

На правах рукописи



Сиротин Игорь Сергеевич

**Циклические хлорфосфазены и
эпоксидные олигомеры на их основе**

02.00.06

Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2013

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

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Биличенко Юлия Викторовна
доцент кафедры химической технологии
пластических масс
Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Райгородский Игорь Михайлович
ведущий специалист
ООО «ПЕНТА-91»

кандидат химических наук
Монин Евгений Алексеевич
начальник лаборатории
ГНЦ РФ Государственного научно-
исследовательского института химии и
технологии элементоорганических
соединений

Ведущая организация:

Московский государственный университет
тонких химических технологий имени М.В.
Ломоносова

Защита состоится 18 сентября 2013 года в 14:00 на заседании
диссертационного совета Д 212.204.01 в Российском химико-
технологическом университете имени Д.И. Менделеева (125047 Москва,
Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

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

Автореферат диссертации разослан _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Д 212.204.01



Будницкий Ю.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Существует множество видов олиго- и полифосфазенов, получаемых на основе линейных и циклических хлорфосфазенов, преимущественно гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ). Эти соединения находят широкое применение в самых разных областях – от материалов медико-биологического назначения и систем доставки лекарств до материалов для авиационно-космической отрасли.

В последние годы получило интенсивное развитие направление, связанное с синтезом эпоксифосфазеновых олигомеров, оказавшихся эффективными модификаторами органических полимеров, связующими для композиционных материалов и клеевых составов. Большинство известных исследований по синтезу олигоэпоксифосфазенов выполнены с использованием наиболее доступного и хорошо изученного ГХФ. Однако выделение и очистка ГХФ из образующейся при аммонолизе PCl_5 смеси высших циклических гомологов возгонкой, дробной экстракцией или кристаллизацией являются трудоемкими энергозатратными процессами, требующими использования большого количества пожароопасных растворителей. Поэтому представлялось целесообразным использовать для синтеза эпоксифосфазенов смеси хлорциклофосфазенов, однако для этого необходимо было установить оптимальные условия соответствующих превращений как при использовании индивидуальных высших хлорциклофосфазенов, так и их смесей.

Целью настоящей диссертации явились:

- поиск новых подходов к синтезу хлорциклофосфазенов с определенным размером циклов;
- выявление закономерностей эпоксидирования эвгенольных производных высших хлорциклофосфазенов;
- исследование прямого взаимодействия дифенилолпропана, хлорциклофосфазенов и эпихлоргидрина с целью разработки удобного и технологичного метода синтеза олигоэпоксифосфазенов.

Научная новизна. В процессе синтеза хлорциклофосфазенов аммонолизом пентахлорида фосфора хлоридом аммония в присутствии катализатора $ZnCl_2$ с помощью ЯМР ^{31}P -спектроскопии зафиксировано увеличение относительного содержания циклических гексамера и октамера за счет уменьшения количества ГХФ и октахлорциклотетрафосфазена (ОХФ). Предложен вероятный механизм реакции удвоения размеров циклов, включающий образование промежуточных сэндвичевых частиц $P_3N_3Cl_6 \cdot P_3N_3Cl_5^+$ и $P_4N_4Cl_8 \cdot P_4N_4Cl_7^+$, которые были зафиксированы на масс-спектрах ГХФ и ОХФ.

Синтезированы эвгенольные производные ОХФ и смеси олигомерных циклических хлорфосфазенов $[NPCl_2]_{3-8}$. Неописанный ранее *октакис*-(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотетрафосфазен выделен в кристаллическом виде и охарактеризован методами ЯМР ^{31}P - и 1H -спектроскопии, лазерной масс-спектрометрии, ДСК и ТГА. Эпоксидированием полученных эвгенольных циклофосфазенов производных *m*-хлорнадбензойной кислотой синтезированы олигомеры с эпоксидным числом 15 – 16% и молекулярной массой 1200 – 3000. Методом лазерной масс-спектрометрии установлено протекание побочных реакций частичного гидролиза эпоксидных групп и их взаимодействие с хлорбензойной кислотой.

Взаимодействием ГХФ и смеси хлорциклофосфазенов с избытком дифенилолпропана (ДФП) в расплаве последнего или в среде инертных растворителей получены и охарактеризованы олигогидроксиарилоксифосфазены, реакцией которых с эпихлоргидрином синтезированы олигомерные эпоксифосфазены с молекулярной массой 1800 – 2500 и содержанием эпоксидных групп 18 – 20%.

Разработан одностадийный метод синтеза эпоксидных олигомеров на основе ДФП и эпихлоргидрина, содержащих 15 – 45 масс. % эпоксифосфазенов.

Практическая ценность результатов диссертации. Синтезированные эпоксидные арилоксициклофосфазены являются эффективными модификаторами эпоксидных смол, значительно увеличивающими механическую прочность отвержденных композиций, улучшающими

термостойкость и негорючесть. Предварительные испытания показали, что при содержании 10 – 12 масс. % эпоксиэфосфазена в составе эпоксидной смолы ЭД-20 адгезия к стали отвержденной низкомолекулярным полиамидом Л-20 композиции возрастает более чем в 6 раз.

Личный вклад соискателя. Соискатель выполнил синтезы исследуемых соединений и принял непосредственное участие в обработке первичных экспериментальных данных и интерпретации результатов, подготовил материалы для публикации.

Апробация работы. Результаты работы были изложены на XXV и XXVI международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2011» и «МКХТ-2012» (Москва, Россия, 2011, 2012), VIII Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, Россия, 2013) и на XX международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия, 2013).

Публикации. По результатам работы опубликованы 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 4 докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 129 страницах, содержит 25 рисунков и 5 таблиц. Список использованной литературы включает 114 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена актуальность и перспективность темы работы.

