

На правах рукописи

**Чистяков Евгений Михайлович**

**Синтез и превращения  
олигоарилоксициклотрифосфазенов**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертация на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2011**

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
**Филатов Сергей Николаевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Сидоров В.И.**

кандидат химических наук, доцент  
**Артюхов Александр Анатольевич**

Ведущая организация: **Московская государственная академия химической технологии им. М.В. Ломоносова**

Защита состоится в 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 «\_\_»\_\_\_\_\_2011 г.

Учёный секретарь  
Диссертационного совета  
Д 212.204.01

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Олигомерные и полимерные фосфазены представляют всё возрастающий научный и практический интерес в связи с наличием у них комплекса специфических полезных свойств. Основным исходным мономером для получения олиго- и полифосфазенов является гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ), на основе которого синтезировано большое количество олигомеров и полимеров, хорошо зарекомендовавших себя в качестве негорючих тепло- и термостойких материалов, смазочных веществ, препаратов и материалов медико-биологического назначения, а также модификаторов различных композиционных материалов для улучшения эксплуатационных характеристик последних.

Тем не менее, химия олиго- и полифосфазенов ещё недостаточно полно раскрыта, как в плане синтеза, так и в плане исследования уже полученных соединений, особенно с развитием современных аспектов супрамолекулярной химии и нанотехнологий.

**Целью настоящей работы** явился синтез олигомерных арилоксифосфазенов содержащих в ароматических радикалах различные функциональные группы, исследование свойств образующихся соединений и возможностей использования их для получения новых полифосфазенов и модификации полимерных композиционных материалов.

**Научная новизна.** При синтезе олигоарилоксифосфазенов на основе дифенилолпропана и ГХФ установлено влияние растворителя на степень замещения атомов хлора ароматическими радикалами. В процессе модификации образующихся гидроксилсодержащих арилоксифосфазенов (ГАрФ) метакрилат- и эпоксидсодержащими реагентами установлено изменение молекулярных масс исходных олигомеров, зависящее от условий процесса.

Синтезирован, выделен в чистом виде и охарактеризован ЯМР спектроскопией и MALDI-TOF спектрометрией гекса-4-аллилокси-4'-изопропилиденбисфеноксид-циклотрифосфазен, обработкой которого мета-

хлорнадбензойной кислотой получено эпоксидное производное, установлено, что эпоксидирование протекает неполностью из-за отрицательного индуктивного эффекта атома кислорода аллилокси- радикала.

Синтезированы п-о-м-изомеры гекса-карбонилфеноксциклотрифосфазена, установлена их различная склонность к окислению, п-о-изомеры охарактеризованы данными рентгеноструктурного анализа, установлена деформация фосфазенового цикла в них. Окислением карбониларилоксифосфазенов получены соответствующие карбоксил-производные, методом ТГА оценена их устойчивость к термоокислительной деструкции.

Гекса-пара-карбонилфеноксциклотрифосфазена восстановлением переведён в гидроксиметилфеноксциклотрифосфазен, способный к термической самоконденсации, протекание которой охарактеризовано ТГА и ИК-спектроскопией.

Синтезирован гекса-пара-ацетамидофеноксциклотрифосфазен, рентгеноструктурным анализом которого установлена деформация фосфазенового цикла, а также наличие каналов в кристаллической решётке, ответственных за образование клатратов.

**Практическая ценность результатов диссертации.** Эпоксидные производные, равно как и карбоксилфеноксциклотрифосфазены могут быть эффективными добавками к промышленным эпоксидным смолам, увеличивая их теплостойкость и улучшая негорючесть.

Испытания метакриловых олигоарилоксифосфазенов в качестве модификаторов стоматологических композиций показали увеличение механической прочности композитов, увеличение адгезионной прочности и снижение водопоглощения и водорастворимости. Карбоксилсодержащие фосфазены при введении в базовую стоматологическую композицию в значительной мере увеличивали адгезию пломбирочного состава к твёрдым тканям зуба.

**Апробация работы.** Результаты работы были изложены на V-ой Международной научно-практической конференции (Нальчик, Россия, 2009);

V-ой Всероссийской Каргинской конференции (Москва, Россия, 2010); II-ой Международной конференции Российского химического Общества им. Д.И. Менделеева (Москва, Россия, 2010).

**Публикации.** По результатам диссертации опубликовано 6 научных статей, и тезисы к 3-м докладам на научных конференциях, получен 1 патент РФ.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на \_\_\_\_\_ стр., содержит \_\_\_\_\_ рисунков, \_\_\_\_\_ таблиц и 111 библиографических ссылок.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении отражена актуальность и перспективность выбранного направления исследований.

В обзоре литературы проанализированы научные работы и труды по тематике представленной в данной диссертации. Сопоставлены методы синтеза фосфазенсодержащих соединений, оценены их характеристики и сфера использования, выбраны и отражены актуальные современные направления исследований в этой области.

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

В обсуждении результатов представлены основные итоги проделанной работы.

### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

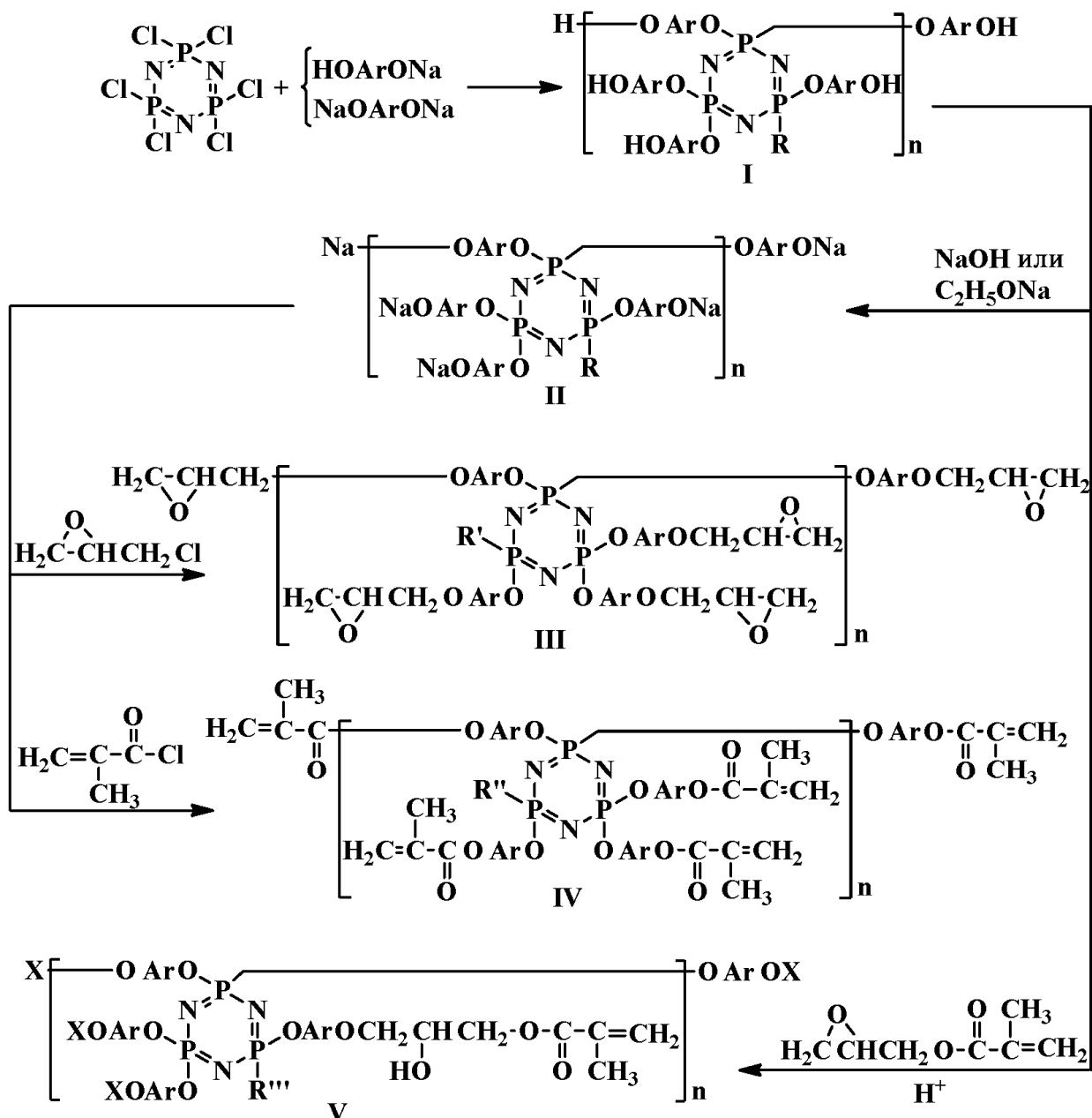
В соответствии с основной задачей диссертации были синтезированы олигомерные и полимерные арилоксифосфазены, содержащие в своём составе функциональные группы, способные к дальнейшим химическим превращениям, в том числе к дальнейшей (со)полимеризации, (со)поликонденсации или образованию супрамолекулярных структур.

## 1. Функциональные арилоксифосфазены на основе дифенилолпропана

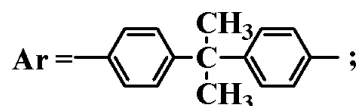
Наличие в дифенилолпропане двух гидроксильных групп, а также его доступность и дешевизна делают его важным продуктом для синтеза полимеров. В случае реакции указанного бисфенола с ГХФ могут быть получены как полимерные, так низкомолекулярные соединения. Реакцию между ГХФ и дифенилолпропаном проводили с предварительным переводом последнего в монофенолятную форму. Феноляты получали двумя способами – действием металлического натрия в растворителе и реакцией переалкоголиза с этилатом натрия. Установлено, что натриевая соль дифенилолпропана состоит из смеси моно- и дифенолятов с содержанием монофенолята 69 мол.% в первом случае и 73 мол.% – во втором. Выявлено, что для получения высокомолекулярных продуктов оптимальным мольным соотношением феноляты : ГХФ является 8:1. Также, следует отметить значительное влияние природы растворителя на замещение хлора ароматическим радикалом, в ряду простых эфиров эффективность замещения возрастает в ряду: диоксан – ТГФ – диглим. Так в диоксане даже при кипении не удаётся добиться полного замещения, в диглиме же образование гексазамещённого продукта происходит при 70°C. В ТГФ образуются олигомеры с отношением пента- и гексазамещённых циклов 2:1 и молекулярной массой  $M_n = 9700-11000$ . Обработкой свободных гидроксильных групп этих олигомеров (схема 1) были синтезированы продукты, содержащие метакриловые и эпоксидные группы. Предварительно, для определения тенденции изменения молекулярных масс в процессе модификации, была выделена фракция исходных гидроксилсодержащих арилоксифосфазенов (далее ГАрФ, схема 1, соединение I) с узким ММР.

