

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Шпорта Елена Юрьевна

**Функциональные производные олигомерных
фосфазенов и силоксанов**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор В.В. Киреев

Москва – 2014 год

ОГЛАВЛЕНИЕ:

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Получение трихлорфосфазодихлорфосфонила.....	8
1.2 Превращения трихлорфосфазодихлорфосфонила	15
1.2.1 Аминолиз трихлорфосфазодихлорфосфонила.....	15
1.2.2 Синтез арилоксипроизводных трихлорфосфазодихлорфосфонила.....	17
1.2.3 Получение алкоксипроизводных трихлорфосфазодихлорфосфонила	20
1.2.4 Взаимодействие трихлорфосфазодихлорфосфонила с реактивами Гриньяра	22
1.3 Гидросилилирование алкенов	23
1.4 Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны	29
1.5 Метакриловые полиорганосилсесквиоксаны	35
1.6 Ацидогидролитическая поликонденсация триалкоксисиланов	40
1.7 Применение олигомерных силоксанов и фосфазенов в стоматологии	43
1.8 Применение фосфазофосфониллов для экстракции металлов	49
1.9 Выводы из литературного обзора.....	51
2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	53
2.1 Функциональные органооксифосфазофосфониллы	53
2.1.1 Метакрилатсодержащие алкоксифосфазофосфониллы	53
2.1.2 Арилоксифосфазофосфониллы.....	80
2.1.2.1 Пентазамещенные фосфазофосфониллы	81
2.1.2.2 Тетраарилоксипроизводные фосфазофосфониллов	90
2.1.3 Кремнийсодержащие органооксифосфазофосфониллы	105
2.1.3.1 Синтез олигоорганосилсесквиоксанов ацидогидролитической поликонденсацией γ -метакрилоксипропилтриэтоксисилана	106
2.1.3.2 Синтез олигомерных триэтоксисилилсодержащих фосфазофосфониллов реакцией гидросилилирования	117
2.1.3.3 Совместный ацидолиз триэтоксисилилфосфазофосфониллов (СЭФ) с γ - метакрилоксипропилтриэтоксисиланом.....	123
2.1.4 Применение функциональных олигофосфазофосфониллов	131

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	136
3.1 Характеристика исходных соединений	136
3.2 Методики синтезов.....	137
3.2.1 Синтез трихлорфосфазодихлорфосфонила	137
3.2.2 Синтез метакриловых производных трихлорфосфазодихлорфосфонила	137
3.2.3 Синтез пентазамещенных фенольных производных трихлорфосфазодихлорфосфонила фенольным методом.....	138
3.2.4 Синтез тетразамещенных фенольных производных с предварительным гидролизом трихлорфосфазодихлорфосфонила	139
3.2.5 Гидросилилирование эвгенольных производных трихлорфосфазодихлорфосфонила	140
3.2.6 Ацидогидролитическая поликонденсация γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана	140
3.2.7 Совместная ацидогидролитическая поликонденсация γ - метакрилоксипропилтриметоксисилана и триэтоксисилилфосфазофосфонила	141
3.3. Методы анализов.....	141
ВЫВОДЫ	143
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	144
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	146

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы получило существенное развитие направление, связанное с модификацией полимерных стоматологических композиций (ПСК) ненасыщенными олигомерными силоксанами и фосфазенами. Добавки в ПСК 5 ÷ 15 масс. % метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов приводят к значительному повышению механических характеристик и водостойкости указанных композиций. Использование в качестве модификаторов метакриловых производных циклотрифосфазенов улучшает механические свойства ПСК, но практически не влияет на адгезию к тканям зуба и несколько уменьшает водостойкость. Поэтому поиск более эффективных и доступных модификаторов, сочетающих в себе положительные качества указанных типов олигомеров, является актуальным направлением исследований в области химии элементоорганических олигомеров и полимеров.

Для повышения адгезионных характеристик ПСК представляется актуальным использование добавок метакрилатсодержащих линейных фосфазенов. Особый интерес представляют олигомерные фосфазены на основе трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ), органооксипроизводные которых могут также выступать в качестве модельных соединений для исследования превращений линейных полифосфазенов. Наличие в органооксипроизводных ТХДФ метакриловых групп способствует включению их в образующуюся полимерную сетку при сополимеризации с метакриловыми олигомерами базовой ПСК, а вводимые в сетку фосфорильные и Р-ОН группы должны способствовать повышению адгезии композита к тканям зуба, керамике и металлу за счет образования химических связей с указанными субстратами.

Это позволяет считать, несомненно, актуальными исследования функциональных производных ТХДФ, с целью использования их при создании полимерных композиционных материалов.

Цели и задачи настоящей диссертации:

– синтез и идентификация метакриловых и эвгенольных производных фосфазофосфониллов;

– синтез триэтоксисилильных фосфазеносодержащих соединений гидридным каталитическим присоединением триэтоксисилана к эвгенольным производным фосфазофосфониллов;

– синтез новых кремний-фосфорсодержащих олигомеров с функциональными группами в связанных с атомами кремния или фосфора органических радикалах;

– нахождение оптимальных условий синтеза фосфорсодержащих олигосилсесквиоксанов совместной ацидогидролитической поликонденсацией триэтоксисилильных фосфазенов с γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом.

Научная новизна. При акцепторном взаимодействии трихлорфосфазодихлорфосфонилла с β -гидроксиэтилметакрилатом (β -ГЭМ) в присутствии пиридина установлено преимущественное образование тетра- и пентапроизводных фосфазофосфонилла. При алкоголизе в среде ТГФ обнаружены протекание частичной конденсации P–ОН групп олигомеров с образованием P–O–P связей между их молекулами, а также процесс побочной олигомеризации тетрагидрофурана.

Реакцией ТХДФ с Na-производными гваякола (о-метоксифенола) и эвгенола (4-аллил-2-метоксифенола) синтезированы, выделены в чистом виде и охарактеризованы неописанные ранее соответствующие тетра- и пентапроизводные фосфазофосфонилла.

При взаимодействии триэтоксисилана с тетраэвгенольным производным фосфазофосфонилла в присутствии Pt-катализатора обнаружено первоначальное протекание реакции N-силилирования с последующим гидросилилированием аллильных групп. Синтезированы и охарактеризованы неописанные ранее триэтоксисилильные производные тетра- и пентаэвгенолфосфазофосфониллов; их совместной ацидогидролитической поликонденсацией с γ -

метакрилоксипропилтриметоксисиланом получены новые олигосилсесквиоксаны с фосфазофосфонильными группами в боковых радикалах.

Теоретическая и практическая значимость работы. Выявлены основные закономерности замещения атомов хлора в ТХДФ на органические радикалы, содержащие ненасыщенные связи (метакриловые, эвгенольные). Предварительные испытания синтезированных метакриловых олигофосфазофосфонилов, проведенные в ЗАО “Владмива” (г. Белгород), выявили существенное повышение (в 3 ÷ 7 раз) механических и адгезионных показателей отвержденной базовой стоматологической композиции при введении в ее состав 5 масс. % указанных олигомеров.

Арилоксипроизводные олигофосфазофосфонилов могут быть рекомендованы в качестве комплексообразователей для ионов переходных и тяжелых металлов.

Методология и методы исследования. В настоящей работе использованы следующие методы исследований: ^1H , ^{31}P и ^{29}Si ЯМР спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография. Оценка физико-механических характеристик модифицированных метакрилатсодержащими фосфазофосфонилами наполненных композиций проведена в соответствии с ГОСТ 51202-98.

Положения, выносимые на защиту: получение новых метакриловых и арилоксипроизводных фосфазофосфонила; синтез триэтоксисилильных производных тетра- и пентаэвгенольных фосфазофосфонилов гидросилилированием последних триэтоксисиланом; новый подход к синтезу олигосилсесквиоксанов с фосфазофосфонильными фрагментами совместной ацидогидролитической поликонденсацией этоксисилилфосфазофосфонилов; результаты исследований метакриловых олигофосфазофосфонилов в качестве модификаторов стандартной стоматологической пломбирочной композиции.

Степень достоверности и апробация результатов. Отдельные результаты работы были доложены на XXV и XXVI международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2011» и «МКХТ-2012»

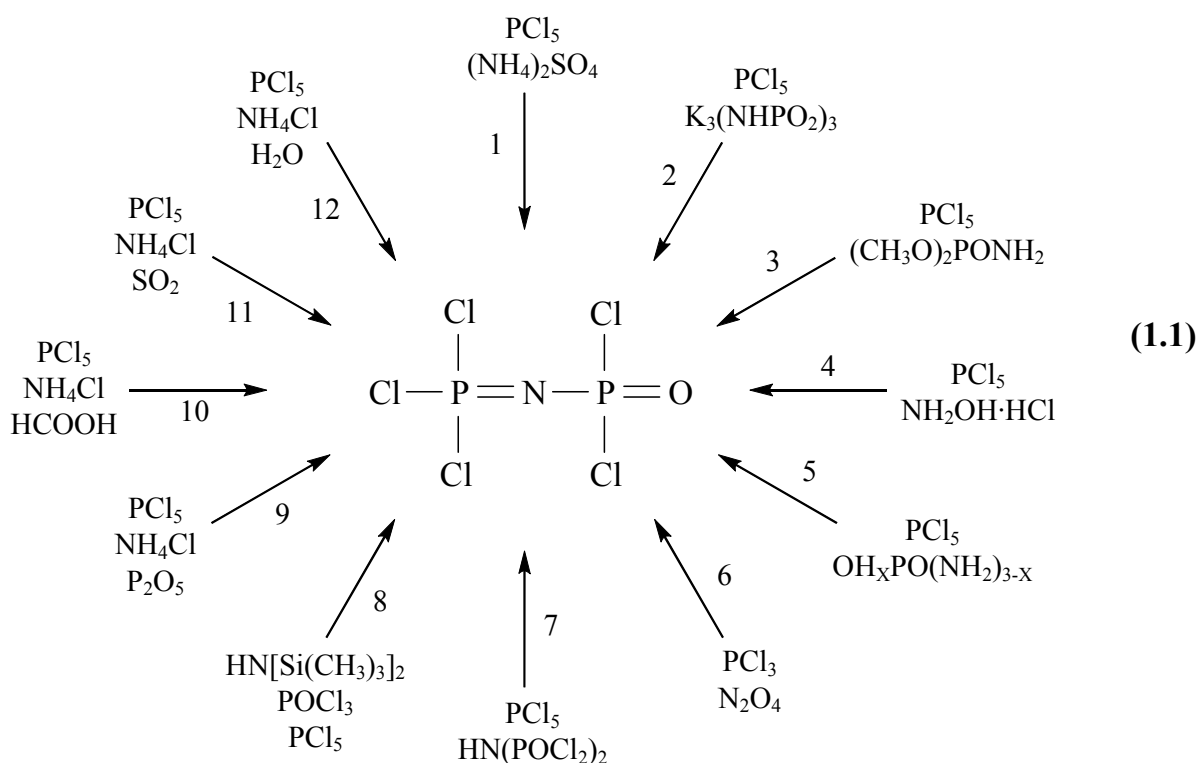
(Москва, Россия, 2011, 2012); IV Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2011» (Казань, Россия, 2011); VIII Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, Россия, 2013); XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2013» (Ярославль, Россия, 2013).

По результатам работы опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы к 5 докладам на научных конференциях.

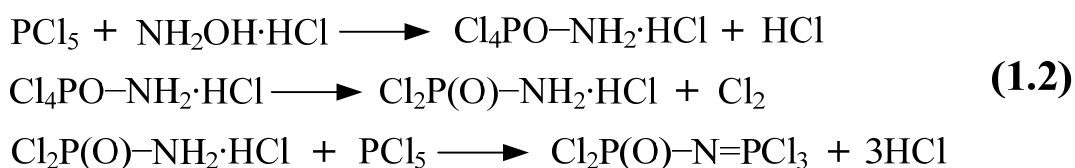
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Получение трихлорфосфазодихлорфосфонила

В настоящее время известно множество способов получения трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ) [1], однако, в промышленности могут быть использованы лишь 1, 9 ÷ 12 (схема 1.1).



Первыми упоминаниями о соединении ТХДФ относят к 1956 г., а способ его получения из пентахлорида фосфора и кислой соли гидроксилamina впервые был описан Kahler с сотр. в 1960 г. [2]. Синтез (реакция 4 схемы 1.1) проводили в инертном растворителе, например, в симм-тетрахлорэтane (симм.-ТХЭ). Полученный продукт отделяли от гетерогенной смеси путем фильтрации и отгонки летучих компонентов. Схема реакции приведена ниже:

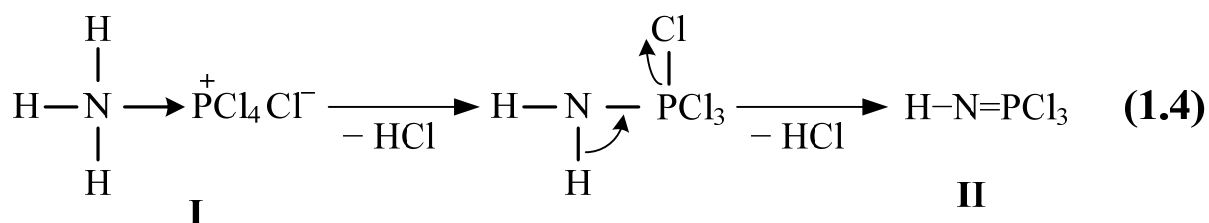


Образование побочных продуктов может быть объяснено следующей реакцией:



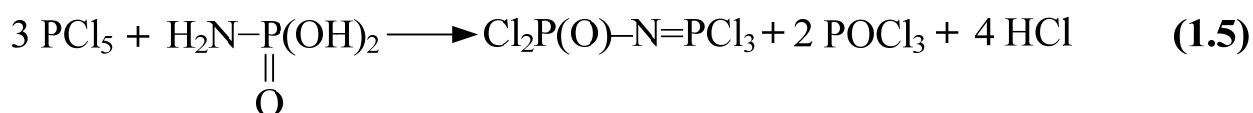
Солянокислый гидроксилламин $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в этом способе получения ТХДФ авторы [2] выбрали благодаря легкому отделению HCl от реакционной массы. Возможно также использование и других кислых солей гидроксилламина, например, сернокислого гидроксилламина, однако тогда возникает необходимость проведения дополнительной стадии по удалению из реакционной смеси серной кислоты. В зависимости от соотношения исходных реагентов, времени и температуры реакции максимальный выход продукта по данному методу составляет порядка 50 %.

Взаимодействие соединений, содержащих аминогруппы, с пентахлоридом фосфора впервые было исследовано Кирсановым [3, 4]. Им было показано, что PCl_5 реагирует в диссоциированной форме $[\text{PCl}_4]^+$ и $[\text{PCl}_6]^-$, выступая в качестве кислоты Льюиса. Нуклеофильная атака азота в молекуле аммиака на катион $[\text{PCl}_4]^+$ приводит к образованию промежуточного продукта **I**, от которого отщепляется HCl с образованием монофосфазена **II**:



Соединение **II** является высокореакционноспособным и выделить его в чистом виде до сих пор не удалось, хотя образование его в качестве промежуточного продукта при аммонолизе PCl_5 хлористым аммонием в присутствии хлористого цинка недавно было доказано с помощью ЯМР ^{31}P -спектроскопии [5].

Реакция PCl_5 с амидами ортофосфорной кислоты (реакция 5 схемы 1.1) протекает в соответствии со схемой 1.5:

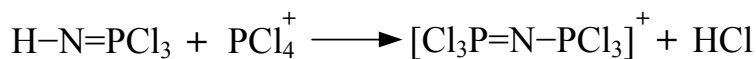


При замене гидроксильной и амидной группы на атомы хлора в амидах фосфорной кислоты, реакция Кирсанова будет протекать аналогичным образом. Таким образом, при проведении превращений согласно схеме 1.5 выход ТХДФ составляет 80 %.

ТХДФ может быть получен действием PCl_3 на N_2O_4 (реакция 6 схемы 1.1), однако в этом случае выход продукта составит всего лишь 20 %.

Более подробно механизм взаимодействия PCl_5 с NH_3 и его производными был изучен Веcke-Goehring с сотр. [3]. Авторы, также как и Кирсанов, основывались на том, что пентахлорид фосфора в реакциях, протекающих в полярных растворителях, реагирует в виде соли $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$.

Промежуточный продукт **II** в дальнейшем реагирует с PCl_4^+ с образованием катиона, при взаимодействии которого с анионом $[\text{PCl}_6]^-$ образуется соль **III** – гексахлорфосфат трихлорфосфазотрихлорфосфония (схема 1.6). Эта реакция протекает при 40 – 60 °С в полярных растворителях с количественным выходом. Фосфазеновая соль **III** выпадает из раствора в виде белых игл с т.пл. 310 – 315 °С, легко гидролизующихся на воздухе. Спектр ЯМР ^{31}P **III** содержит два сигнала в области –21,4 и 305,0 м.д. [3, 6].

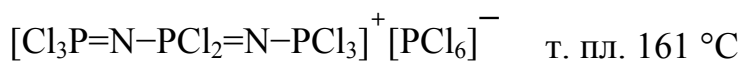
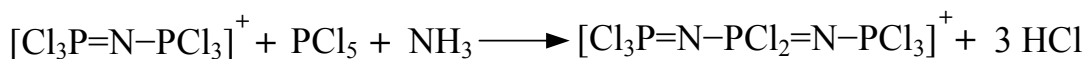


II



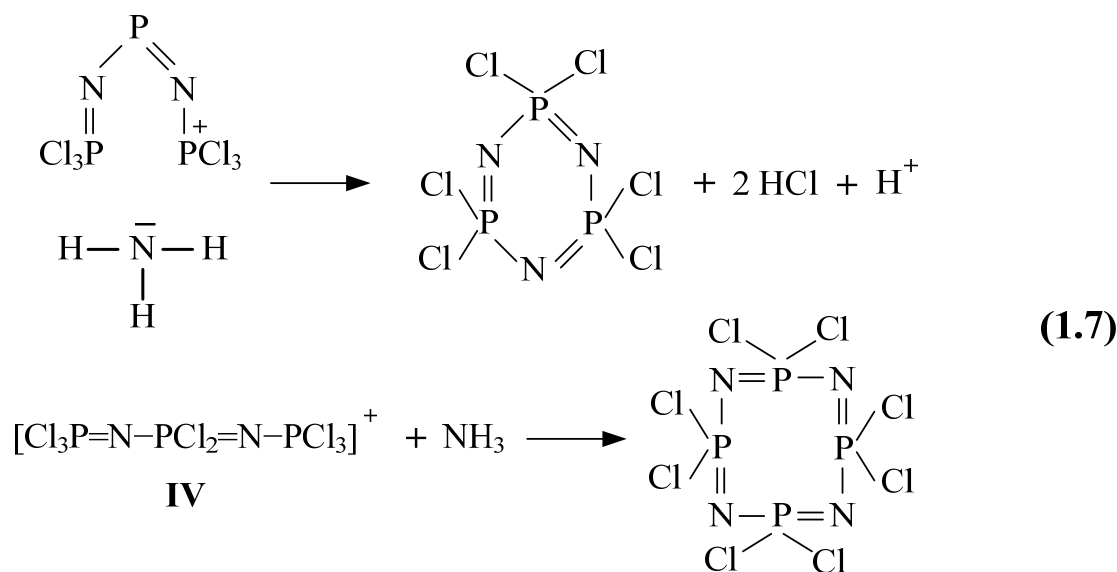
III

(1.6)

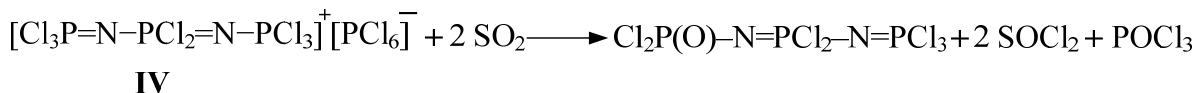
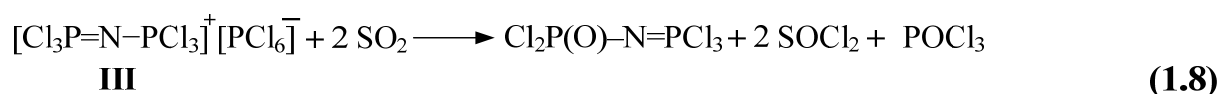


IV

При дальнейшем взаимодействии соли **III** с NH_4Cl происходит наращивание $\text{P}=\text{N}$ цепи с образованием катиона, который был выделен в виде соли **IV** (выход продукта составил примерно 80 %) – гексахлорфосфата пентахлорфосфазотрихлорфосфония. Однако последующая реакция **IV** с хлоридом аммония может привести, с одной стороны, к удлинению цепи по схеме 1.6 с образованием линейных фосфорнитрильных хлоридов, а с другой стороны, такие линейные хлорфосфазены являются промежуточными соединениями при синтезе циклохлорфосфазенов:

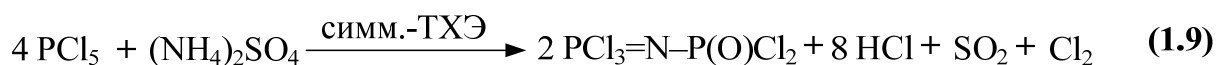


При обработке солей **III** и **IV** SO_2 происходит образование следующих соединений:



Однако ввиду высокой стоимости исходных веществ, способы получения ТХДФ, приведенными выше методами Kahler и Becke-Goehring, являются нецелесообразными. Для промышленного производства из представленных на схеме 1.1 более перспективными методами являются – 1 и 9, предложенные Emsley и Seglin, соответственно. Методы 10 – 12 являются производными 9.

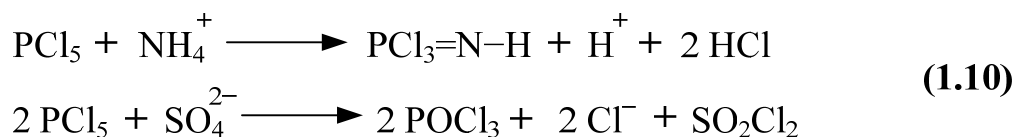
Метод Emsley [7] основан на реакции между сульфатом аммония и избытком пентахлорида фосфора, проводимой в течение 1 часа в среде симм.-ТХЭ при 146 °С:



Позднее было установлено [8], что эта же реакция может быть реализована в расплаве реагентов в отсутствие растворителя.

Emsley был предложен механизм реакции [7], состоящий из двух стадий:

– конкурентное взаимодействие PCl_5 с ионом аммония и сульфат-анионом:



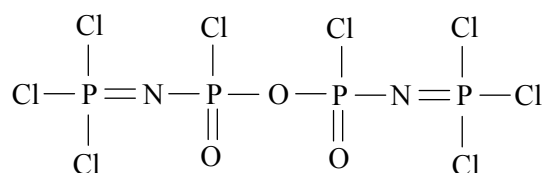
– образование ТХДФ из промежуточных продуктов:



Одним из преимуществ данного процесса является высокий выход ТХДФ, связанный с теоретическим отсутствием POCl_3 в продуктах реакции. Однако позднее Allen с сотр. [8] установили, что некоторое количество POCl_3 все же присутствует в продукте, тем самым снижая выход целевого продукта. Также было показано, что продукт, полученный после реакции и удаления летучих компонентов при пониженном давлении, содержит гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ) и другие циклофосфазены, а также линейные олигомеры вида $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-$ $(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$.

Закирова с сотр. [9] при исследовании синтеза ТХДФ, отбирали в ходе процесса пробы, которые анализировали с помощью ЯМР ^{31}P -спектроскопии. Поскольку ^{31}P ЯМР спектры этих проб представляли собой сложный, трудно интерпретируемый набор сигналов, авторы для исследования продуктов реакции использовали косвенный метод. Для этого после отгонки растворителя каждую из отобранных проб вводили в реакцию с 2-(4-нитрофенил)этанолом в триэтилфосфате при комнатной температуре. Затем смесь подвергали нейтрализации, экстракции и хроматографированию, после чего её состав исследовали с помощью ЯМР ^{31}P -спектроскопии. Согласно полученным

результатам, было предположено, что в реакции пентахлорида фосфора с сульфатом аммония, помимо ТХДФ, образуется, по крайней мере, ещё один продукт:

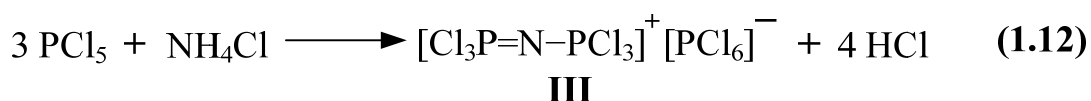


Выделить данное вещество в индивидуальном виде с помощью вакуумной разгонки не удалось.

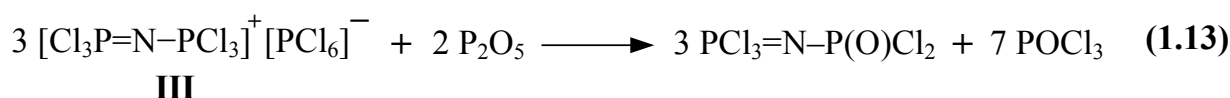
Кроме того, в [9] установлено, что для получения ТХДФ из PCl_5 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ наилучшим растворителем является хлорбензол, а оптимальное время реакции при кипении хлорбензола составляет 2 часа. Выход ТХДФ после перегонки составил около 80 %, а его физико-химические характеристики соответствовали литературным данным.

Метод, предложенный Seglin [10], основан на обработке P_2O_5 продуктов взаимодействия PCl_5 с NH_4Cl в среде POCl_3 или ТХДФ. Синтез протекает в две стадии:

- взаимодействие PCl_5 с NH_4Cl в среде POCl_3 при 65 – 105 °С:

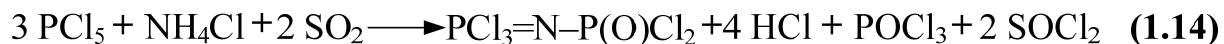


- взаимодействие полученного гексахлорфосфата трихлорфосфазотрихлорфосфония с P_2O_5 при 55 – 85 °С:



Реакция протекает практически количественно. Выход ТХДФ после очистки составляет порядка 90 %. Недостатком процесса является образование 2,33 моль POCl_3 на каждый моль ТХДФ.