В обзоре литературы проанализированы научные работы и патенты по теме диссертации, в том числе рассмотрены современные способы синтеза эпоксидных олигоэфосфазенов и исходных хлорэфосфазенов.

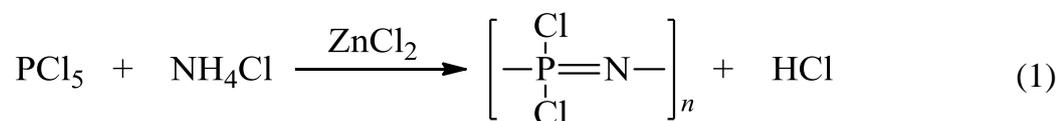
В обсуждении результатов представлены основные результаты и итоги проделанной работы.

В экспериментальной части приведены физико-химические характеристики исходных веществ и способы их очистки. Описаны типовые методики синтеза и использованные в работе методы исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Синтез олигомерных хлорциклофосфазенов в присутствии $ZnCl_2$

На начальном этапе работы была осуществлена и исследована реакция частичного аммонолиза PCl_5 в среде кипящего хлорбензола в присутствии различных количеств катализатора $ZnCl_2$ по схеме 1:



Для предотвращения образования гидролитически неустойчивых линейных фосфазенов использовали 20%-ный мольный избыток NH_4Cl по отношению к PCl_5 . Оптимальное количество катализатора $ZnCl_2$ составило 2,5–3,0 мол. % от количества PCl_5 . При этом время завершения реакции составляет менее 2 ч, продукт содержит (мол. %) 49 тримера, 24 тетрамера, 3 циклических пентамера $[NPCl_2]_5$, 12 гексамера $[NPCl_2]_6$ и 12 гептамера с октамером $[NPCl_2]_{7-8}$, а линейные хлорфосфазены в конечной смеси отсутствуют.

На начальной стадии аммонолиза методами ЯМР ^{31}P (рис. 1) и масс-спектрологии обнаружено образование соединения с $\delta_p = 2 - 3$ м.д. и массой 153, которое с увеличением конверсии исчерпывается. Точные данные относительно этого соединения в литературе отсутствуют, однако с большой долей вероятности можно предположить, что оно представляет собой монофосфазен $Cl_3P=NH$ ($M = 152,5$), который, согласно общепринятому механизму реакции, является промежуточным соединением при образовании линейных и циклических хлорфосфазенов и до сих пор не выделен. По-видимому, $Cl_3P=NH$ устойчив лишь в растворе и в газовой фазе (в ионизационной камере масс-спектрометра), поскольку выделить его в чистом виде нам также не удалось.

С ростом продолжительности реакции постепенно возрастает содержание гексамера ($P_6N_6Cl_{12}$) и октамера ($P_8N_8Cl_{16}$) за счет уменьшения количества тримера и тетрамера (по данным ЯМР ^{31}P -спектров), вероятно, за счет реакций удвоения циклов последних. Одновременно наблюдается незначительное и не изменяющееся во времени содержание циклического пентамера ($P_5N_5Cl_{10}$), который может образовываться только за счет циклизации линейных олигомеров.

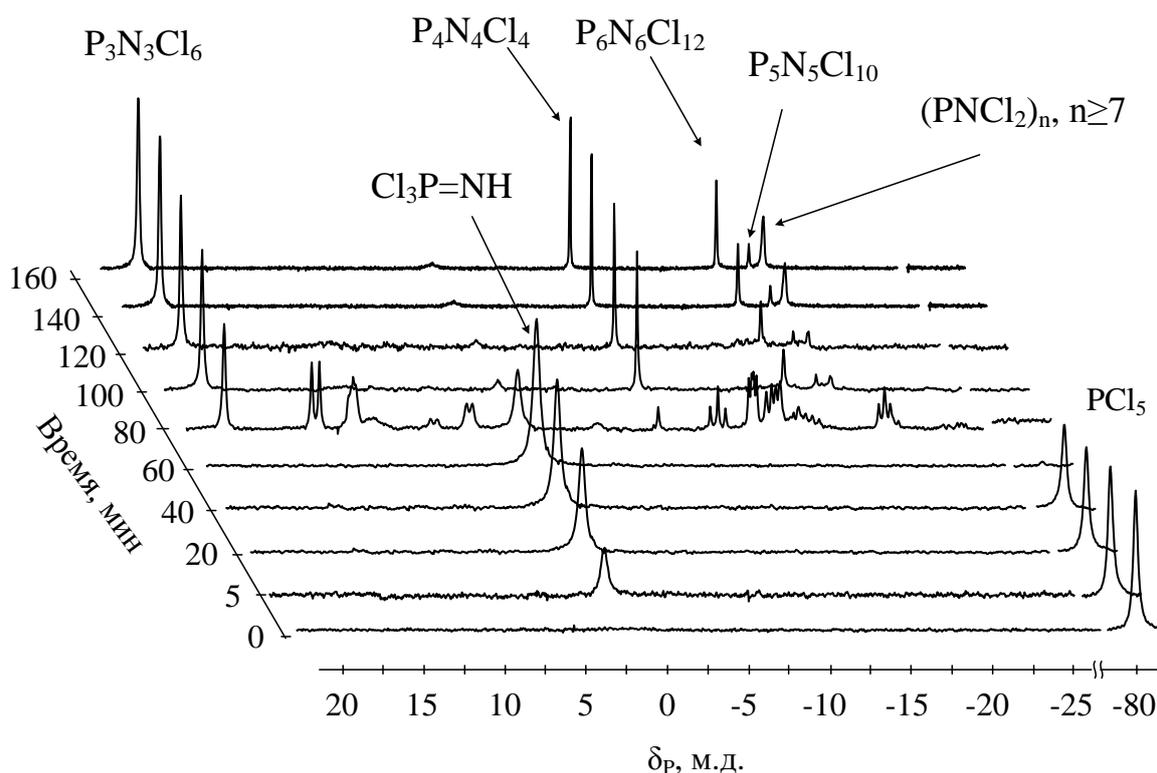


Рис. 1. ЯМР ^{31}P -спектры реакционной смеси в зависимости от времени реакции частичного аммонолиза PCl_5 хлоридом аммония при мольном соотношении $PCl_5:NH_4Cl:ZnCl_2 = 1:1,2:0,025$