Метакриловые производные получали двумя способами: в первом случае I обрабатывали, этилатом натрия в спирте и ацилировали образовавшийся продукт II метакрилоилхлоридом, во втором на I действовали глицидилметакрилатом в условиях кислотного катализа.

*Схема 1. Синтез олигомеров на основе дифенилолпропана.*



где:  $n = 1 - 6$ ;



$\text{R} = \text{Cl}$  или  $\text{-OArOH}$ ;

$\text{R}' = \text{Cl}$  или  $\text{-O Ar OCH}_2 \text{CH} \text{---} \text{CH}_2$ ;

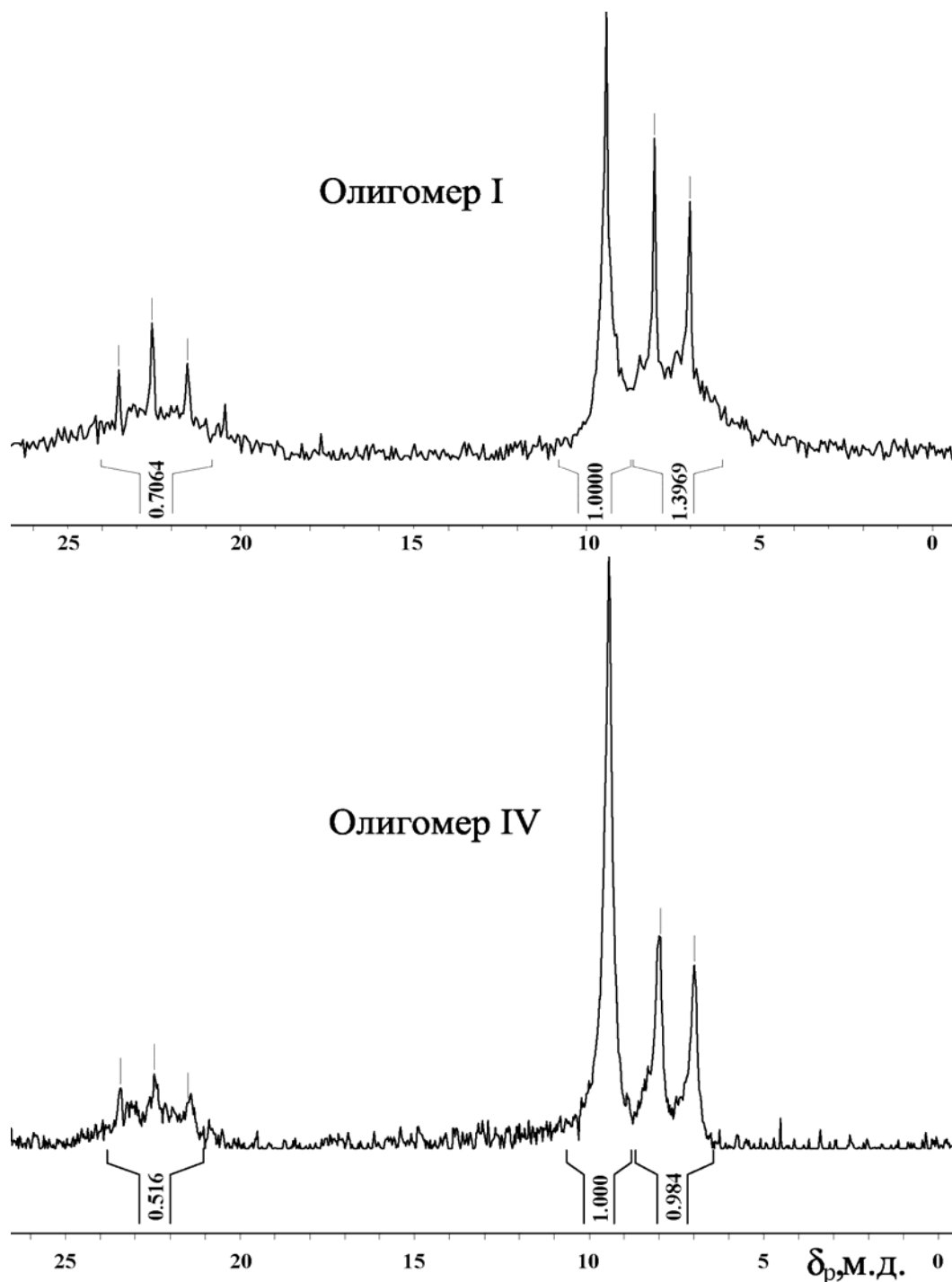
$\text{R}'' = \text{Cl}$  или  $\text{-O Ar O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} = \text{CH}_2$ ;

$\text{R}''' = \text{Cl}$  или  $\text{-O Ar OCH}_2 \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} = \text{CH}_2$ ;

$\text{X} = \text{-CH}_2 \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} = \text{CH}_2$ .

