

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

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Научный консультант: **Филатов Сергей Николаевич**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты: **Брель Валерий Кузьмич**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией фосфорорганических соединений Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Борисова Наталия Евгеньевна, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры радиохимии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Борщев Олег Валентинович, доктор химических наук, руководитель лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).

Защита состоится «___» _____ 2024 г в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 74.1.001.01 при ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» по адресу: 105118, г. Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» по адресу: 105118, г. Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38. <http://www.eos.su>

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
74.1.001.01 к.х.н.

Н.И. Кирилина

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. 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.

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 -карбоксииэтильные 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°C выше, чем для полимера на основе смолы ЭД-20 и того же отвердителя;

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

– стоматологические композиции на основе базовой акриловой смеси и β-карбокситенилфеноксид-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-ацетамидофеноксидотрифосфазена;

– аминфосфазенов в массе аминов на примере гекса-п-формилфеноксидотрифосфазена и изофорондиамин;

– карбокситенилфеноксидотрифосфазенов;

– азометиновых производных арилоксифосфазенов с полимеризационноспособными С=С связями;

– фосфазенов содержащих β-дикетогруппы и полимерные енаминкетоны 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 базе 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 (Agari Beach, Heraklion, Crete, 2021).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 25 статей в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, получено 10 патентов на изобретение.

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 211 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Арилоксифосфазены как компоненты эпоксидных композиций.

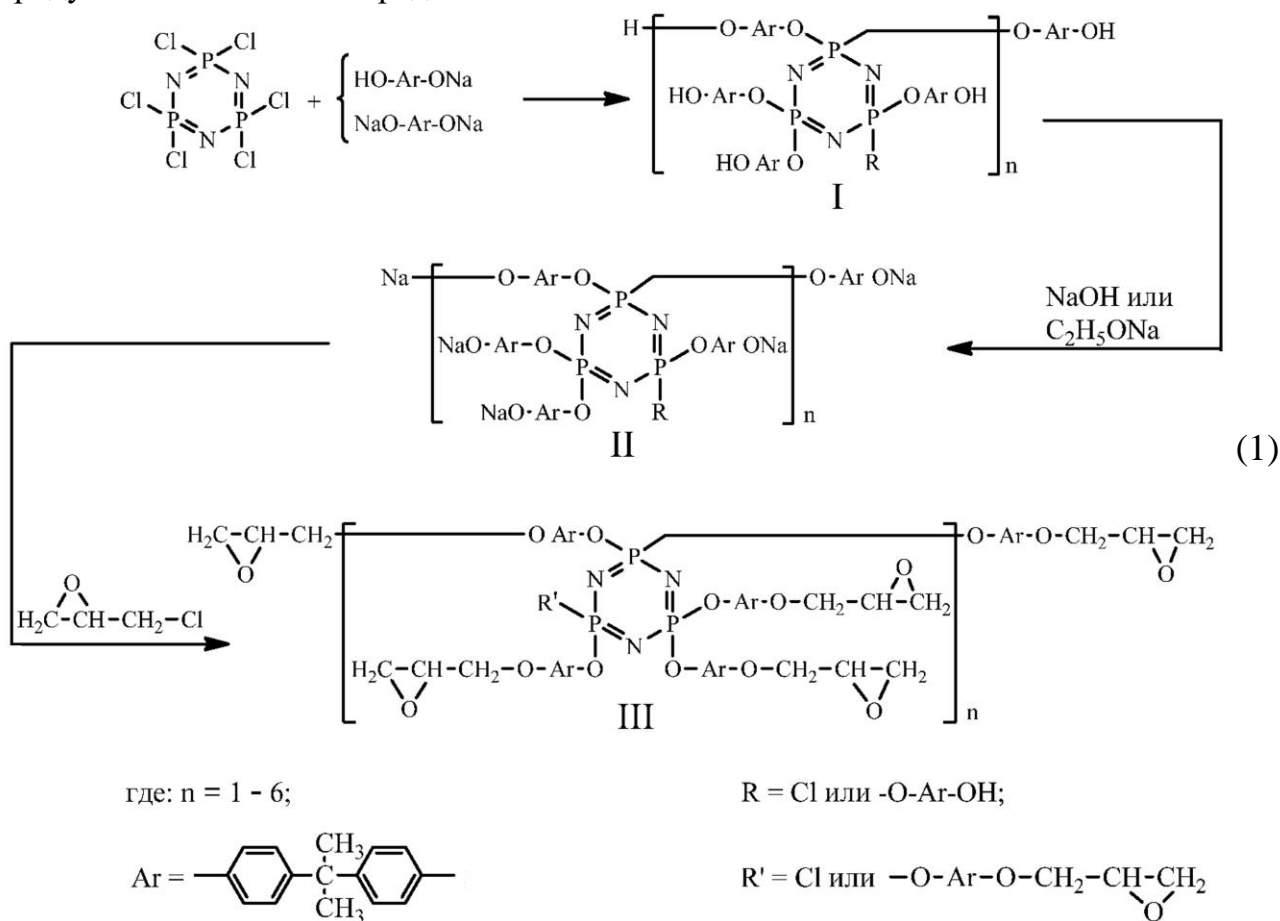
Основным положительным фактором, который фосфазены оказывают на полимерные материалы, это придание им повышенной огнестойкости и негорючести. Одним из классов полимеров, для которых стойкость к горению является важным параметром, это композиции на основе эпоксидных смол. Для модификации эпоксидных композиций могут быть использованы функциональные органофосфазены как основа или модификатор эпоксидной смолы, так и основа или модификатор отвердителей. Поэтому было рассмотрено и сопоставлено несколько подходов к синтезу, апробации и оценке эффективности функциональных фосфазенов и эпоксидных композиций на их основе.

1.1 Эпоксидсодержащие арилоксициклотрифосфазены

Поскольку наибольшее распространение среди эпоксидных смол получили эпоксидиановые, для синтеза и исследования фосфазенсодержащих эпоксидных смол было решено использовать дифенилолпропан, эпихлоргидрин и гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ) в качестве исходного фосфазена.

Синтез проводили в четыре этапа с использованием монофенолятной формы бисфенола А по схеме 1. На первом этапе вели реакцию металлического натрия с избытком бисфенола А во избежание образования дифенолята, приводящего к образованию олигомерных продуктов. Вторым этапом являлось взаимодействие фенолята с ГХФ. Первоначально фенолят брали в восьмикратном мольном избытке по отношению к ГХФ для обеспечения полного замещения галогена. Было установлено, что при выбранных условиях (растворитель, температура, соотношение

реагентов) полного замещения атомов хлора ГХФ добиться не удалось. Среднее мольное соотношение пента- и гексазамещенных 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%.



Методом ГПХ было обнаружено, 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. Данный факт обусловлен образованием дифенолята при реакции натрия с бисфенолом, что неизбежно приводит к наращиванию молекулярной массы за счет связывания дифенолятом двух фосфазеновых циклов.

Замена ТГФ на более высококипящий диоксан при синтезе продукта **I**, а также увеличение мольного избытка фенолятов до 12 по отношению к ГХФ не привело к полному замещению в нем атомов хлора.

Третьим этапом получения эпоксисодержащих фосфазенов – продукта **III** являлся перевод продукта **I** в фенолятную форму с образованием продукта **II**, который, без выделения, обрабатывали эпихлоргидрином. При этом использовали большой избыток ЭХГ для снижения вероятности образования сшивок между макромолекулами. Однако, по данным ГПХ все же наблюдалось увеличение молекулярной массы продукта **III** до $M_n = 114000$ относительно продукта **I** с $M_n = 11600$. Показано, что столь значительное увеличение молекулярной массы

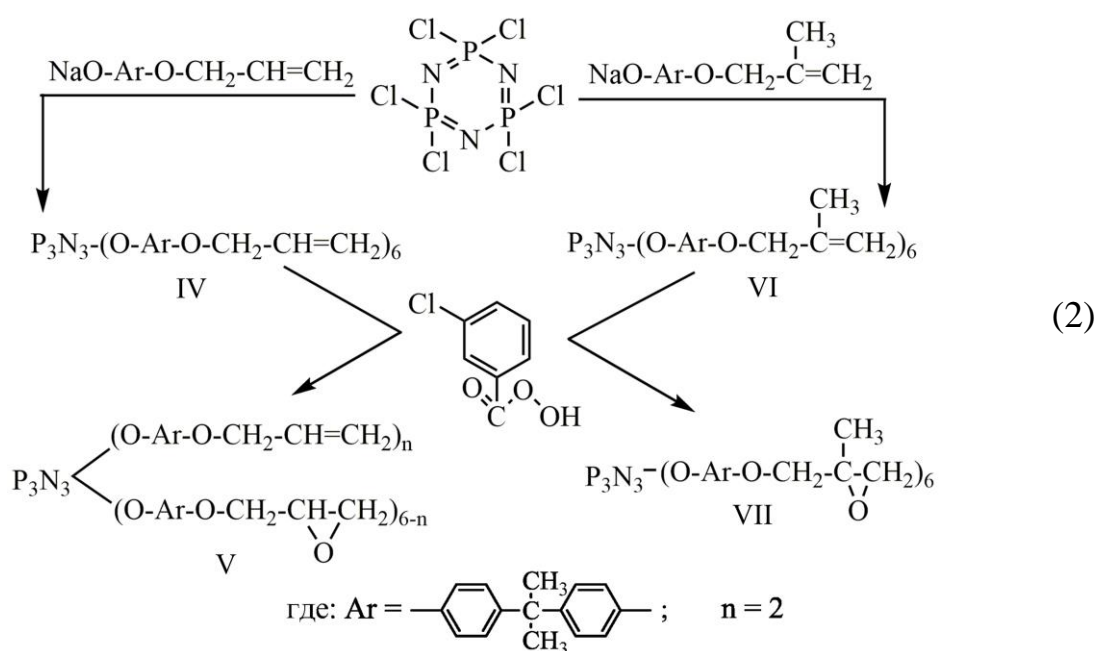
обусловлено частичным замещением остаточных атомов хлора при фосфазеновых циклах фенолятными группами продукта **II**.

Полученные эпоксидные арилоксифосфазены при комнатной температуре представляют собой хрупкую белую субстанцию, которая слегка размягчается при температуре выше 100 °С, а при 180 °С снова затвердевает, не переходя в вязко-текучее состояние, что обусловлено термической полимеризацией оксирановых циклов.

Поскольку содержание эпоксидных групп в полученных эпоксидных арилоксифосфазенах составляет лишь 10.53%, то для их отверждения требуется сравнительно небольшое количество низковязких отвердителей, что не позволяет перевести смолу в вязко-текучее 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 понизить высокую вязкость смолы было решено за счет уменьшения ее молекулярной массы, для чего был разработан альтернативный способ получения эпоксидных арилоксифосфазенов на основе ГХФ и диана (схема 2).

Способ заключается в замещении хлора в ГХФ натриевым фенолятом моно(мет)аллилового эфира дифенилолпропана, синтезированного предварительно из натриевого фенолята диана и (мет)аллилхлорида, с последующим эпоксидированием полученного фосфазена.

(Мет)аллильная группа, в данном случае, выступает в качестве защитной, и препятствует образованию бисфенольных мостиков между фосфазеновыми циклами, что, в свою очередь, способствует формированию исключительно индивидуальных соединений **IV** и **VI**.

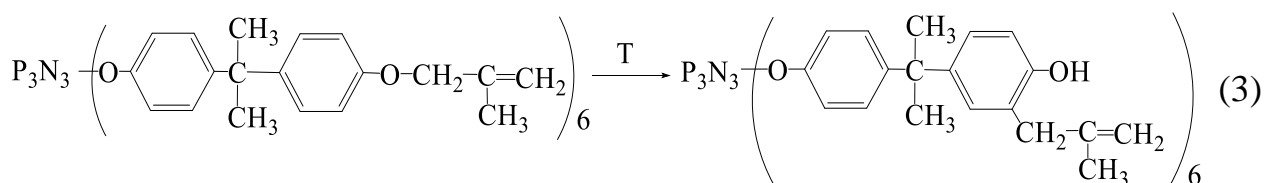


Наличие на ^{31}P ЯМР спектрах единственного сигнала – синглета, как в случае соединения **IV**, так и для соединения **VI** свидетельствует о полном замещении атомов хлора в ГХФ. Образование соответствующих продуктов подтверждено также MALDI-TOF масс-спектрометрией.