Для подтверждения предположения об удвоении размеров циклов были исследованы масс-спектры ГХФ и ОХФ, на которых присутствуют пики первого ($m/z = 349$) и второго ($m/z = 468$), и нехарактерные для них пики с $m/z = 661$ и $m/z = 892$ соответственно (рис. 2). Последние значения соответствуют удвоенной молекулярной массе ГХФ и ОХФ за вычетом массы атома хлора.

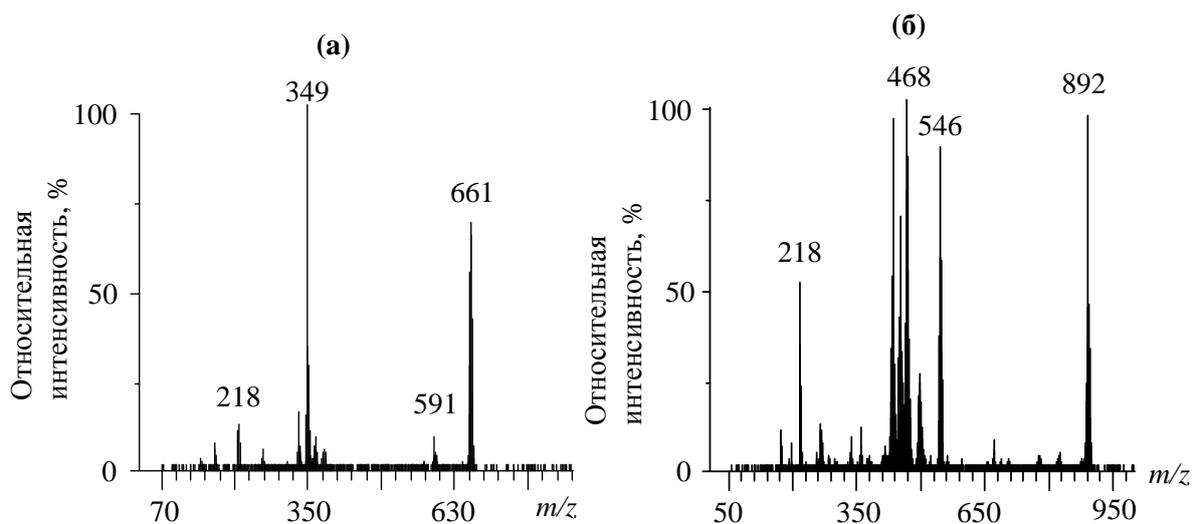
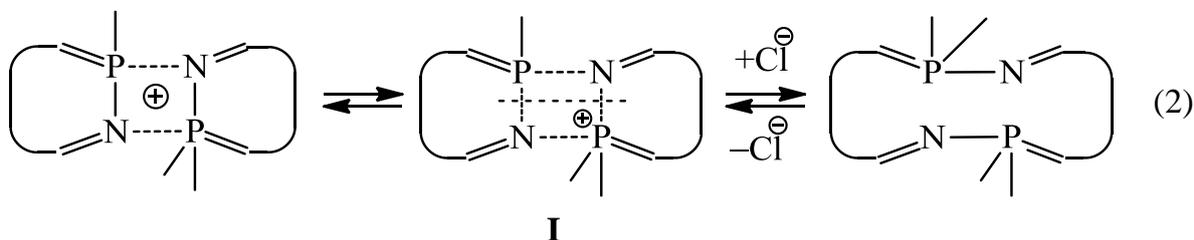


Рис. 2. Масс-спектры гексахлорциклотрифосфазена (а) и октахлорциклотетрафосфазена (б)

Учитывая известные реакции расширения цикла ГХФ на одно звено $[\text{PNCI}_2]$ в процессе его термической сополимеризации с ОХФ, а так же по аналогии с характерными реакциями димеризации мономерных фосфазосоединений можно предположить схему (2) образования цикла удвоенного размера:

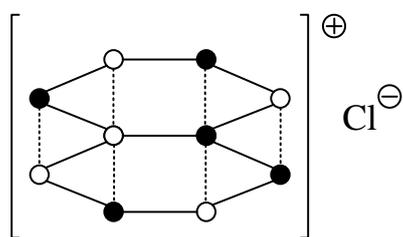


Зафиксированное на масс-спектрах ($m/z = 661$ и $m/z = 892$ на рис. 2) переходное состояние **I** является скорее устойчивым переходными соединением, которое может присоединять анионы хлора с образованием гекса- или октамера.