В первом случае отмечен значительный прирост молекулярных масс по отношению к исходным олигомерам, обусловленный частичным

межмолекулярным взаимодействием гидроксильных групп дифенилолпропана с остаточным хлором в фосфазеновом цикле, это подтверждено сравнением фосфорных ЯМР-спектров продуктов I и IV (рис. 1). Во втором случае (олигомер V) увеличение молекулярной массы происходит, в основном, за счёт присоединения к I глицидилметакрилата.



*Рис. 1. ЯМР- $^{31}\text{P}$  спектры олигомеров I и IV.*

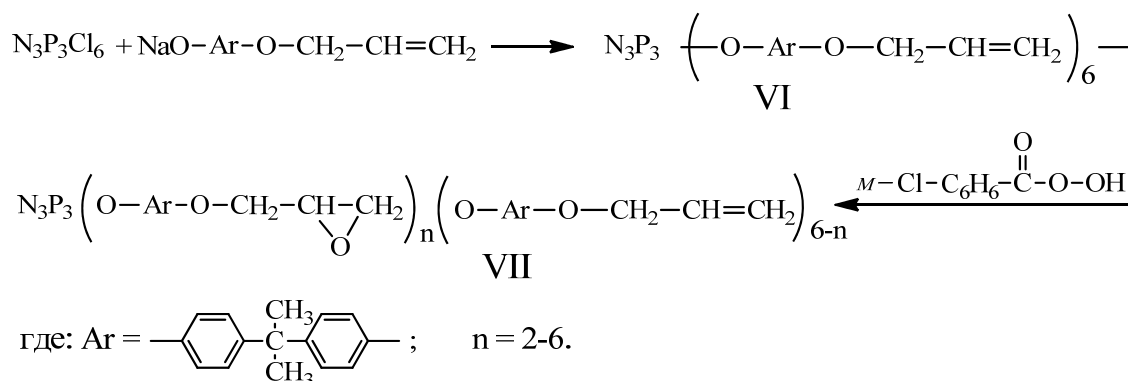
Эпоксидные олигомеры III синтезированы взаимодействием II с эпихлоргидрином, при этом также наблюдали увеличение молекулярной



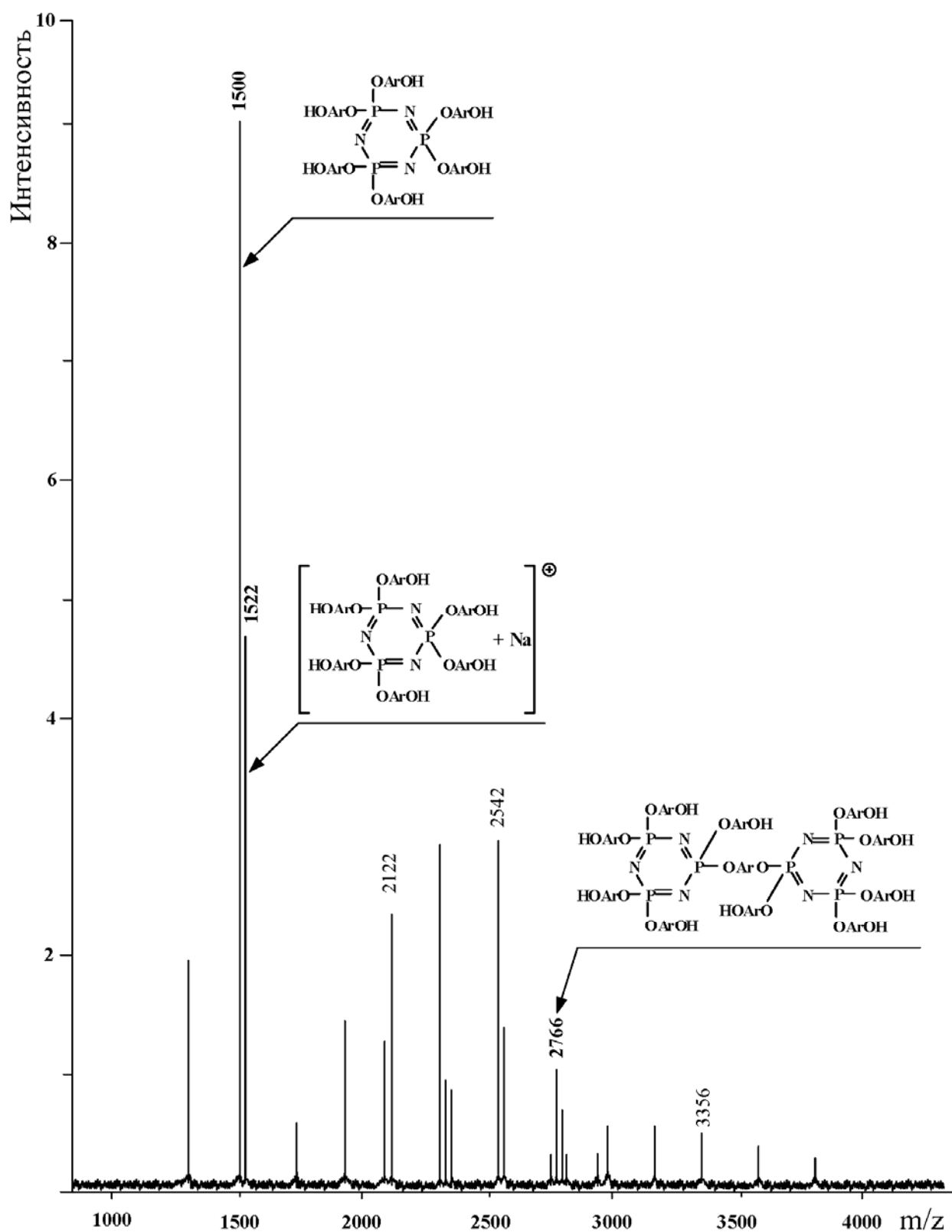
массы, видимо за счёт межмолекулярных взаимодействий оксирановых циклов с гидроксильными группами.