В процессе эпоксидирования соединения **IV**, несмотря на довольно продолжительное время (72 ч) и использование двукратного мольного избытка м-хлорнадбензойной кислоты по отношению к двойным связям аллильных групп, полного их превращения в эпоксидные добиться не удалось, конверсия составила около 60%. Предположено, что этот факт обусловлен влиянием отрицательного индуктивного эффекта атома кислорода, уменьшающего электронную плотность двойной связи аллильной группы.

Эта гипотеза была подтверждена после эпоксидирования соединения **VI**, содержащего при двойной аллильной связи донорную метильную группу. Показано, что, не смотря на создаваемые метильной группой стерические трудности для осуществления согласованного механизма, эпоксидирование проходит полностью. Эпоксидное число, определенное методом обратного титрования, составило 13.2 % при расчетном 13.4 %.

В процессе изучения соединения **VI** методом ДСК при температуре 272 °С обнаружен значительный экзотермический эффект; вместе с тем, по данным ТГА разложения соединения при этой температуре не происходило. Было предположено, что экзотермия обусловлена внутримолекулярными химическими превращениями. Известно, что аллильные эфиры фенолов способны к термической изомеризации – перегруппировке Кляйзена, что не исключало протекание перегруппировки и для метилаллильных эфиров арилоксипроизводных фосфазенов (схема 3).



Для доказательства протекания перегруппировки Кляйзена, соединение **VI** нагревали и выдерживали при температуре 260°С в запаянной ампуле в атмосфере аргона в течение 5 мин. По ^{31}P ЯМР спектру полученного продукта установлено, что внутримолекулярная реакция протекает без участия фосфазенового цикла. При этом протонная ЯМР спектроскопия прогретого образца подтвердила протекание перегруппировки Кляйзена.

По данным ТГА эпоксидсодержащего производного **VII** следует, что оно само по себе является сравнительно термостойким, температура начала его разложения составляет около 250 °С. После отверждения **VII** изофорондиамином, температура начала разложения образца оказалась порядка 300 °С, а температура стеклования, определенная методом ДСК, составила 130 °С.

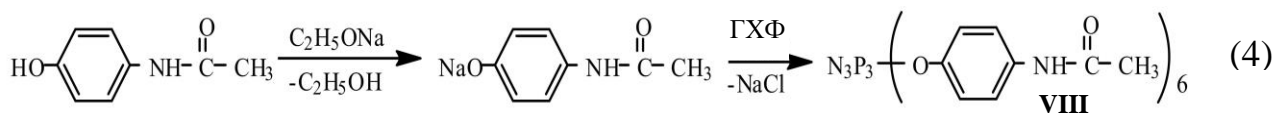
Высокое значение температуры стеклования отвержденного эпокси-содержащего арилокси-фосфазена по сравнению с композицией на основе эпоксидной смолы ЭД-20 ($T_g=101-110^\circ\text{C}$) обеспечивает более высокую теплостойкость и, как следствие, сохранение прочностных характеристик по сравнению с указанной композицией на основе промышленной смолы.

Тем не менее, сложность синтеза и выделения промежуточных веществ, необходимых для получения эпоксидных производных арилокси-фосфазенов, использование дорогого растворителя и его регенерация, высокая трудоемкость делают применение этих соединений нерентабельным и нерациональным. Поэтому необходимы подходы, позволяющие получать эпоксидные композиции на основе более простых в препаративном плане арилокси-фосфазенов, для чего дальнейший вектор исследований вместо разработки эпокси-фосфазенов был направлен на получение фосфазен-содержащих отвердителей промышленных эпоксидных смол.

1.2 Синтез и свойства гекса-*пара*-ацетаминофеноксиклотрифосфазена, 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 амидоарилокси-фосфазенов, 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*-ацетаминофенол).

Синтез гекса-*пара*-ацетаминофеноксиклотрифосфазена (соединение **VIII**) приведен на схеме 4.



Специально разработанным методом удалось добиться получения монокристаллов соединения **VIII**. Метод основан на порционном добавлении этанола, растворяющего фосфазен, к его дисперсии в горячем ТГФ, в котором вещество не растворяется. При достижении определенной 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. Из рентгеноструктурного анализа (РСА) полученных монокристаллов было установлено, что в отличие от исходного ГХФ, конформация фосфазенового цикла соединения **VIII** представляет собой полукресло с выходом атомов фосфора и азота из плоскости фосфазенового кольца, сами же молекулы объединяются за счет достаточно прочных N-H...O связей.

Что особенно важно, было обнаружено, что водородные связи сшивают молекулы в трехмерный каркас (рис. 1А) с образованием достаточно больших

каналов 1.4 – 1.5 нм, проходящих вдоль кристаллографической оси. В процессе кристаллизации фосфазена эти каналы заполняются молекулами ТГФ в стехиометрических количествах равных 6 моль ТГФ на молекулу соединения VIII (рис. 1Б).

Согласно ТГА перекристаллизованного соединения VIII, в интервале температур 100 – 125 °С наблюдается потеря порядка 30% массы образца. Предположительно, это обусловлено разрушением супрамолекулярных ансамблей с выделением ТГФ, что подтверждается расчетом соотношения масс сольвата и соединения VIII. Таким образом, в процессе перекристаллизации происходит образование довольно прочных супрамолекулярных структур сформированных в кристалле.

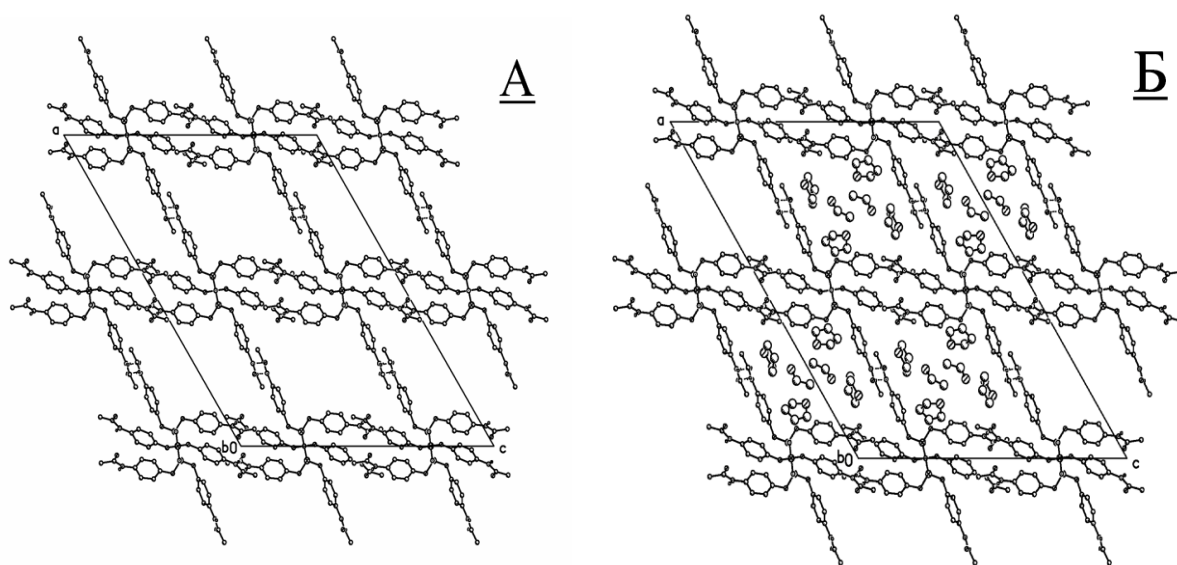


Рисунок 1 – Строение кристаллической упаковки соединения VIII: А – общий вид каркаса, Б – он же с сольватами ТГФ.

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 2.

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.

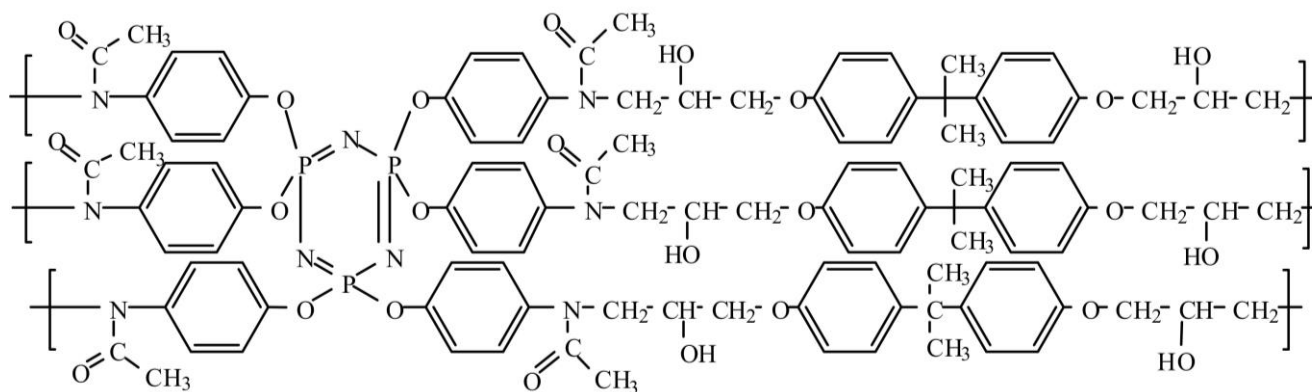


Рисунок 2 – Условная формула эпоксидной смолы отвержденной соединением

VIII.

Первоначально были определены зоны взаимодействия компонентов методом оптической интерферометрии в широком диапазоне температур. Полная совместимость компонентов в системе соединение VIII/ЭД-20 достигалась только выше температуры плавления фосфазена. Стоит отметить, что при охлаждении раствора соединения VIII в смоле до 200°C наблюдается кристаллизация фосфазена, что исключает получение гомогенной системы при пониженных температурах.

С учетом движения изоконцентрационных плоскостей внутри взаимодействия зон установлено, что процесс смешения компонентов подчиняется диффузионному механизму, исходя из чего были рассчитаны концентрационные зависимости коэффициентов диффузии при температурах 220, 240 и 260 °C. Выявлено, что зависимости имеют аналогичный характер в диапазоне исследованных температур.

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 указанном выше температурном интервале, что можно объяснить понижением температуры плавления фосфазена. Его плавление в смеси начинается при ~200°C (рис. 3d), тогда как чистое соединение VIII плавится только при 258°C (рис. 3с). Определено, что продолжительность процесса растворения в смоле частицы соединения VIII размером 200 мкм при 220°C составляет примерно 30 мин.

Температуру отверждения композиции соединение VIII/ЭД-20 оценивали методом ДСК. На рисунке 3d 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. 3b).

Поэтому композицию отверждали при 280°C в течение 10 мин. За это время происходит полное взаимодействие между компонентами, о чем свидетельствует содержание гель-фракции близкое к 100%.

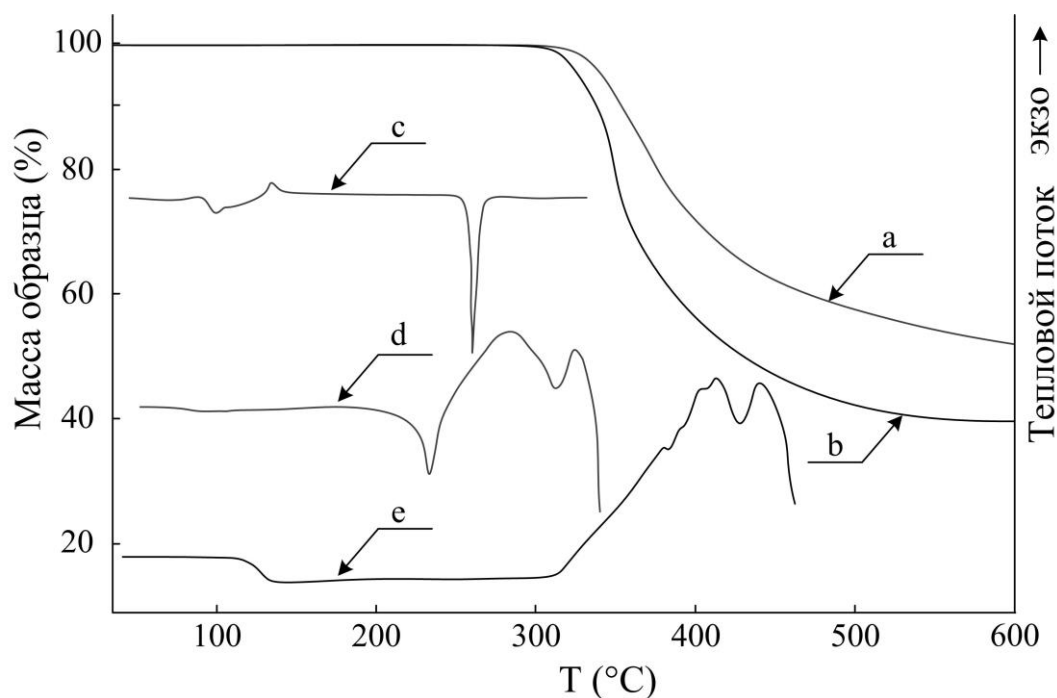


Рисунок 3 – Кривые ТГА отвержденной композиции (а) и смеси соединения **VIII**/ЭД-20 (b); и кривые ДСК соединения **VIII** (с), смеси соединения **VIII** с ЭД-20 (d) и отвержденной композиции (e).