Малое содержание в продукте аммонолиза гептамера ($\text{P}_7\text{N}_7\text{Cl}_{14}$) свидетельствует о невозможности формирования нечетных циклов по схеме 2, например $3 + 4$ при участии ГХФ и ОХФ. Возможно, образующиеся при электронном ударе циклические катионы азофосфония $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5^+$ или $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_7^+$ могут переходить в комплементарные слоевые (сэндвичевые) комплексы с соответствующими неионизированными циклами типа **II** и **III**:

● - атом фосфора

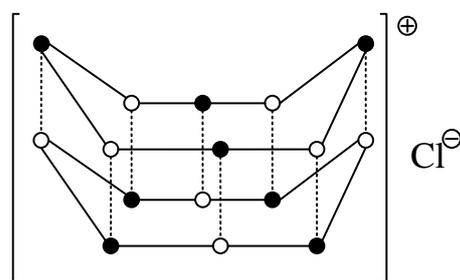
○ - атом азота



II



$$m/z = 661$$



III



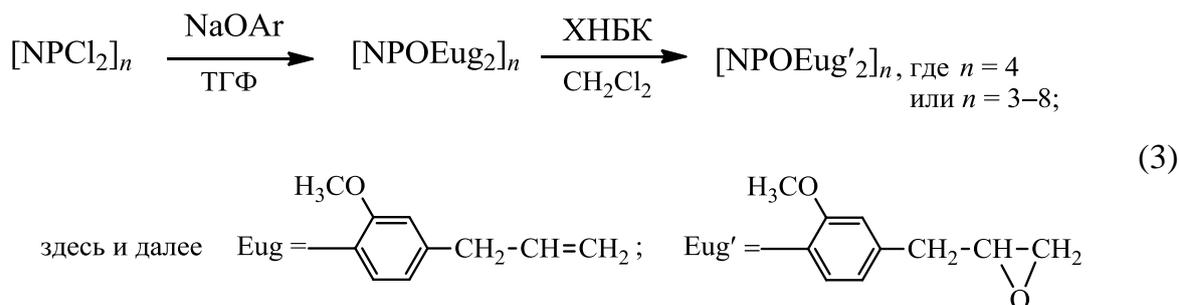
$$m/z = 892$$

Возможная делокализация положительного заряда увеличивает частичный положительный заряд на всех атомах фосфора в катионах $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5^+$ или $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_7^+$ и облегчает их координацию с атомами азота соответствующих комплементарных циклов с образованием структур типа **II** или **III**. Межциклическая координация атомов фосфора и азота в структурах **II** или **III**, видимо, и обеспечивает стабильность частиц с $m/z = 660$ и $m/z = 892$ и их фиксацию на масс-спектрах.

2. Эвгенольные производные высших циклических хлорфосфазенов и эпоксидные олигомеры на их основе

Эпоксидные арилоксифосфазены на основе эвгенольных циклотрифосфазеновых производных на момент написания диссертации уже были известны, поэтому нашей задачей было показать возможность синтеза аналогичных эпоксифосфазенов на основе ОХФ и смесей хлорциклофосфазенов $[\text{NPCI}_2]_{3-8}$.

Эвгенольные производные получали на основе ОХФ или смеси циклов и затем эпоксидировали *m*-хлорнадбензойной (ХНБК) по схеме (3):



Ранее неописанный *октакис*-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотетрафосфазен представляет собой белые кристаллы с температурой плавления 84°C , $\Delta H_{\text{пл}} = 58$ Дж/г (ДСК), синглетным сигналом в ЯМР ^{31}P -спектре с $\delta_{\text{р}} = -14,7$ м.д. и молекулярной массой 1486 (MALDI-TOF), ЯМР ^1H -спектр согласуется с предполагаемым строением, соединение устойчиво на воздухе вплоть до 400°C (по данным ТГА).

Эпоксидирование *октакис*-(4-аллил-2-метоксифенокси)-циклотетрафосфазена 16-кратным избытком ХНБК в дихлорметане при температуре 25°C в течение 72 ч приводит к образованию эпоксипроизводного (ЭОЭФ) с эпоксидным числом (ЭЧ) 16,6% при расчетном значении 21,3%. Судя по ЯМР ^1H -спектру ЭОЭФ, содержащему слабые сигналы непрореагировавших аллильных групп, эпоксидирование проходит не полностью. Кроме того, MALDI-TOF спектр ЭОЭФ (рис. 3) помимо пика основного вещества с $m/z = 1614$ содержит 2 группы пиков с m/z в пределах 1614 – 1700 и 1768 – 1860 соответственно.

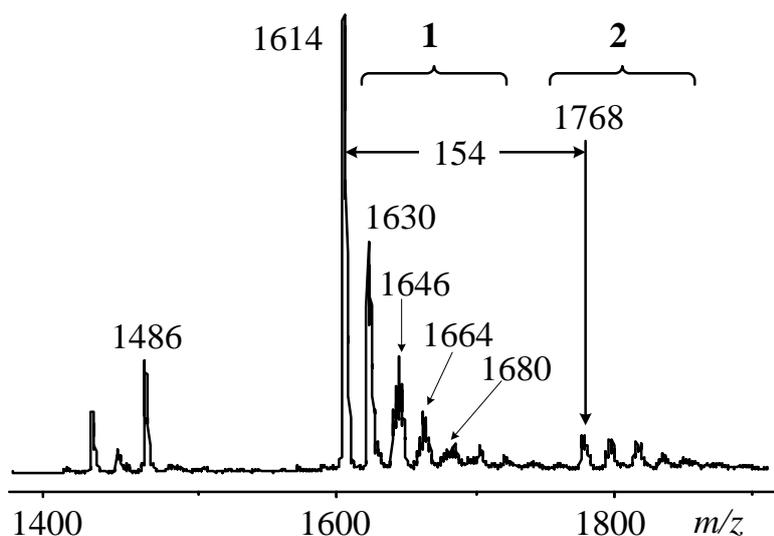


Рис. 3. Масс-спектр MALDI-TOF продуктов эпоксидирования *октакис*-(4-аллил-2-метоксифенокси)-циклотетрафосфазена в присутствии 16 моль м-хлорнадбензойной кислоты на 1 моль ОЭФ

С учетом того, что интервал между пиками в обеих группах около 18, а между пиками групп 1 и 2 он равен 154, с большой долей вероятности можно утверждать о протекании реакций частичного гидролиза эпокси групп водой, содержащейся в эпоксилирующем агенте, и присоединения к ним и к продуктам гидролиза *m*-хлорбензойной кислоты.