Получение низкомолекулярных фосфазенсодержащих эпоксидов вышеупомянутым способом невозможно, ввиду наличия дифенолята в исходной фенолятной смеси, приводящего при взаимодействии её с ГХФ к олигомерным продуктам. Выделить монофенолят дифенилолпропана также не представляется возможным из-за равновесия монофенолят  $\leftrightarrow$  дифенолят + бисфенол. Даже при мольном соотношении феноляты : ГХФ = 12:1 наблюдается образование димерных продуктов конденсации представленных на MALDI-TOF масс-спектре (рис. 2). Поэтому синтез низкомолекулярных фосфазенсодержащих эпоксидов осуществляли по схеме 2, где функциональность дифенилолпропана понижали алкилированием одной гидроксильной группы аллилбромидом.

**Схема 2. Синтез низкомолекулярных фосфазенсодержащих эпоксидов.**



Анализ соединения VI показал неполное превращение аллильных групп в эпоксидные, а его MALDI-TOF масс-спектрометр свидетельствует о статистическом протекании процесса эпоксидирования. Относительно низкая степень эпоксидирования, вероятнее всего, связана с отрицательным индуктивным эффектом атома кислорода при аллильной группе, понижающим её активность.



*Рис. 2. MALDI-TOF масс-спектр продуктов реакции фенолятов дифенилолпропана с ГХФ в мольном соотношении 12:1.*

## 2. Синтез и превращения арилоксифосфазенов на основе гидроксибензальдегидов.

Во избежание всевозможных побочных реакций при синтезе арилоксифосфазенов необходимо, чтобы функциональные группы в феноле, помимо гидроксильной, были индифферентны по отношению к ГХФ, поэтому гидроксибензальдегиды наилучшим образом подходят для синтеза соответствующих карбонилфосфазенов и дальнейшей их модификации.

Синтез гекса-(п, о, м)-карбонилфеноксициклотрифосфазенов (соединения VIII) проводили по схеме 3. Все полученные индивидуальные изомеры являются кристаллическими веществами.

Производные на основе пара- и орто- изомеров исследованы рентгеноструктурным анализом, при этом установлена деформация фосфазенового цикла по отношению к ГХФ: в случае пара- производного конформация цикла – полукресло, для орто- изомера – твист ванна.

По данным ДСК, температуры плавления карбонилфосфазенов составляют соответственно: для пара- изомера 150°C, для орто- изомера 163°C, для мета- изомера 83°C. Гекса-пара-альдегидное производное при охлаждении кристаллизуется, орто- и мета- производные стеклуются и не образуют кристаллической фазы. Пара-, орто- производные стабильны на воздухе, мета-изомер – окисляется.

Восстановлением гекса-пара-карбонилфеноксициклотрифосфазена получено кристаллическое гидроксиметильное соединение IX (схема 3) с температурой плавления 220°C, которое кристаллизуется при охлаждении.

Исследование IX методом ДТА показало (рис. 3-Б), что выше температуры плавления образца имеется экзотермический пик, соответствующий конденсации метилольных групп, в процессе которой образуется нерастворимый цикло-матричный полимер. На ТГА кривых (рис. 3-А) можно заметить, что потеря массы при конденсации близка к расчётной и составляет 8 масс. %.



С помощью ИК-спектров (рис. 4) удалось установить, что по мере нагревания IX конденсация сопровождается частичным образованием простых эфирных мостиков между ароматическими кольцами ( $1076\text{ см}^{-1}$ ), которые при повышении температуры перегруппировываются в метиленовые с выделением формальдегида. По данным ТГА, отверждённый полимер стабилен вплоть до  $480^\circ\text{C}$ .