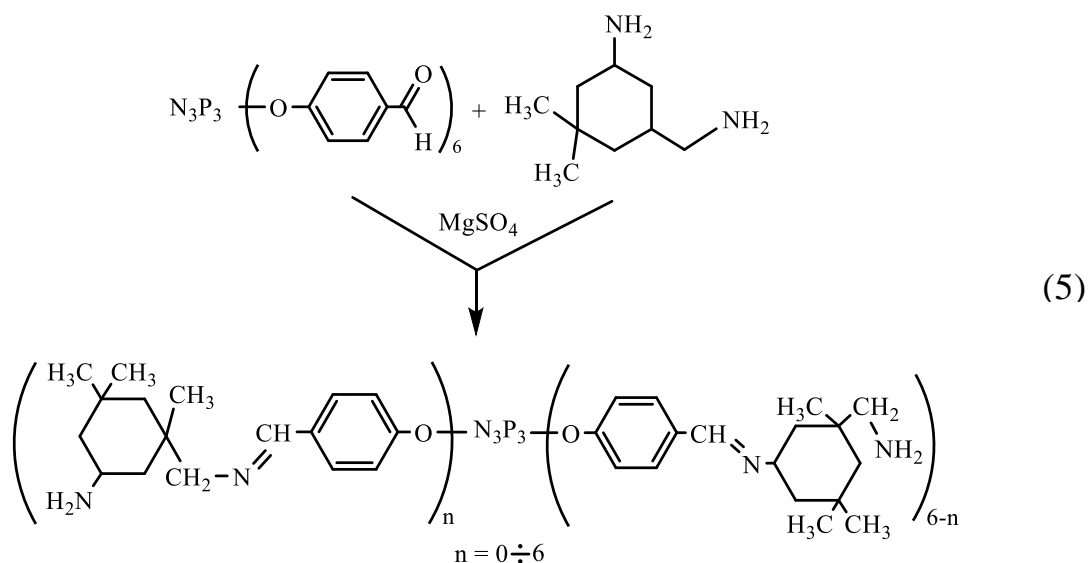
Еще одним подтверждением того, что при подобранных условиях реакция между компонентами композиции протекает полностью, является характер ДСК кривой отвержденной смолы (рис. 3e), на которой отсутствуют какие-либо тепловые эффекты от температуры стеклования композиции (130 °С) до температуры начала ее разложения (300 °С, ТГА, рис. 3b).

Результаты испытаний на горение позволили отнести отвержденную соединением **VIII** эпоксидную смолу к высшей категории пожарной безопасности V0. Также указанная композиция апробирована в качестве клея для стали. Прочность на сдвиг составила $4 \pm 0,1$ МПа. При этом наблюдался когезионный разрыв.

Подводя итог, можно заключить, что гекса-*n*-ацетиамидофеноксидтрифосфазен гипотетически может быть использован в качестве отвердителя эпоксидных смол и для получения на их основе 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.

1.3 Синтез аминоксфазенов в массе аминов на примере гекса-*n*-формилфеноксиклотрифосфазена и изофорондиамин, отверждение ими эпоксидной смолы DER-354

Важным с точки зрения получения аминоксфазенов для отверждения эпоксидных смол является упрощение методик и возможность регулирования реологических свойств разрабатываемого отвердителя. Для решения обозначенных задач был разработан подход, заключающийся в получении аминоксфазенов в массе жидкого амина – изофорондиамин (ИДА), с использованием простого в получении гекса-*n*-формилфеноксиклотрифосфазена (*n*-ФФФ). Синтез модифицированного отвердителя проводили по схеме 5.



Так как *n*-ФФФ является шестифункциональным соединением, а ИДА бифункциональным, существует вероятность образования разветвленных, олигомерных и полимерных продуктов. Чтобы установить наличие этих продуктов в отвердителе, была проведена MALDI-TOF масс-спектрометрия. Было установлено, что в отвердителе, содержащем 30% масс. *n*-ФФФ, олигомерные соединения не образуются. 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 *n*-ФФФ. Это, согласно уравнению гелеобразования Флори, способствует образованию индивидуального соединения.

Для получения композиций на основе разработанного отвердителя была использована средневязкая эпоксидная смола DER-354. При изучении реологических свойств композиций установлено, что при содержании до 20% масс. *n*-ФФФ в ИДА отвердитель 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 сокращается (примерно на час).

Отмечено, что при содержании до 20% модификатора в отвердителе, температура стеклования получаемых полимеров практически идентична (~120°C),

однако при содержании 30% фосфазена в ИФД, $T_{ст}$ отвержденной композиции значительно уменьшается ($\sim 90^{\circ}\text{C}$).

Оценено влияние содержания фосфазена в полимерах на ряд физико-механических характеристик отвержденных композиций (таблица 1). Наибольший вклад модификатор оказал на характеристики, связанные с растяжением образцов, а именно значительное увеличение их прочности и модуля упругости. При испытании же отвержденных композиций на прочность при сжатии, содержание модификатора практически не оказало влияния на данную характеристику. На физико-химические свойства композиций, такие как водорастворимость и водопоглощение, модификатор также практически не влияет.

Таблица 1 – 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	Адгезионное	Адгезионное	Адгезионное	Адгезионное
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%)

Примечательно, что при увеличении содержания фосфазена в композициях улучшается их адгезия к стали, что можно объяснить увеличением в составе материала азометиновых групп, которые способны к координации многих металлов, входящих в состав сплава. При этом, во всех случаях наблюдается адгезионный разрыв.

При испытании на стойкость к горению горизонтально закрепленных образцов было отмечено, что все образцы, содержащие модификатор, не образуют горящих капель. 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%.

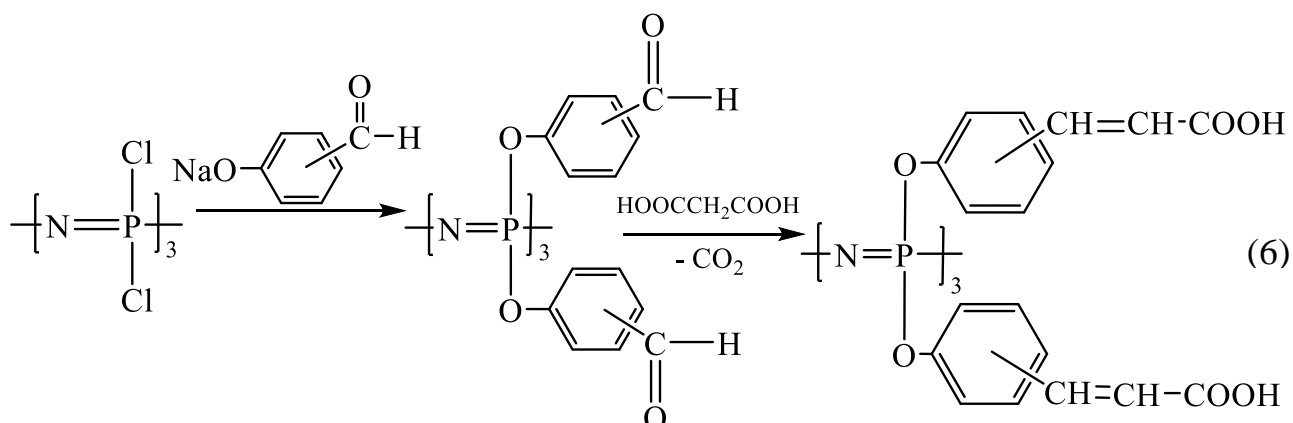
Можно заключить, что разработанный способ синтеза аминосодержащих арилоксициклотрифосфазенов позволяет получать эпоксидные композиции с возможностью изготовления на их основе изделий и материалов с пониженной горючестью. Однако, сравнительно низкое время жизни этих композиций и малые значения адгезионной прочности к металлу ограничивают области их использования. Поэтому следующим этапом исследования являлась разработка эпоксидных композиций на основе арилоксифосфазеносодержащих отвердителей с длительным сроком хранения и повышенной адгезией к стали.

1.4 Карбоксиарилоксициклотрифосфазены, получение на их основе высокоадгезионных эпоксидных композиций.

Известно, что композиции на основе эпоксидных смол и ангидридов дикарбоновых кислот отверждаются при повышенной температуре; это позволяет хранить и перерабатывать их довольно длительное время. К сожалению, синтез арилоксифосфазенов с ангидридными группами крайне трудоемок. Однако, исходя из химизма отверждения эпоксидов ангидридами, очевидно, что в указанном процессе карбоксильные группы принимают непосредственное участие. Следовательно, карбоксильные производные фосфазенов также возможно использовать в качестве отвердителей смол.

Поскольку карбоксиарилоксифосфазены невозможно получить реакцией соответствующих карбоксилсодержащих фенолов с галогенфосфазенами, наиболее простым способом синтеза таких соединений является химическая модификация формилфеноксифосфазенов, а именно превращение содержащихся в них альдегидных групп в карбоксильные. Известно, что большинство карбоксифеноксифосфазенов являются кристаллическими веществами с высокими температурами плавления и плохой растворимостью, что обусловлено наличием у них большого числа внутримолекулярных водородных связей. Соответственно, использование таких производных для отверждения эпоксидных смол является неприемлемым. Поэтому был предложен подход по уменьшению внутримолекулярных взаимодействий за счет увеличения углеводородных звеньев между бензольными кольцами и карбоксильными группами в органических радикалах карбоксиарилоксициклотрифосфазенов. Предполагалось, что такие производные будут аморфными и совмещаться с эпоксидными смолами. Метод заключается в превращении альдегидных групп в гекса-(*n*, *o*, *m*)-формилфеноксифосфазенах (*n*-ФФФ, *o*-ФФФ, *m*-ФФФ соответственно) в карбоксиэтильные по реакции Дебнера, согласно схеме 6. В результате были получены соответствующие гекса-(*n*, *o*, *m*)- β -карбоксиэтилфеноксифосфазены (*n*-КЭФФ, *o*-КЭФФ, *m*-КЭФФ соответственно). Методами ДСК, ТГА и малоуглового рентгеновского рассеяния

было показано, что *n*-КЭФФ и *m*-КЭФФ являются кристаллическими веществами с температурами плавления, граничащими с температурами разложения, что делает их непригодными для отверждения эпоксидных смол.



Наиболее перспективным для этой цели оказался *o*-КЭФФ, на ДСК термограмме которого присутствует скачок теплоемкости при 130 °С, соответствующий расстекловыванию вещества. При этом на рентгенограмме образца наблюдается гало, характерное для полностью аморфных веществ. Однако, выше 150°С, согласно ДСК, происходит экзотермический процесс, природа которого неочевидна, поскольку потери массы образца не происходит (ТГА). Было предположено, что экзотермический пик обусловлен «холодной» кристаллизацией *o*-КЭФФ, т.к. вещество не переходило в жидкую фазу. Для проверки гипотезы *o*-КЭФФ был нагрет до 200°С и быстро охлажден, после чего на рентгенограмме прогретого образца появилась группа пиков, характерных для кристаллической фазы, что подтверждает предположение о кристаллизации фосфазена.