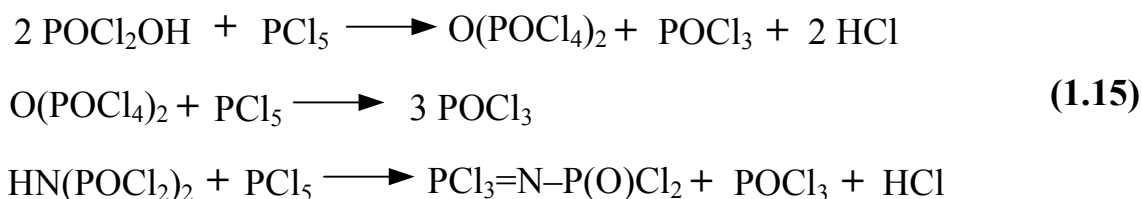
В ходе синтеза по методам 10 и 12 (схема 1.1) идет частичный гидролиз ТХДФ с образованием $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$. По методу 11 реакция может быть проведена с использованием SO_2 вместо P_2O_5 [11]:



Этот процесс был оптимизирован для промышленного применения: PCl_5 получали по реакции PCl_3 с Cl_2 в среде POCl_3 , далее в раствор вводили гранулы NH_4Cl , а затем обрабатывали избытком SO_2 , поддерживая температуру ниже 15°C . После отгонки всех летучих компонентов при пониженном давлении, выход ТХДФ составлял более 90 % [1, 11, 12]. Однако анализ полученных продуктов реакции показал, что, помимо ТХДФ, в них содержались следы пирофосфорил хлорида $\text{O}(\text{POCl}_4)_2$, бис-(дихлорфосфорил)амида $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$, ГХФ, хлорида аммония и побочных сульфированных соединений неуставленного строения. Частичный гидролиз POCl_3 и ТХДФ приводит к образованию POCl_2OH и $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$, соответственно. Образование $\text{O}(\text{POCl}_4)_2$ и ГХФ может быть объяснено взаимодействием POCl_3 с NH_4Cl [1].

D'Haullin [1] были проведены исследования взаимодействия ТХДФ с $\text{O}(\text{POCl}_4)_2$, $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ и NH_4Cl при температуре синтеза ТХДФ (132°C). Было установлено, что в результате этих реакций образуются димеры и тримеры ТХДФ, а также соединения строения $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ и $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}-\text{O}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$. Эти реакции объясняют уменьшение выхода продукта с ростом содержания данных примесей.

Для уменьшения количества примесей в целевом продукте реакционную смесь обрабатывали PCl_5 , который взаимодействовал с POCl_2OH , $\text{O}(\text{POCl}_4)_2$ и $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ по схеме 1.15.

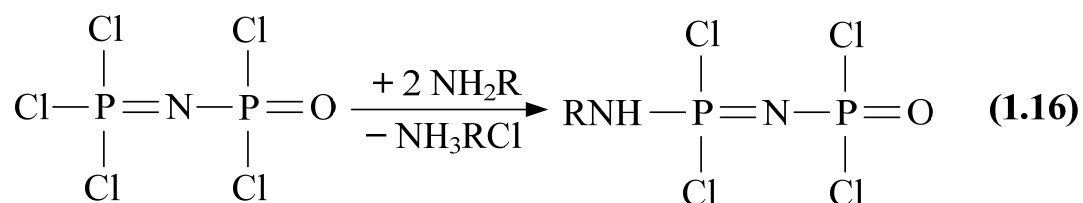


ЯМР ^{31}P анализ смеси после очистки показал отсутствие $\text{O}(\text{POCl}_4)_2$ и ГХФ. Исследование конденсированных летучих продуктов указывает на образование PSCl_3 , в результате чего было предположено, что пентахлорид фосфора также реагирует с сульфированными примесями.

1.2 Превращения трихлорфосфазодихлорфосфонила

1.2.1 Аминолиз трихлорфосфазодихлорфосфонила

Исследования Vulloch в [13] показали, что при взаимодействии ТХДФ с двумя мольными эквивалентами метиламина или трет-бутиламина образуется монозамещенный продукт с аминогруппой у фосфазенильного атома фосфора:



где $\text{R} = -\text{CH}_3$ или $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

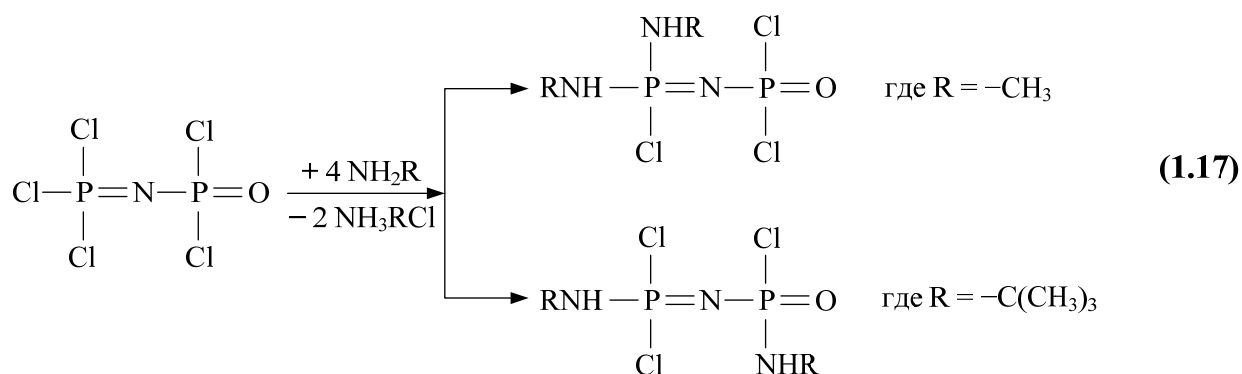
Реакции были проведены при мольном соотношении ТХДФ : $\text{NH}_2\text{R} = 1:2$ в токе азота при перемешивании и температуре -78°C в среде диэтилового эфира (для метиламина) или метиленхлорида (для трет.-бутиламина) с последующим нагреванием до комнатной температуры, отгонкой растворителя и перекристаллизацией продукта. Полученные продукты были исследованы с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии, данные которой приведены в таблице 1.

При взаимодействии ТХДФ с метил- или трет.-бутиламином при мольном соотношении 1:4 происходит образование дизамещенных продуктов различного строения. При этом в реакции с метиламином наблюдается геминальное замещение атомов хлора, в то время как в реакции с трет.-бутиламином – негеминальное (1.17).

Таблица 1 – Данные ЯМР ^{31}P -спектроскопии продуктов реакции ТХДФ с аминами

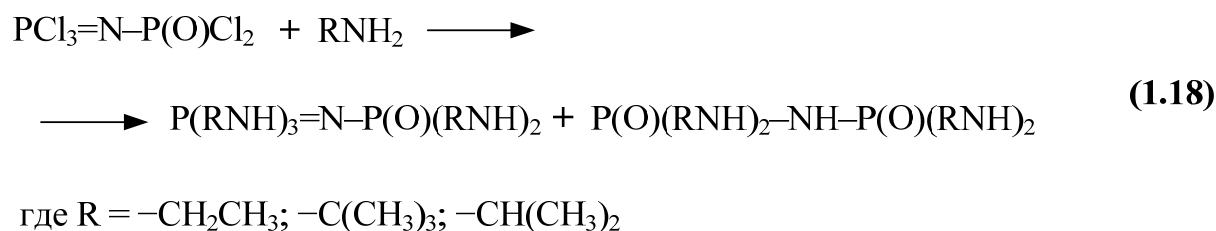
Соединение	δ_{P} , м.д.	δ_{P} , м.д.
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{-N=PCl}_2(\text{NHMe})$	7,0	9,0
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{-N=PCl}(\text{NHMe})_2$	16,9	-9,8
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{-N=PCl}_2(\text{NHBu}^t)$	-1,8	-10,8
$(\text{Bu}^t\text{NH})\text{ClP}(\text{O})\text{-N=PCl}_2(\text{NHBu}^t)$	-3,9	-6,4
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{-N=PCl}_3$	-0,4	-13,9

Геминальное замещение атомов хлора у фосфазенильного атома фосфора обусловлено большей его нуклеофильностью* (по сравнению с фосфорильным атомом фосфора) ввиду более сильных электроноакцепторных заместителей у данного атома.



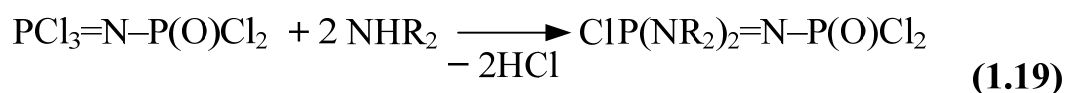
Негеминальное замещение, наблюдаемое в случае взаимодействия с трет.-бутиламином, обусловлено значительным стерическим эффектом, возникающим в случае геминального замещения атомов хлора у фосфазенильного атома фосфора.

Дальнейшие исследования [14, 15] показали, что при взаимодействии ТХДФ с избытком амина, как правило, образуется смесь пента- и тетразамещенных продуктов:



* – по-видимому, в статье опечатка, и авторы имели ввиду электрофильность

Исключение составляет реакция с диизопропиламином при мольном соотношении ТХДФ : $\text{NHR}_2 = 1:2$ [16], которая протекает с образованием дизамещенного продукта. При этом, несмотря на большие размеры молекулы, наблюдается геминальное замещение, что противоречит выводам, сделанным ранее Bulloch в [13]:

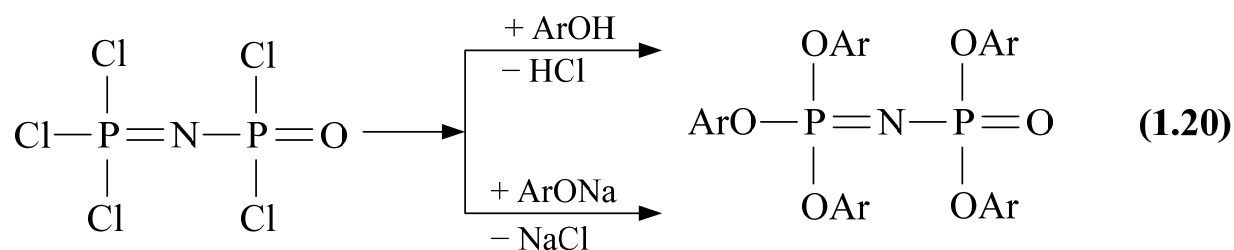


где $\text{R} = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

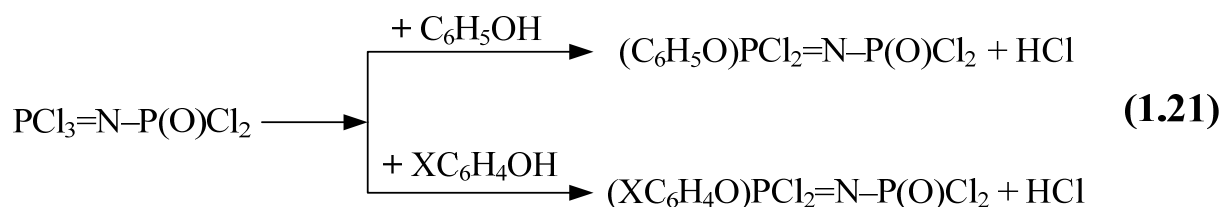
Все это свидетельствует о сложном механизме реакции аминолита, который требует дальнейшего изучения.

1.2.2 Синтез арилоксипроизводных трихлорфосфазодихлорфосфонила

Арилоксипроизводные ТХДФ могут быть получены либо непосредственным взаимодействием с ароматическими спиртами, либо взаимодействием с их натриевыми солями (схема 1.20).

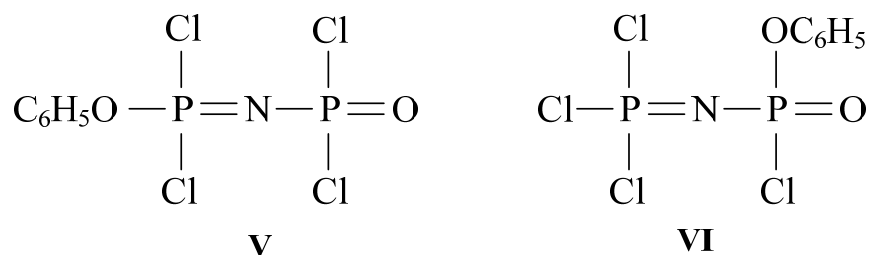


Так, реакции 1.20 обычно протекают в среде растворителя, однако возможно их проведение в массе при повышенных температурах. Исследования, проведенные Khodak с сотр. [17] показали, что при взаимодействии ТХДФ с фенолом и его галогензамещенными на первой стадии протекает замещение атома хлора у фосфазенильного атома фосфора, как и в случае аминолита:



где X = -Cl, -Br, -F

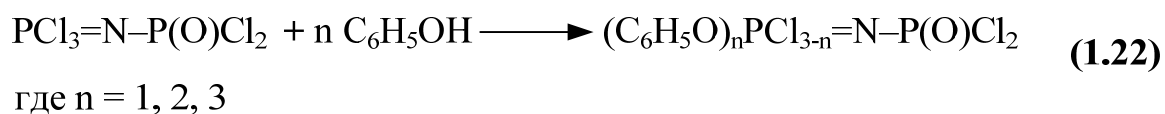
Реакции по схеме 1.21 были проведены в массе при температуре 120 – 130 °С в случае фенола (или при 130 – 140 °С в случае его производных). При этом возможно образование двух структур:



В ^{31}P ЯМР спектре соединения V присутствуют два дублета при -2,3 (P=N) и -13,1 (P=O) м.д. (сигналы исходного ТХДФ находятся в области 0,9 (P=N) и -12,5 (P=O) м.д.), подтверждающие строение V. Анализ ^{35}Cl ЯМР спектра также указывает на соединение V, выход которого составляет 84 %.

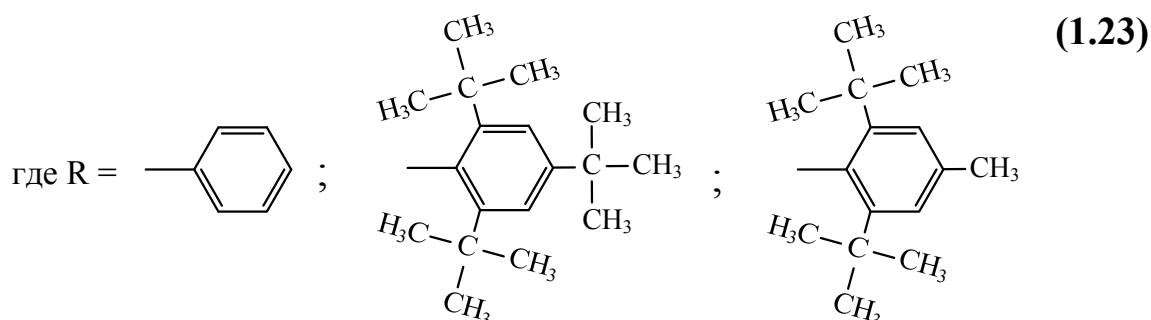
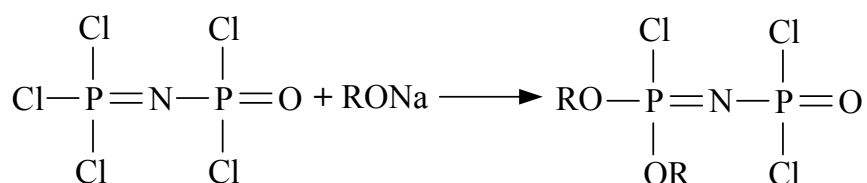
Аналогично ТХДФ реагирует и с галогенпроизводными фенола, однако при этом достигаемые значения выхода гораздо ниже и зависят от положения атома галогена в бензольном кольце. Так, при взаимодействии ТХДФ с п-хлорфенолом выход монозамещенного продукта составляет 35 %, с о-хлорфенолом – 45 %.

При дальнейшем замещении атомов хлора в ТХДФ происходит геминальное замещение, что подтверждают результаты ИК- и ЯМР спектроскопии.



В [18] Kilic с сотр. исследовали влияния стерического фактора на замещение в ТХДФ. Реакции проводили в ТГФ в токе аргона при комнатной

температуре и мольном соотношении ТХДФ : RONa = 1:2. Как оказалось, стерический фактор влияет лишь на выход дизамещенного продукта, но не на тип замещения (на второй стадии реакции всегда протекает геминальное замещение). Это можно проиллюстрировать на примере реакций ТХДФ с натриевыми солями фенола и 2,4,6-три(трет.-бутил)фенола или 2,6-ди(трет.-бутил)-4-метилфенола:

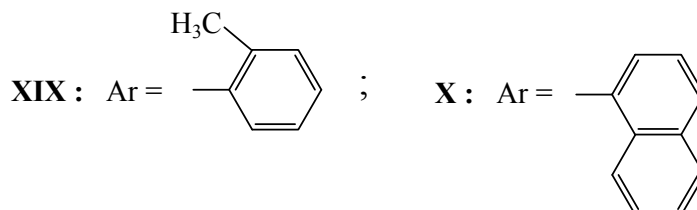
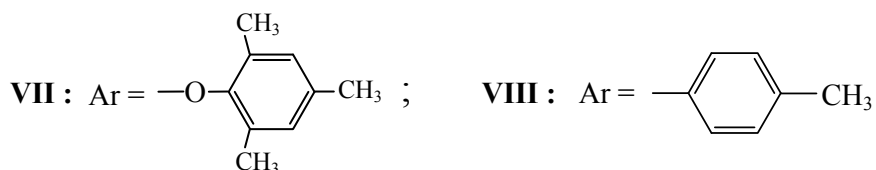
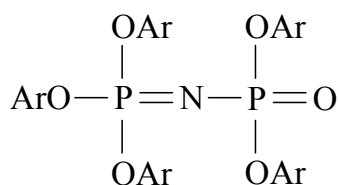


При взаимодействии ТХДФ со значительным избытком ароматического спирта (соотношение ТХДФ : RONa = 1:10) протекает более глубокое замещение атомов хлора с образованием тетра- и пентазамещенных производных.

Как было показано Нёкек с сотр. [19] при проведении реакции ТХДФ с натриевой солью 2,4,6-триметилфенола при комнатной температуре образуется продукт пентазамещения (**VII**), строение которого подтверждает рентгенодифракционный анализ.

Исследования, проведенные в [20], показывают, что стерический фактор оказывает сильное влияние на степень замещения и выход продукта. Так, при взаимодействии ТХДФ с натриевой солью п-крезола образуется пентазамещенное производное **VIII**, выход которого составляет 68 %. Реакция ТХДФ с натриевой солью о-крезола идет хуже, чем с п-крезолом, при этом происходит образование преимущественно продукта тетразамещения (выход 32 %); выход пентазамещенного продукта **XIX** незначителен (8 %).

При взаимодействии ТХДФ с натриевой солью 1-нафтаола с выходом 25 % образуется пентазамещенный продукт **X**.

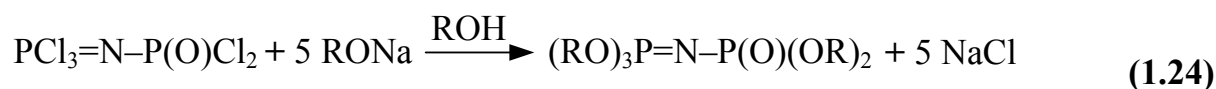


Ввиду стерического затруднения нуклеофильной атаки реакция ТХДФ с натриевой солью 4-(2-пиридилазо)резорцина не протекает.

Стоит отметить также влияние заместителей в ароматических спиртах на протекание нуклеофильного замещения. Так, например, реакция с 1-нитрозо-2-нафтолом не протекает, в отличие от реакции с 1-нафтолом. Это можно объяснить влиянием нитрогруппы, которая, являясь сильным акцептором электронов, притягивает π -электронную систему нафталинового кольца, понижая электронную плотность на кислороде. Это ведет к снижению нуклеофильности, следовательно, и реакционной способности [20].

1.2.3 Получение алкоксипроизводных трихлорфосфазодихлорфосфонила

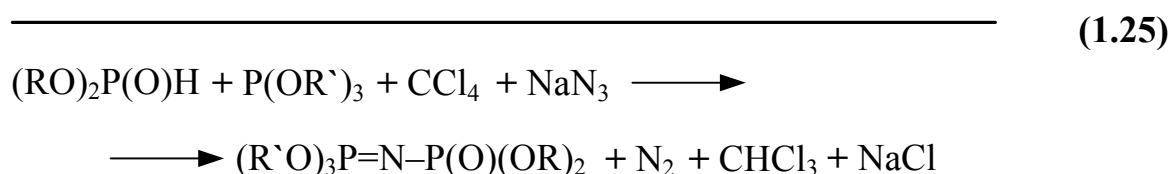
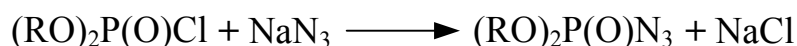
В работе [21] исследовано взаимодействие ТХДФ с Na-алкоголятами спиртов в среде последних:



где R = $-\text{C}_2\text{H}_4$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, -изо- C_4H_9 , $-\text{C}_5\text{H}_{11}$

Выход конечных продуктов составил 40 – 90 %.

Пентазамещенные алкоксипроизводные ТХДФ были получены Von L. Riesel с сотр. [22] из ди- и триэфиров фосфорной кислоты, азиды натрия и четыреххлористого углерода по следующей схеме:

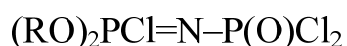
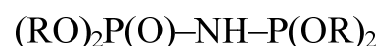


(1.25)

где R, R' = -CH₃, -C₂H₄, -изо-C₃H₇, -C₄H₉, -изо-C₄H₉

В качестве катализатора авторы использовали триэтиламин. Выход пентазамещенных продуктов ТХДФ достигал порядка 90 %.

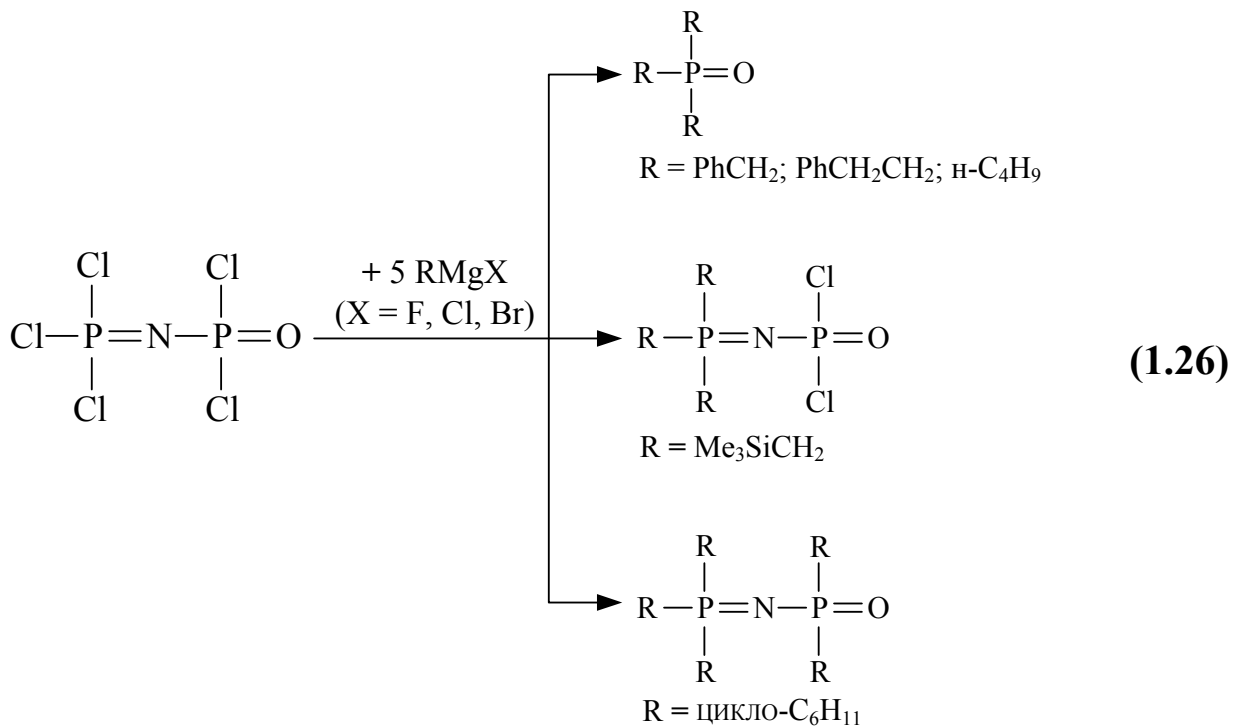
Алкоксипроизводные ТХДФ различной степени замещения исследованы в работе [23]. В результате протекания реакции ТХДФ с алифатическими спиртами происходит уменьшение электрофильности атома фосфора фосфазенильной части P=N, связанное с протеканием замещения, что приводит к образованию соединения **XI**. При большом избытке спирта преобладают побочные реакции, в результате которых образуется до 85 % имидодифосфорилпроизводных **XII**.

**XI****XII**

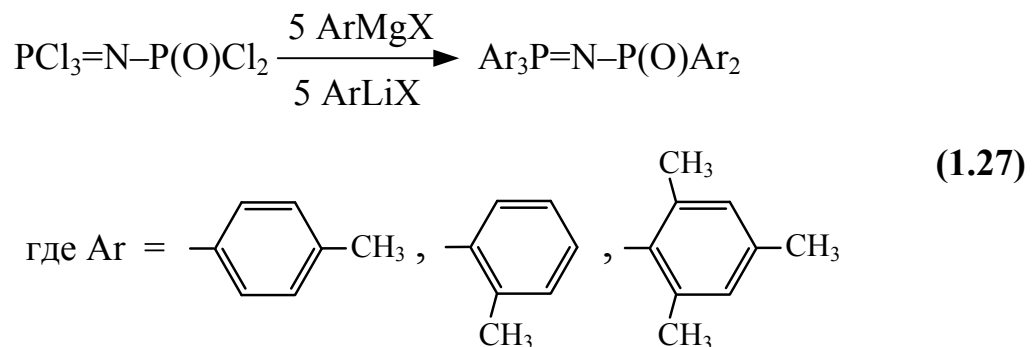
В реакциях алкокситриметилсилана с ТХДФ авторами были получены моноалкоксифосфазофосфонилы, которые также были охарактеризованы помощью ³¹P ЯМР спектроскопии [23].

1.2.4 Взаимодействие трихлорфосфазодихлорфосфонила с реактивами Гриньяра

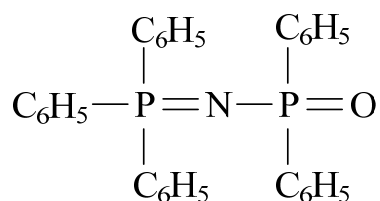
Исследования, проведенные F. Aslan и др. [24], показали, что при взаимодействии ТХДФ с реактивами Гриньяра могут быть получены производные различной степени замещения, а также фосфорильные соединения (схема 1.26). Однако выходы соединений крайне низкие.



Исследования методов получения арилпроизводных ТХДФ через синтез Гриньяра, проведенные M. Arslan и др. [25], позволили установить, что при взаимодействии ТХДФ с различными арилмагнийхлоридами или ариллитиевыми соединениями образуются преимущественно пентазамещенные производные:



Важную роль в этой реакции играет стерический фактор. Так, при реакции ТХДФ с фенилмагнийхлоридом выход пентазамещенного производного строения XIII составил 35 %:



XIII

В реакции с п-толилмагниихлоридом выход пентазамещенного продукта составляет 15 %, с о-толилмагниихлоридом – 10 %.

В реакции с наиболее пространственно затрудненным мезитилмагниибромидом выход пентазамещенного продукта составил всего лишь 5 %.