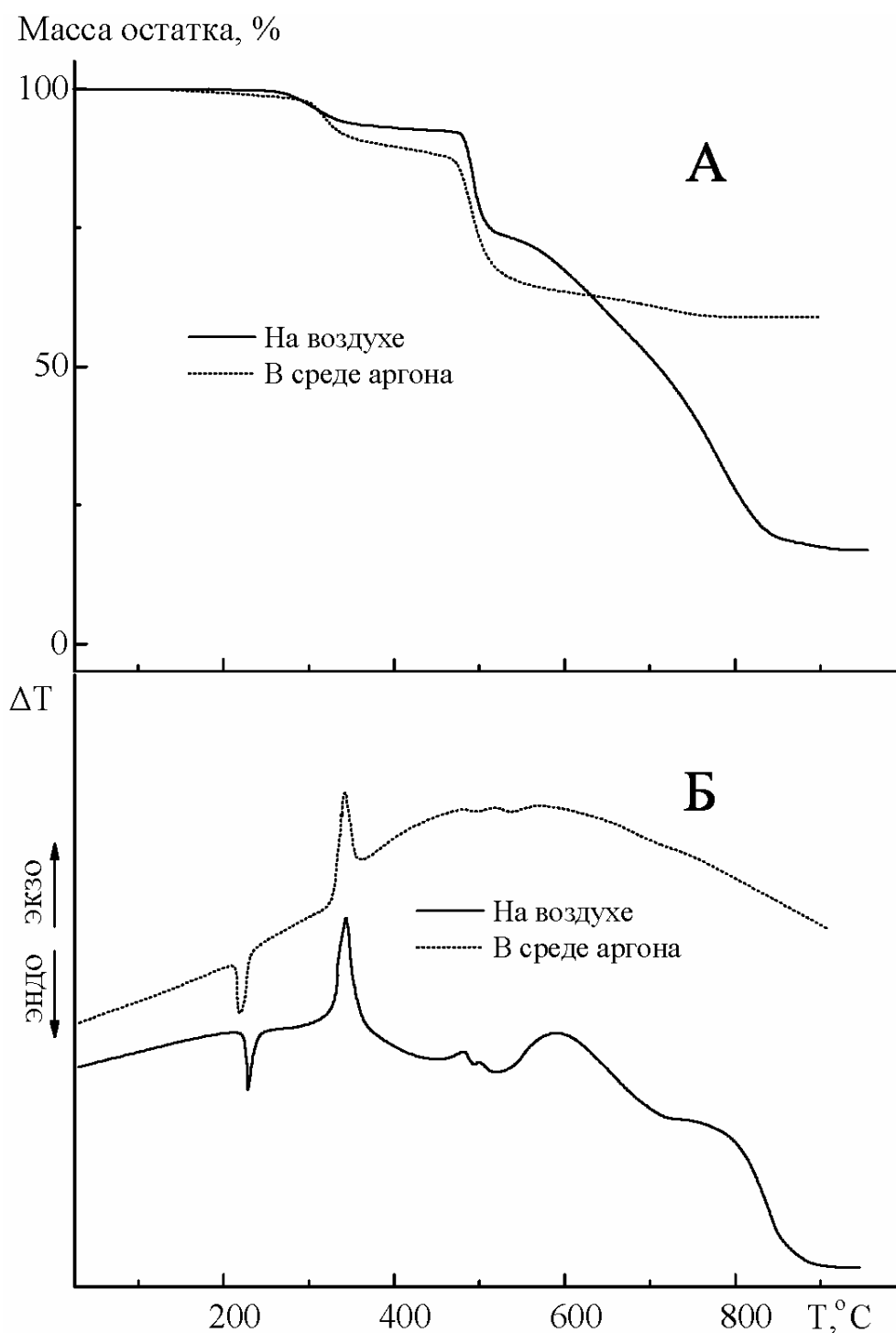
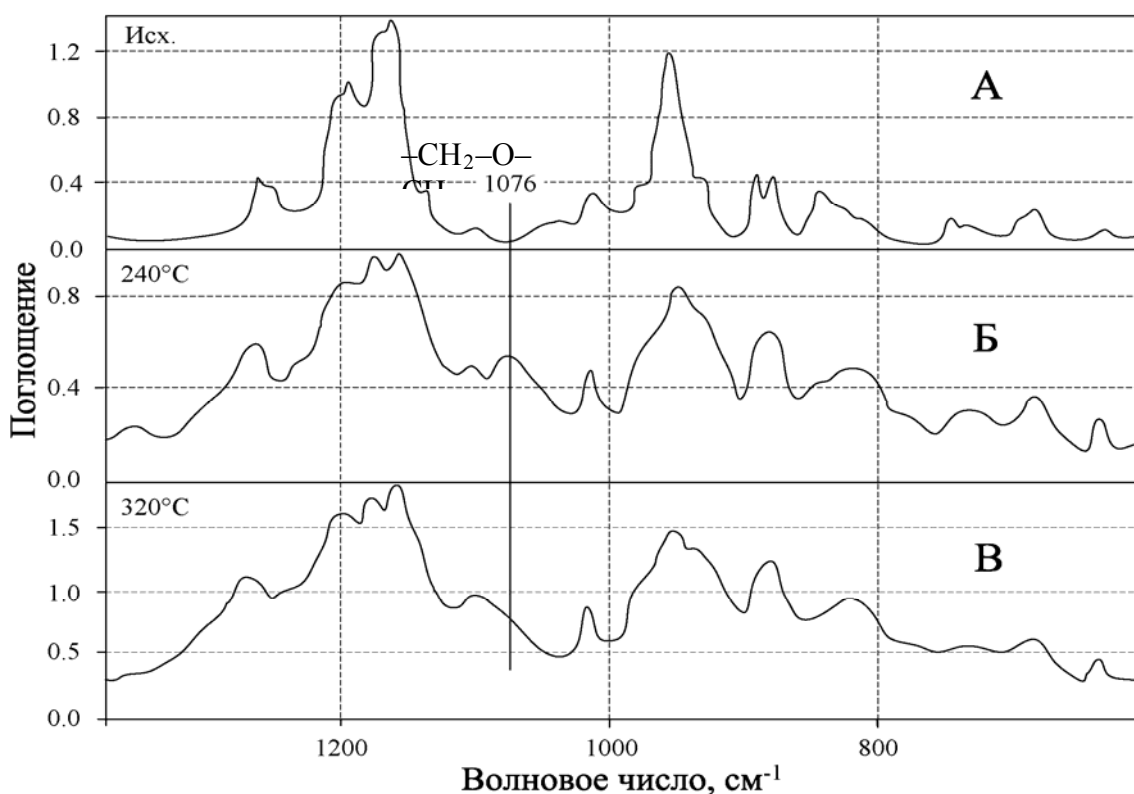