При попытке совмещения *o*-КЭФФ со смолой ЭД-20 не наблюдалось их взаимной диффузии во всех лимитируемых интервалах температур. Причиной этого могли быть всё те же водородные связи, наличие которых возможно подтвердить посредством РСА, однако получить монокристалл фосфазена не удалось. Поэтому решено было провести моделирование структуры *o*-КЭФФ с использованием в качестве исходной модели данные РСА *o*-ФФФ, монокристалл которого был получен по специально разработанной методике, основанной на медленной многократной перекристаллизации в смеси растворителей хлороформ-этанол. Согласно РСА фосфазеновый цикл *o*-ФФФ имеет конформацию твист-ванны с отклонением атомов Р и N на 0,12 Å от средней плоскости остальных. Для объяснения деформации была построена модель молекулярной структуры *o*-ФФФ. Были рассчитаны характеристики ядерных критических точек, критических точек связи, кольцевых критических точек и клеточных критических точек. Для удобной визуализации *o*-ФФФ были построены структурные формулы молекулы, в которых пунктирными линиями обозначены межатомные нековалентные внутримолекулярные взаимодействия (рис. 4).

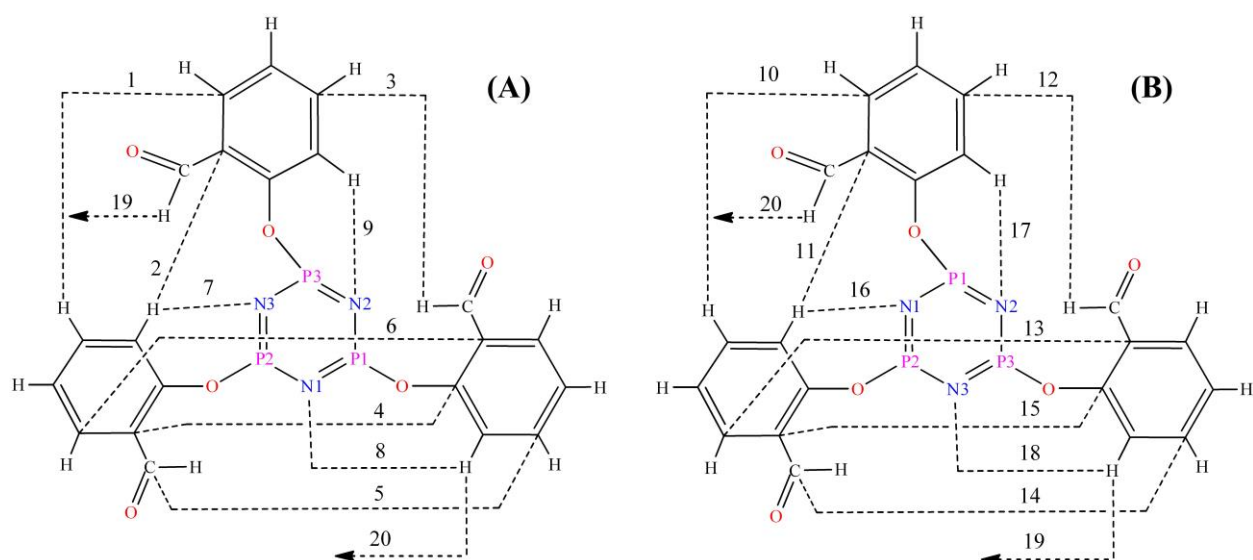


Рисунок 4 – Структурные формулы *o*-ФФФ с одной (А) и другой (В) стороны фосфазенового цикла.

Определено, что формирование каркаса молекулы обеспечивается преимущественно $C \cdots H$, $C \cdots C$, $H \cdots H$ взаимодействиями. 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. 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 $N \cdots H$ взаимодействий становятся равными. Таким образом, можно заключить, что трифосфазеновый цикл является довольно гибким и способен деформироваться под действием внутримолекулярных водородных связей.

В результате моделирования структуры *o*-КЭФФ было определено, что молекула *o*-КЭФФ относится к классу слабых кислот ($9 < pK_a < 14$). Также расчет показал, что в молекуле *o*-КЭФФ присутствуют водородные связи между карбоксильными группами, обозначенные пунктирными линиями (рис. 5).

Помимо внутримолекулярных водородных связей *o*-КЭФФ образует и межмолекулярные, что следует из его растворимости только в щелочной воде, аминах и высокополярных апротонных растворителях, из-за чего, собственно, фосфазен несовместим с эпоксидными смолами.

Следовательно, для использования карбоксилсодержащих фосфазенов в качестве отвердителей эпоксидных смол и обеспечения их достаточной взаимной совместимости, необходимо уменьшить содержание водородных связей, что оказалось возможным за счет уменьшения содержания карбоксильных групп в молекулах карбоксифосфазенов.

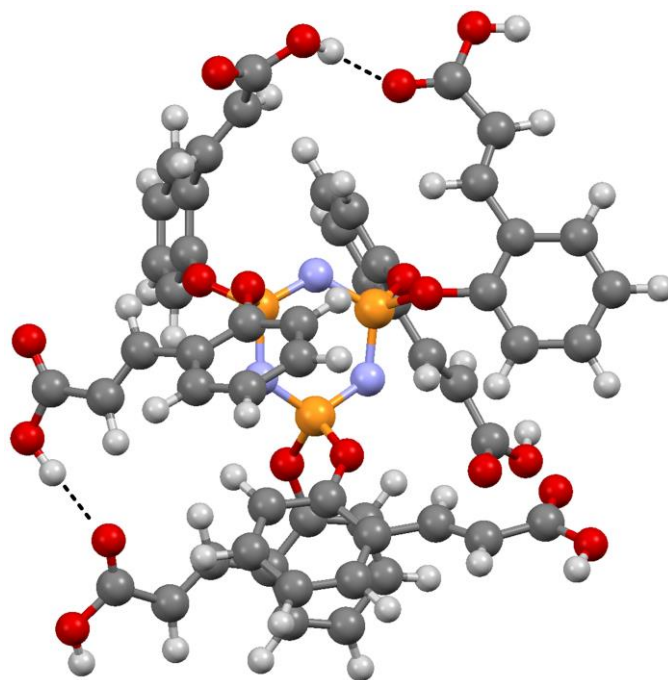
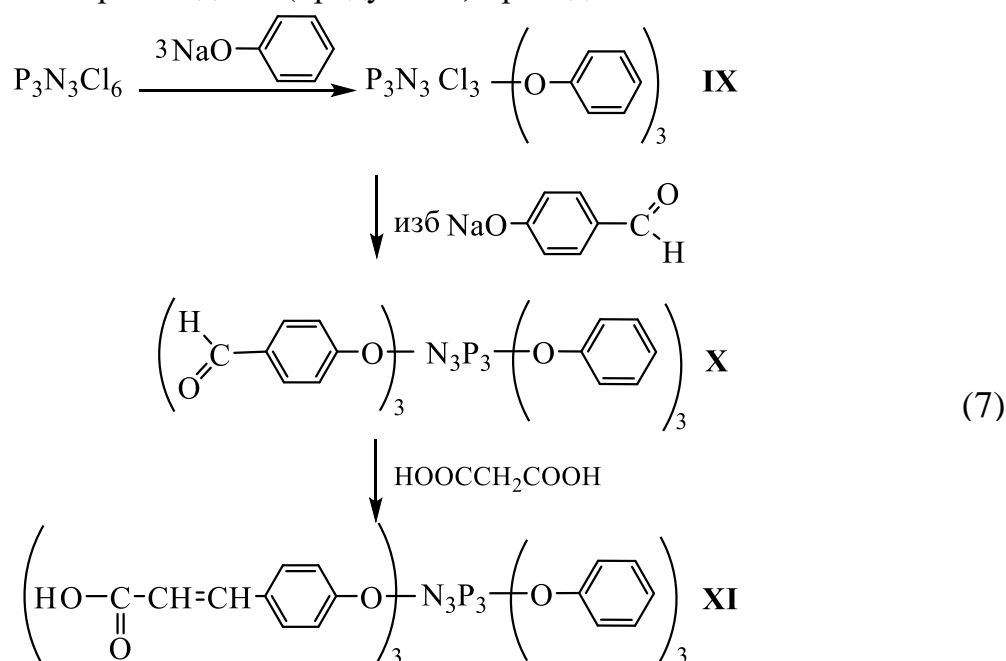


Рисунок 5 – Геометрическое и электронное строение молекулы *o*-КЭФФ.

Так были получены функциональные арилоксициклотрифосфазены, содержащие при фосфазеновом цикле наряду с бета-(карбоксииэтил)феноксигруппами феноксирадикалы. Синтез этих производных (продукт **XI**) проводили по схеме 7.



Согласно MALDI-TOF масс-спектрометрии, продукт **XI**, как и промежуточные продукты **IX** и **X**, представляет собой смесь арилоксифосфазенов, содержащих от 2 до 4 феноксирадикалов на молекулу фосфазена. С помощью ДСК установлено, что продукт **XI** является аморфным и его температура стеклования составляет порядка 50°C. При этом не наблюдалось других тепловых эффектов до температуры 250°C, при которой начинается плавный экзотермический эффект с максимумом при 280°C и

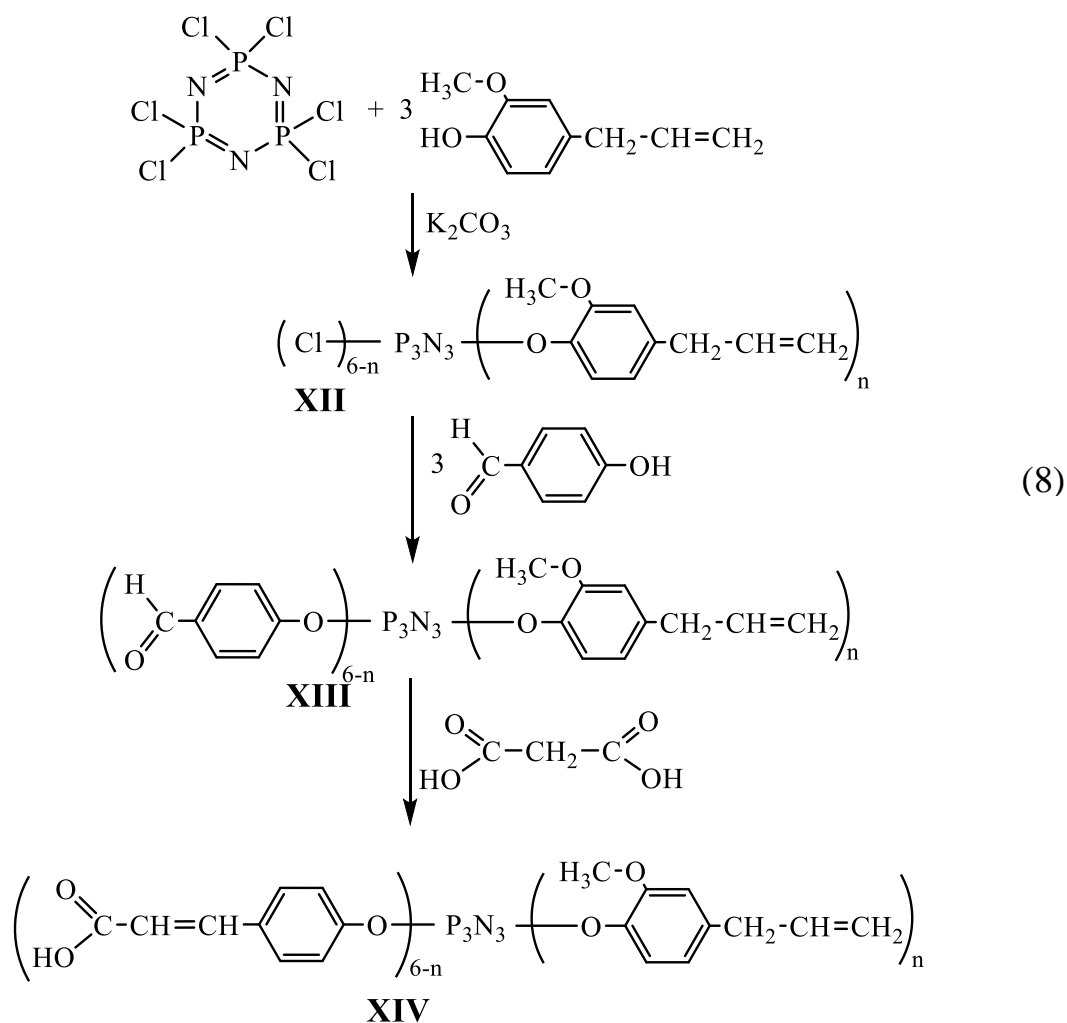
одновременной потерей массы образцом (согласно ТГА). С помощью ИК и твердотельной ^{13}C ЯМР спектроскопии установлено, что продукт **XI**, как и все три КЭФФ, в процессе пиролиза подвергаются декарбоксилированию с образованием арилоксифосфазенов со стирольными фрагментами, которые термически полимеризуются, формируя высокосетчатые полимеры.