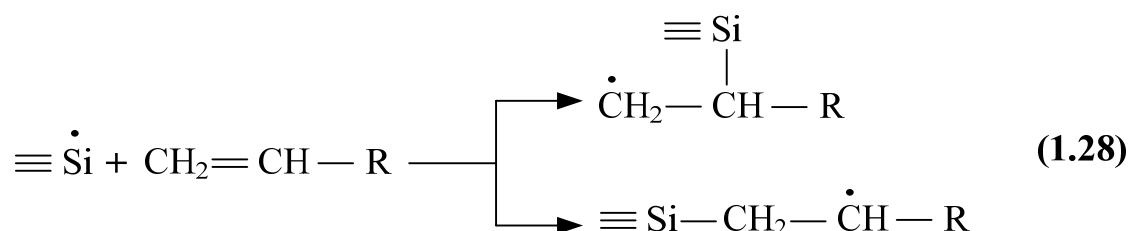
1.3 Гидросилилирование алкенов

Гидросилилирование алкенов является одним из наиболее важных методов для синтеза кремнийорганических соединений, который особенно широко используют для производства мономеров, содержащих функциональные группы.

Впервые о гидросилилировании сообщил Sommer в 1947 г., когда осуществил взаимодействие трихлорсилана и 1-октена в присутствии катализатора ацетилпероксида. Позже в 1957 г. Спайер предложил использовать более эффективный катализатор – гексахлорплатиновую кислоту. Гидросилилирование в зависимости от способа инициирования может проходить либо по радикальному, либо, преимущественно, по ионному механизму. В качестве катализатора может быть использован нуклеофил (например, третичный амин), кислота Льюиса, металл, закрепленный на подложке, металл, восстановленный *in situ* или комплекс переходного металла [26].

Каталитическое присоединение органических и неорганических гидридов кремния к алкенам, арилалкенам и циклоалкенам, а также к различным их производным, приводит к образованию соответствующих алкильных производных кремния. При этом процесс протекает против правила Марковникова, или по правилу Фармера: при присоединении молекулы силана (Si–H связь) к несимметричной углерод-углеродной двойной связи атом кремния присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода [27, 28].

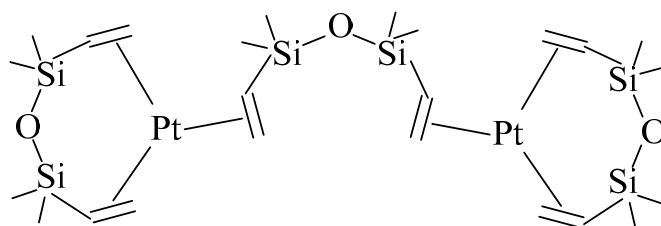
С точки зрения механизма реакции соблюдение этого правила обусловлено тем, что неспаренный электрон остается в той позиции, в которой возможна наибольшая его делокализация. Таким образом, достаточно важно при проведении гидросилилирования установить, какой из двух возможных радикалов будет наиболее устойчивым (1.28).



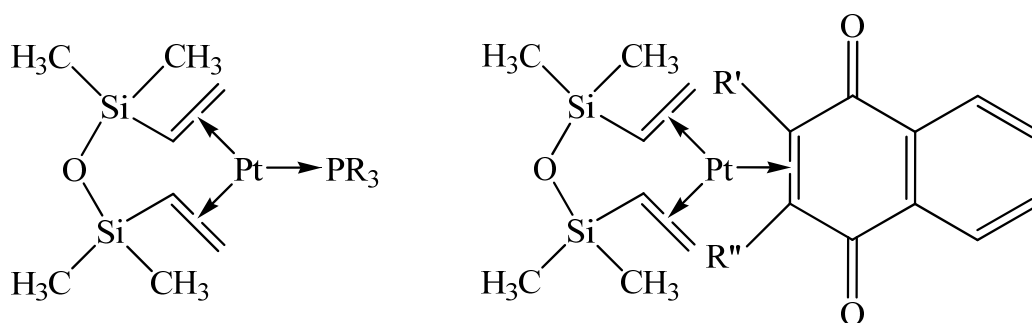
Согласно данным об энергии разрыва связи C–H, стабильность радикалов возрастает в следующем ряду: первичный < вторичный < третичный. Таким образом, из двух вероятных радикалов более устойчивым является тот, в котором неспаренный электрон находится при вторичном атоме углерода: к нему присоединяется протон силана, а силильная группа, соответственно, присоединяется в концевое положение [28].

Хотя для гидросилилирования были опробованы многие катализаторы, большинство научных и промышленных синтезов проводят в присутствии комплексов платины ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6 \text{H}_2\text{O}$). Раствор этого катализатора в изопропиловом спирте (1 – 10 %) называют катализатором Спайера. Помимо изопропанола в качестве растворителя применяют: спирты, кетоны, альдегиды, эфиры, сложные эфиры, ТГФ, углеводороды.

В 1973 г. был получен катализатор Карstedта путем обработки гексахлорплатиновой кислоты винилсилоксаном, который с 1980 г. начали активно применять в реакциях гидросилилирования:



В последние годы было синтезировано много новых платиновых комплексов (Pt(0) и Pt(II)) и исследована их эффективность при гидросилилировании кратной связи углерод-углерод [27]. Так же в качестве катализаторов для гидросилилирования применяли PtCl₂L₂ и Pt₂Cl₄L₂, где L – алкен, алкин, нитрил, фосфин и т.д. Ниже приведены формулы производных катализатора Карstedта – комплексы с фосфинами и хинонами.

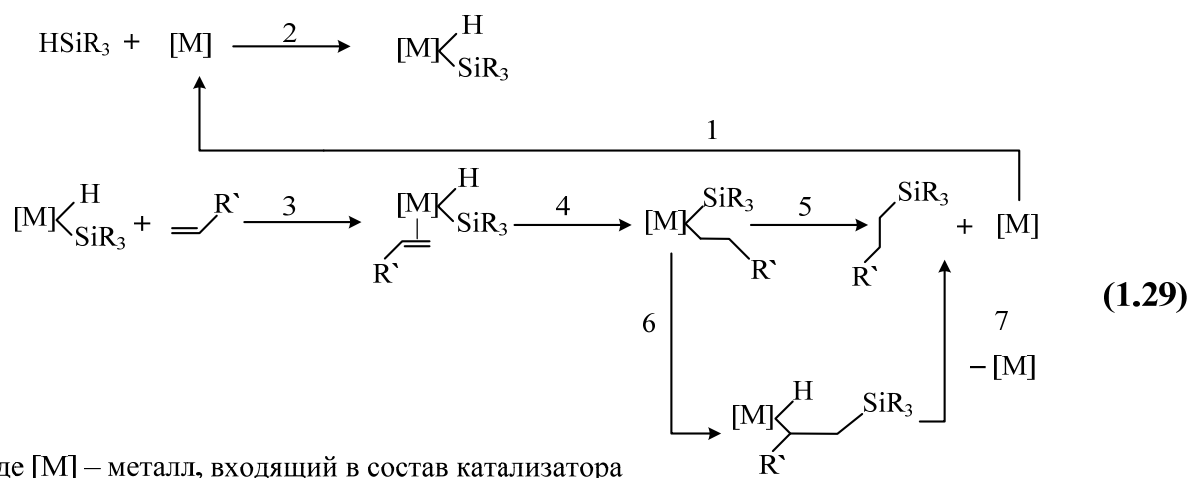


Несмотря на высокую активность катализатора, во многих случаях необходимо наличие сокатализатора для повышения каталитической активности и региоселективности [27].

Механизм гидросилилирования, катализируемое комплексами переходных металлов, был предложен в 1965 г. Chalk и Harrod (1.29) и состоит из следующих стадий:

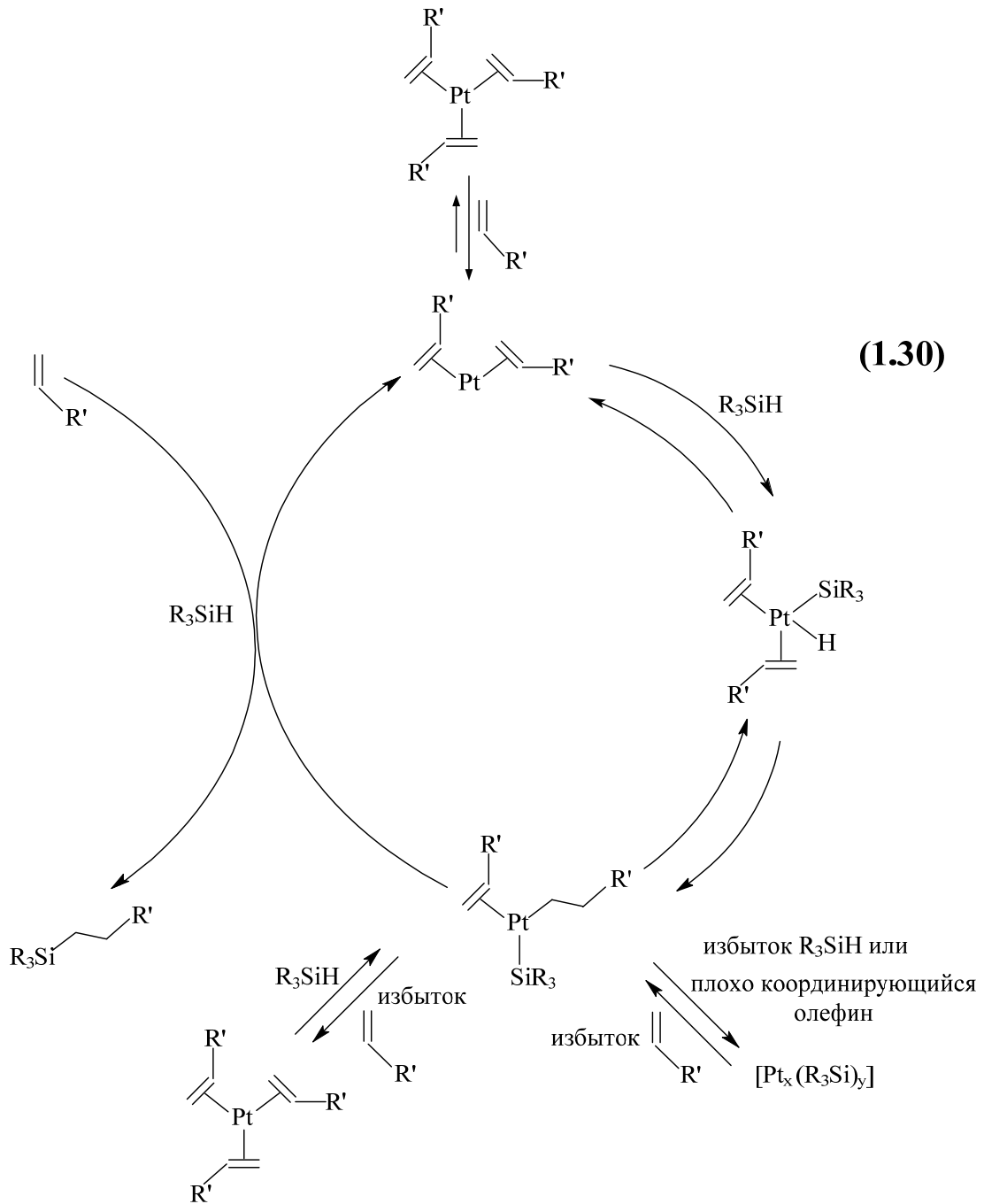
- активация исходного комплекса в течение индукционного периода;
- окислительное присоединение тризамещённого силана к металлическому центру;
- координация соединения, содержащего олефиновую группу на металлическом центре;

– внедрение лиганда;
 – образование кремнийорганического соединения в результате взаимодействия с избытком олефина и регенерация катализатора [27, 29].

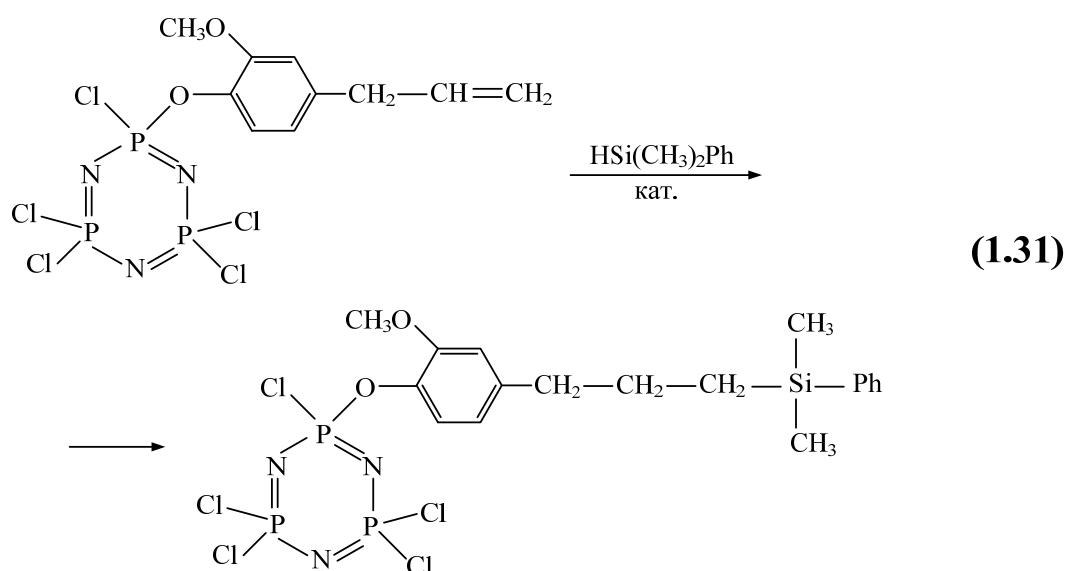


Реакция восстановления силалкана из [алкенил–M]–SiR₃ комплекса неясна с точки зрения стехиометрии, и для ее объяснения необходимо рассмотрение модифицированного механизма Chalk и Harrod, который включает в себя стадию внедрения алкена в связь металл-кремний (6), за которой следует отщепление металла от комплекса (7) и образование связи C–H [27].

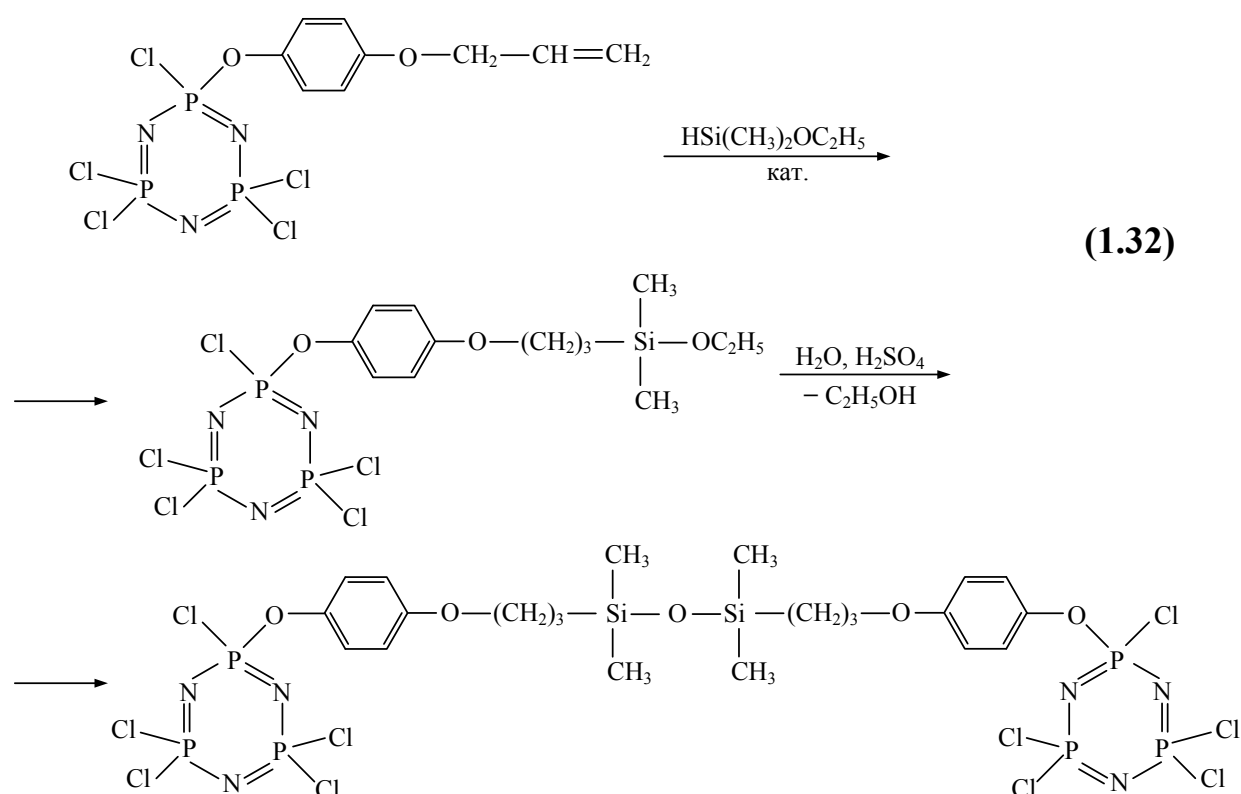
Схема процесса гидросилилирования с использованием катализатора Карстедта представлена ниже [30]:



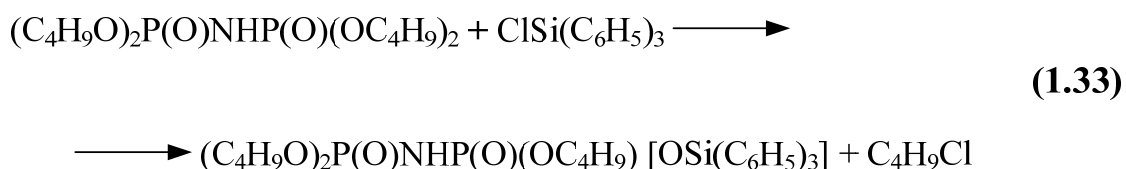
Гидросилилирование является одним из способов присоединения кремнийсодержащих групп к фосфазенам с ненасыщенными радикалами с образованием силоксанофосфазенов [31]. Так, ван де Грампель с сотр. исследовали гидросилилирование циклотрифосфазенов с заместителями, содержащими ненасыщенные $\text{C}=\text{C}$ связи. В качестве гидросилилирующего агента выступали такие соединения, как 1,1,3,3-тетрамилдисилоксан, 1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксан, диметилфенилсилан, дихлорметилсилан (1.31). Реакции проводили в присутствии катализатора Карстедта.



Последующий гидролиз гидросилилированных соединений, содержащих алкоксигруппы, ведет к их конденсации с образованием олигомеров следующего строения:



В работах [32, 33] проведено исследование закономерностей и механизма взаимодействия тетрабутилового эфира имидодифосфорной кислоты с триорганогалогенсиланами (например, с трифенилхлорсиланом).



Полученные данные указывают, что реакция протекает с ионизацией связи P–OC₄H₉ и атакой карбокатиона на молекулу хлорсилана. Образующаяся связь P–O–Si оказалась гидролитически нестойкой, под действием влаги воздуха происходил гидролиз с образованием силанола и триалкилового эфира имидодифосфорной кислоты.

1.4 Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны

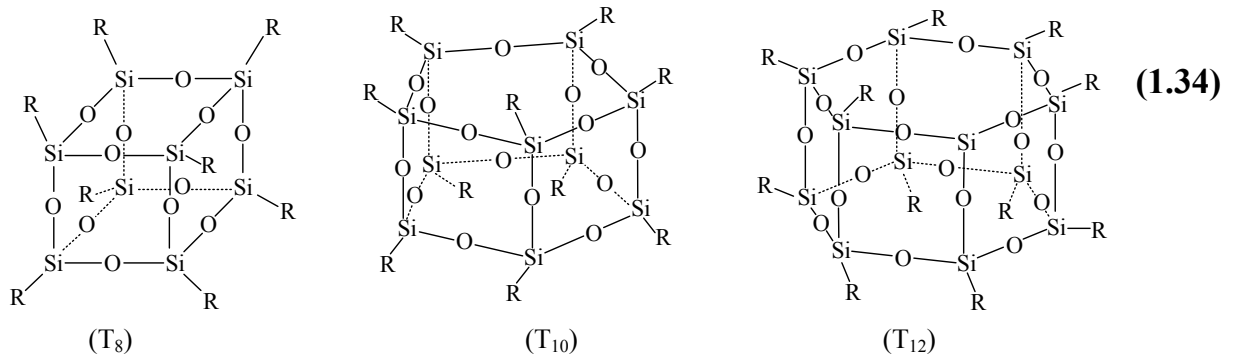
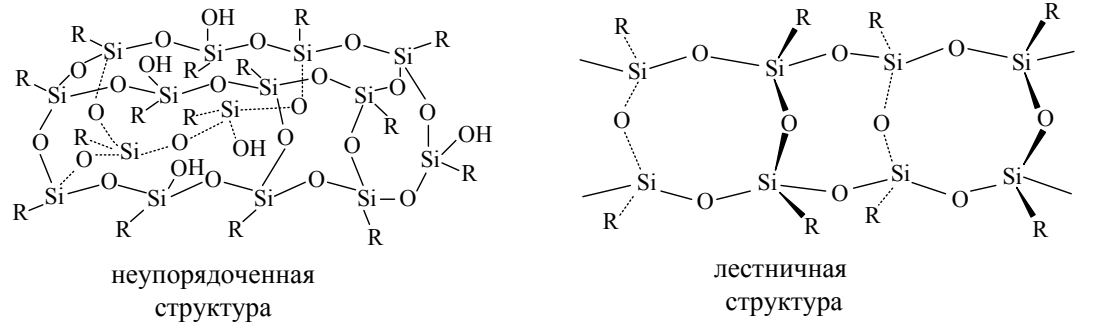
В последнее время возрастает интерес к новым материалам, обладающим специальными химическими, механическими или физическими свойствами. В связи с этим, наблюдается увеличение потребности в органо-неорганических гибридных полимерных материалах для широкого практического применения. Наноструктура, степень организации и свойства, которые могут быть достигнуты для таких материалов, зависят от химической природы этих компонентов и их совместимости [34].

В этой связи, все больше внимания уделяют силсесквиоксанам со специфическими клеточными структурами – полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны [35].

Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (ПОСС) являются интересным классом трехмерных органо-неорганических гибридов с общей формулой (RSiO_{1.5})_n, где R = H, алкил-, арил-, галоген; n – целое число ≥ 4.

Первые олигомерные органосилсесквиоксаны (CH₃SiO_{1.5})_n были выделены в качестве индивидуальных соединений Scott в 1964 г. через термолиз полимерных продуктов, полученных согидролизом из метилтрихлорсилана и диметилхлорсина [35].

Силсесквиоксаны включают различные структуры от лестничных до кубических (1.34).

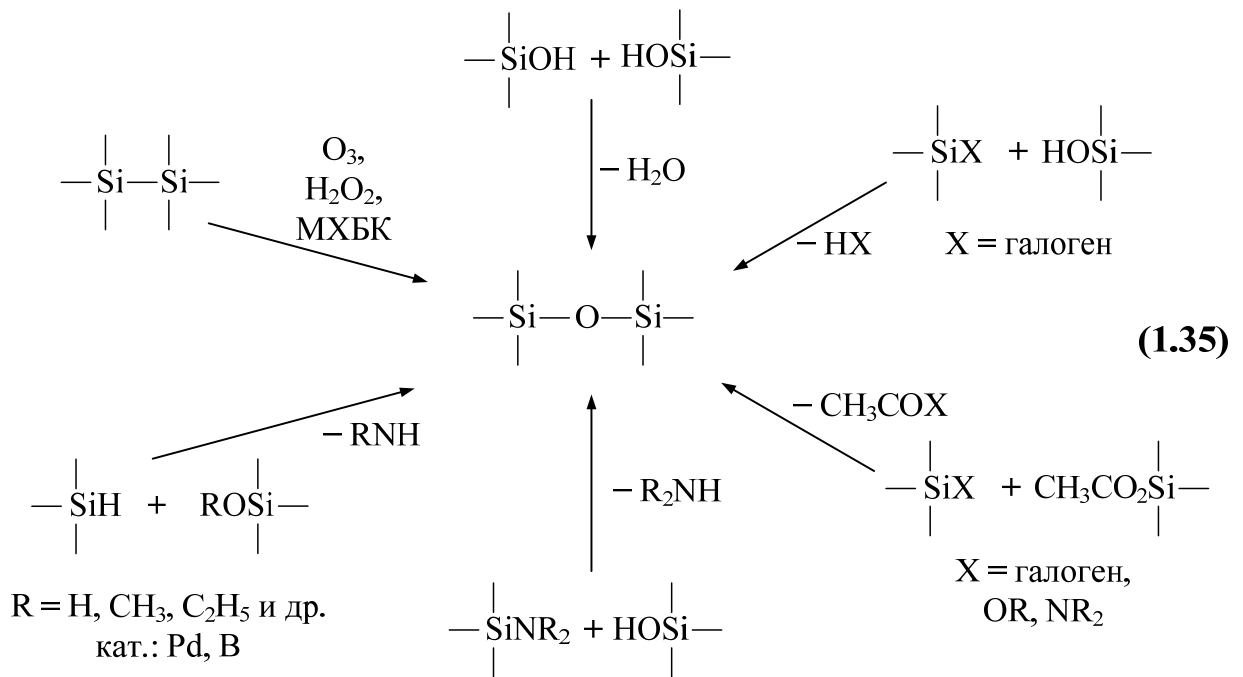


В 1995 г. Ванеу с сотр. описали структуры, получение, свойства и применение лестничных силсесквиоксанов (1.34). Такие полимеры обладают исключительной термической стабильностью и показывают стойкость к окислению даже при температуре более 500 °С. Полимерные лестничные силсесквиоксаны нашли широкое применение: в электронных и оптических приборах, в качестве жидких кристаллов, в мембранах и др. [35].

Гибридные молекулы ПОСС состоят из внутреннего неорганического каркаса $(\text{SiO}_{1.5})_x$, содержащего инертные (необходимы для улучшения

смешиваемости с полимерным материалом) или реакционноспособные (позволяют связывать клетки с полимерами при помощи реакций сополимеризации или прививки на основную цепь) органические заместители. Внедрение таких молекул в полимерный материал улучшает его механические свойства, повышают температуры стеклования и разрушения. Благодаря возможности установления взаимосвязи структура–свойства можно создавать ПОСС с заданными свойствами для практического применения [34, 35, 36].