Аналогично *октакис*-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотетрафосфазену получали эвгенольные производные смеси хлорциклофосфазенов. На MALDI-TOF спектре этих эвгенольных производных (рис. 4) проявляются группы пиков 1 – 6, каждая из которых отвечает гомологам производных от тримера $[\text{NP}(\text{OEug})_2]_3$ до октамера $[\text{NP}(\text{OEug})_2]_8$. Наиболее интенсивные пики соответствуют *гексакис*-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазену ($m/z = 1116$) и *октакис*-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотетрафосфазену ($m/z = 1485$). Каждая группа пиков, помимо основного гомолога, также содержит пики с массой меньшей на 147. Эти пики отнесены к олигомерам с одной или двумя гидролизованными P–Cl-связями. Больше всего частичному гидролизу подвержены циклы $[\text{NP}(\text{Cl})_2]_{n=5-8}$.

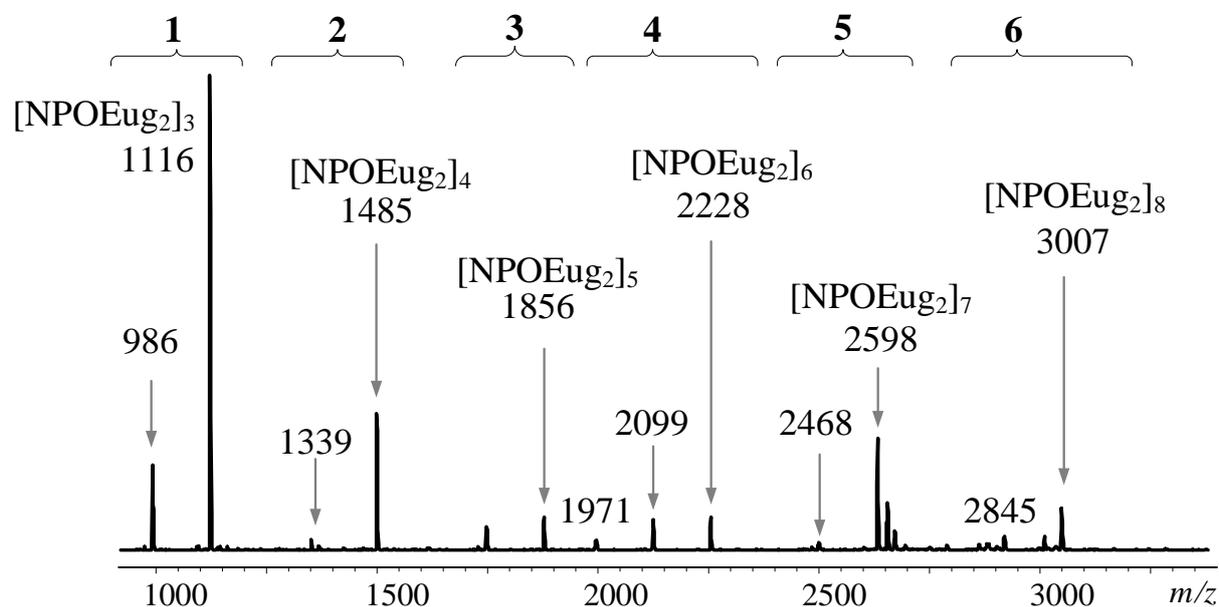


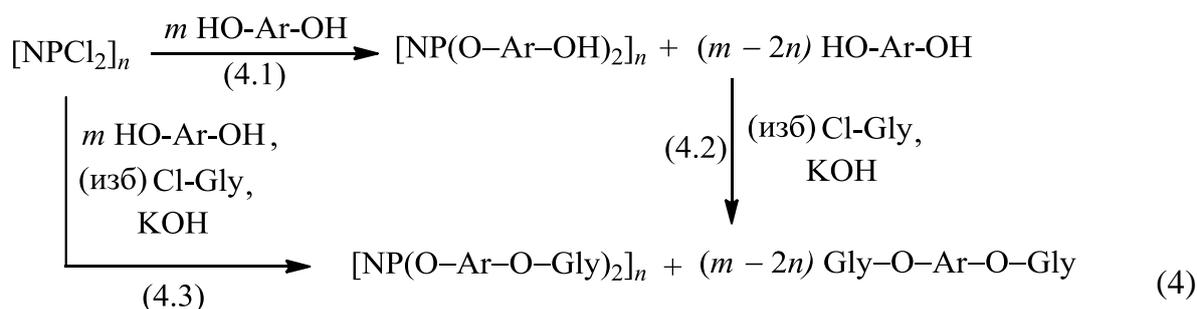
Рис. 4. Масс-спектр MALDI-TOF эвгенольных производных на основе смеси хлорциклофосфазенов $[\text{NP}(\text{Cl})_2]_{n=3-8}$

При замене фенолятного метода на акцепторную (K_2CO_3) реакцию эвгенола со смесью хлорциклофосфазенов, взятой в виде раствора в хлорбензоле непосредственно после реакции частичного аммонолиза, был получен идентичный продукт за тем исключением, что частичный гидролиз был более выражен и образовывалось также небольшое количество веществ неизвестного состава.

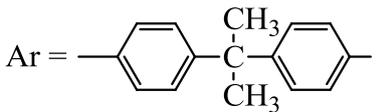
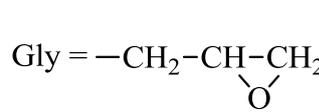
Эпоксидирование эвгенольных производных на основе смеси хлорциклофосфазенов протекает аналогично *октакис*-(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотетрафосфазену с образованием олигомеров с молекулярной массой 1200 – 3000, ЭЧ достигает 16,5%, причем описанные выше побочные реакции протекают в случае каждого циклического гомолога смеси приблизительно в равной степени.