Чтобы установить возможность отверждения смолы ЭД-20 продуктом **XI**, методом оптического клина была оценена их взаимная растворимость. Показано, что полная взаимодиффузия компонентов достигается за 24 мин при 80°C ; при повышении температуры до 130°C процесс протекает за 10 мин. Стоит отметить, что при 130°C одновременно с растворением компонентов начинается и процесс отверждения, который полностью завершается за 4 часа, гель-фракция за это время достигает порядка 99.5%.

Адгезию разработанных композиций оценивали методом сдвига склеенных пластин из стали марки Ст3, при этом наблюдался когезионный разрыв, а когезионная прочность составила 11 МПа. Также отвержденная композиция не поддерживает горения, не образует горящих капель и, следовательно, относится к материалам высшей категории стойкости к горению V-0. Таким образом, разработанные композиции на основе продукта **XI** являются пригодными в качестве высокоадгезионных негорючих клеев горячего отверждения.

2 Карбоксиарилоксициклотрифосфазены как модификаторы стоматологических композиций

Для обеспечения хорошей адгезии к зубной ткани в стоматологической 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, 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, однако было установлено, что эти соединения не растворимы в базовой акрилатной стоматологической композиции (БК). Это связано с большим содержанием карбоксильных групп в молекуле, образующих множество водородных связей. Решением указанной проблемы, как и в случае эпоксидных смол, является уменьшение карбоксильных групп в фосфазене. Следовательно, часть β -карбоксиэтиленфенокси-групп были заменены на 4-аллил-2-метоксифенокси-радикалы, содержащие способные к сополимеризации кратные связи. В результате, по схеме 8, был синтезирован мономер-модификатор (продукт **XIV**), являющийся смесью гомологов с n от 2 до 4 и растворимый в БК.



Приготовление композиций, модифицированных продуктом **XIV**, было осложнено тем, что фосфазен при комнатной температуре является твердым веществом и растворение его в БК происходит от 3 до 5 дней в зависимости от соотношений. Посредством ДСК было установлено, что фосфазен является аморфным с температурой стеклования 35-55°C, следовательно, для сокращения времени приготовления композиций оптимально проводить процесс при 60°C, при этом время растворения составляло 4-10 часов. Для изготовления образцов были приготовлены композиции с содержанием модификатора в БК 1, 2.5, 5, 7.5 и 10 масс.%, которые были смешаны с наполнителем, отверждены и испытаны на соответствие требованиям ISO 4049:2009.

Как видно из таблицы 2, содержание модификатора практически не влияет на разрушающее напряжение при изгибе. Тем не менее, значения этого параметра у образцов полностью соответствуют требованиям международного стандарта.

Примечательно то, что уже при содержании 1 масс.% продукта **XIV** в БК (образец 1) значительно увеличивается разрушающее напряжение при сжатии композиции и уменьшаются водопоглощение и водорастворимость материала, по сравнению с чистой БК (образец 0). При большем содержании модификатора в композиции происходит уже незначительный рост указанных параметров. Из

таблицы также следует, что глубина отверждения возрастает с увеличением содержания продукта **XIV** в композиции.

Таблица 2 – Требования ISO 4049:2009 к реставрационным стоматологическим материалам и результаты испытаний отвержденных наполненных стоматологических композиций.

Содержание модификатора в БК, масс. %	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
2.5	98.4±3.0	10.6±0.2	2.4±0.1	2.58±0.01	4.6±0.1
5	104.5±2.9	11.0±0.2	2.5±0.1	2.59±0.01	9.2±0.1
7.5	97.8±2.8	11.0±0.2	2.5±0.1	2.75±0.01	10.8±0.1
10	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.

Как и предполагалось, наличие карбоксильных групп в композиции способствует улучшению адгезии композиции к зубной ткани. При содержании в БК 10 масс.% продукта **XIV** адгезия увеличивается более чем в 6 раз по сравнению с композицией на основе чистой БК. Аналогичный линейный рост наблюдается и для модуля упругости, значение которого при содержании 10 масс.% фосфазена в композиции на 88% превосходит значение для чистой БК.

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 улучшающий практически все физико-химические и физико-механические характеристики, необходимые для качественных пломбировочных составов. Использование модификатора в комбинации с новыми наполнителями может позволить в дальнейшем создать более совершенные материалы.

3 Арилоксициклотрифосфазены в качестве хелатирующих лигандов в составе полимеров

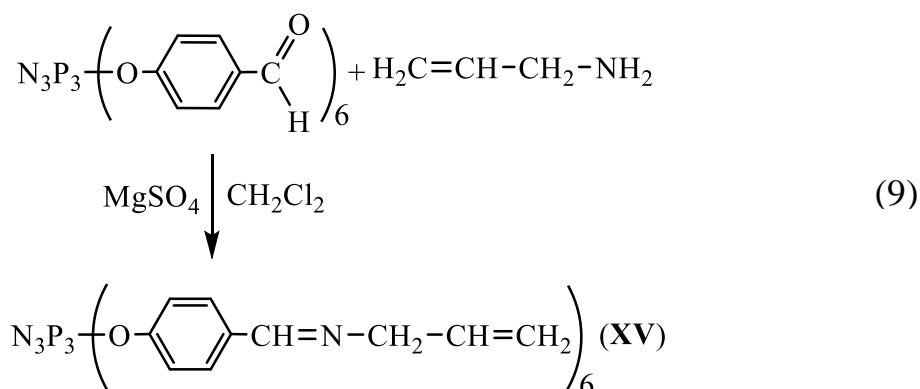
Лиганды, обладающие хелатирующим эффектом, имеют значительное превосходство в качестве комплексообразователей перед монодентатными

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. «Прививка» таких лигандов на различные полимеры позволяет расширить области их использования. Арилоксифосфазены, содержащие в ароматических радикалах способные к координации функциональные группы, представляют значительный интерес в качестве полидентатных лигандов. Однако, полимеры, полученные лишь на основе полидентатных фосфазенов и различных металлов, – нерастворимые и неплавкие вещества. Поэтому рациональным решением является получение таких координационных полимеров, структура которых будет сформирована не только фосфазеновыми лигандами и их металлокомплексами, но и другими мономерными звеньями.

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

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. Такое основание Шиффа **XV** было синтезировано из *n*-ФФФ и аллиламина по схеме 9.



По термограмме ДСК установлено, что полученное вещество является кристаллическим, что делает перспективным изучение соединения **XV** и его металлокомплексов посредством рентгеновской дифракции. Однако исходя из

широкого интервала плавления (от 55 до 92 °С) азометина, можно сделать вывод, что он является поликристаллическим и имеет неоднородную структуру. Такие кристаллы непригодны для РСА. Методики, разработанные для выращивания монокристаллов соединения VIII и *o*-ФФФ оказались также непригодными.

Поэтому для выращивания монокристаллов был разработан новый способ, основанный на использовании замкнутой системы, в которую помещены две жидкости с разной летучестью, разделенные перегородкой. Поскольку давление насыщенного пара над малолетучей жидкостью меньше, чем над легколетучей жидкостью, происходит медленная диффузия паров летучей жидкости в малолетучую. Если растворить кристаллизуемое вещество в малолетучей жидкости и использовать легколетучую жидкость, в которой вещество не растворяется, то вещество будет медленно осаждаться парами летучей жидкости и образовывать кристаллы.

Посредством РСА было установлено, что фосфазеновый цикл соединения XV имеет конформацию полукресла, а сами молекулы вещества формируют кристаллическую решетку только за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

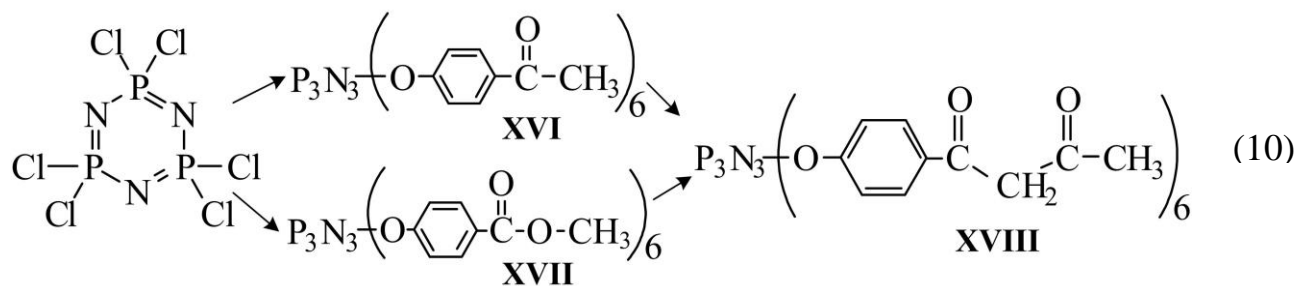
Для получения металлокомплексов на основе соединения XV было решено использовать гексакарбонил молибдена (0) и хлорид палладия (II). При этом ожидалось образование двух типов хелатных внутримолекулярных комплексов: образованных двумя азометиновыми группами и продуктов ортометаллирования. Однако, ни одного из типов предполагаемых комплексов получить не удалось. Данный факт можно объяснить, пространственной разупорядоченностью азометиновых групп и их низкой нуклеофильностью, что не позволяет в должной степени хелатировать металл. Поэтому, наряду с азометиновой, в лиганде должна присутствовать другая, более нуклеофильная группа. Наилучшей такой группой может быть кето-группа в β -положении от азометиновой, т.е. аналог β -дикетонов, являющихся прекраснейшими хелатирующими комплексообразователями.

3.2 Фосфазены содержащие β -дикетогруппы и полимерные енаминокетоны на их основе.

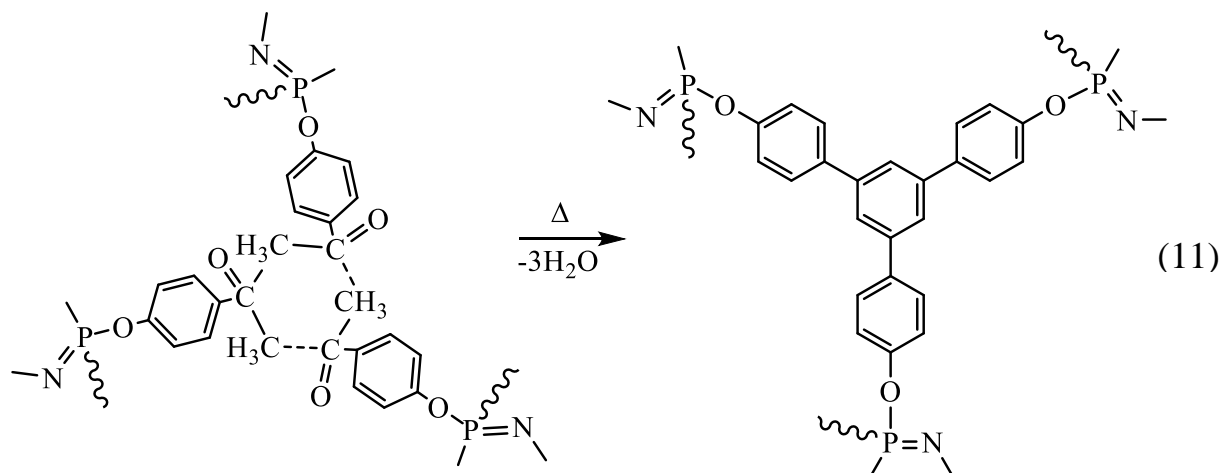
β -енаминокетоны – продукты взаимодействия первичных аминов с β -дикетонами. В случае использования аминов, содержащих в своем составе другие реакционноспособные функциональные группы при синтезе β -енаминокетонов, в дальнейшем можно получать всевозможные полимеры с участием этих групп и вводить в структуру 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 – обработка арилоксифосфазена, содержащего в ароматических радикалах кетогруппы сложным эфиром, и наоборот, обработка арилоксифосфазена, содержащего сложноэфирные группы, кетоном, согласно схеме 10. Для этого в качестве кетонсодержащего фосфазена был синтезирован гекса-*n*-ацетофеноксициклотрифосфазен (соединение **XVI**), а эфирсодержащего – гекса-*n*-метилкарбоксифеноксициклотрифосфазен (соединение **XVII**). Из обоих соединений, в итоге, планировалось получить один и тот же фосфазенсодержащий β-дикетон **XVIII**.