Обычно образование связи Si–O–Si происходит в результате гомоконденсации силанолов или совместной конденсации хлорсиланов или аминсиланов с силанолом. Эти реакции проводят при нагревании с использованием в качестве катализатора кислоты или основания [37, 38]. Типичные реакции образования Si–O–Si связи приведены ниже:



В настоящее время существует большое количество реакций для синтеза ПОСС и их производных. Эти реакции можно разделить на две группы в зависимости от природы исходного материала. Первая группа включает реакции образования связи Si–O–Si с помощью гидролитической поликонденсации трифункциональных мономеров типа RSiX_3 , где R – это химически стабильный органический заместитель или H, а X – реакционноспособный заместитель такой, как Cl, –OH или –OR (схема 1.35) [34, 35]. Основными реакциями здесь являются

образование трисиланола, конденсация последнего в дисилоксантетраол и дальнейшее формирование высших гомологов силанолов (схема 1.36) или силсесквиоксанов со структурами, приведенными на рисунке 1.34 [38]:

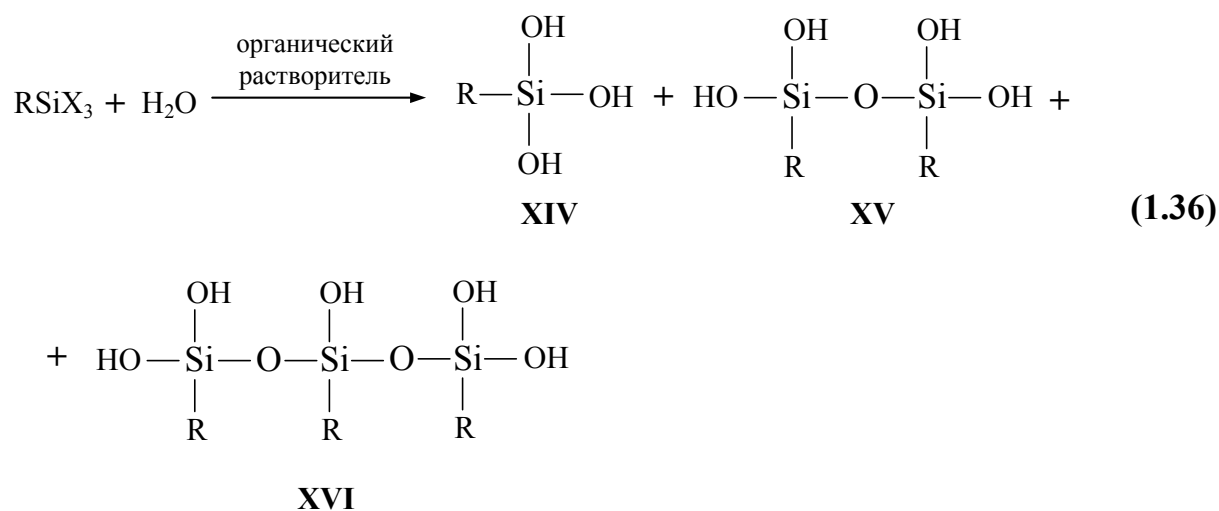
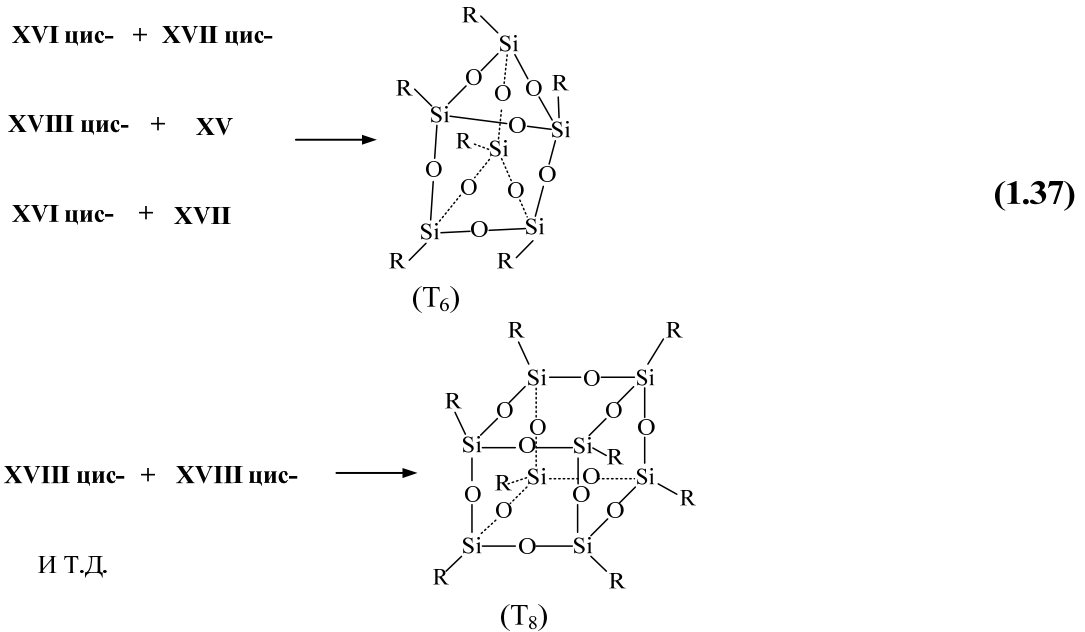
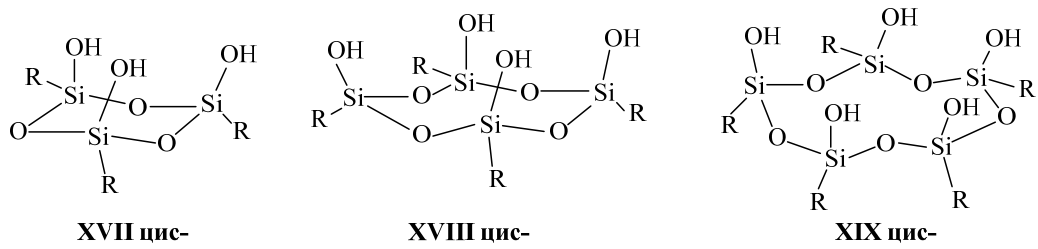


Схема 1.37 образования ПОСС с полностью и не полностью конденсированными структурами представлена ниже.

Это многостадийный процесс, который предполагает тщательный контроль за несколькими факторами: концентрация исходного мономера в растворе, природа растворителя, тип применяемого катализатора, температура, характер заместителя X и функциональной группы R в исходном мономере, растворимость полиэдральных олигомеров, количество исходной воды [34].



T₁₀ и T₁₂ получают аналогично

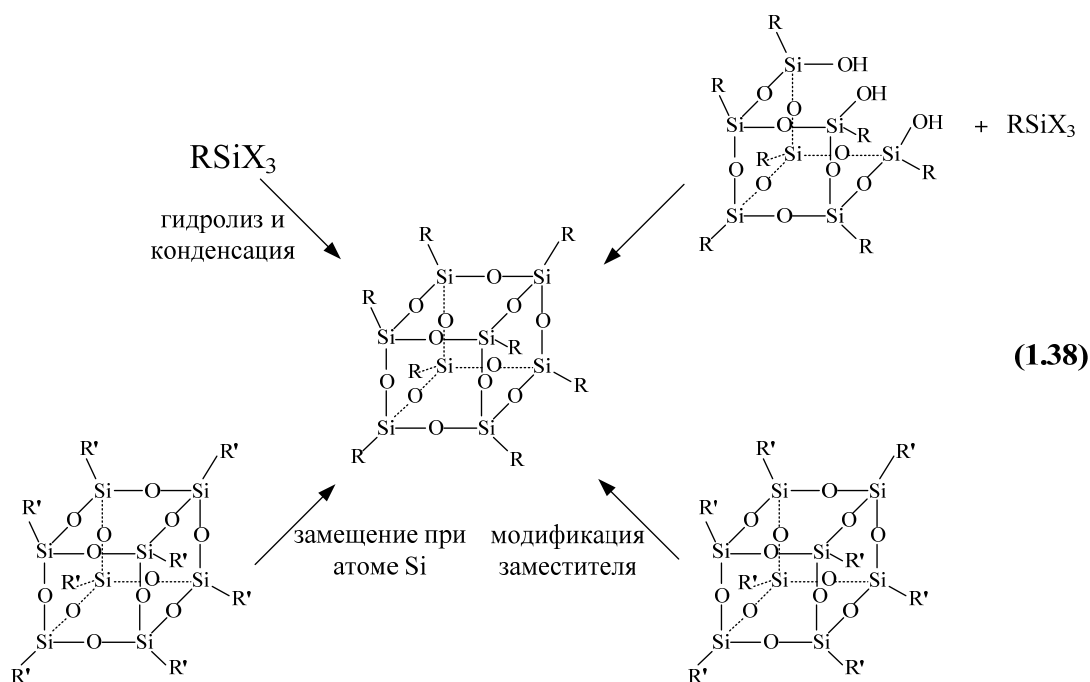
Медленное добавление воды помогает держать концентрацию образующихся силанольных групп низкой, хотя этого можно достичь тщательным подбором растворителя, например, спирт стабилизирует силанольные группы. Так, ПОСС с $n = 4$ и 6 могут быть получены только в неполярном или слабополярном растворителе при 0 или 20 °С, а октафенилсилсесквиоксан Ph₈(SiO_{1.5})₈ легко образуется в бензоле, нитробензоле, пиридине или бензиловом спирте при высоких температурах (100 °С). Некоторые примеры поликонденсации, которые приводят к образованию ПОСС, приведены в таблице 2 [34, 35].

В качестве альтернативы ПОСС могут быть образованы из линейных, циклических или полициклических силоксанов, которые являются производными RSiX₃ типа мономера.

Таблица 2 – Синтез ПОСС $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ конденсацией исходных силанов RSiX_3

R	n	X	Растворитель	Катализатор	Выход, %
H	8	OCH ₃	циклогексан	HCl+CH ₃ COOH	13
H	10, 12, 14, 16	Cl	бензол	H ₂ SO ₄ +SO ₃	15 – 35
CH ₃	6	OC ₂ H ₅	бензол	HCl	–
CH ₃	8	Cl	метанол	HCl	37
CH ₃	10, 12	OC ₂ H ₅	бензол	KOH	–
C ₂ H ₅	6	OC ₂ H ₅	бензол	HCl	–
C ₂ H ₅	8	Cl	метанол	HCl	37
C ₂ H ₅	10	Cl	бутанол	HCl	16
c-C ₆ H ₁₁	6	Cl	ацетон	HCl	7
c-C ₆ H ₁₁	8	OCH ₃	нитробензол	OH	–
CH=CH ₂	8	OCH ₃	метанол	HCl	20
CH=CH ₂	10	OCH ₃	бутанол	HCl	–
C ₆ H ₅	8	OCH ₃	бензол	PhCH ₂ (CH ₃) ₃ NOH	88
C ₆ H ₅	10	OC ₂ H ₅	ТГФ	Me ₄ NOH	–
C ₆ H ₅	12, 22, 24	OC ₂ H ₅	ТГФ	Me ₄ NOH	–

Второй класс реакций синтеза ПОСС и их производных включает превращения заместителей при атоме кремния без затрагивания скелета молекулы Si–O–Si [35]. Например, для создания ПОСС структуры T₈ проводят химическую модификацию функциональных групп уже существующего T₈ с образованием новых производных [39]:



1.5 Метакриловые полиорганосилсесквиоксаны

В литературе довольно много сообщений о функционализации силсесквиоксанов метакриловыми группами.

Так Nishiyama с сотр. исследовали механизм гидролиза и конденсации γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) с помощью ЯМР спектроскопии. Была определена зависимость гидролиза и конденсации мономера от количества воды [40].

Изучение процесса гидролиза А-174 в 1 %-ном водном растворе с помощью Фурье ИК-спектроскопии проводили Pantoja с сотр. [41]. В ходе исследований было определено влияния времени гидролиза на образование Si–ОН групп.

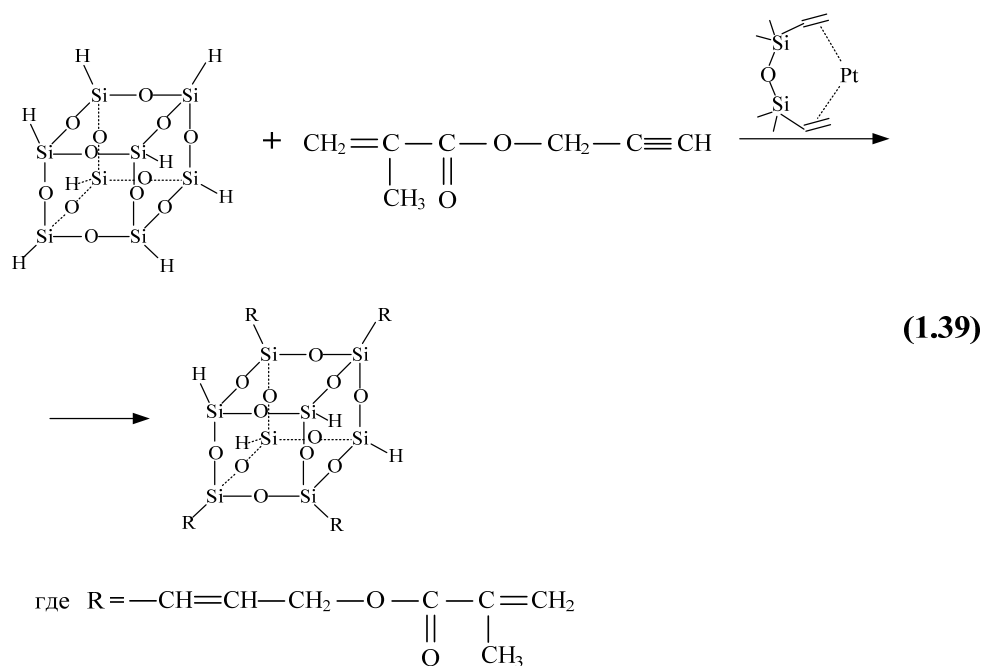
В статье [42] проведено изучение процесса согидролиза триэтоксисилана (ТЭС) и органотриэтоксисилана $[\text{RSi}(\text{OEt})_3; \text{R} = \text{Me} \text{ или } \text{Ph}]$ с помощью ^{29}Si ЯМР спектроскопии. Целью исследования было выяснение влияния R группы на реакцию соконденсации между ТЭС и $\text{RSi}(\text{OEt})_3$. Авторы статьи проводили синтезы при различном мольном соотношении органоксисиланов с использованием кислого катализа.

Синтез высокомолекулярных силсесквиоксанов, основанных на γ -глицидоксипропилтриметоксисилане (ГПТМС) и А-174 приведен в [43]. Гидролитическую конденсацию ГПТМС проводили с использованием в качестве катализатора 0,1N раствор муравьиной кислоты при мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 3$. Гидролитическую поликонденсацию А-174 осуществляли в массе с 98 % HCOOH при $T = 50$ или 70 °C и мольном соотношении $\text{HCOOH}/\text{Si} = 3$ или 6. Конечные продукты были охарактеризованы с использованием UV-MALDI-TOF спектрометрии, ИК- и ЯМР спектроскопии. Во время начальных стадий гидролитической конденсации были получены соединения с 7 – 12 атомами Si, главным образом, неполностью конденсированных (1 – 3 OH группы на одну молекулу) и лестничных структур (4 OH группы на одну молекулу).

В работе [44] авторы предлагают проводить синтез полиорганосилоксанов с различными структурами, включающими $\text{RSiO}_{1.5}$ ($R = \text{Me}, \text{Ph}$), $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ $\text{SiO}_{4/2}$, при высоких температурах (порядка 200 – 300 °C) и давлениях и в отсутствие катализаторов и растворителей.

Получение метакрилатсодержащих силсесквиоксанов гидролитической поликонденсацией А-174 в кислых условиях с использованием в качестве растворителей метакриловых мономеров приведено в [45, 46]. В результате были получены неполностью конденсированные структуры: $\text{T}_6(\text{OH})_2$, $\text{T}_7(\text{OH})$, $\text{T}_8(\text{OH})_2$, $\text{T}_9(\text{OH})$, $\text{T}_{10}(\text{OH})_2$ и $\text{T}_{11}(\text{OH})$. Модифицированные таким образом мономеры способны к фотополимеризации: в частности, их можно применять в стоматологической промышленности.

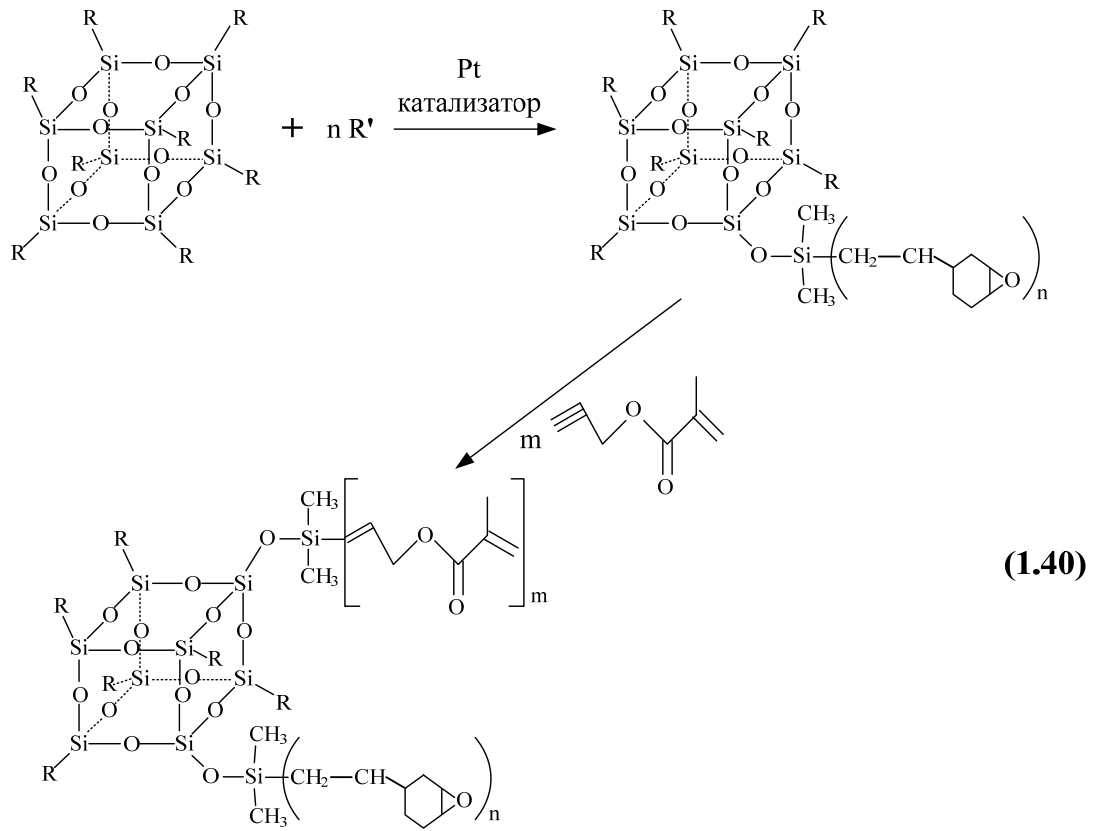
Гидросилилирование T_8H пропаргилметакрилатом, катализируемое $[\text{Cr}_2\text{PtCl}_2]$ – дициклопентадиенилплатинодихлоридом, приводит к ряду частично и полностью замещенных производных [27].



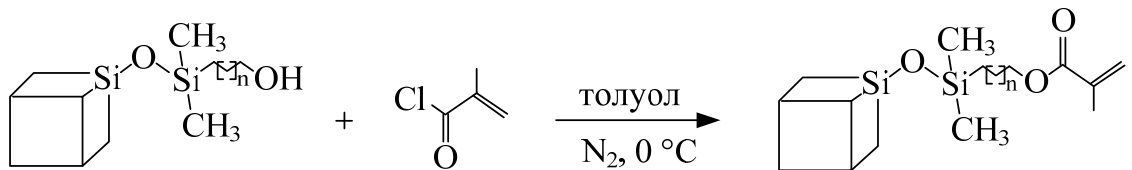
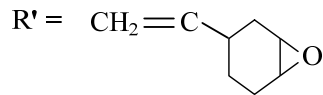
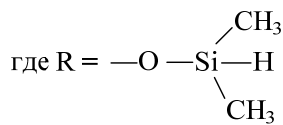
Силсесквиоксаны, применяемые в стоматологической промышленности, с различным количеством метакрилатных и/или эпоксидных групп (мультифункциональные), получены реакцией гидросилилирования $\text{H}_8\text{M}_8\text{Q}_8$ пропаргилметакрилатом и 4-винилциклогексанэпоксидом [27,35, 47].

Реакцией гидросилилирования аллилового спирта или 4-пентен-1-ола с последующим ацилированием с метакрилоилхлоридом были получены ПОСС (изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}$) $_7\text{O}_{12}\text{SiOSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, содержащие одну метакрилатную группу [48].

В патенте [49] приведен способ получения органосилсесквиоксансодержащих (например, метакрилатных) композиций для создания защитного покрытия на подложке с целью увеличения стойкости к механическим и химическим разрушениям при одновременном сохранении оптических свойств. Достоинствами предложенного метода являются простота и контролируемость процесса.



$$n + m = 8$$



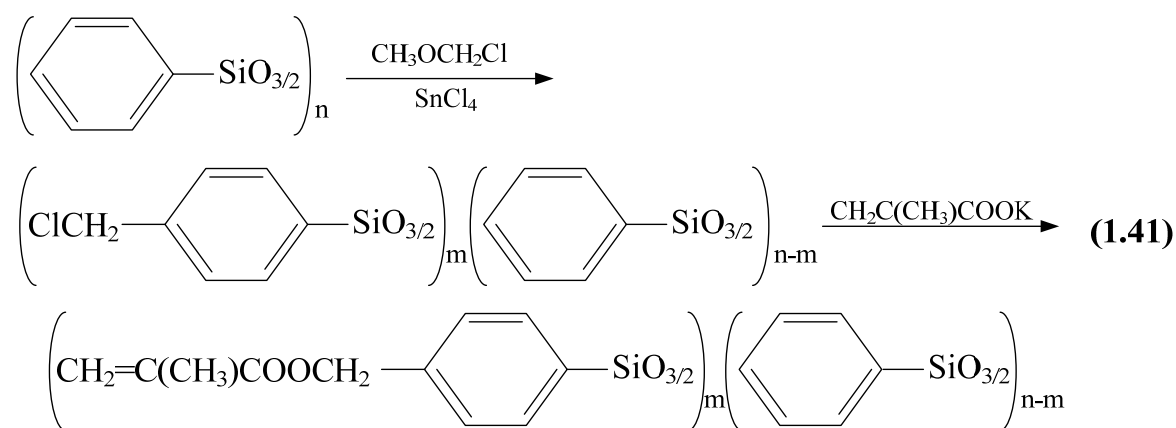
$$n = 1 - 3$$

Исследования, проведенные в [50] показали, что фенилсодержащие ПОСС показывают более высокую термическую стабильность, чем насыщенные алифатические ПОСС.

В патенте [51] получены сополимеры А-174 и метилсилсесквиоксана реакцией конденсации соответствующего алкоксисилана с образованием

полимера с $M_w (1,4 - 1,9) \times 10^3$. Последующей конденсацией с н-бутиламином был получен полимер с $M_w (1,5 - 1,7) \times 10^4$.

О синтезе метакрилатсодержащих метилфторалкилсилсесквиоксанов, которые обладают хорошей совместимостью и способностью сополимеризоваться с фторсодержащими акриловыми мономерами и олигомерами, сообщено в патенте [52]. Например, при гидролизе смеси 3,3,3-трифторпропилтриметоксисилана, А-174 и метилтриэтоксисилана в водно-этанольной смеси в присутствии соляной кислоты с последующей обработкой н-бутиламином, образуется продукт с $M_w = 4,7 \times 10^3$. Причем полученный полисилсесквиоксан является фотоотверждаемым. Этими же авторами были синтезированы и метакрилоксифункциональные полифенилсилсесквиоксаны, которые можно использовать в качестве светочувствительных материалов [52]:

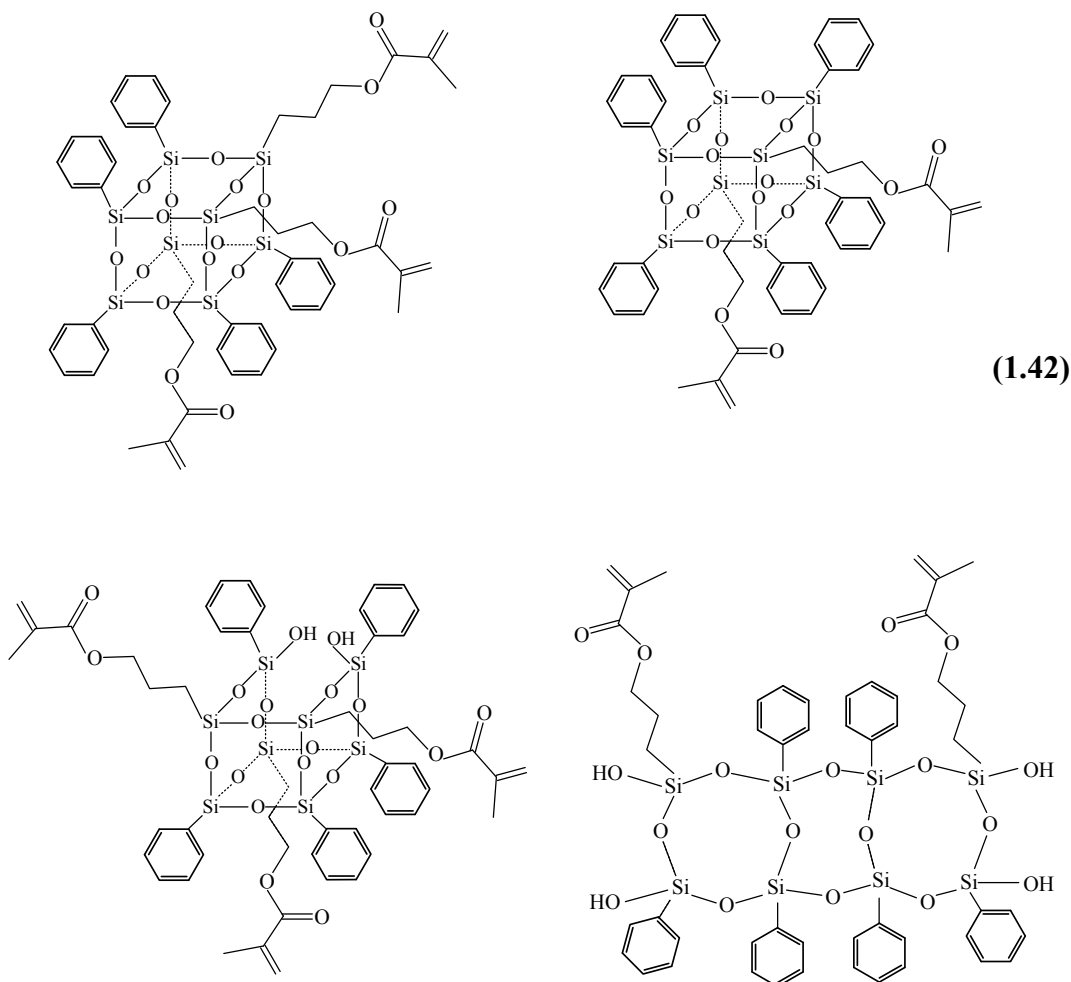


Композиции, содержащие поли(3-метакрилоксипропил-со-метилсилсесквиоксан), можно применять для бескислородной вулканизации полисилоксановых пломбирующих материалов [53] с использованием гидроперекиси кумола в качестве инициатора сшивания композиции.