3. Эпоксиарилоксифосфазены на основе хлорциклофосфазенов, дифенилолпропана и эпихлоргидрина

Одной из задач работы был синтез эпоксидных смол на основе дифенилолпропана (ДФП) и эпихлоргидрина (ЭХГ) по схеме (4) как двухстадийным способом на основе предварительно синтезируемых гидроксиарилоксифосфазенов (схемы 4.1 и 4.2), так и одностадийным способом по схеме (4.3).



где $n = 3$ или
 $n = 3 - 8$;
 $m = 2n \div 8n$

здесь и далее: $\text{Ar} =$  ; $\text{Gly} =$ 

3.1. Синтез гидроксиарилоксифосфазенов. При осуществлении реакции по схеме (4.1) в качестве исходных хлорфосфазенов использовали ГХФ или смесь циклов $[N\text{PCl}_2]_{n=3-8}$ в присутствии существенного избытка ДФП как в его расплаве при 170°C , так и в среде хлорбензола. При отсутствии акцептора HCl реакция не идет, поэтому в реакционную смесь добавляли прокаленный K_2CO_3 или безводный пиридин (только для реакции в хлорбензоле).

На примере реакции ГХФ и ДФП в хлорбензоле выяснено, что гелеобразование происходит при количестве ДФП менее 3 моль на звено NPCl_2 , при 4 – 7 молях ДФП образуются олигомеры, молекулы которых построены из нескольких соединенных диановым мостиком фосфазеновых циклов. При соотношении 8 молей ДФП на звено NPCl_2 в составе образующихся гидроксиарилоксифосфазенов по данным MALDI-TOF отсутствуют соединения с двумя и более фосфазеновыми циклами в молекулах.

В присутствии K_2CO_3 в кипящем хлорбензоле ГХФ замещается не полностью, образуются пента- (70 мол.%) и гексазамещенное производное (30 мол.%), причем количество последнего не увеличивается после 16 ч реакции. Полное замещение хлора в ГХФ происходит лишь в присутствии пиридина при 110°C за 10 – 12 ч, основным веществом в фосфазеновой фракции при этом является $[\text{NP}(\text{OArOH})_2]_3$ ($m/z = 1500$ на рис. 5а).

При прочих равных условиях замещение хлора в высших циклах $[\text{NPCl}_2]_{n=4-8}$ происходит быстрее, чем в ГХФ. Так, по данным ЯМР ^{31}P -спектров, циклы $[\text{NPCl}_2]_{n=4-8}$ полностью замещаются уже за 4 часа, а ГХФ – лишь за 10 – 12 ч.

В расплаве избытка ДФП и в присутствии K_2CO_3 гексазамещенное производное ГХФ образуется очень быстро, за 40 – 60 мин. Однако, по данным хроматомасс-спектрометрии, в таких условиях до 60% ДФП разлагается на фенол и *n*-изопропенилфенол, при этом последний, в свою очередь, частично алкилирует избыточный ДФП и его фрагменты в молекулах гидроксиарилоксифосфазенов. Указанные побочные превращения в меньшей

степени протекают при проведении реакции в более мягких условиях – в хлорбензоле при 110°C.