Рис. 3. Кривые ТГА (А) и ДТА (Б) соединения IX.



**Рис. 4.** ИК- спектры соединения IX, А- исходный, Б и В – прогретые в течение часа при 240°C и при 320°C, соответственно.

Ацилирование IX с целью получения соединения, содержащего карбоксильные группы и кратные связи (схема 3, соединение X) проводили малеиновым ангидридом. По MALDI-TOF масс-спектру X было определено, что ацилирование протекает не полностью и максимальное количество карбоксильных групп достигает лишь четырёх на молекулу.

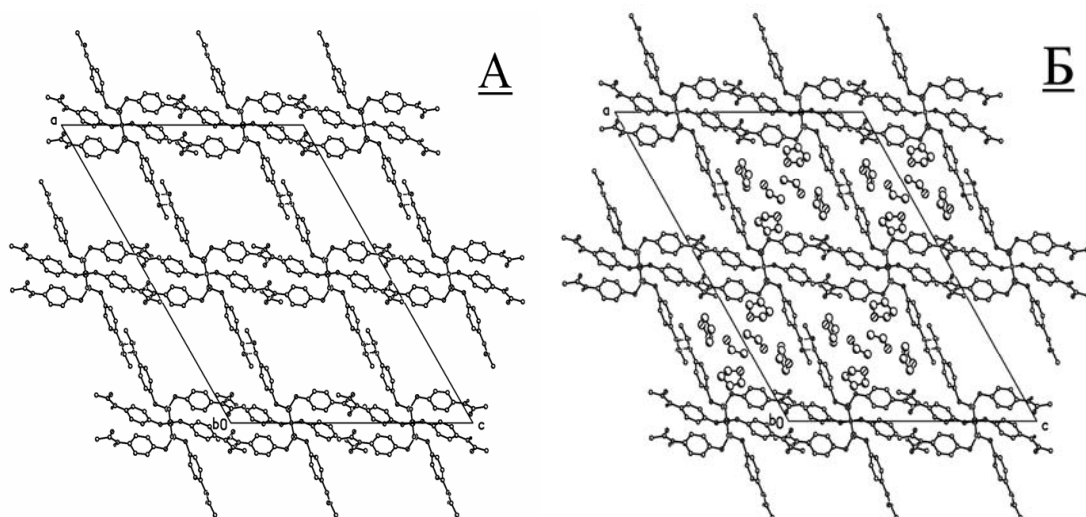
Другим способом получения карбоксилсодержащих фосфазенов является окисление соединений VIII (схема 3). Полученные при этом фосфазены типа XI являются кристаллическими веществами с температурами плавления: 320°C (пара-изомер) и 310°C (орто-изомер), выше которой начинается процесс декарбоксилирования; мета-изомер разлагается при 170°C.

Введение кратных связей в пара-изомер (соединение XI) осуществляли алкилированием его глицидилметакрилатом. На MALDI-TOF масс-спектре полученного соединения XII присутствуют сигналы, соответствующие как исходному фосфазену, так и продуктам присоединения до пяти молекул ГМА на и молекулу фосфазена.

### 3. Синтез и структура гекса-*p*-ацетидафеноксиклотрифосфазена (ГАФТ).

Синтез гекса-*p*-карбонилфеноксиклотрифосфазена (соединение XIII) приведён на схеме 3. Соединение является кристаллическим с температурой плавления 260°C.

Рентгеноструктурным анализом XIII установлена конформация фосфазенового цикла типа полукресло. Примечательно, что в кристаллической решётке XIII имеются сравнительно большие каналы (14×15 Å), способные заполняться другими молекулами. Так, например, на рис. 5 приведены кристаллические решётки ГАФТ в свободном состоянии и заполненные молекулами ТГФ.