Schmidt с сотр. [54] получили золь-гель органо-неорганические нанокompозиты на основе алкоксидов циркония, метакриловой кислоты и γ -метакрилоксипропилсилсесквиоксана с химически связанным 4-нитро-4'-(триметоксисилилокси)пропилазобензолом. Полученная композиция показала нелинейные оптические свойства второго порядка.

В [55] исследованы системы, состоящие из фенилтриметоксисилана и А-174, полученные при различном мольном соотношении исходных силанов. В

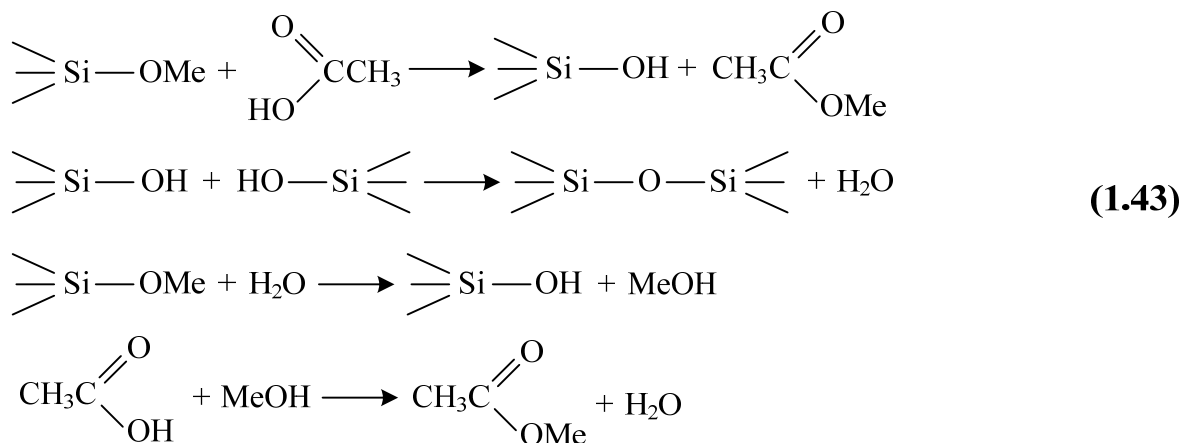
качестве катализатора авторы использовали муравьиную кислоту (мольное соотношение $\text{HCOOH}/\text{силаны} = 3$). Соконденсацию проводили в массе при $T = 50^\circ\text{C}$. В результате проведенной работы полученные силсесквиоксаны были исследованы с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии, предполагаемые структуры которых приведены ниже (1.42).



1.6 Ацидогидролитическая поликонденсация триалкоксисиланов

Реакции оргоаноацетоксисиланов со спиртами и оргоаноалкоксисиланов с органическими кислотами являются эффективными методами синтеза органосилоксанов различного состава и строения. Особенностью данных процессов является образование силоксановой связи при гидролитической поликонденсации в гомогенной среде за счет взаимодействия силанольных групп,

образующихся при ацидолизе алкоксисвязей, при этом процесс, в отличие от ацидогидролитической поликонденсации, протекает в гомогенных условиях. Общая схема процесса может включать следующие реакции (на примере метоксисиланов) [56]:

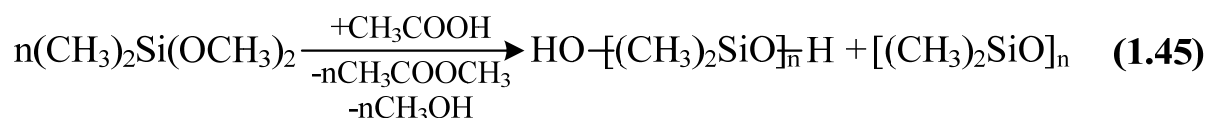


Брутто-превращение при мольном соотношении алкоксисилан : кислота равном 1:1,5 можно представить как:

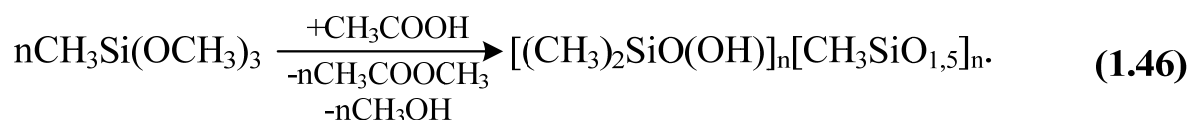


При взаимодействии органоалкоксисиланов с избытком безводной уксусной кислоты было найдено, что процесс может протекать с полной конверсией алкоксильных групп в составе полифункциональных олигомеров или их смесей [57]. При этом уксусную кислоту использовали в качестве активной среды. Принципиальное отличие активной среды от обычных органических растворителей заключается в том, что она не только растворяет исходные реагенты и образующиеся продукты реакции, но и является сореагентом. Таким образом, использование избытка безводной уксусной кислоты в реакции с органоалкоксисиланами может являться эффективным и универсальным способом проведения гидролитической поликонденсации, в котором обеспечивается полная гомогенность реакционной массы, достигается количественная конверсия алкоксильных групп, нивелируются различия в реакционной способности используемых органоалкоксисиланов [57].

Анализ полимерных продуктов реакции диметилдиметоксисилана с безводной уксусной кислотой с помощью методов ГПХ (гель-проникающая хроматография), ГЖХ (газожидкостная хроматография) и ^1H ЯМР, ИК-спектроскопии показал, что при полной конверсии метоксисилильных групп в результате реакции образуется смесь низкомолекулярных циклических силоксанов и линейных олигомеров с концевыми силанольными группами [57]:



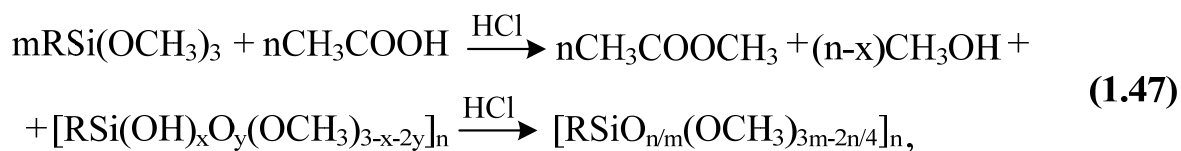
В случае метилтриметокси- и метилтриэтоксисиланов была достигнута полная конверсия алкоксигрупп и получены высокомолекулярные полиметилсилсесквиоксаны с относительно высоким содержанием гидроксильных групп [57]:



При этом природа алкоксигруппы (метокси-, этокси-) не оказывает существенного влияния на состав продуктов.

В аналогичных условиях были осуществлены реакции с фенилтриэтокси- и триметоксисиланми, метилфенилдиметокси- и диэтоксисиланами. Во всех случаях была достигнута полная конверсия алкоксисилильных групп, получены растворимые продукты с высоким содержанием гидроксильных групп, меняющимся от 3,2 % для диметилдиметоксисилана до 4,3 и 5,0 % у метилтриэтокси- и фенилтриметоксисиланов, соответственно [57].

В работе [56] исследована частичная поликонденсация фенил- и метилтриметоксисиланов $\text{RSi}(\text{OMe})_3$ в реакции с уксусной кислотой в присутствии хлористого водорода при различных мольных соотношениях CH_3COOH и $\text{RSi}(\text{OMe})_3$ по схеме:



где R = Me, Ph.

Оптимальным условием реакции ацидолиза является начальная температура 90 – 95 °С. В ходе реакции наблюдается понижение температуры реакционной смеси до 60 °С в связи с образованием низкокипящих метилацетата и метанола.

После полного расходования уксусной кислоты для завершения процесса поликонденсации с участием групп SiOH из реакционной смеси авторы [56] удаляли низкокипящие продукты, постепенно повышая температуру до 135 °С. Во всех случаях происходит полное расходование уксусной кислоты и отгоняются стехиометрические количества метанола и метилацетата.

1.7 Применение олигомерных силоксанов и фосфазенов в стоматологии

В настоящее время, применяемые для реставрации зубов стоматологические материалы, можно разделить на несколько классов: амальгамы, стеклоиономеры, компомерные материалы (компомеры), оркомеры (органическая модифицированная керамика) и композиционные материалы (композиты). Ведущую роль занимают композиционные материалы, технология которых постоянно развивается и совершенствуется. Появляются новые материалы с улучшенными физическими и химическими свойствами. Разнообразие их на сегодняшний день позволяет выбрать подходящий материал в зависимости от степени повреждения зуба, повысить эстетичность, а также долговечность и функциональность реставрации [58, 59].

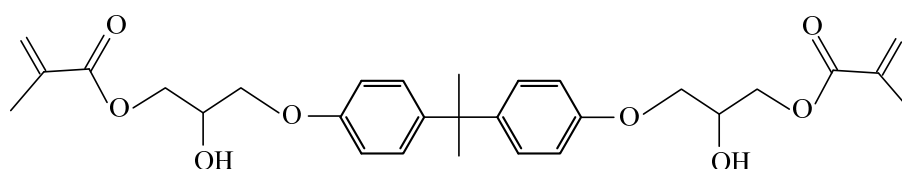
По определению композитным материалом называется полимерный пломбировочный материал, состоящий из трех компонентов: органической матрицы, неорганического наполнителя и поверхностно-активного вещества – силана [58].

К основным физико-механическим параметрам композиционных материалов относят полимеризационную усадку, прочность на сжатие и растяжение, рентгеноконтрастность, коэффициент термического расширения, а к химическим – глубину полимеризации, тип органической матрицы, тип наполнителя, устойчивость к действию света [59].

Преимуществами композитов перед силикатными цементами и ненаполненными метилметакрилатными смолами являются их высокие прочностные, эксплуатационные и эстетические характеристики, а также меньшая усадка. Обычно стоматологический полимерный наполненный композит состоит из 15 ÷ 25 % по массе свободно-радикально полимеризуемой органической матрицы и 75 ÷ 85 % по массе смеси различных неорганических наполнителей, а также фотоиницирующей системы или в некоторых случаях других сшивающих систем и дополнительных добавок [60].

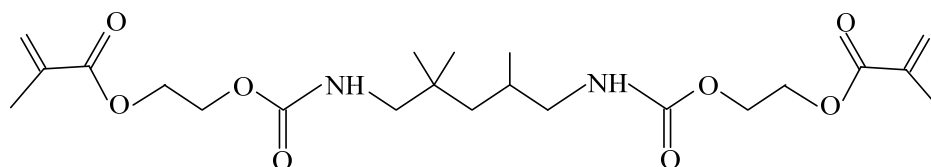
Основу для развития композиционных материалов заложил Bowen в 1962 г., когда предложил использовать в качестве мономера вместо метилметакрилата продукт реакции глицидилметакрилата и бисфенола А с более высокой молекулярной массой и наполненного кварцевой мукой. Продукт получил название мономера Bowen или бис-ГМА (1.48) и на много лет стал универсальным связующим большинства композитов и адгезивов стоматологического, медицинского и технического назначения [61].

В качестве органической матрицы используют метакриловые мономеры типа: 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропил)фенил] пропан (бис-ГМА или мономер Bowen), этоксилированный бис-ГМА (ЕВРDMA), 1,6-бис-[2-метакрилоилоксиэтоксикарбониламино]-2,4,4-триметилгексан (уретан диметакрилат или УDMA), додеканодиол диметакрилат (D₃MA), триэтиленгликоль диметакрилат (ТГМ-3) [58, 60, 61].



Бис-ГМА

(1.48)



УДМА

В результате свободно-радикальной полимеризации таких мономеров происходит образование трехмерной пространственной сетки. Поэтому на выбор мономеров значительно влияет реакционная способность, вязкость и полимеризационная усадка композита, а также механические свойства и водопоглощение сшивающего композита [60].

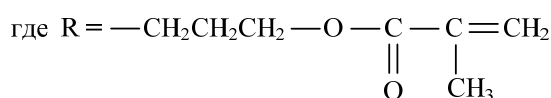
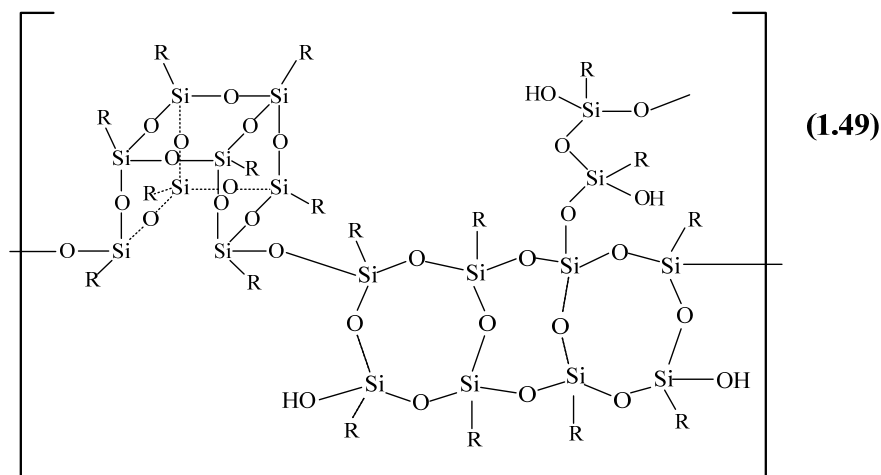
В 1977 г. Dart и др. создали пломбировочный материал, который полимеризовался видимым светом с длиной волны $400 \div 500$ нм. Для этой цели авторы использовали 0,2 ÷ 0,5 % по массе смеси камфорохинона и третичного амина, например, этил-п-диметиламинобензоат. Так как действие камфорохинона проявляется при низкой температуре, то система является высоко реакционноспособной, имеет хорошую стабильность при длительном хранении и не показывает изменение цвета, при этом является не токсичной и без запаха. Это позволило добиться более полной полимеризации композита и улучшить его химико-физические свойства [58, 60].

На свойства композитных реставрационных материалов значительно влияют используемые наполнители, которые повышают твердость материала, уменьшают полимеризационную усадку, предотвращают деформацию органического матрикса, снижают коэффициент теплового расширения, улучшают эстетические свойства материала и уменьшают адсорбцию воды. Поэтому композиты классифицируют в соответствии с типом применяемого наполнителя: плавленный и кристаллический кварц, алюмосиликатное и

борсиликатное стекло, двуокись кремния и т.д. Свойства композита зависят от размера частиц наполнителя, состава и формы частиц (сферическая, треугольная, многоугольная, ромбовидная и т.д.) [58].

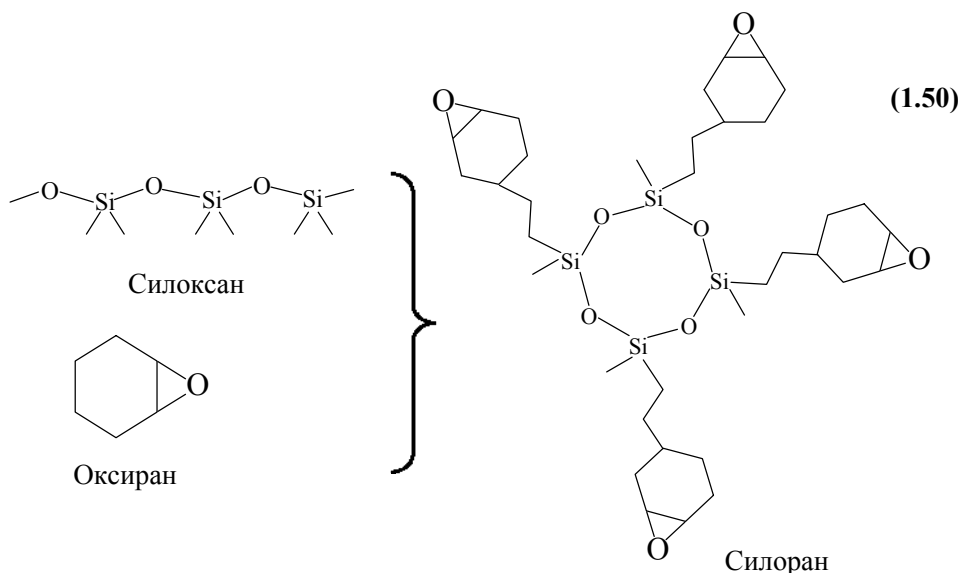
Стоматологический наполненный композит содержит ряд других добавок. Ингибиторы, такие как фенолы, например, 2,6-ди-трет-бутилметилфенол и монометилэфир гидрохинона, добавляют для предотвращения преждевременной фотополимеризации при комнатной температуре. УФ-фотостабилизаторы, такие как 2-гидроксibenзофенон или 3-(2-гидроксифенилбензотриазол) в количестве 0,1 ÷ 0,5 % по массе защищают композит от фоторазрушения, которое может вызвать изменение цвета наполненного материала. Часто используют и цветные пигменты в количестве 0,001 ÷ 0,05 % по массе для того, чтобы соответствовать эстетическим требованиям для наполненных композитов [58, 60].

В настоящее время появляется много работ, направленных на модификацию полимерной матрицы и наполнителей с целью улучшения физико-механических свойств полимерных пломбирочных материалов. Среди таких модификаторов следует упомянуть полиорганосилсесквиоксаны. Так была проведена модификация поверхности наполнителя (SiO_2) аппретом – А-174 [62]. Аппрет за счет наличия в нем гидроксильных групп и органических радикалов осуществляет связь между наполнителем и полимерной матрицей. Однако для снижения полимеризационной усадки и содержания остаточного мономера в композиционных материалах была создана органическая матрица на основе полиорганосилоксанов (1.49).



Содержание таких полисилоксановых структур в матрице композита приводит к повышению прочности при изгибе, уменьшает истираемость, повышает устойчивость к изменению цвета пломбирочного материала [62].

Известно использование силорановых систем, состоящих из силоксанов и оксиранов (1.50), которые обеспечивают биосовместимость, гидрофобность, уменьшают полимеризационную усадку, обеспечивают эстетичность и исключительные механические свойства [63].



В статье [64] приведено использование порошка гидроксиапатита в качестве наполнителя в стоматологических композициях, при этом поверхность гидроксиапатита была обработана с помощью аппретирующего агента – силана А-174. Внедрение такого модифицированного наполнителя в органическую

матрицу не изменяет механические свойства наполненных композиций, но приводит к значительному увеличению значения модуля Юнга. Силанизированный гидроксиапатит улучшает связь с полимерной матрицей и слоем фосфата кальция.

Исследования наполненных гидроксиапатитом полимерных композиционных материалов провел и С. Domingo с сотр. [65]. В качестве матрицы авторы использовали смесь мономеров (бис-ГМА и β -гидроксиэтилметакрилат (β -ГЭМ)). Оказалось, что механические свойства получаемых композитов лучше по сравнению с силанизированными наполнителями.

Перспективным является использование олигомерных фосфазенов, содержащих в своем составе метакриловые и карбоксильные группы, в качестве модификаторов стоматологических полимерных композиций [66]. Было показано, что такие модификаторы проявляют высокую стабильность, обладают высокими физико-механическими характеристиками, а также высокой биологической совместимостью к тканям зуба.

В патенте [67] представлена стоматологическая полимерная композиция, содержащая метакриловые производные полиарилоксифосфазена, которая является стабильной при хранении, при этом обладает высокими прочностными характеристиками, низким водопоглощением и водорастворимостью.

Объектом исследования в патенте [68] является композиционный материал, содержащий от 10 до 90 % по массе линейного фосфазена, содержащего способные к полимеризации радикалы, такие как гидроксиэтилметакрилат, гидроксипропилметакрилат. Такие композиты обладают низкой полимеризационной усадкой, низким коэффициентом термического расширения, низким водопоглощением, высокой прочностью на изгиб.

В патенте [69] получен полимерный гидрогель на основе фосфазеновых полимеров с метакриловыми, акриламидными и др. группами, которые способны образовывать поперечные сшивки в результате УФ-облучения, за счет сшивающих агентов и/или ферментов, а также в результате изменения

температуры. В результате образования геля формировалась прочная сетка за счет химической сшивки. Такой материал был использован для стоматологических материалов, таких как имплантаты, в качестве искусственных хрящей, для материала-носителя физиологически активных веществ и так далее. Кроме того, можно было легко управлять размерами пор гидрогеля.

В патенте [70] описаны стоматологические самопротравливающие адгезивные системы. В полимерную матрицу входили бис-ГМА фосфат и др. метакрилаты фосфорной кислоты, β -ГЭМ, камфорохинон. Такая композиция легче проникала в дентин и эмаль, образуя гибридный слой, улучшая прочность сцепления.

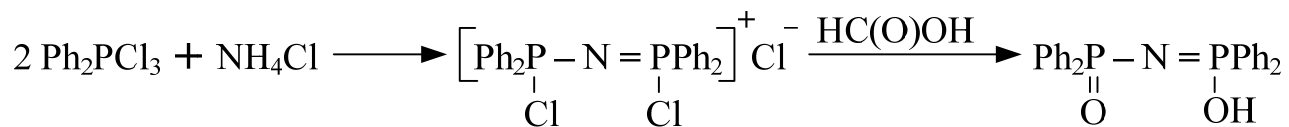
Дальнейшие исследования показали эффективность использования композиционных материалов на основе гибридных олигомерных силоксанов и фосфазенов [71, 72, 73].

1.8 Применение фосфазофосфониллов для экстракции металлов

В последнее время все больше внимания уделяют исследованиям как неорганическим, так и органометаллическим соединениям, содержащим имидодифосфорные лиганды. Такие соединения находят широкое применения в качестве каталитических систем, биологически активных комплексов металлов (например, серные эфиры тетрафенилмоноотио- и дитиоимидодифосфорных кислот); используют для создания новых материалов (например, люминесцентные комплексы лантанидов с возможностью их дальнейшего применения в световых приборах и датчиках). Особый интерес вызывают имидодифосфаты и их аналоги для изучения процесса экстракции металлов [74].

Так получение некоторых имидодифосфорных кислот (например, бис(дифеноксифосфонил)амина, бис(дифенилфосфонил)амина, бис(диметилфосфонил)амина) было описано Кирсановым и Жмуровой, а также в 1960-х гг. Shmidpeter. В ранних работах Коршак с сотрудниками описал

получение с 60 %-м масс. выходом $\text{Ph}_4\text{P}_2\text{O}_2\text{NH}$ при взаимодействии равномолярных количеств трихлордифенилфосфорана и хлорида аммония при температуре кипения хлорбензола в течение 12 ч. Затем полученный трихлорид тетрафенилимидодифосфорной кислоты обрабатывали муравьиной кислотой с образованием гидрокситетрафенилфосфазофосфонила [74]:



Следует отметить, что аналогичная реакция между трихлориддиметилфосфораном и хлоридом аммония приводит только к образованию полимера $[\text{Me}_2\text{PN}]_n$.

Другим способом получения тетрафенилимидодифосфорной кислоты является реакция гидролиза продукта взаимодействия хлордифенилфосфина и хлорида аммония в диэтиловом эфире [74].

По реакции алкоголиза бис(тетрахлорфосфонил)амин с NaOR (R = алкил, арил) также получают соответствующие симметричные имидодифосфорные кислоты [74, 75].

Еще одним из простых методов получения производных имидодифосфорных кислот, о которых следует упомянуть, является реакция взаимодействия пентахлорфосфазофосфонила (ТХДФ) с алифатическими спиртами с использованием в качестве акцептора выделяющегося HCl амина или обработка соответствующих «пентаэфиров» соляной кислотой [74, 75].

Так в [75] приведены новые методы получения имидотетраалкилпирофосфатов. Экстрагенты, содержащие фосфорильный атом кислорода, как доказано, являются эффективными для разделения лантаноидов. В качестве таких экстрагентов авторы применяли различные структуры, среди которых следует упомянуть триалкилфосфаты, диалкилы фосфорной кислоты, дифосфонаты и др. Производные имидодифосфорной кислоты с этой точки зрения оказались наиболее перспективными.

Для экстракции трех-, четырех- и шестивалентных ионов металлов авторы работы [76] применяли октабутилимидодифосфортетраимид.

1.9 Выводы из литературного обзора

Как следует из представленного литературного обзора, работ, посвященных химии фосфазофосфониллов очень мало, из чего можно заключить, что эта область элементоорганических соединений является малоизученной. Несмотря на отработанную методику промышленного получения ТХДФ, касательно его производных в ряде работ приведены неточные, а порой и противоречивые сведения.

Так по одним данным известно, что стерический фактор оказывает влияние лишь на степень замещения ТХДФ, по другим – на выход конечных продуктов. Остается открытым и вопрос о механизме замещения. Помимо этого в литературных данных являются неполными сведения влияния условий реакций на процесс замещения в ТХДФ. Стоит заметить, при проведении процесса в ТГФ, большинство авторов не обращают на возможность протекания пробочной реакции образования олиго-ТГФ.

В последние годы сильно возрос интерес к новым материалам на основе ПОСС, обладающих специфическими химическими, механическими и физическими свойствами. Большое число работ, посвящено изучению ПОСС, содержащих в своем составе метакриловые группы, способные к дальнейшим химическим превращениям. Однако, используемый ранее метод для их получения – гидролитическая поликонденсация, является дорогим и неудобным. Поэтому в литературе стали появляться упоминания о новом модифицированном методе – ацидогидролитической поликонденсации, а приведенные результаты по данной тематике позволяют заключить, что данное направление по синтезу ПОСС является актуальным.

Несмотря на малоизученность, фосфазофосфониллы в последнее время постепенно начинают находить практическое применение. Так, например,

известно использование производных имидодифосфорных кислот для экстракции металлов. Есть сведения и об использовании производных ТХДФ в медицине.

В связи с вышеизложенным, представляется интересным синтезировать новые гибридные органо-неорганические соединения на основе фосфазофосфониллов и олигосилсесквиоксанов содержащих их в своем составе с улучшенными физико-механическими свойствами.

2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1 Функциональные органооксифосфозофонилы

В настоящее время большинство стоматологических восстановительных материалов состоят из полимерных композиций (ПК) на основе Бис-ГМА и ТГМ-3. Преимуществом указанных ПК является ряд ценных свойств, среди которых следует отметить быстрое отверждение при свободно-радикальном иницировании, устойчивость к агрессивным средам и простота применения. Однако, существенная полимеризационная усадка, недостаточная биосовместимость, высокая вязкость заставляет проводить исследования по разработке новых мономеров и улучшению свойств ПК. Перспективным является использование для модификации ПК фосфазенов, содержащих в своем составе реакционноспособные группы, способные к химическому взаимодействию, как с полимерной матрицей, так и с тканями зуба.

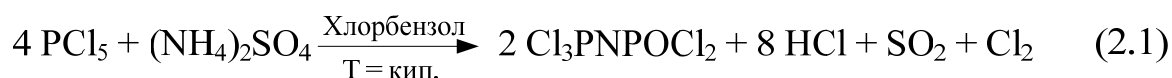
Известно, что использование метакриловых производных циклотрифосфазеновых олигомеров в качестве модифицирующих добавок в полимерные стоматологические композиции существенно увеличивает их механические характеристики, несущественно увеличивает водопоглощение, и практически не влияет на показатель адгезии к тканям зуба или к металлам [77]. Поэтому использование фосфазеновых олигомеров, имеющих в своем составе наряду с метакриловыми фрагментами Р–ОН и Р=О группы, представляется весьма перспективным направлением в улучшении свойств ПК, в частности адгезии.