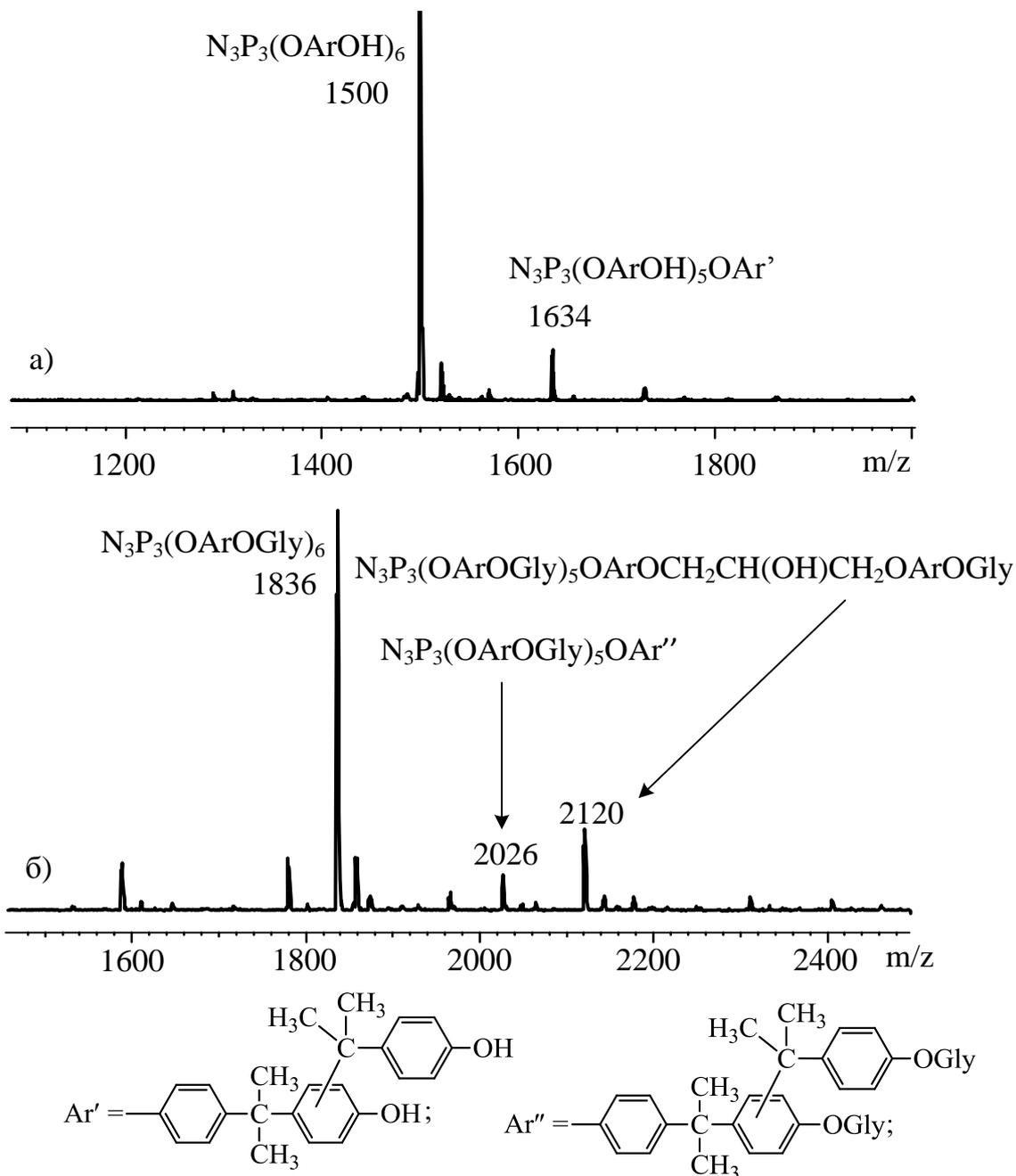


Рис. 5. Масс-спектры MALDI-TOF гидроксиарилоксифосфазенов на основе ГХФ (а) и их эпоксидных производных (б)

3.2. Синтез эпоксидных олигомеров, модифицированных эпоксиарилоксифосфазенами. С целью упрощения синтез эпоксифосфазенов осуществляли взаимодействием гидроксиарилоксифосфазенов с ДФП в большом избытке ЭХГ, выполняющего одновременно функции реагента и

растворителя в присутствии КОН при 60°C. Реакция с эпихлоргидрином завершается за 1–2 ч и не сопровождается по данным ЯМР ^{31}P -спектров деструкцией фосфазеновых циклов. Выход и ЭЧ эпоксиарилоксифосфазенов на основе ГХФ составили 95 и 18%, на основе смеси $[\text{NP}(\text{Cl}_2)]_{n=3-8}$ – 90 и 17%, соответственно (расчетное ЭЧ 20,3%).

По данным лазерной масс-спектрометрии (рис. 5б) основным веществом в высокомолекулярной фракции эпоксидных олигомеров на основе ГХФ является $[\text{NP}(\text{OArOGly})_2]_3$ с $m/z = 1836$ и $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OArOGly})_5\text{OArOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OArOGly}$ с $m/z = 2120$, который представляет собой гексаэпоксициклотрифосфазен с одной боковой группой удлиненной на арил-глицидильное звено в результате олигомеризации по эпоксидной группе.

3.3. Синтез фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров одностадийным способом осуществляли непосредственным взаимодействием ГХФ, ДФП в присутствии твердого КОН в избытке ЭХГ при 60°C (схема 4.3). Высшие циклы $[\text{NP}(\text{Cl}_2)]_{n=4-8}$ в этих условиях оказались подвержены частичному щелочному гидролизу.

По сравнению с известными способами синтеза арилоксифосфазенов данный отличается очень высокой скоростью реакции: по данным ЯМР ^1H и ^{31}P -спектров арилоксифосфазены и эпоксиды образуются на 80–90% уже за 20 мин и полностью за 1–2 ч. Однако при этом максимальная степень замещения составляет около 4,2 (80% тетра- и 20% пентаарилоксипроизводного).

Заниженное ЭЧ (20,7% при расчетном 23,0%) обусловлено как неполным замещением атомов хлора, так и побочными превращениями с участием эпоксидных групп – присоединением к ним ДФП. Последнее подтверждается MALDI-TOF-спектрами (рис. 6 пик $m/z = 1870$). Также после 60 мин, по-видимому, возрастает вероятность гидролиза эпоксидных групп.

В сравнении с двухстадийным синтезом преимуществом одностадийного является возможность получения эпоксидных олигомеров с более высоким содержанием фосфазена (15–45%) путем варьирования количества ДФП по отношению к $\text{P}(\text{NCl}_2)$ -звеньям от 8 до 3 молей.