*Рис. 5. Фрагмент кристаллической упаковки гекса-*p*-ацетидафеноксиклотрифосфазена. А: N-H...O связанный каркас, Б – он же с каналами, заполненными молекулами ТГФ.*

### 4. Применение функциональных арилоксифосфазенов.

Соединения IV, V, IX и X были испытаны в качестве модификаторов пломбирочных стоматологических полимерных композиций. При введении в базовую композицию (60% масс. бис-ГМА, 40% масс. ТГМ-3) соединений IV или V в количестве 12% масс. значения разрушающего напряжения при сжатии и микротвёрдости возрастают на 30%; в случае образца IV значительно возрастает показатель разрушающего напряжения на изгиб, а также существенно понижаются такие негативные факторы как

водорастворимость и водопоглощение. Соединения X и XII, благодаря наличию карбоксильных групп имеют высокие показатели адгезионной прочности к твёрдым тканям зуба и металлу: при 10%-ом содержании X в базовой композиции адгезия к зубной ткани возрастает в пять раз, XII – в три раза, при этом одновременно повышаются и механические показатели.

## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые олигомерные арилоксифосфазены, содержащие в ароматических радикалах функциональные группы: гидроксильные, метакриловые, эпоксидные, альдегидные, ацетамидные, метилольные и карбоксильные. Осуществлён ряд превращений указанных групп показана возможность использования полученных соединений для синтеза фосфазеновых полимеров различного типа и для модификации полимерных композиционных материалов стоматологического назначения.
2. Поликонденсацией гексахлорциклотрифосфазена со смесью натриевых моно- и дифенолятов дифенилолпропана синтезированы полиарилоксифосфазены с молекулярной массой свыше 10000, реакцией которых с глицидилметакрилатом в условиях кислотного катализа получены соответствующие метакриловые производные. Подобные олигомеры образуются также при взаимодействии Na-фенолятных производных гидроксилсодержащих арилоксифосфазенов с метакрилоилхлоридом.
3. Реакцией эпихлоргидрина с Na-фенолятной формой гидроксилсодержащих арилоксифосфазенов синтезированы эпоксифосфазены с эпоксидным числом до 10. Разработан альтернативный путь получения аналогичных олигомеров эпоксидированием м-хлорнадбензойной кислотой специально синтезированного гекса-4-аллилокси-4'-изопропилиденбисфеноксциклотрифосфазена.
4. На основе пара-, орто- и мета-изомеров гидроксibenзальдегида синтезированы и охарактеризованы гексакарбониларилоксифосфазены, окислением которых получены соответствующие карбоксильные



5. Синтезирован и охарактеризован ранее не описанный гекса-пара-ацетамидофеноксциклотрифосфазен, в кристаллической решётке которого выявлены полости размером до 15 Å, способные заполняться молекулами растворителей.
6. Показана возможность применения арилоксифосфазенов содержащих метакриловые и малеинатные группы в качестве эффективных модификаторов композиционных материалов стоматологического назначения.

#### **Список работ, опубликованных по теме диссертации.**

1. Киреев В.В., Биличенко Ю.В., Чистяков Е.М., Чуев В.П., Гапочкина Л.Л. Полигидроксиарилоксифосфазены на основе дифенилолпропана // Химическая промышленность сегодня. – 2008. – №3. – С. 27-29.
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 органоксифосфазенов полимерные композиты стоматологического назначения // Химическая промышленность сегодня. – 2010. – № 10. – С. 26-31.
3. Киреев В.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Борисов Р.С., Прудсков Б.М. Синтез и модификация олигоарилоксициклотрифосфазенов на основе 4,4'-дигидроксибензил-2,2-пропана // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 2011. том 53. – №7. – С. 1142-1149.
4. Патент РФ №2375039 Стоматологическая полимерная композиция / Чистяков Е.М., Биличенко Ю.В., Киреев В.В., Гапочкина Л.Л., Посохова В.Ф., Чуев В.П. от 10.08.2009.

5. Чистяков Е.М., Бредов Н.С., Киреев В.В., Биличенко Ю.В. Метакриловые производные олигомерных арилоксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Том 22. – №5(85). – С. 101-103.
6. Бредов Н.С., Киреев В.В., Биличенко Ю.В., Чистяков Е.М. Эпоксидирование эвгенольных циклотрифосфазеновых производных // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Том 22. - №4(84). – С. 86-90.
7. Чистяков Е.М., Киреев В.В., Филатов С.Н., Бабушкина М.А. Эпоксидные производные олигомерных арилоксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. –Том 23. – №5(98). – С. 75-77.
8. Чистяков Е.М., Киреев В.В., Филатов С.Н., Иванова Ю.В. Синтез органо-неорганических гибридных олигомеров для стоматологии // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Том 24. – №2(107). – С. 85-90.
9. Чистяков Е.М., Киреев В.В., Прудсков Б.М., Биличенко Ю.В., Филатов С.Н., Гусев К.И., Чуев В.П., Гапочкина Л.Л. Функциональные олигоарилоксифосфазены // Новые полимерные композиционные материалы: Тез. докл. V Междунар. науч.-практич. конф. – Нальчик, 2009. – С. 104-108.
10. Киреев В.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Тимошенко Н.В., Лысенко К.А. Синтез функциональных олигоарилоксициклотрифосфазенов // Полимеры 2010: Тез. докл. V всероссийской каргинской конф. – Москва, 2010. – С. 36.
11. Чистяков Е.М., Филатов С.Н. Киреев В.В. Органо-неорганические материалы для стоматологии // Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов: Тез. докл. II междунар. конф. Российского хим. Общества им. Д.И. Менделеева, Москва, 2010, – С. 374.