2.1.1 Метакрилатсодержащие алкоксифосфозофонилы

Исследования, проведенные ранее [78], показали, что синтез циклофосфазенов, содержащих Р–ОН и Р=О группы, является весьма

трудоемким, требующим жестких условий. Так введение кислых групп в циклические органоксифосфазены оказалось возможным лишь путем гидролиза соответствующих органосилоксициклофосфазенов. В отличие от циклических фосфазенов, линейные хлорфосфазофосфонилов обладают высокой реакционной способностью: гидролиз протекает уже под действием влаги воздуха, а взаимодействие со спиртами происходит даже при комнатной температуре. Таким образом, представляется интересным замена циклофосфазенов в реакциях с β -гидроксиэтилметакрилатом (β -ГЭМ_ [79] на трихлорфосфазодихлорфосфонил (ТХДФ) и его высшие гомологи с целью получения олигомеров, использование которых для модификации ПК будет повышать адгезионные характеристики последних.

Исходным соединением для получения функциональных алкоксифосфазофосфонилов был выбран ТХДФ, синтез которого был осуществлен в соответствии со схемой:

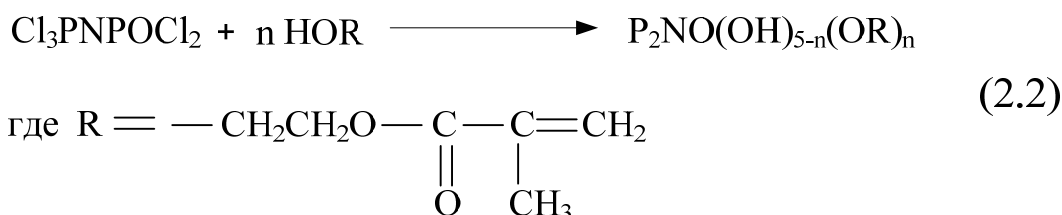


Процесс вели в хлорбензоле при температуре его кипения и мольном соотношении $\text{PCl}_5 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 5:1$. Хлорбензол брали в количестве 200 мл на 0,5 моль пентахлорида фосфора. Выход целевого ТХДФ составляет ~90 %, при этом побочными веществами являются, судя по ЯМР ^{31}P -спектрам, высшие гомологи (рисунок 1 А).

После перегонки под вакуумом был получен ТХДФ в виде белого кристаллического вещества с $T_{\text{пл}} = 32 \pm 2$ °С, разлагающегося при хранении на воздухе. Как показывает анализ ЯМР ^{31}P спектра, полученным соединением является чистый ТХДФ, для которого характерными являются два дублета в области -3 (P=N) и -11 (P=O) м.д. (рисунок 1 Б). В отличие от кристаллического ТХДФ, образующаяся после аммонолиза реакционная смесь содержит также некоторое количество других гомологов, которым на ЯМР ^{31}P спектре соответствуют слабые сигналы в области $4 \div 20$ и $-10 \div -20$ м.д. Этот

реакционный продукт обозначен нами ТХДФ-н и также использован для замещения без выделения кристаллического ТХДФ.

Полученный кристаллический ТХДФ, так и реакцию смесь с его преимущественным содержанием (ТХДФ-н), использовали для синтеза метакриловых производных фосфазофосфонил, содержащих кислые Р-ОН группы, по общей схеме:



Указанное превращение осуществляли при комнатной температуре в среде ТГФ или толуола в течение 20 ч в присутствии в качестве акцептора HCl расчетного количества пиридина. От избыточного β-ГЭМ избавлялись высаживанием продуктов в воду из раствора в ТГФ или многократной промывкой в делительной воронке реакционной смеси в толуоле дистиллированной водой. Условия протекания реакций алкохолиза ТХДФ, а также выходы образующихся продуктов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Выход метакриловых производных на основе кристаллического ТХДФ. Комнатная температура, акцептор HCl – пиридин

№ опыта	Мольное соотношение ТХДФ: β-ГЭМ	Растворитель	Общий выход алкоксифосфазена, %
1	1:6	ТГФ	78
2	1:5	ТГФ	69
3	1:4	ТГФ	55
4	1:6	Толуол	85
5*	1:6	ТГФ	62
6*	1:6	Толуол	67

* - синтез проведен с ТХДФ-н

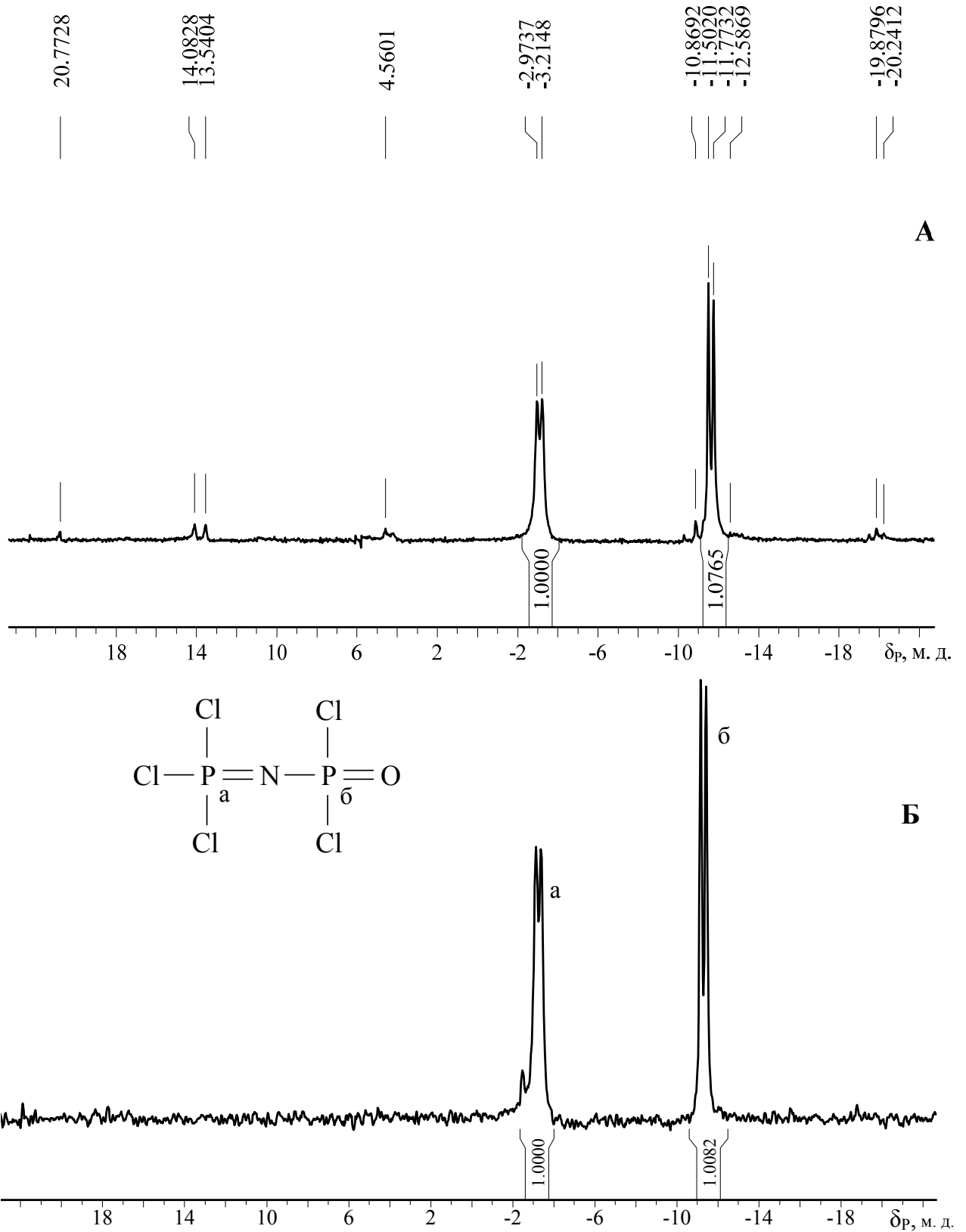


Рисунок 1 – ЯМР ^{31}P спектры трихлорфосфазодихлорфосфоната в дейтерированном хлороформе.

(А) – реакционная смесь.

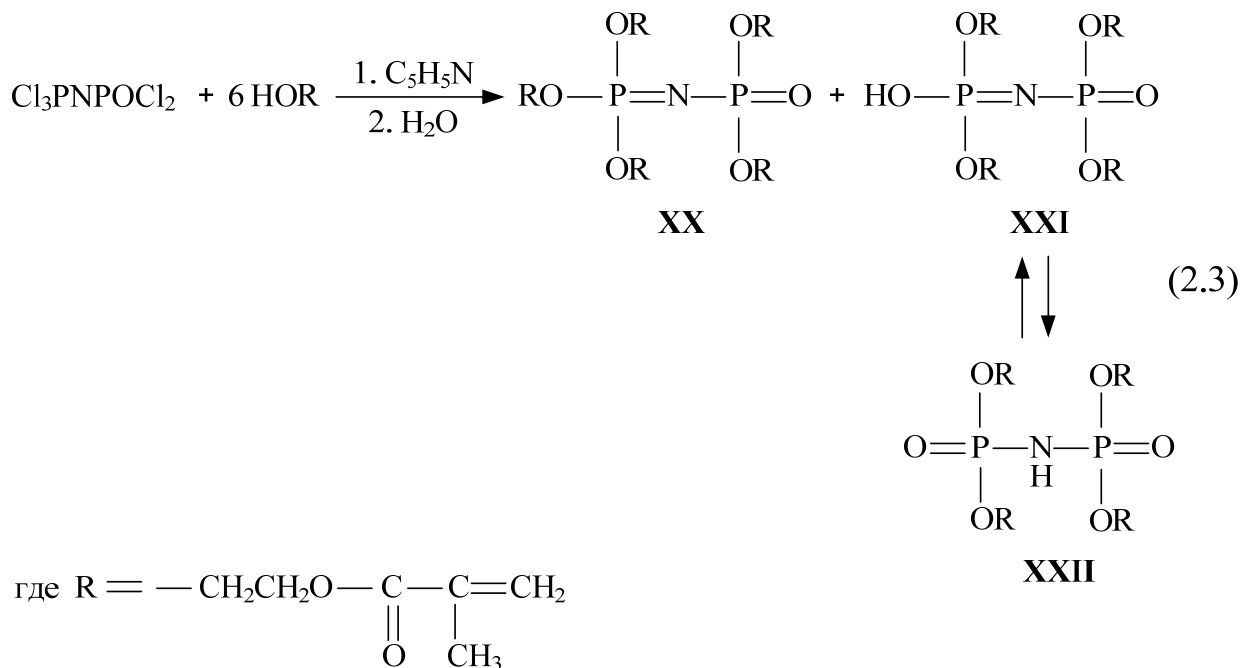
(Б) – чистый кристаллический ТХДФ, выделенный отгонкой под вакуумом

В таблице 3 обращает на себя внимание пониженный выход алкоксифосфазенов при проведении синтеза с ТХДФ-н (62 ÷ 67 %), что, видимо, связано с неполным замещением атомов хлора в высших линейных хлорфосфазенах и последующим гидролизом с образованием водорастворимых соединений.

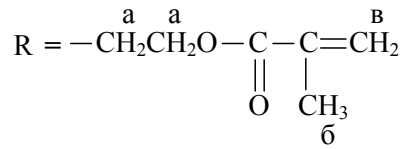
Косвенным подтверждением этого предположения являются опыты 2 и 3 таблицы 3: с уменьшением количества спирта с 6 до 5 и 4 молей на моль ТХДФ выход алкоксифосфазенов уменьшается. Очевидно, оставшиеся незамещенные атомы хлора при последующей обработке водой подвергаются гидролизу с образованием водорастворимых соединений, содержащих в молекуле две или более кислые P–ОН группы.

Состав и строение полученных продуктов устанавливали методами ЯМР ^1H - и ^{31}P -спектроскопии, а также MALDI-TOF масс-спектрометрии.

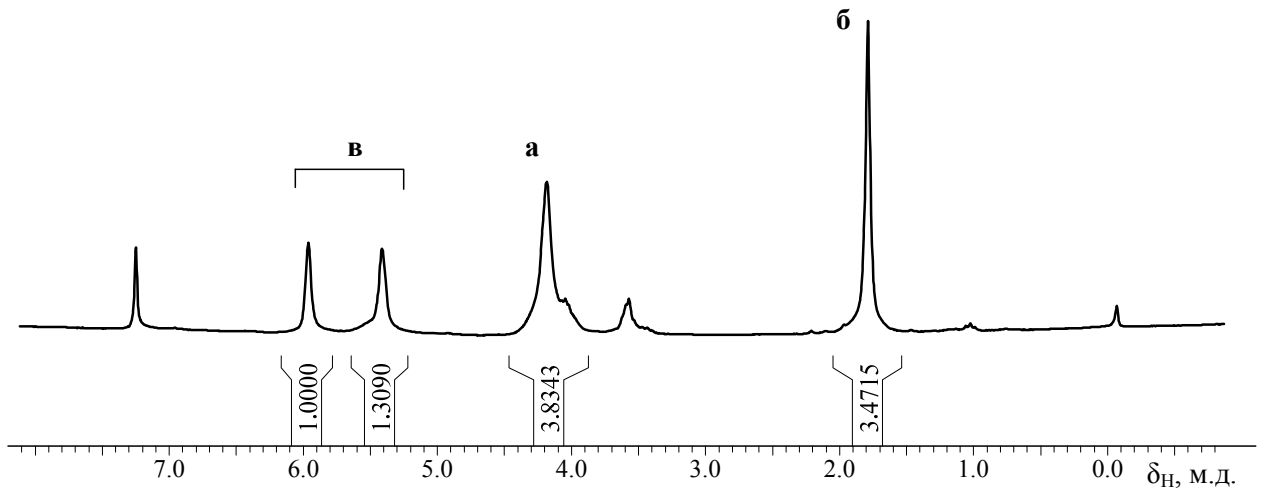
С целью полного замещения атомов хлора в исходном хлорфосфазене использовали мольные соотношения ТХДФ : β -ГЭМ = 1:6.



$P_2NO(OH)_{5-n}(OR)_n$, где $n = 4$ или 5



А



0.4316

-2.3107

-14.1237

-15.1482

Б

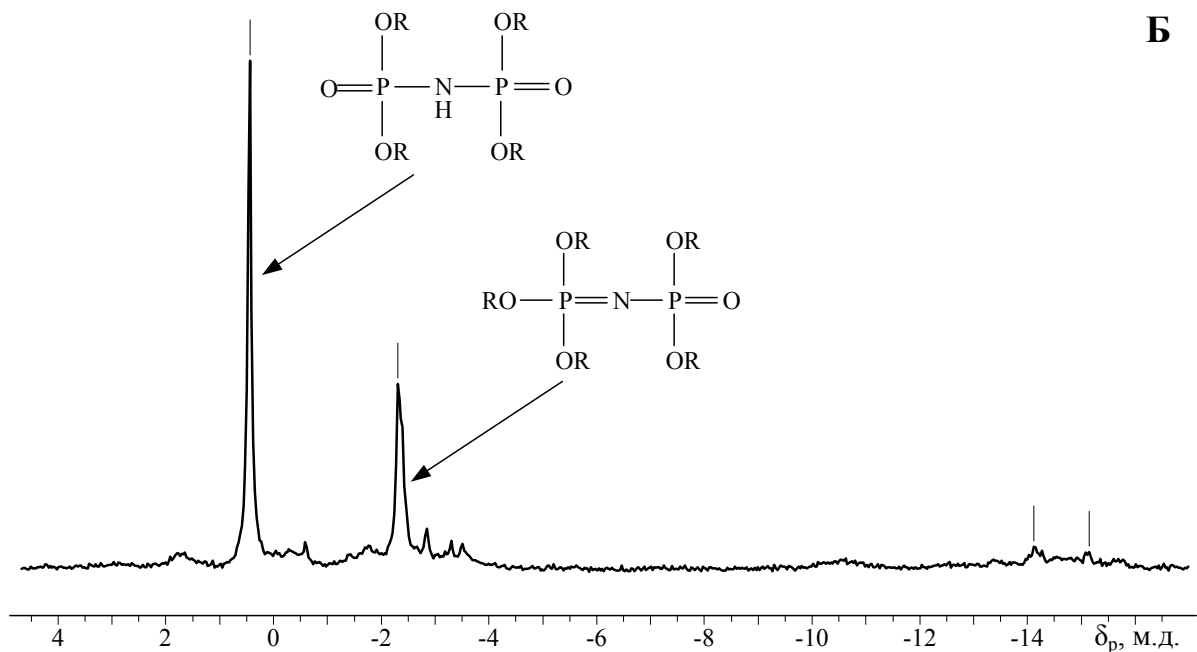


Рисунок 2 – 1H (А) и ^{31}P (Б) ЯМР спектры метакриловых производных продуктов реакции кристаллического ТХДФ с β -ГЭМ при мольном соотношении 1:6 в среде ТГФ при комнатной температуре. Акцептор – пиридин

В ЯМР ^1H -спектре продуктов опыта 1 таблицы 3 (рисунок 2 А) присутствуют сигналы, относящихся к протонам метакрилатной и оксиэтиленовой группировок: 5,97 и 5,41 м.д. (два синглета, $\text{C}=\text{CH}_2$), 4,19 м.д. (т, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,79 м.д. (с, CH_3).

Анализ ^{31}P ЯМР спектра продукта взаимодействия чистого ТХДФ с β -ГЭМ в среде ТГФ (опыт 1 таблицы 3) указывает на два основных сигнала в области 0,5 и $-2,3$ м.д., первый из которых отвечает тетрапроизводному, а второй – пентаалкоксизамещенному фосфазофосфонилу (рисунок 2 Б). Причиной появления синглета в случае пентаэфира обусловлено совпадением химических сдвигов обоих атомов фосфора при температуре измерения ^{31}P ЯМР спектроскопии [22, 23]. Известно, что при снятии ^{31}P ЯМР спектров в широком диапазоне температур наблюдается расщепление синглета и образование АВ системы.

Уменьшение количества β -ГЭМ при алкоголизе ТХДФ приводит к значительному понижению общего выхода продуктов реакции (опыты 2 и 3 таблицы 3), а анализ полученных соединений с помощью ЯМР ^{31}P -спектроскопии (рисунок 3) и MALDI-TOF масс-спектрометрии (рисунок 4) указывает на содержание в смеси продуктов, структуры которых приведены в таблице 4.

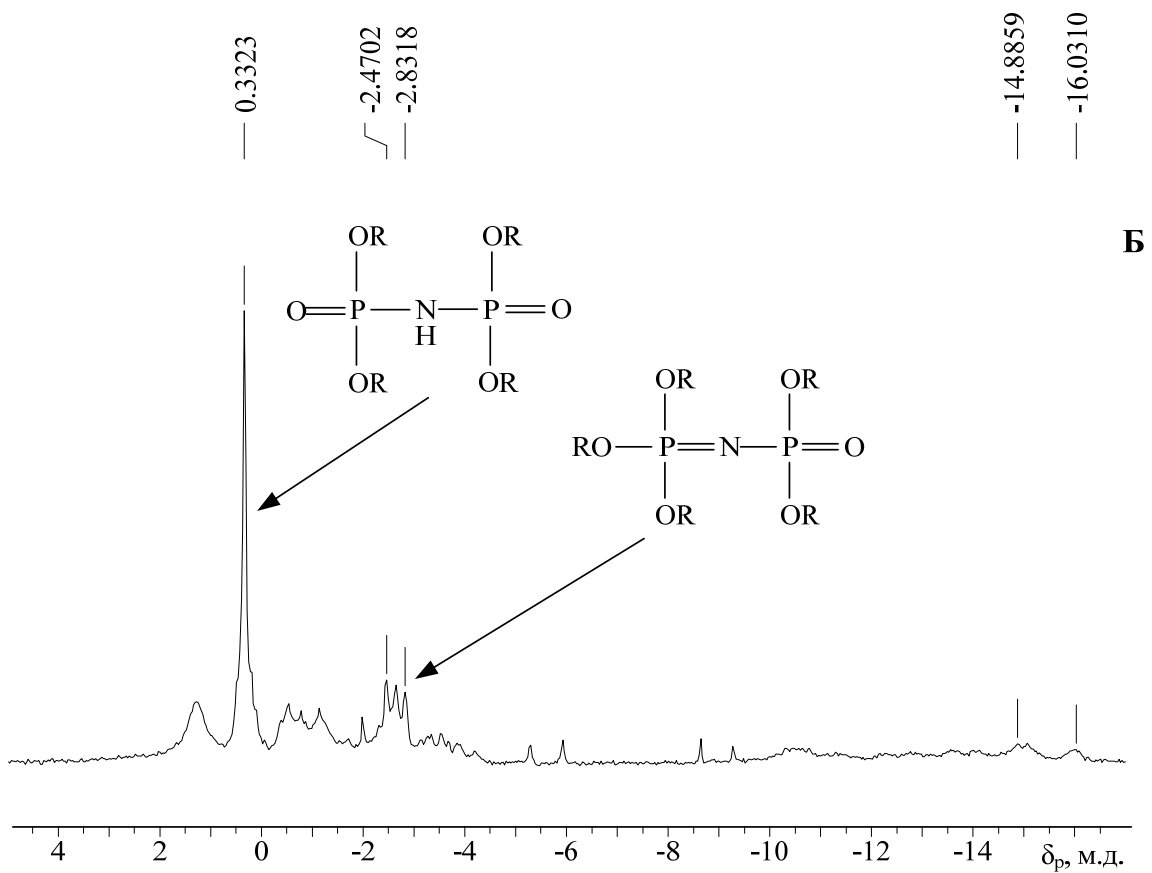
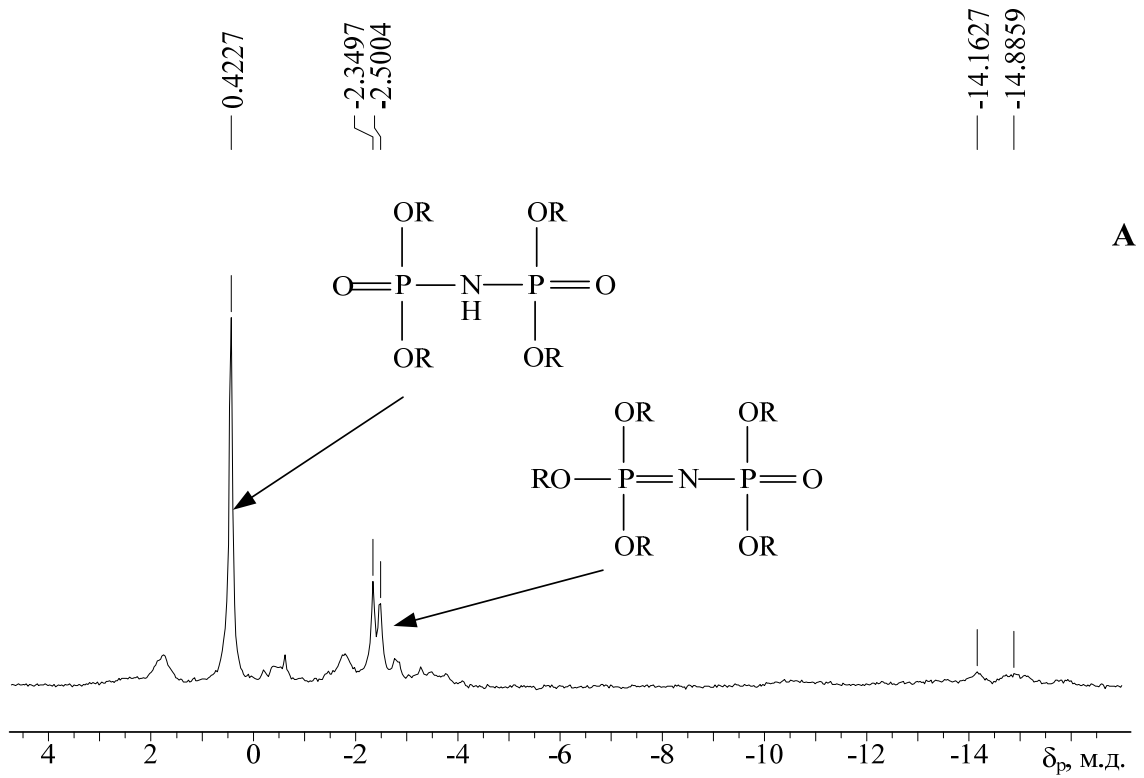


Рисунок 3 – ЯМР ^{31}P -спектры метакриловых производных:

(А) – опыт 2 таблицы 3 (мольное соотношение ТХДФ : β -ГЭМ = 1:5)

(Б) – опыт 3 таблицы 3 (мольное соотношение ТХДФ : β -ГЭМ = 1:4)