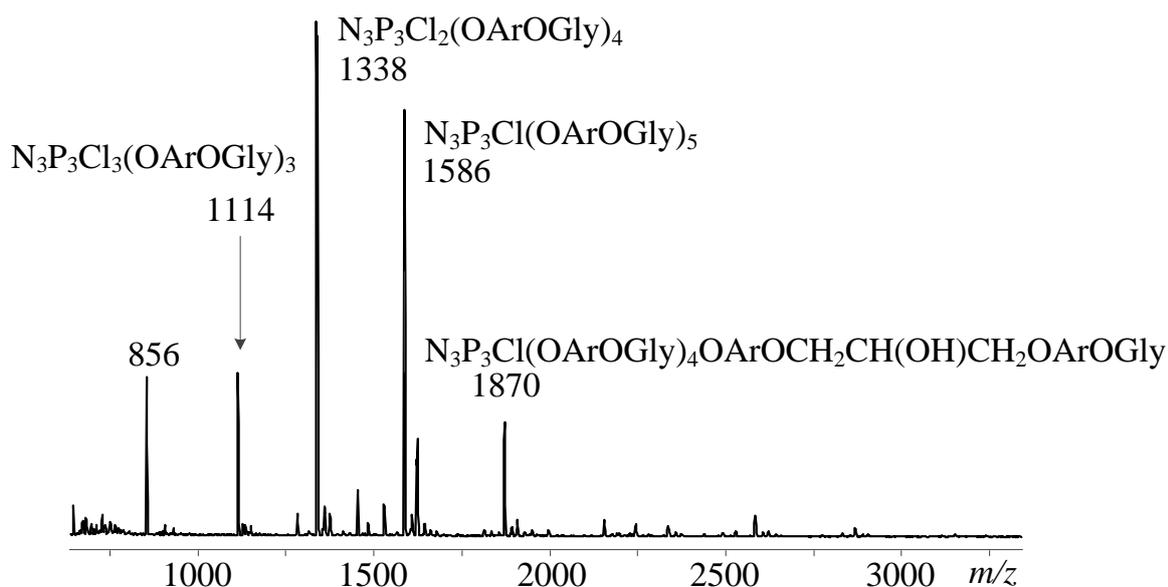


Рис. 6. Масс-спектр MALDI-TOF высокомолекулярной фракции продукта одностадийного синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров при соотношении ГХФ:ДФП:КОН = 1:24:48 и избытке ЭХГ

Эпоксидные олигомеры на основе эвгенольных производных смеси $[NPCl_2]_{n=3-8}$ были испытаны в качестве модификатора клеевой композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и низкомолекулярного полиамидного отвердителя Л-20:

Содержание эпоксифосфазенов на основе смеси эвгенольных производных, масс. %	0	5	7,5	10	12,5	15	20
Прочность при сдвиге клеевого соединения стальных пластин, МПа	0,8	2	2,3	6	4,5	2,5	1,9

Установлено, что 9 – 10%-ная добавка в эпоксидную смолу эпоксифосфазена увеличивает адгезию к металлу более чем в 6 раз.

ВЫВОДЫ

1. Реакцией частичного аммонолиза пентахлорида фосфора хлористым аммонием в присутствии $ZnCl_2$ синтезированы олигомерные хлорциклофосфазены, на основе которых получены эвгенольные производные и гидроксиариленоксициклофосфазены, установлены

оптимальные условия эпоксицирования этих функциональных олигофосфазенов с образованием эпоксидных олигомеров с молекулярной массой 1200 – 3000 и содержанием эпоксидных групп 15 – 20%.

2. Установлено, что с увеличением продолжительности реакции аммонолиза происходит возрастание содержания циклических гексамеров и октамеров в реакционной смеси за счет уменьшения количества тримера и тетрамера. Предложен наиболее вероятный механизм реакции удвоения циклов, включающий образование промежуточных сэндвичевых частиц $P_3N_3Cl_6 \cdot P_3N_3Cl_5^+$ и $P_4N_4Cl_8 \cdot P_4N_4Cl_7^+$.
3. Получены эвгенольные производные октахлорциклотетрафосфазена и смеси хлорциклофосфазенов. Неописанный ранее *октакис*-(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотетрафосфазен выделен в кристаллическом виде и охарактеризован методами ЯМР ^{31}P - и 1H -спектроскопии, лазерной масс-спектрометрии, ДСК и ТГА. Отмечен частичный гидролиз P–Cl-связей фосфазеновых циклов в процессе синтеза эвгенольных производных смеси хлорциклофосфазенов с использованием как фенолятного, так и акцепторного способа.
4. Эпоксицированием эвгенольных производных хлорциклофосфазенов *m*-хлорнадбензойной кислотой синтезированы олигомеры с эпоксидным числом 15 – 16% и молекулярной массой 1200 – 3000.
5. Реакцией гексахлорциклотрифосфазена и смеси $[NPCl_2]_{n=3-8}$ с избытком дифенилолпропана в различных условиях синтезированы и охарактеризованы соответствующие гидроксиарилоксифосфазены.
6. На основе гидроксиарилоксифосфазенов, а также непосредственным взаимодействием дифенилолпропана и гексахлорциклотрифосфазена в избытке эпихлоргидрина синтезированы и охарактеризованы модифицированные эпоксидные олигомеры типа ЭД-20, содержащие 15 – 45% эпоксиарилоксифосфазенов с молекулярной массой 1200 – 2200.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Сиротин И. С., Биличенко Ю. В., Сураева О. В., Солодухин А. Н., Киреев В. В. Синтез олигомерных хлорфосфазенов в присутствии $ZnCl_2$ // Высокомолекулярные соединения. 2013. Т. 55. № 2. С. 218–224.
2. Сиротин И. С., Биличенко Ю. В., Солодухин А. Н., Киреев В. В., Бузин М. И., Борисов Р. С. Эвгенольные производные высших циклических хлорфосфазенов и эпоксидные олигомеры на их основе // Высокомолекулярные соединения. 2013. Т. 55. № 5. С. 551–561.
3. Онучин Д. В., Сопотов Р. И., Кербер М. Л., Дорошенко Ю. Е., Сиротин И. С., Горбунова И. Ю. Изучение процесса отверждения эпоксидной клеевой композиции холодного отверждения, модифицированной сложными эфирами // Пластические массы. 2012. № 8. С. 6–9.
4. Киреев В. В., Биличенко Ю. В., Сиротин И. С., Шушаров С. О., Солодухин А. Н. Модификаторы эпоксидных олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена и дифенилолпропана // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 3. С. 34–40.
5. Сиротин И. С., Биличенко Ю. В., Солодухин А. Н., Сураева О. В., Бригаднов К. А., Панфилова Д. В., Киреев В. В. Эпоксидные олигомеры на основе смеси хлорциклофосфазенов и эвгенола // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 4. С. 93–98.
6. Сиротин И. С., Биличенко Ю. В., Бригаднов К. А., Киреев В. В. Фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры // Тезисы докладов 8-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых. 2012. Санкт-Петербург, ИВС РАН. С. 46.
7. Бригаднов К. А., Сиротин И. С. Прямой синтез модифицированных арилоксифосфазенами эпоксидных олигомеров // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, К.К. Андреев, М.В. Чистякова. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2013