Поскольку соединение **XVI** оказалось кристаллическим, значительный интерес представляет его исследование методом рентгеновской дифракции с целью дальнейшего моделирования структуры соединения **XVII** в случае, если оно будет аморфным или не удастся получить его монокристалл. Также посредством моделирования возможно будет установить структуру образующихся металлокомплексов и/или выявить характер внутри- и межмолекулярных взаимодействий. При попытке получить монокристалл кристаллизацией соединения **XVI** из расплава было обнаружено, что в интервале температур 290-340°C происходит потеря массы образцом порядка 12%, после чего вещество стабильно вплоть до температуры 425°C. Такое поведение может свидетельствовать о протекании какой-либо реакции с образованием промежуточного термостойкого продукта. При анализе прогретого фосфазена было установлено, что результатом термодеструкции является тримеризация ацетофенокси групп с образованием нового ароматического кольца, согласно схеме 11.



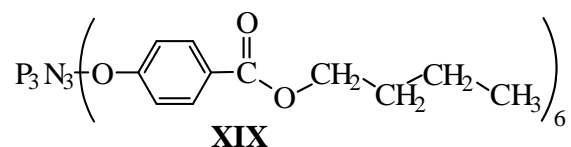
В итоге, для получения монокристалла соединения **XVI** оказался пригоден метод медленной кристаллизации из бинарной смеси растворителей по методике, аналогичной кристаллизации *o*-ФФФ. В результате РСА установлено, что фосфазеновое кольцо в соединении **XVI** является неплоским и имеет конформацию твист-ванны.

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, при исследовании которого установлено, что наряду с образованием β -дикетогрупп реакция сопровождается альдольной конденсацией ацетильных групп. Поскольку в соединении **XVI** ацетильные группы сильно разнесены в пространстве (согласно РСА), можно заключить, что альдольная конденсация этих групп протекает межмолекулярно, а учитывая то, что функциональность фосфазена равна шести, протекание межмолекулярной конденсации приводит к образованию цикломатричного полимера. Отсюда следует, что соединение **XVI** непригодно для проведения конденсации Кляйзена и получения целевого продукта.

В случае использования для кляйзеновской 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 амид натрия, этилат натрия и металлический натрий. Во всех трех случаях образовывался продукт растворимый в высокополярных апротонных растворителях и щелочной воде.

По совокупности исследований ^{31}P , ^1H ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии обнаружено, что помимо целевого соединения **XVIII**, образуются продукты с омыленными сложноэфирными группами и содержащими от одной до шести карбоксильных групп на молекулу фосфазена.

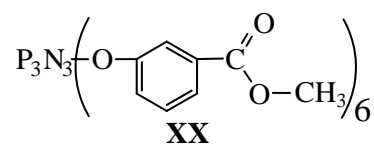
Поскольку конденсация Кляйзена является равновесной, для исключения побочной реакции омыления сложноэфирных групп и смещения равновесия в сторону образования целевого продукта, был получен аналог соединения **XVII**, содержащий вместо *n*-метилкарбоксо *n*-бутилкарбоксогруппы (соединение **XIX**).



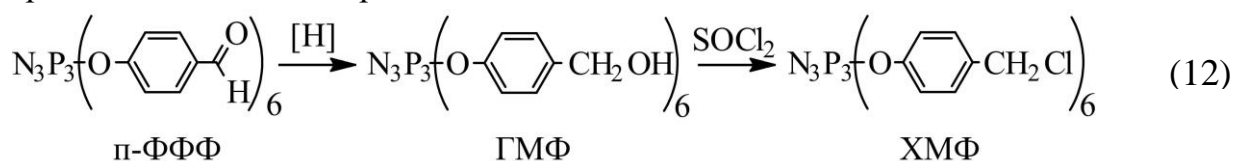
В результате исследования продукта конденсации установлено, что содержание β -дикетогрупп в нем в четыре раза меньше от теории, что еще меньше, чем в случае использования соединения **XVII**. Т.е. увеличение длины алифатического фрагмента в сложном эфире, в данном случае, негативно сказывается на образовании дикетогрупп.

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

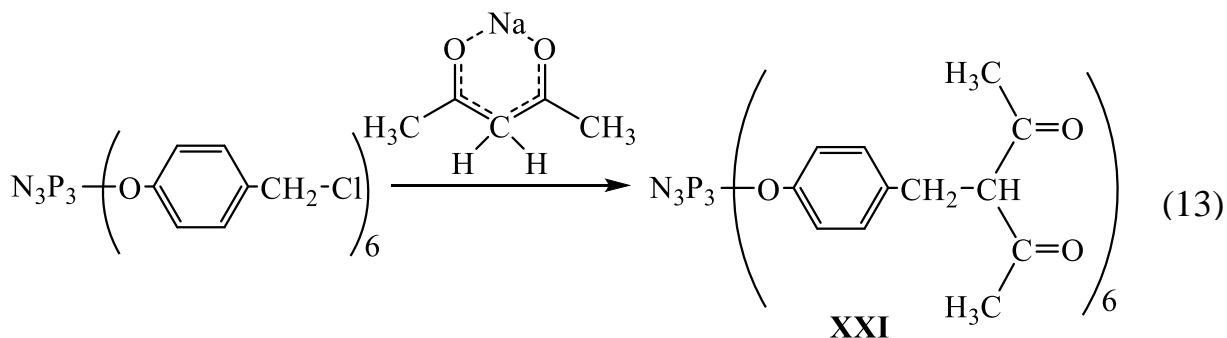
Для проверки данного предположения соединение **XVII**, содержащее параметилкарбоксифенокси-радикалы, было заменено соединением **XX** с метаметилкарбоксифенокси-радикалами, в которых отсутствует сопряжение между фенокси- и метилкарбоксо- группами.



Однако и в данном случае конденсация сопровождалась 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 C-алкилирования. Данный процесс проводили путём обработки солевой формы ацетилацетона (AcAcNa) гекса-*n*-хлорметилфеноксциклотрифосфазеном (ХМФ), который синтезировали по схеме 12 в три этапа.



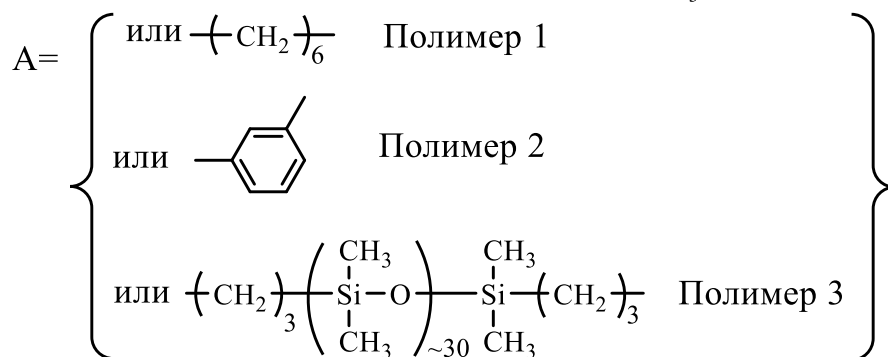
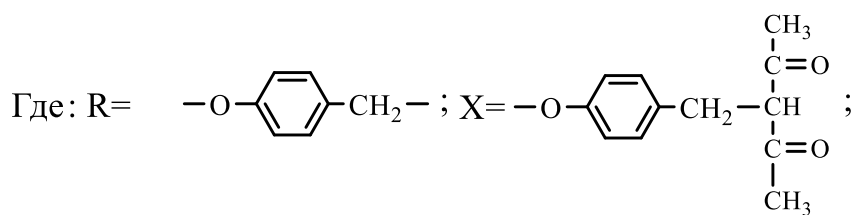
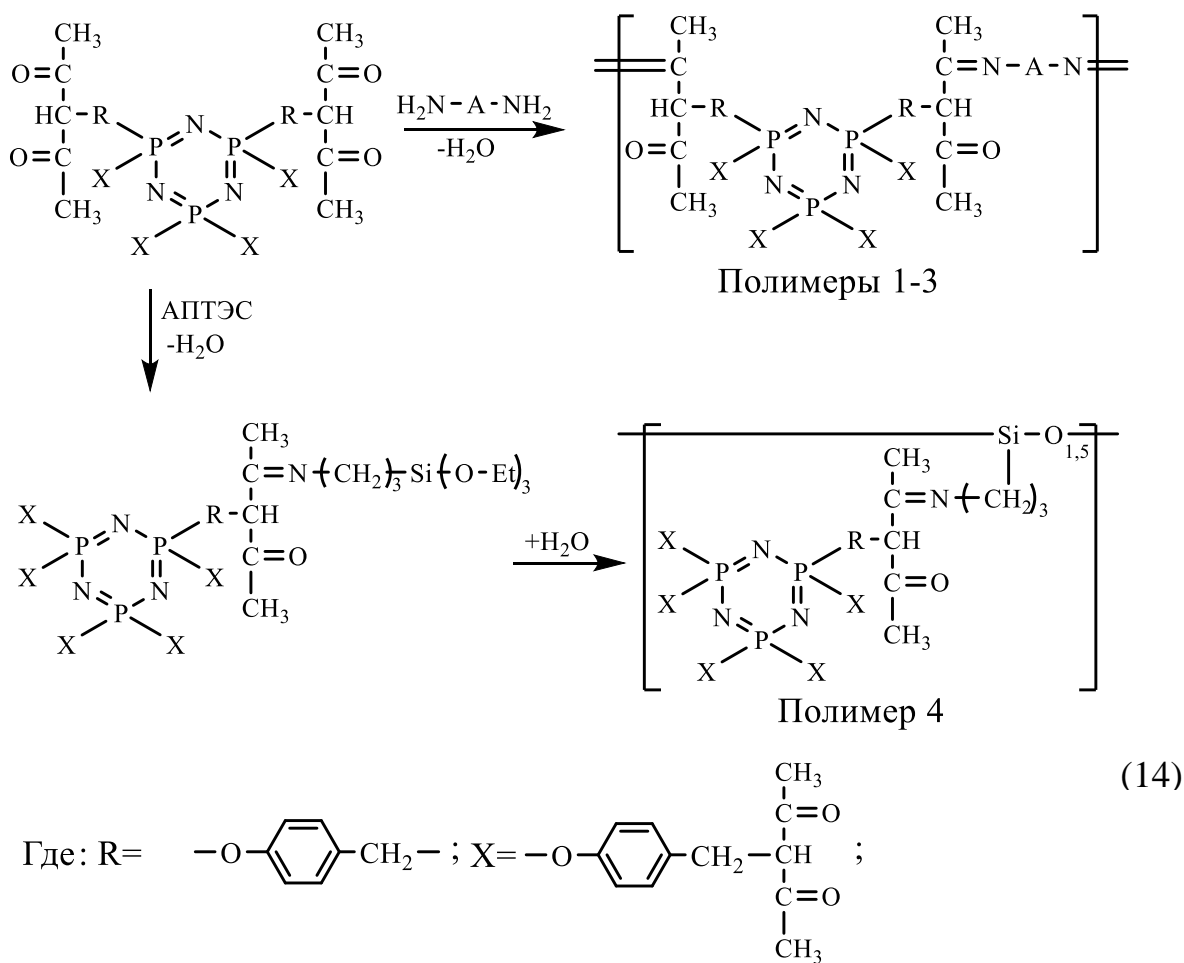
Реакцию между AcAcNa и ХМФ проводили параллельно в нескольких растворителях ТГФ, диглиме, ДМСО и ДМФА по схеме 13 с целью получения соединения **XXI**



При использовании ТГФ и ДМСО реакция замещения атомов хлора на ацетиацетонатный радикал протекает не полностью. В диглиме и ДМФА происходит

полное замещение атомов хлора, однако в диглиме, наряду с целевым соединением, образуются побочные продукты, которые отсутствуют при использовании ДМФА.