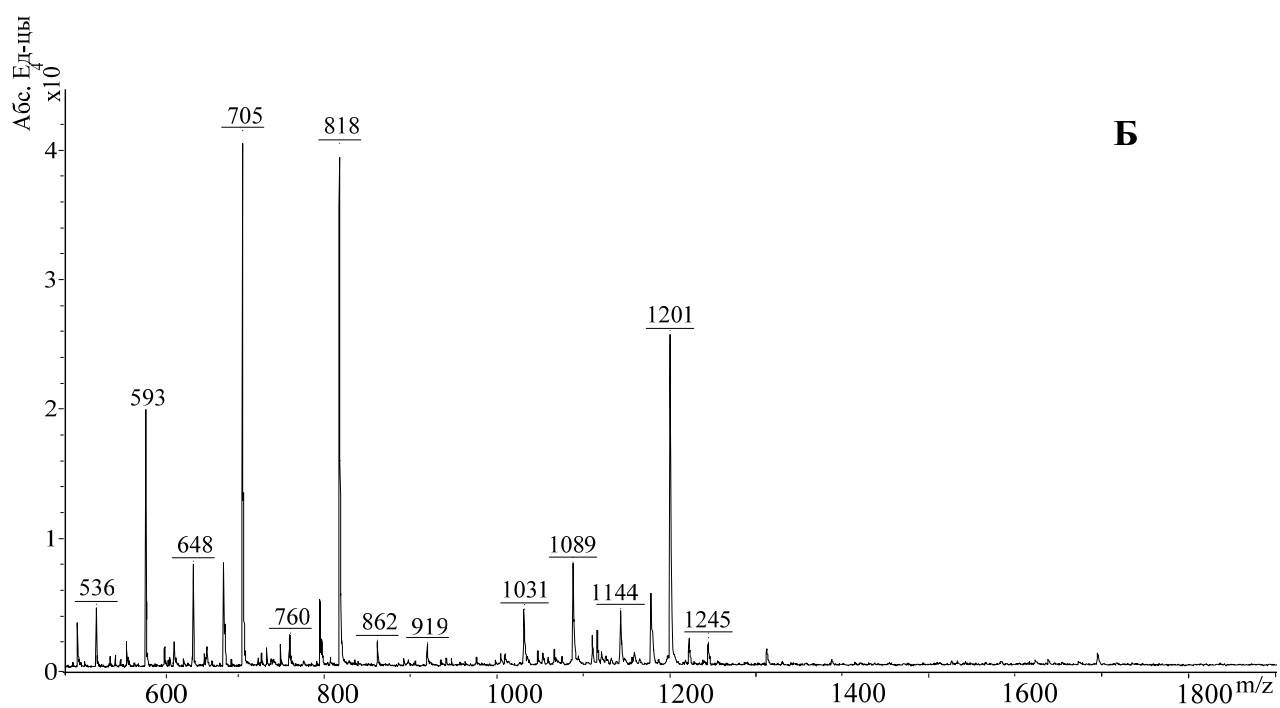
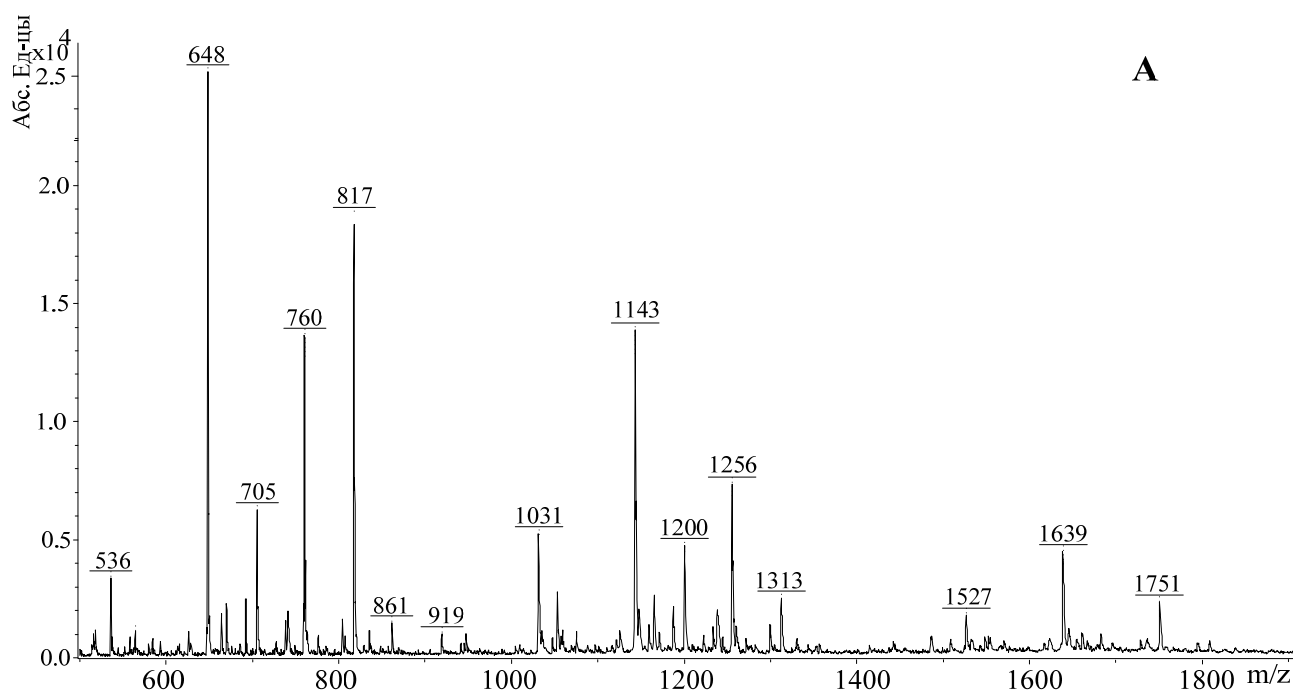


Рисунок 4 – MALDI-TOF масс-спектр метакриловых производных кристаллического ТХДФ, полученных в среде ТГФ при комнатной температуре и при мольных соотношениях ТХДФ: β -ГЭМ равных 1:5 (А) и 1:4 (Б). В качестве акцептора HCl использован пиридин

Таблица 4 – Продукты реакции алкоголиза чистого ТХДФ с β-ГЭМ в среде ТГФ при мольных соотношениях ТХДФ : β-ГЭМ равных 1:5 (А) и 1:4 (Б). В качестве акцептора HCl – пиридин

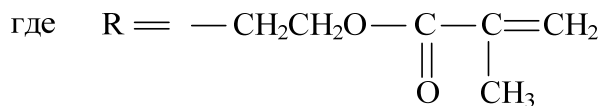
Найденное значение m/z	Наличие сигналов на MALDI-TOF масс-спектрах при соотношениях ТХДФ: β-ГЭМ		Предполагаемая структура	Расчетное значение m/z для приведенных формул
	1 : 5	1 : 4		
1	2	3	4	5
536	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	536
593	-	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{K}_2^+ \text{H}_2^+$	593
648	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \quad \text{OR} \\ \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	648
705	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \quad \text{OR} \\ \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{K}_2^+ \text{H}_2^+$	705
760	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \quad \text{OR} \\ \quad \quad \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	760

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5
818	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{K}_2^+ \text{H}_3^+$	818
862	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{K}_2^+$	862
919	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	919
1031	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	1031
1089	-	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{K}_2^+ \text{H}_3^+$	1089
1143	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	1143
1200	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{K}_2^+ \text{H}_2^+$	1200

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5
1256	+	—	$\left[\begin{array}{cccc} \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} \\ & & & \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{OR} \\ & & & \\ \text{OR} & \text{O} & \text{O} & \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+ \text{H}^+$	1256
1313	+	—	$\left[\begin{array}{cccc} \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} \\ & & & \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{OR} \\ & & & \\ \text{OR} & \text{O} & \text{O} & \text{OR} \end{array} \right] \text{K}_2^+ \text{H}_3^+$	1313
1527	+	—	$\left[\begin{array}{cccccc} \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} \\ & & & & & \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ & & & \text{H} & & \text{H} \\ \text{OR} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+ \text{H}^+$	1527
1639	+	—	$\left[\begin{array}{cccccc} \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} \\ & & & & & \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{OR} \\ & & & \text{H} & & \\ \text{OR} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+ \text{H}^+$	1639
1751	+	—	$\left[\begin{array}{cccccc} \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} \\ & & & & & \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ & & & \text{R} & & \text{R} \\ \text{OR} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+ \text{H}^+$	1751



При анализе рисунка 4 следует отметить, прежде всего, более широкий набор образующихся соединений в случае мольного соотношения ТХДФ : β-ГЭМ = 1:5. Важной особенностью, приведенных на рисунке 4 MALDI-TOF масс-спектров, является наличие совпадающих по значениям m/z пиков соединений, образующихся при разных соотношениях реагентов (m/z = 536, 648, 705, 760, 818, 1143, 1201).

При сопоставлении частей А и Б рисунка 4 обращает на себя внимание отсутствие в реакционной смеси, образовавшихся при мольном соотношении ТХДФ : β-ГЭМ = 1:4, соединений с m/z более 1250, в то время как на спектре продуктов, синтезированных при соотношении 1:5, появляются пики с m/z до 1800. Этот факт обусловлен, по нашему мнению, неполным замещением атомов хлора в ТХДФ, их гидролизом при отмывке продукта водой и последующей

конденсации Р–ОН групп с образованием олигомеров с Р–О–Р связями между алкоксифосфазеновыми фрагментами – соединения с m/z 1256, 1313, 1527, 1639 и 1751. Эти пики отсутствуют на MALDI-TOF масс-спектре продукта реакции при мольном соотношении ТХДФ : β -ГЭМ = 1:4, когда степень замещения атомов хлора существенно ниже.

Аналогичное взаимодействие ТХДФ с β -ГЭМ в среде толуола при мольном соотношении равном 1:6 и комнатной температуре по данным ЯМР ^{31}P -спектроскопии приводит к образованию продукта с химическими сдвигами в области 0,3 и –2,7 м.д. (рисунок 5 А). При сравнении с ЯМР ^{31}P -спектром продукта алкоголиза, полученного в ТГФ (рисунок 2 Б), обращает на себя внимание различные интенсивности сигналов: продукт, синтезированный в среде толуола, имеет пик максимальной интенсивности при –2,7 м.д. (второй – при 0 м.д.), а в случае ТГФ – наоборот. Это свидетельствует о преимущественном образовании в среде ТГФ тетраалкоксипроизводного. Одновременно в этом же растворителе вследствие конденсации групп Р–ОН образуются олигомеры с Р–О–Р связями между алкоксифосфазенильными фрагментами.

Значительное содержание связей Р–О–Р в продуктах реакции в среде ТГФ по сравнению с синтезом в толуоле, требует отдельного изучения. Здесь мы можем только предположить, что это связано с побочными гидролитическими превращениями за счет остатков воды в ТГФ или побочных реакций с его участием по типу, отмеченных в работе [80].

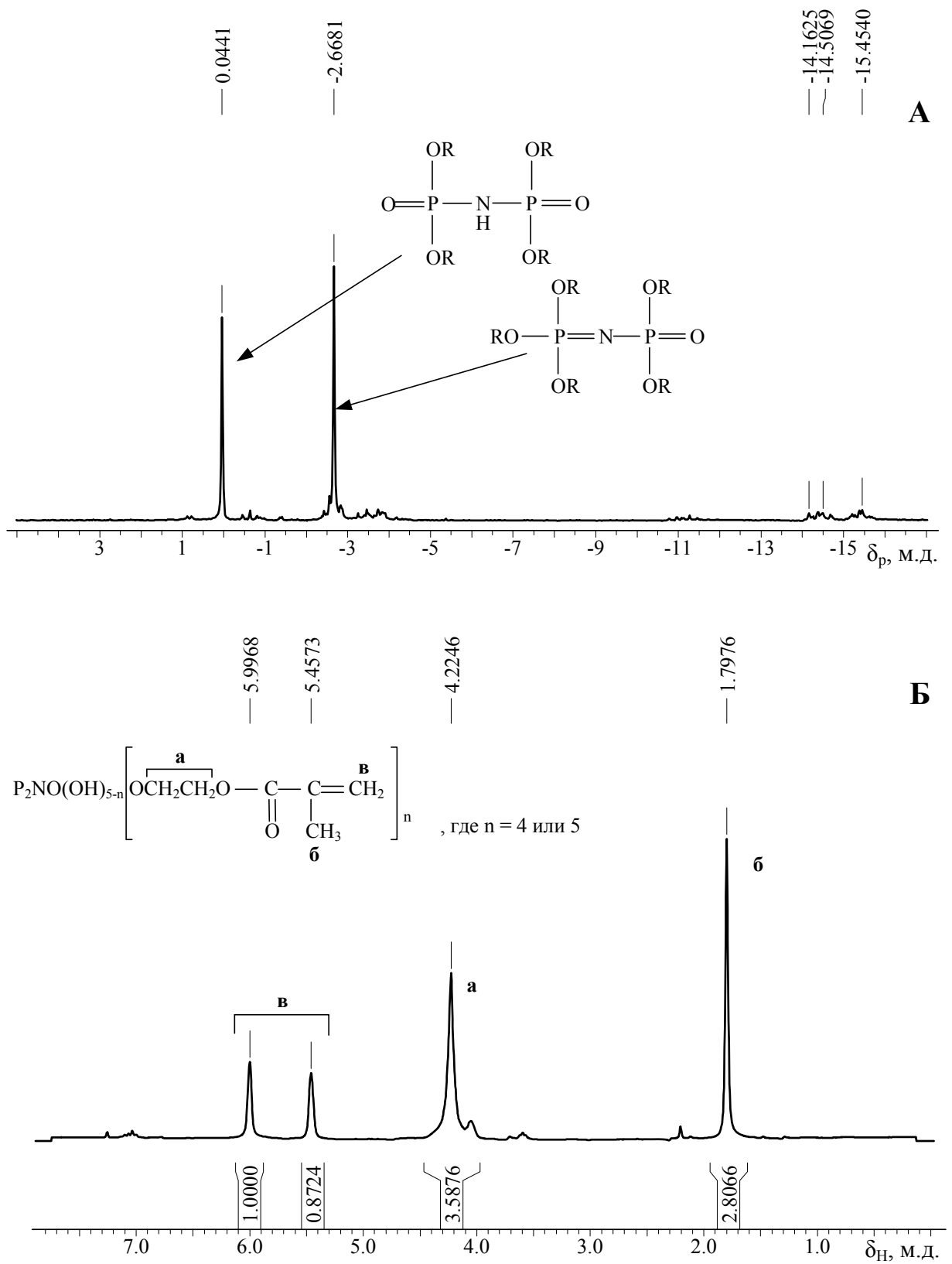


Рисунок 5 – ^{31}P (А) и ^1H (Б) ЯМР спектры продукта реакции ТХДФ с β -ГЭМ в толуоле при мольном соотношении 1:6, соответственно. Акцептор НС1 – пиридин

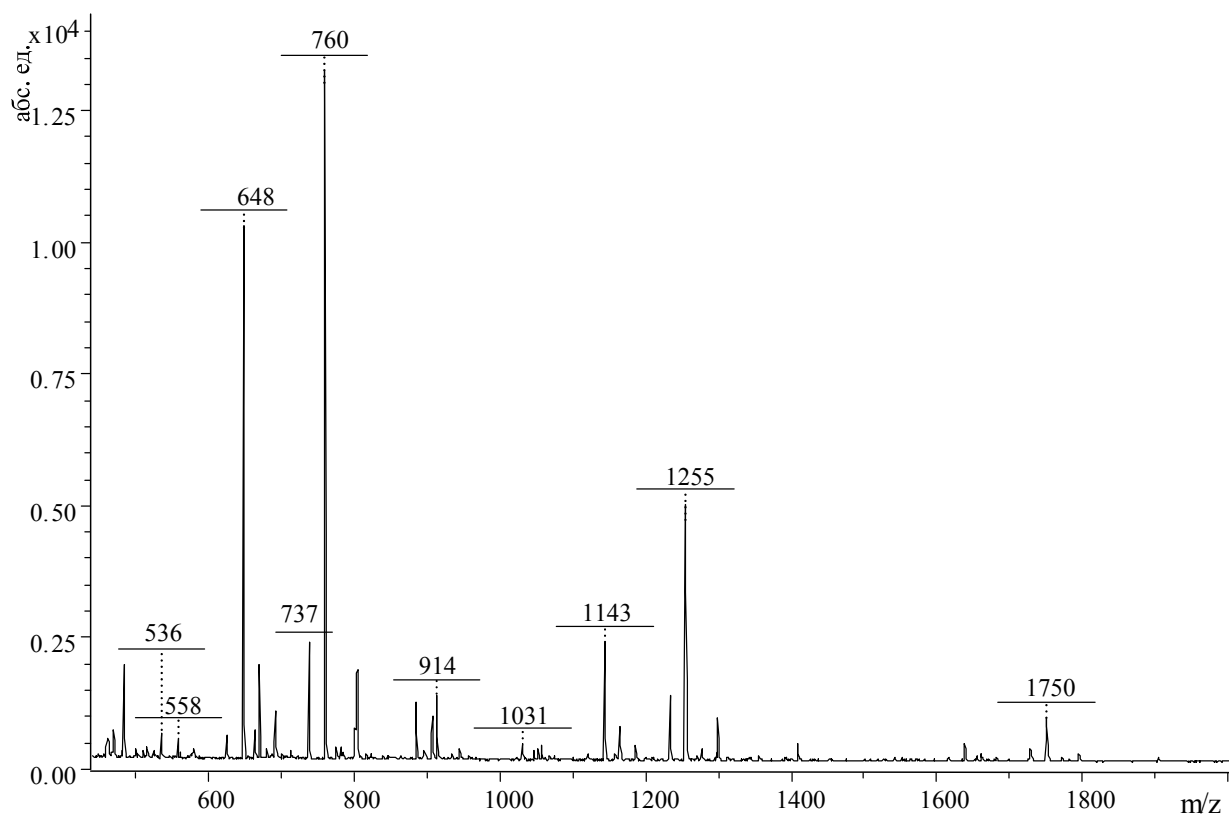


Рисунок 6 – MALDI-TOF масс-спектр метакриловых производных на основе чистого ТХДФ, полученных при комнатной температуре в среде толуола при мольном соотношении ТХДФ: β -ГЭМ = 1:6. Акцептор HCl – пиридин

В ^1H ЯМР спектре продукта (рисунок 5 Б), полученного в среде толуола, были обнаружены те же сигналы, что и в протонном спектре продукта, полученного в среде ТГФ.

Продукты реакции, полученные взаимодействием ТХДФ с β -ГЭМ в толуоле, также были исследованы с помощью MALDI-TOF спектрометрии. Анализ MALDI-TOF масс-спектров этих продуктов (рисунок 6) указывает на образование при алкоголизе ТХДФ β -гидроксиэтилметакрилатом соединений, возможные структуры которых приведены в таблице 5.

Как следует из рисунка 6 и таблицы 5 основными продуктами алкоголиза ТХДФ β -гидроксиэтилметакрилатом в толуоле являются тетра- и пентаорганоксифосфозоноилы ($m/z = 648$ и 760), а также (в меньшем количестве) продукты их конденсации при взаимодействии P–ОН групп.

Таблица 5 – Продукты реакции алкоголиза чистого ТХДФ с β-ГЭМ в среде толуола при мольном соотношении ТХДФ : β-ГЭМ 1:6 и при комнатной температуре. Акцептор HCl – пиридин

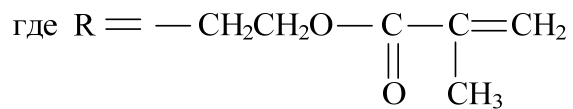
Найденное значение m/z	Предполагаемая структура	Расчетное значение m/z для приведенных формул
1	2	3
536	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	536
558	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}_2^+$	559
626	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{H}^+$	626
648	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	648
664	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{K}^+$	664

Продолжение таблицы 5

1	2	3
670	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}_2^+$	671
738	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{H}^+$	738
760	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	760
1031	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	1031
1143	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{OR} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	1143
1165	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{OR} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}_2^+$	1166
1233	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{H}^+$	1233

Продолжение таблицы 5

1	2	3
1255	$\left[\begin{array}{cccc} \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} \\ & & & \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{OR} \\ & & & \\ \text{OR} & \text{O} & \text{O} & \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	1255
1638	$\left[\begin{array}{cccccc} \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} \\ & & & & & \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{OR} \\ & & & \text{H} & & \\ \text{OR} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	1638
1750	$\left[\begin{array}{cccccc} \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} \\ & & & & & \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{OR} \\ & & & \text{R} & & \\ \text{OR} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	1750



Замена в реакции алкоголиза кристаллического ТХДФ на неочищенный ТХДФ (ТХДФ-н) приводит к тем же результатам. Из сравнения рисунков 7 А и Б видно, что сигналы атомов фосфора образующихся в разных растворителях соединений из ТХДФ-н, сохраняются, как и в случае чистого ТХДФ. Сигнал в области 0,0 м.д. является более интенсивным в продукте, полученном в ТГФ, а сигнал в области -2,7 м.д. – в толуоле.

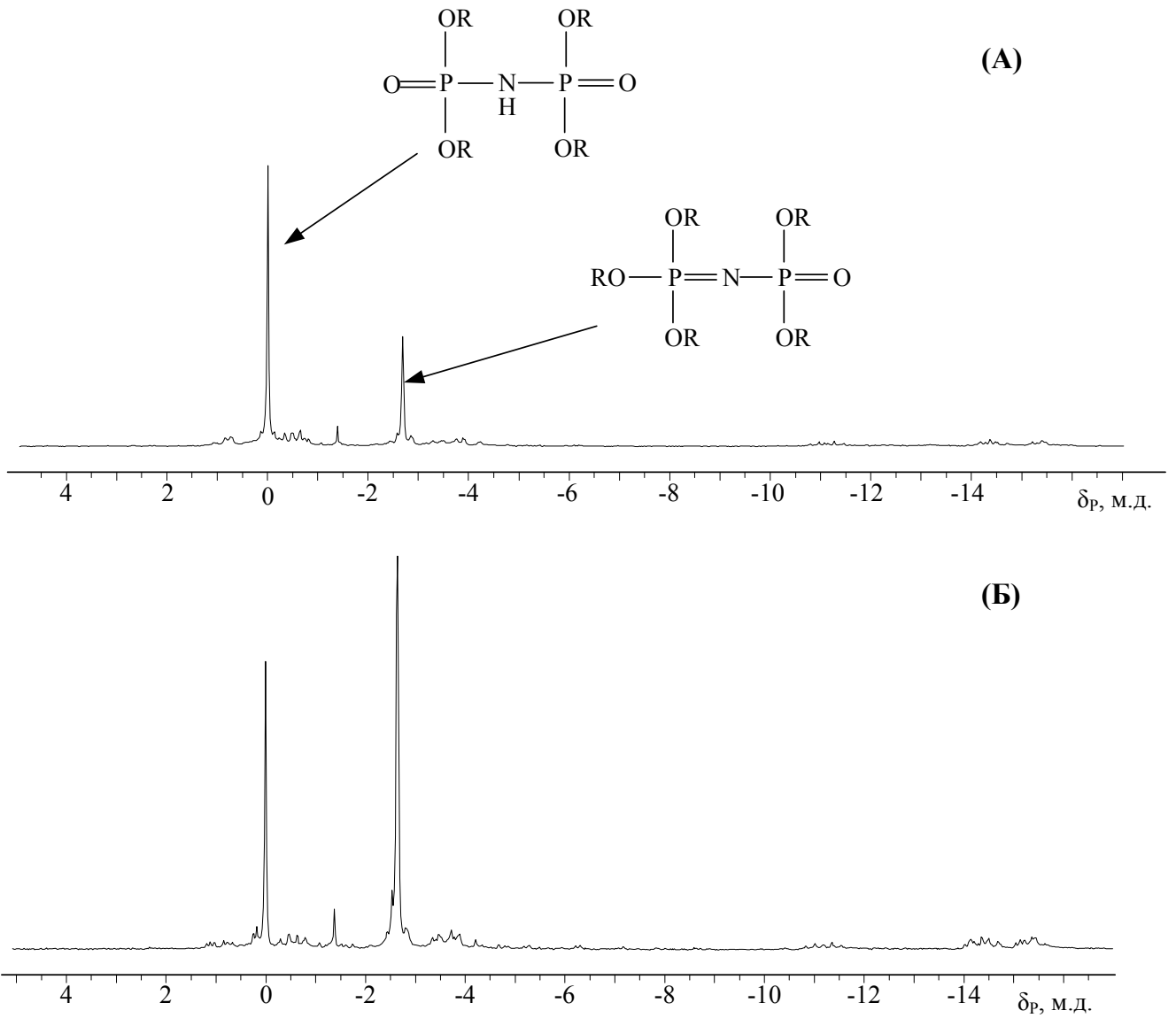


Рисунок 7 – ЯМР ^{31}P -спектры продукта взаимодействия ТХДФ-н с β -ГЭМ в ТГФ (А) и толуоле (Б) при мольном соотношении ТХДФ-н : β -ГЭМ, равном 1:6.

Акцептор HCl – пиридин

Как и в случае проведения реакции с чистым ТХДФ судить о составе продуктов синтеза на основе лишь ЯМР спектров трудно, поэтому было проведено дополнительное изучение MALDI-TOF масс-спектра продукта, полученного в среде толуола (рисунок 8). Анализ MALDI-TOF масс-спектра продуктов указывает на образование при алкоголизе ТХДФ-н β -гидроксиэтилметакрилатом три основных продукта со значениями $m/z = 551$, 648 (670)[†] и 760 (таблица 6).

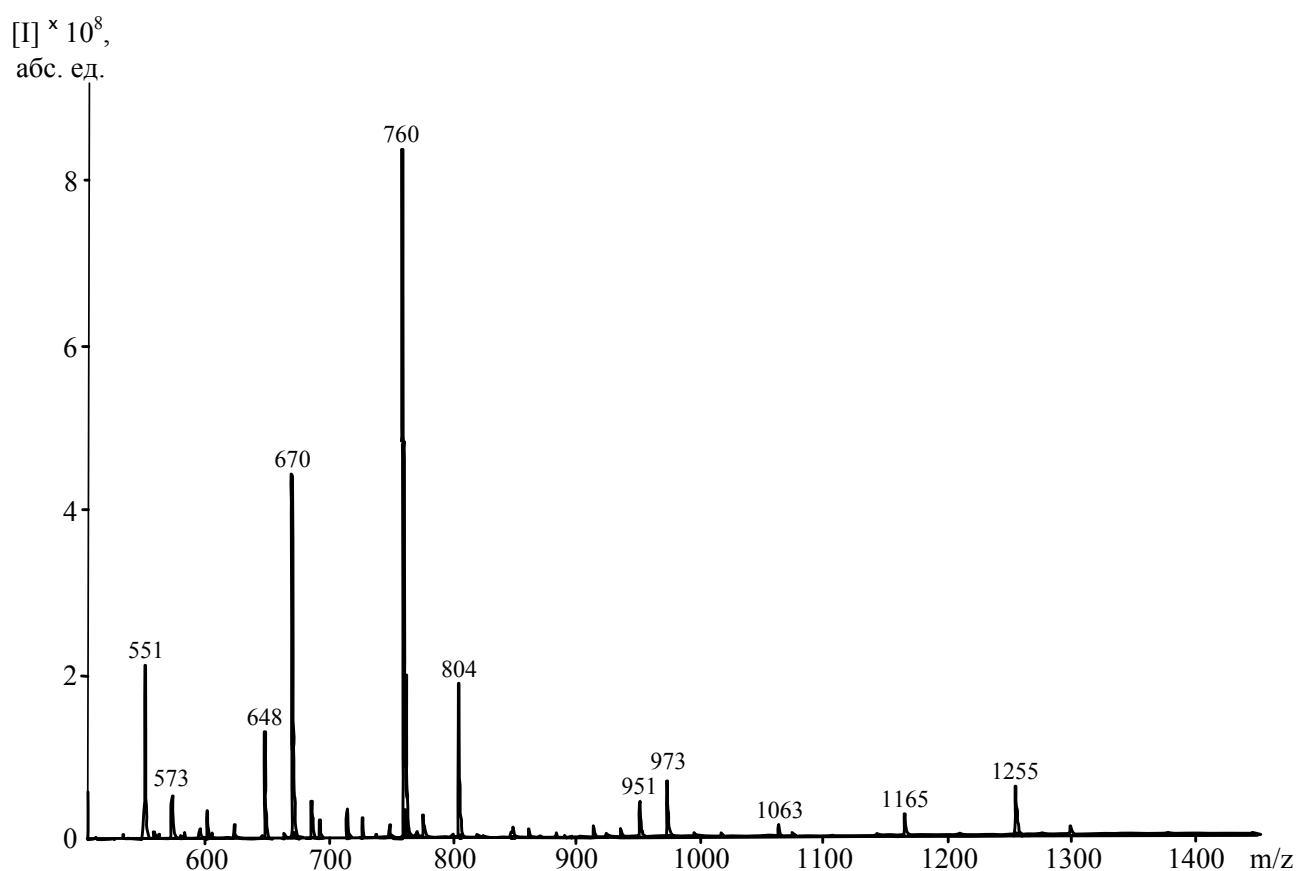


Рисунок 8 – MALDI-TOF масс-спектр метакрилового производного ТХДФ-н, полученного при комнатной температуре в толуоле при мольном соотношении ТХДФ-н : β -ГЭМ = 1:6. Акцептор HCl – пиридин

[†] – соединение тетраалкоксифосфазофосфонилла и его катионированная Na⁺ форма

Таблица 6 – Продукты реакции ТХДФ-н с β-ГЭМ в толуоле при мольном соотношении, соответственно, 1:6 и комнатной температуре. Акцептор HCl – пиридин

Найденное значение m/z	Предполагаемая структура	Расчетное значение m/z для приведенных формул
1	2	3
551	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{K}^+$	552
573	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+ \text{K}^+$	575
648	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	648
670	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}_2^+$	671
760	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	760

Продолжение таблицы 6

1	2	3
804	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{HO} - \text{P} = \text{N} - \text{P} = \text{O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{RO} - \text{P} = \text{N} - \text{P} = \text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{K}^+$	805
951	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \\ \text{O} = \text{P} - \text{N} - \text{P} = \text{N} - \text{P} = \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	951
973	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \\ \text{O} = \text{P} - \text{N} - \text{P} = \text{N} - \text{P} = \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}_2^+$	974
1063	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \\ \text{RO} - \text{P} = \text{N} - \text{P} = \text{N} - \text{P} = \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	1063
1165	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} = \text{P} - \text{N} - \text{P} - \text{O} - \text{P} - \text{N} = \text{P} - \text{OR} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}_2^+$	1166
1255	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{RO} - \text{P} = \text{N} - \text{P} - \text{O} - \text{P} - \text{N} = \text{P} - \text{OR} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	1255

где R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

Эти соединения представляют собой, соответственно, пента- ($m/z = 760$) и тетраалкоксифосфозонофосфонилы ($m/z = 648$ и 670), причем последние фиксируются ионизированными одним и двумя катионами Na^+ . В таблице 6 приведены предполагаемые формулы соединений с более высокими значениями m/z , однако, вследствие незначительной интенсивности этих пиков, они исключены из дальнейшего рассмотрения.