Синтез полимерных β-енаминокетонов на основе соединения **XXI** проводили по схеме 14 с использованием различных аминов: алифатического гексаметилендиамина (ГМДА), ароматического метафенилендиамина (МФДА), а также кремнийорганических α,ω-бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксана (Олиго-С) и 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС), образующих полимеры с **1** по **4** соответственно.



Сформированные из полимеров **1**, **2** и **4** пленки оказались хрупкими, а из полимера **3** – эластичной. По данным ТГА, температура начала разложения

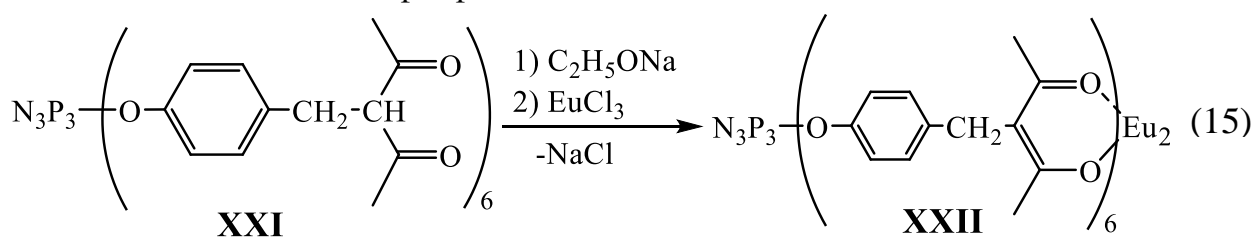
синтезированных полимеров практически одинакова и лежит в районе 400°C. Следует отметить, что при этой температуре полимеры **1**, **2** и **4** теряют всего около 10% масс., в то время как потеря массы полимером **3** близка к 70% и обусловлена образованием летучих циклосилоксанов.

Из таблицы 3 видно, что наилучшей адгезией к стеклу и гидрофобностью обладают полимеры **3** и **4**. Соответственно, наибольшую перспективу для применения, например, в области оптоэлектроники, представляют полимеры **3** и **4**. Однако, для этого в их структуру необходимо ввести соответствующий металл, который будет хелатироваться β-енаминокетогруппами, что крайне затруднительно в виду отсутствия растворимости и плохой набухаемости указанных полимеров. Поэтому, 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 ион Eu^{3+} склонен к фотолюминесценции с излучением монохромного красного света.

Таблица 3 – Краевой угол смачивания и адгезия к аппретированному стеклу сформированных на нем полимеров.

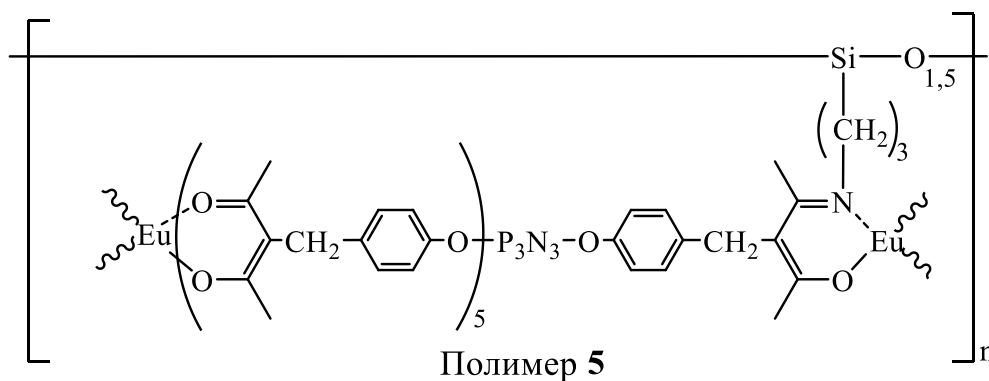
	Полимер 1	Полимер 2	Полимер 3	Полимер 4
Краевой угол смачивания, °	70	67	101	99
Адгезия, балл	2	3	1	0

Синтез вели по схеме 15 в две стадии, сначала соединение **XXI** обрабатывали этилатом натрия, после чего к образовавшейся натриевой соли добавляли хлорид европия (III). После осаждения и промывки водой, был получен комплекс **XXII**, температура начала разложения которого составляет 320°C, что на 100°C выше начала разложения исходного дикетофосфазена **XXI**.

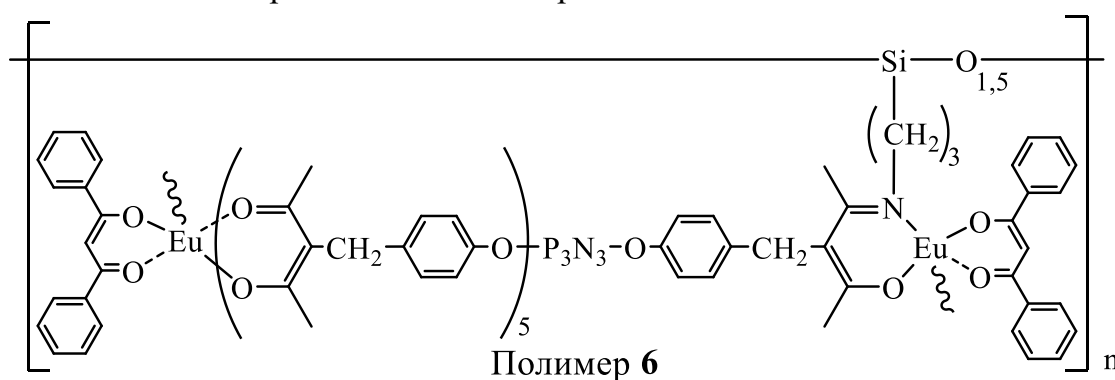


Поскольку металлокомплекс **XXII** оказался растворим только при нагревании в N-метилпирролидоне, то для получения полимера Олиго-С является непригодным, поскольку не смешивается с указанным растворителем. Следовательно, единственным возможным вариантом оказалось взаимодействие **XXII** и АПТЭС с образованием нерастворимого полимера **5**.

За счет структурирования комплекса **XXII** отмечается повышение термических характеристик полимера **5**, его температура стеклования составляет 400°C и граничит с температурой начала разложения.



При изучении люминесценции полимера **5** было установлено, что квантовые выходы оказались относительно низкими, поэтому для усиления энергопереноса между дикетогруппами и ионами европия было решено обработать плёнку дибензоилметаном с образованием полимера **6**.



Согласно ТГА, термостойкость полимера **6** составила лишь 300°C, при этом наблюдается ступень с потерей массы ~5%, которая обусловлена разложением полимера **6** с выделением дибензоилметана. При дальнейшем нагревании полимер стабилен до температуры 400°C.

При возбуждении светом с длинами волн 300÷450 нм полимера **6** наблюдалась характерная люминесценция европия (макс. 615 нм). Измерения показали, что происходит передача энергии электронного возбуждения от β-дикетогрупп к европию. Об этом свидетельствует независимость спектрального распределения эмиссионных линий в диапазоне 575-650 нм.

При исследовании гидрофобности покрытия на основе полимера **6**, угол смачивания составил 101°. Не смотря на то, что полимер является высокогидрофобным, при нанесении его на стекло образуется покрытие с адгезионной прочностью 1 балл.

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 высокой термостойкости (до 300 °C), гидрофобности и устойчивости к растворителям.

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 рентгенодифракционного 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 металильного 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-*n*-ацетамидофеноксциклотрифосфазен 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-*n*-ацетамидофеноксциклотрифосфазена, 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-формилфеноксциклотрифосфазена 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 карбоксилсодержащих 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 -дикетифосфазенов 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 сомомера 3-аминопропилтриэтоксисилана. В результате было получено люминесцентное покрытие с высокой адгезией к стеклу, краевым углом смачивания 101° , термо- и теплостойкостью 300°C .

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

Публикации в журналах, индексируемых в Scopus / Web of Science:

1. 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. (Scopus Q1)

2. Orlov A.V., Konstantinova A.O., Korotkov R.F., Yudaev P.A., Mezhuiev Y.O., Terekhov I.V., Gurevich L., Chistyakov E.M. Epoxy Compositions with Reduced Flammability Based on DER-354 Resin and a Curing Agent Containing Aminophosphazenes Synthesized in Bulk Isophoronediamine // *Polymers*, 2022, 14, 3592. (Scopus Q1)

3. Chistyakov E.M., Kolpinskaya N.A., Posokhova V.F., Chuev V.P. Dental Composition Modified with Aryloxyphosphazene Containing Carboxyl Groups. *Polymers*, 2020, 12, 1176. (Scopus Q1)

4. Chistyakov E.M., Terekhov I.V., Shapagin A.V., Filatov S.N., Chuev V.P. Curing of Epoxy Resin DER-331 by Hexakis(4-acetamidophenoxy)cyclotriphosphazene and Properties of the Prepared Composition // *Polymers* 2019, 11, 1191. (Scopus Q1)

5. Yudaev P.A., Kolpinskaya N.A., Chistyakov E.M. Organophosphorous extractants for metals // *Hydrometallurgy*, 2021, 201, 105558. (Scopus Q1)

6. Yudaev P.A., Chistyakov E.M. Chelating Extractants for Metals // *Metals*, 2022, 12, 1275 (Scopus Q1)

7. Maslennikova V.V., Filatov S.N., Orlov A.V., Surin N.M., Svidchenko E.A., Chistyakov E.M. Luminescent Coatings Based on (3-Aminopropyl)triethoxysilane and Europium Complex β -Diketophosphazene // *Polymers*, 2022, 14, 728. (Scopus Q1)

8. Rybyan A.A., Bilichenko J.V., Kireev V.V., Kolenchenko A.A., Chistyakov E.M. Curing of DER-331 Epoxy Resin with Arylamino cyclotriphosphazenes Based on o-, m-, and p-methylanilines // *Polymers*, 2022, 14, 5334 (Scopus Q1)

9. Chistyakov E.M., Tupikov A.S., Buzin M.I., Borisov R.S., Kireev V.V. Preparation of films based on β -diketophosphazene and different amines and study their properties // *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 223, 353–359. (Scopus Q2)

10. Bobrov M.F., Buzin M.I., Primakov P.V., Chistyakov E.M. Investigation of hexakis[2-formylphenoxy]cyclotriphosphazene structure by single crystal X-ray diffraction and computer simulation // *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1208, 12789. (Scopus Q2)

11. Chistyakov E.M., Filatov S.N., Yudaev P.A., Kireev V.V. Synthesis, characterization and epoxidation of hexakis-4-(2-(4-((β -methallyloxy)phenyl)propan-2-yl)phenoxy)cyclotriphosphazene // *Tetrahedron Letters*, 2019, 60(5), 444–448. (Scopus Q2)
12. Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Kireev V.V., Volkov V.V., Bobrov M.F. Synthesis and properties of hexakis-(β -carboxyethenylphenoxy)cyclotriphosphazene // *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1148, 1–6. (Scopus Q2)
13. Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V. Synthesis of oligomeric epoxycyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 2017, 192(5), 544–554.
14. Chistyakov E.M., Buzin M.I., Aksenov S.M., Tupikov A.S., Kireev V.V. Thermal polycondensation of hexakis(p-acetylphenoxy)-cyclotriphosphazene // *Mendeleev Communications*, 2019, 29(1), 99–101.
15. Terekhov I.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Borisov R.S., Kireev V.V. Synthesis of hexakis(hydroxyaryloxy)cyclotriphosphazene based on bisphenol A // *Mendeleev Communications*, 2014, 24(3), 154–155.
16. Nikovskii I.A., Chistyakov E.M., Tupikov A.S. Phosphazene-Containing Ligands and Complexes on Their Base // *Russian Journal of General Chemistry*, 2018, 88(3), 474–494.
17. Terekhov I.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Deev I.S., Kurshev E.V., Lonskii S.L. Factors Influencing the Fire-Resistance of Epoxy Compositions Modified with Epoxy-Containing Phosphazenes // *Inorganic Materials: Applied Research*, 2019, 10(6), 1429–1435
18. Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Kireev V.V. Carboxyl derivatives of phosphazenes // *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, 87(5), 997–1006.
19. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Tupikov A.S., Panfilova D.V., Chetverikova A.I. Polymeric dental composites modified with carboxy phosphazene methacrylates // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, 88(5), 866–870.
20. Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V. Halogenated hydroxy-aryloxy phosphazenes and epoxy oligomers based on them // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, 86(10), 1600–1604.
21. Chistyakov E.M., Filatov S.N., Kireev V.V., Prudskov B.M., Chetverikova A.I., Chuev V.P., Borisov R.S. Methacrylate composites containing maleic derivatives of cyclotriphosphazene // *Polymer Science - Series B*, 2013, 55(5-6), 355–359.
22. Chistyakov E.M., Kireev V.V., Filatov S.N., Terekhov I.V., Buzin M.I., Komarova L.I. Thermal polycondensation of hexa-p-Hydroxymethylphenoxy cyclotriphosphazene // *Polymer Science - Series B*, 2012, 54(7-8), 407–412.
23. Chistyakov E.M., Filatov S.N., Kireev V.V., Lysenko K.A., Buzin M.I., Chuev V.P. Synthesis and structure of hexa-p-acetamidophenoxy cyclotriphosphazene // *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, 82(6), 1065–1068.

24. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Borisov R.S., Prudskov B.M. Synthesis and modification of oligo(aryloxycyclotriphosphazenes) based on 4,4'-dihydroxydiphenyl-2,2-propane // Polymer Science - Series B, 2011, 53(7-8), 412–419.

25. Yudaev P.A., Konstantinova A.O, Volkov V.V.; Chistyakov E.M. Hexakis-2-(β -carboxyethenylphenoxy)cyclotriphosphazene: Synthesis, Properties, Modeling Structure. Molecules, 2023, 28, 6571. (Scopus Q1)

Публикации в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Чистяков Е.М., Юдаев П.А., Масленникова В.В., Чуев В.П., Ключкин Б.В., Посохова В.Ф. Карбоксильные производные фосфазенов как модификаторы полимерных стоматологических материалов // Пластические массы, 2022, №3-4, С. 50-52.

2. Гапочкина Л.Л., Чуев В.П., Посохова В.Ф., Бредов Н.С., Чистяков Е.М., Санжиева Е.В., Киреев В.В. Модифицированные метакриловыми производными органофосфазенов полимерные композиты стоматологического назначения // Химическая промышленность сегодня, 2010, № 10, С. 26-31.

3. Биличенко Ю.В., Киреев В.В., Чистяков Е.М., Чуев В.П., Гапочкина А.А. Полигидроксиарилоксифосфазены на основе дифенилпропана // Химическая промышленность сегодня. 2008, №3, С. 27-29.

Материалы, представленные на конференциях, индексируемых в Scopus / Web of Science:

1. Lisovento, V.A., Yudaev, P.A., Chistyakov, E.M. Isomerization of allyl derivatives of bisphenol a // Key Engineering Materials, 2020, 869 KEM, 357–361. (Scopus Q4)

2. Panfilova D.V, Chistyakov E.M., Tupikov A.S., Filatov S.N. Evaluation of thermal properties of carboxy-phenoxy cyclotriphosphazenes / 16th International multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2016. 2016. V.1. Albena. Bulgaria. P. 103–109. (WoS)

Материалы, представленные на других конференциях:

1. Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Киреев В.В. Органо-неорганические материалы для стоматологии / Тез. докл. II Международной конференции Российского хим. общества им. Д.И. Менделеева. М.: 2010. С. 374.

2. Терехов И. В., Филатов С. Н., Чистяков Е.М., Киреев В. В. Модификация эпоксидных материалов функциональными арилоксифосфазенами / Тез. докл. IV Международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. Том 2. М.: 2012. С. 168-169.

3. Терехов В.А., Филатов С.Н., Чистяков Е.М. Синтез термостабилизирующих фосфазеновых модификаторов эпоксидных смол / Тез. докл. XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров: Олигомеры 2013. Черногловка. 2013. Том 2. С. 78.

4. Terekhov I.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Kireev V.V. New advanced epoxy resins based on aryloxycyclophosphazenes / YoungChem 2013 - XI International Congress of Young Chemist, Poznan, Poland. 2013. P. 130.

5. Терехов В.А., Филатов С.Н., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Модификация эпоксидных композиций amino- и эпоксисодержащими арилоксифосфазенами / Тез. докл. VI Всероссийской Каргинской конференции: Полимеры – 2014. Том 2. М.: 2014. С. 434.

6. Панфилова Д.В., Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Филатов С.Н. Огнестойкие и негорючие эпоксидные олигомеры / Тез. докл. V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров: Олигомеры 2015. Волгоград. 2015. С. 242.

7. Панфилова Д.В., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Разработка добавки для повышения адгезии стоматологических материалов / Тез. докл. VII Международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. М.: 2015. С. 168-170.

8. Никовский И.А., Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Модификаторы полимерных материалов на основе дикетосодержащих циклофосфазенов / Тез. докл. V международной конференции-школы по химической технологии. Том 1. Волгоград. 2016. С. 512-513.

9. Терехов И.В., Кудрявцева А.Н., Ткачук А.И., Чистяков Е.М. Исследование влияния новых эпоксидсодержащих арилоксициклотрифосфазенов на свойства полимерных композиций не поддерживающих горение / Тез. докл. Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход». Геленджик. 2017. С. 223-236.

10. Юдаев П.А., Чистяков Е.М., Филатов С.Н. Эпоксидирование изобутенильных групп в арилоксициклотрифосфазене / Тез. докл. I Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции. М.: 2019. С. 149.

11. Чистяков Е.М., Тупиков А.С. Термостойкие люминесцентные пленки для оптоэлектроники / Тез. докл. V Научно-практической конференции «Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния». Минск. 2019. С. 106-108.

12. Колпинская Н.А., Коленченко А.А., Чистяков Е.М. Эпоксидные клеевые композиции, модифицированные карбоксилсодержащими арилоксифосфазенами / Тез. докл. III Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии». Дзержинск. 2019. С. 155-157.

13. Чистяков Е.М., Тупиков А.С., Колпинская Н.А. Арилоксициклотрифосфазены с функциональными аминогруппами / Тез. докл. III Международной научно-технической конференции «Современные достижения в

области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии». Дзержинск. 2019. С. 157-158.

14. Чистяков Е.М., Колпинская Н.А., Чуев В.П., Киреев В.В. Functional aryloxycyclotriphosphazenes for dentistry / Тез. докл. Всероссийской конференции с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019». М.: 2019. С. 178.

15. Дерновая Е.С., Филатов С.Н., Чистяков Е.М. Синтез производных циклофосфазенов, модифицированных моно-β-кетоаминовыми группами, и комплексов на их основе / Тез. докл. XXIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 2020, С. 87.

16. Масленникова В.В., Тупиков А.С., Чистяков Е.М. Синтез новых энаминкетонов для получения координационных полимеров / Тез. докл. XXIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) тезисы докладов. Нижний Новгород, 2020, С. 135.

17. Maslennikova V.V., Yudaev P.A., Chistyakov E.M. Silver-containing hydrogel based on polyvinyl alcohol modified with nanoscale cyclotriphosphazene / 12th International Conference Biomaterials and Nanobiomaterials Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues, Agapi Beach, Heraklion, Crete, 2021, P. 34-35.

Патенты:

1. Патент №2375039 Российская Федерация, МПК А61К 6/08, С08К 5/5399. Стоматологическая полимерная композиция / Чистяков Е.М., Биличенко Ю.В., Киреев В.В., Гапочкина Л.Л., Посохова В.Ф., Чуев В.П.; заявл. 10.08.2009; опубл. 10.12.2009 Бюл. № 34. – 4 с.

2. Патент № 2509551 Российская Федерация, МПК А61К 6/08, С08К 5/5399. Стоматологическая полимерная композиция с повышенной адгезией к тканям зуба / Киреев В.В., Посохова В.Ф., Филатов С.Н., Четверикова А.И., Чистяков Е.М., Чуев В.П.; заявл. 25.05.2012; опубл. 20.03.2014 Бюл. № 8. – 4 с.

3. Патент № 2589057 Российская Федерация, МПК С08G 59/14, С08К 5/5399, С09К 21/00, С08L 63/02. Способ получения термостойких негорючих эпоксидных связующих на основе циклофосфазенов / Киреев В.В., Филатов С.Н., Чистяков Е.М., Терехов И.В.; заявл. 25.12.2014; опубл. 10.07.2016 Бюл. № 19. – 4 с.

4. Патент № 2617427 Российская Федерация, МПК С07F 9/659. Способ получения п-акрилфеноксциклотрифосфазена / Киреев В.В., Чистяков Е.М., Панфилова Д.В., Филатов С.Н.; заявл. 07.12.2015; опубл. 25.04.2017 Бюл. № 12. – 2 с.

5. Патент № 2635097 Российская Федерация, МПК С08L 23/10, С08К 13/08. Полимерная композиция для получения медицинских изделий / Киреев В.В., Филатов С.Н., Биличенко Ю.В., Сиротин И.С., Бригаднов К.А., Чистяков Е.М.; заявл. 18.11.2015; опубл. 23.05.2017 Бюл. № 15. – 5 с.

6. Патент № 2662717 Российская Федерация, МПК С07F 9/659. Способ получения бета-карбокситенилфенокси-феноксциклофосфазенов / Киреев В.В.,

Чистяков Е.М., Панфилова Д.В., Коленченко А.А.; заявл. 25.04.2018; опубл. 27.07.2018 Бюл. № 21. – 2 с.

7. Патент № 2665057 Российская Федерация, МПК C07F 9/659. Способ получения аминоксодержащих производных циклофосфазенов / Чистяков Е.М., Тупиков А.С., Филатов С.Н., Киреев В.В., Юдаев П.А.; заявл. 27.12.2017; опубл. 28.08.2018 Бюл. № 25. – 2 с.

8. Патент № 2692686 Российская Федерация, МПК C07F 9/659. Способ получения 4-аллил-2-метоксифенокси-бета-карбокситенилфеноксидитрифосфазенов / Чистяков Е.М., Киреев В.В., Масленникова В.В., Чуев В.П., Посохова В.Ф.; заявл. 04.02.2019; опубл. 26.06.2019 Бюл. № 18. – 2 с.

9. Патент № 2708614 Российская Федерация, МПК A61K 6/08, C08K 5/5399. Высокоадгезионная полимерная стоматологическая композиция с повышенным разрушающим напряжением при сжатии / Чистяков Е.М., Киреев В.В., Панфилова Д.В., Посохова В.Ф., Чуев В.П., Маслак М.А.; заявл. 16.09.2019; опубл. 10.12.2019 Бюл. № 34. – 2 с.

10. Пат. № 2776364 Российская Федерация, МПК C07F 9/659. Способ получения аминоксодержащих арилоксициклофосфазенов в массе аминов / Чистяков Е.М., Юдаев П.А., Филатов С.Н., Константинова А.О.; заявл. 14.09.2021; опубл. 19.07.2022. Бюл. № 20. – 2 с.

Автор выражает благодарность уважаемым коллегам за помощь в исследованиях:

д.х.н., проф. Кирееву В.В.
к.г.-м.н. Аксенову С.М.
к.х.н. Боброву М.Ф.
к.х.н. Борисову Р.С.
к.х.н. Бузину М.И.
д.х.н. Волкову В.В.

д.х.н. Лысенко К.А.
д.х.н. Нелюбиной Ю.В.
к.х.н. Панфиловой Д.В.
к.х.н. Посоховой В.Ф.
к.х.н. Свидченко Е.А.
к.х.н. Сурину Н.М.

к.х.н. Терехову И.В.
к.х.н. Тупикову А.С.
д.х.н. Чуеву В.П.
к.х.н. Шапагину А.В.