Интересным является то, что изменение порядка загрузки исходных компонентов приводит к образованию ряда побочных продуктов. Так, в ^1H ЯМР спектре продукта взаимодействия ТХДФ с β -ГЭМ при мольном соотношении 1:6 в среде ТГФ при комнатной температуре помимо сигналов протонов метакрилатной и оксиэтиленовой группировок: 6,03 и 5,48 м.д. (два синглета, $\text{C}=\text{CH}_2$), 4,27 м.д. (т, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,83 м.д. (с, CH_3), присутствуют сигналы протонов в области 3,3 и 1,5 м.д. (рисунок 9 А). Последние два сигнала отсутствуют в продуктах, полученных в среде толуола при том же мольном соотношении по аналогичной методике (рисунок 9 Б) и относятся к олиготетрагидрофурану (олиго-ТГФ). Олигомеризация ТГФ протекает под действием ТХДФ, который, являясь кислотой Льюиса, может играть роль инициатора.

Примечательным является факт возможного образования олиготетраметиленаоксида с концевой тетрахлорфосфозонофосфонильной группой **XXVI**, последующее замещение в которой атомов хлора на оксиэтиленметакриловые радикалы приводит к образованию, способного к сополимеризации с основной матрицей, продукта.

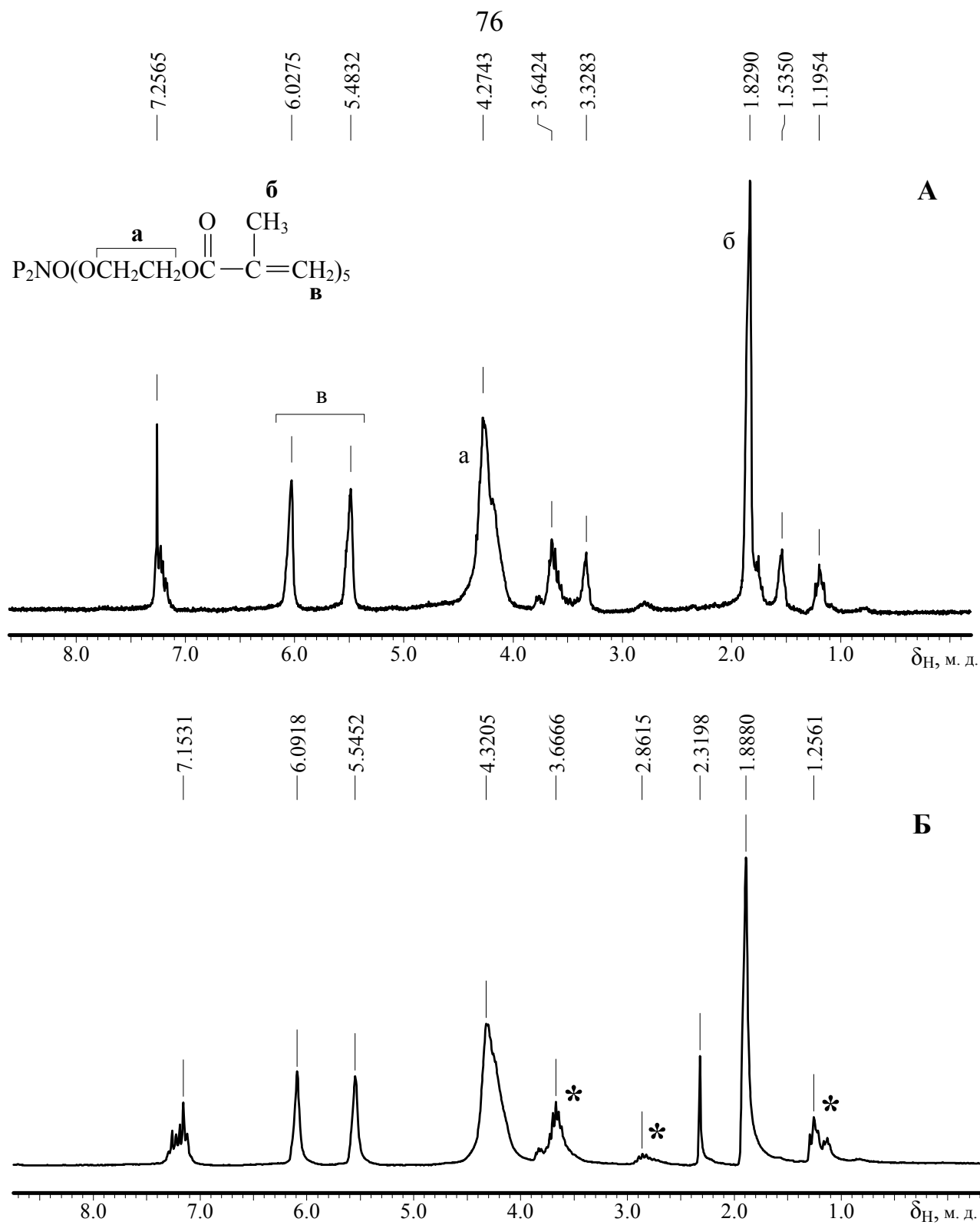
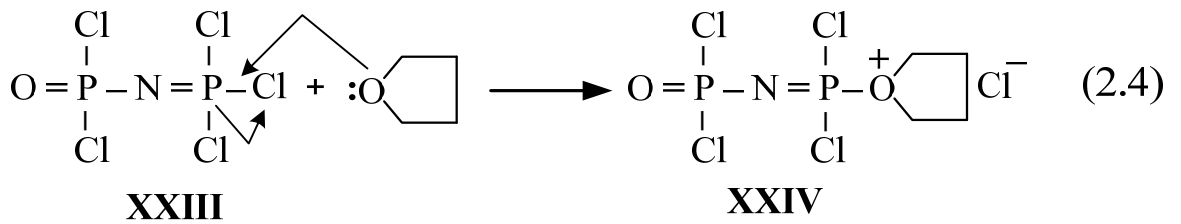


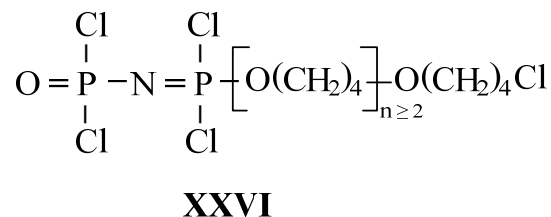
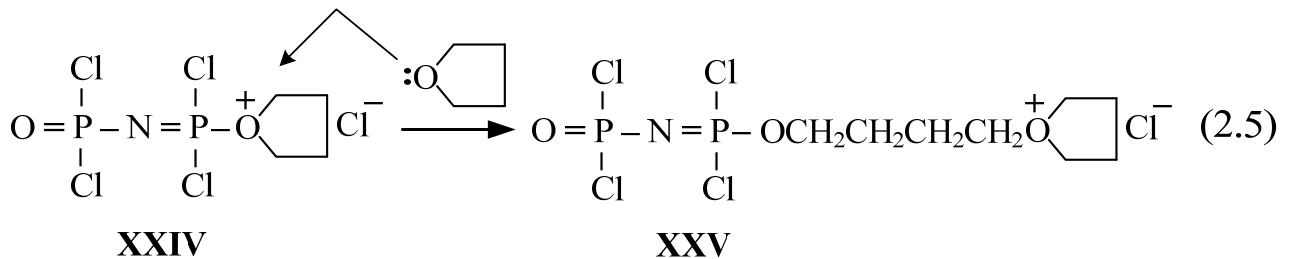
Рисунок 9 – ЯМР ^1H спектры продуктов взаимодействия ТХДФ-н с β -ГЭМ в среде ТГФ (А) и толуола (Б) при мольном соотношении ТХДФ-н : β -ГЭМ = 1:6 (акцептор HCl – пиридин). Звездочками отмечены сигналы протонов β -хлорпропильной группировки, образующейся при гидрохлорировании метакрилового радикала

De Jaeger с сотр. обнаружили [80], что ТХДФ выступает в качестве инициатора катионной полимеризации ТГФ и приводит к образованию полимера, молекулярная масса которого по данным гель-проникающей хроматографии составляет $M_w = 53600$, $M_n = 11600$, $M_w/M_n = 4,6$. Предложена схема олигомеризации ТГФ под действием ТХДФ:

– на первой стадии происходит атака свободной пары электронов атома кислорода ТГФ на фосфазенильный атом фосфора ТХДФ:



– в результате последовательного присоединения к **XXIV** молекул ТГФ происходит рост цепи (**XXV**) и образование олигомера общей формулы **XXVI**:



Обрыв цепи, вероятнее всего, происходит реакцией растущего катиона оксония с противоионом Cl^- с образованием концевой хлорбутильной группы.

Для подтверждения протекания полимеризации ТГФ, нами была проведена реакция ТХДФ-н с ТГФ при комнатной температуре в течение 20 ч. В результате взаимодействия была получена вязкая темно-бурая жидкость, ЯМР ^1H -спектр которой (рисунок 10) показал наличие сигналов олиго-ТГФ в области 3,3 ($-\text{CH}_2-$) и 1,5 ($-\text{OCH}_2-$) м.д.

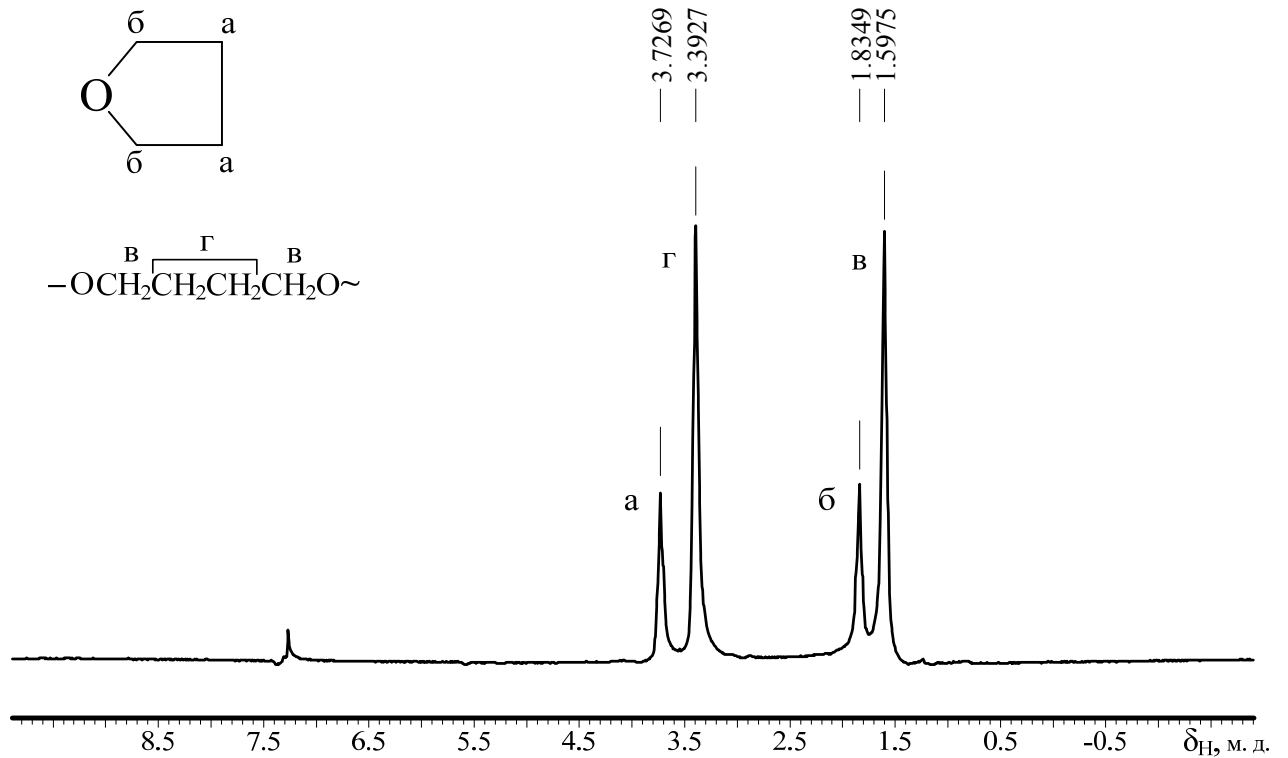


Рисунок 10 – ЯМР ^1H -спектр олиготетраметиленоксида, полученного полимеризацией ТГФ под действием ТХДФ-н

Было также выявлено, что наличие пиков в области 3,6; 2,8 и 1,2 м.д. в ЯМР ^1H -спектре (рисунок 9 А) обусловлено протеканием реакции гидрохлорирования двойной связи в метакриловом фрагменте с образованием $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ группировки.

Установление данного факта стало возможным благодаря избирательному подавлению пика в области 1,3 м.д. (декаплинг) при проведении ЯМР ^1H -спектроскопии (рисунок 11). Анализ проводили в среде дейтерированного метанола CD_3OD , сигналы в области 4,8 и 3,3 м.д. относятся к присутствующим в дейтерометаноле воде и метанолу, соответственно.

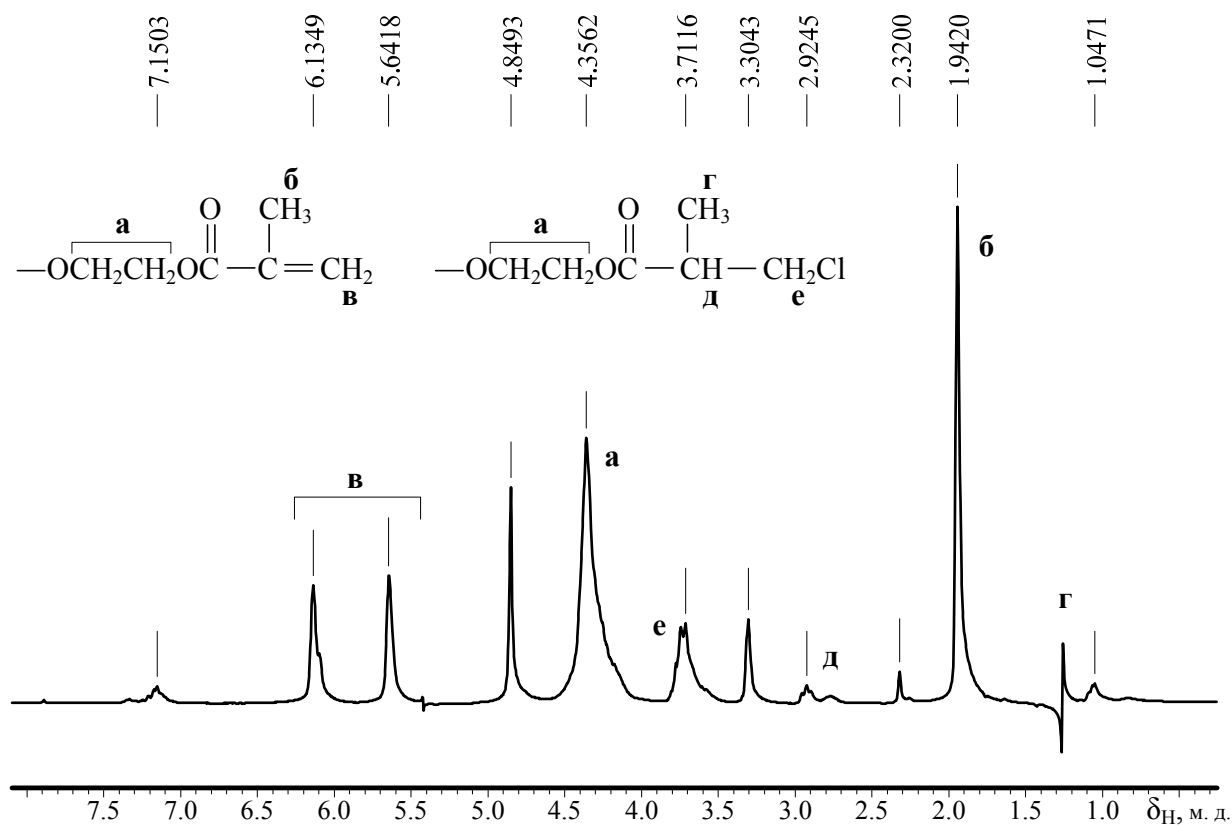


Рисунок 11 – Спектр ЯМР ^1H метакрилового производного ТХДФ, полученный с подавлением сигнала в области 1,3 м.д.

Как видно из рисунка 11, вследствие подавления сигнала 1,3 м.д., относящегося к протонам группы $-\text{CH}_3$, возникает триплет в области 2,9 м.д., свидетельствующий о присоединении HCl к метакриловой группе с образованием $\text{CH}-$ группы.

Как следует из вышеизложенного, изменением растворителя (ТГФ, толуол) и соотношением исходных веществ можно регулировать состав метакрилатсодержащих фосфазофосфилов. В среде толуола при небольшом избытке β -ГЭМ образуется продукт с преимущественным содержанием пента- и тетраалкоксифосфазенов. Состав реакционной смеси существенно расширяется при осуществлении алкоголиза в среде ТГФ за счет образования олигомеров с $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ связями между фосфазенфосфонильными и короткими тетраметиленоксидными фрагментами. Эти олигомеры также могут явиться возможными модификаторами полимерных стоматологических композиций.

2.1.2 Арилоксифосфазофосфонилы

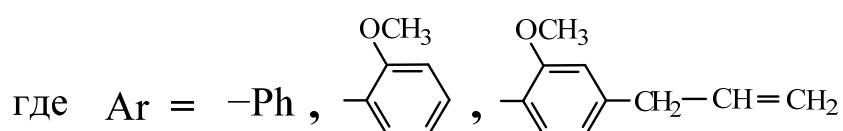
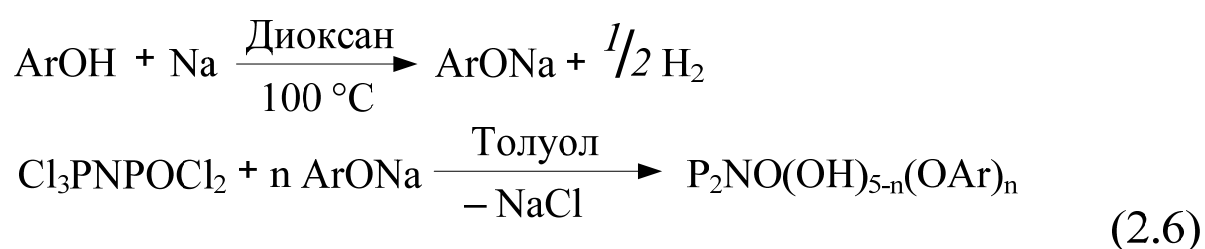
К настоящему времени в литературе имеется ограниченное число работ, посвященных арилоксипроизводным фосфазофосфонилов, а полученные данные носят противоречивый характер. Так, пентаарилоксизамещенные фосфазофосфонилы, полученные взаимодействием ТХДФ с о-крезолом или п-крезолом при мольном соотношении ТХДФ : фенол = 1:5, после очистки представляют собой вязкие вещества темно-желтого цвета [20]. В противоположность им, синтезированные авторами работ [18, 19, 81] пентаарилоксипроизводные ТХДФ – кристаллические вещества. Интересно также и то, что при проведении реакций замещения в среде ТГФ, ни в одной из выше упомянутых работ не обращено внимание на протекание побочной реакции образования олиго-ТГФ. Остается открытым и вопрос о влиянии стерического фактора на степень замещения в ТХДФ. Например, в [17] при взаимодействии ТХДФ с фенолом и его галогенпроизводными в массе при $120 \div 140$ °С и мольном соотношении исходных соединений 1:1, 1:2 и 1:3 были получены, соответственно, моно-, ди- и тризамещенные. Анализ ^{35}Cl ЯМР спектров показал, что в первую очередь замещение происходит у фосфазенильного атома фосфора, а стерический фактор влияет лишь на выход конечных продуктов. К аналогичному выводу пришли и авторы работы [18]. Однако, в [20] было доказано обратное, так например, реакция ТХДФ с натриевой солью 4-(2-пиридилазо)резорцина не протекает даже в течение 168 ч.

Как было показано ранее, синтез эвгенольных производных циклофосфазенов, содержащих в своем составе реакционноспособные аллильные группы, способные к дальнейшим химическим превращениям, является весьма актуальной задачей, имеющей большое практическое значение [73]. Эвгенол, обладающий антисептическими и анальгезирующими свойствами, широко используют в стоматологических материалах. Наиболее общеизвестным является его использование в сочетании с оксидом цинка, при замешивании с которым происходит образование цемента, твердеющего в течение $10 \div 12$ ч. Однако

наличие эвгенола в исходной смеси препятствует полимеризации органической матрицы. Для решения этой проблемы в [82] химическая структура эвгенола была модифицирована полимеризационноспособными метакриловыми группами. Нам также представлялось интересным синтезировать пента- и тетраэвгенольные производные ТХДФ с целью их дальнейшей модификации. Для отработки методики получения этих соединений проведено сравнительное исследование реакции ТХДФ с натриевыми солями фенола и гваякола (о-метоксифенола) при разном соотношении исходных веществ; предполагалось использовать образующиеся арилоксифосфазофосфонилы в качестве модельных веществ при изучении их эвгенольных аналогов.

2.1.2.1 Пентазамещенные фосфазофосфонилы

Синтез арилоксипроизводных фосфазофосфонилов осуществляли фенолятным методом взаимодействием ТХДФ с натриевой солью соответствующего ароматического спирта в толуоле, при этом феноляты предварительно получали взаимодействием натрия с указанными фенолами:



Для достижения максимального замещения атомов хлора в молекуле ТХДФ реакцию осуществляли при мольном соотношении ТХДФ : фенолят натрия = 1:6 при комнатной температуре в среде толуола. Пентапроизводные

фосфазофосфонилов очищены путем многократной промывки реакционной смеси дистиллированной водой в делительной воронке и последующей перекристаллизацией из смеси дихлорметан : н-гексан = 1:10. Полученные продукты охарактеризованы с помощью ^{31}P , ^1H ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. Некоторые характеристики полученных соединений приведены в таблице 8[‡], а ^1H ЯМР спектры – на рисунке 12, в таблице 7.

Таблица 7 – Химические сдвиги сигналов атомов фосфора в ^1H ЯМР-спектрах пентапроизводных фосфазофосфонилов

Химический сдвиг протонов, δ_{H} , м.д.	ФФ-5	ГФ-5	ЭФ-5
Протоны ароматического кольца	6,5 ÷ 7,4	6,6 ÷ 7,5	6,6 ÷ 7,5
–OCH ₃	–	3,6	3,7
–CH ₂ CH=CH ₂	–	–	3,3
–CH ₂ CH=CH ₂	–	–	5,9
–CH ₂ CH=CH ₂	–	–	5,0

[‡] – Здесь и далее применена следующая система обозначения арилоксифосфазофосфонилов: первая буква арилоксигруппа (Ф – феноксильная, Г – гваякольная, Э – эвгенольная группа); вторая буква Ф – фосфонил; цифра через дефис – число арилоксизаместителей; буква после цифры – заместитель у фосфазенильного атома фосфора (Х – хлор, Г – гидрокси-, А – амидная форма, И – иминная форма).

Таблица 8 – Некоторые характеристики пентаарилоксипроизводных фосфазофосфонилов

Шифр	Формула	Данные ^{31}P ЯМР-спектроскопии, δ_{P} , м.д.		Данные MALDI-TOF масс-спектрометрии, m/z		Т. пл., °С	Выход, % масс.	Примечание
		PN	PO	найдено**	вычислено			
ФФ-5*	$\begin{array}{c} \text{OPh} \quad \text{OPh} \\ \quad \\ \text{PhO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OPh} \quad \text{OPh} \end{array}$	-15÷-16	-21÷-22	558	557	71 ÷ 73	85	Белое кристаллическое вещество
ГФ-5*	$\begin{array}{c} \text{OGua} \quad \text{OGua} \\ \quad \\ \text{GuaO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OGua} \quad \text{OGua} \end{array}$	-15÷-16	-22÷-23	708	707	93 ÷ 95	92	Белое кристаллическое вещество
ЭФ-5***	$\begin{array}{c} \text{OEug} \quad \text{OEug} \\ \quad \\ \text{EugO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OEug} \quad \text{OEug} \end{array}$	-16÷-17	-22÷-23	908	907	-	97	Выделить в кристаллическом виде не удалось

* – после перекристаллизации из смеси растворителей дихлорметан : гексан = 1:10

** – Найденные значения m/z приведены в сумме с молекулярной массой иона H^+

*** – не кристаллизуется

Наблюдаемое в ^1H ЯМР спектре эвгенольного производного фосфазофосфонилла расщепление сигналов ароматических протонов и протонов метоксигруппы, вероятно, обусловлено энергетической неравноценностью этих протонов в заместителях, расположенных у фосфонильного и фосфазенильного атомов фосфора (рисунок 12 В).

Как следует из рисунка 13, в ^{31}P ЯМР спектре полученных продуктов присутствуют системы дублетов в области -15 и -22 м.д., отвечающие фосфазенильному и фосфонильному атомам фосфора пентаарилоксифосфазофосфониллов, соответственно. Уширенный синглет в области $-4,5$ м.д. (рисунок 13 В) характеризует неполное замещение атомов хлора в ТХДФ на эвгенольные заместители с образованием бис(диэвгеноксифосфонил)амин (ЭФ-4А).

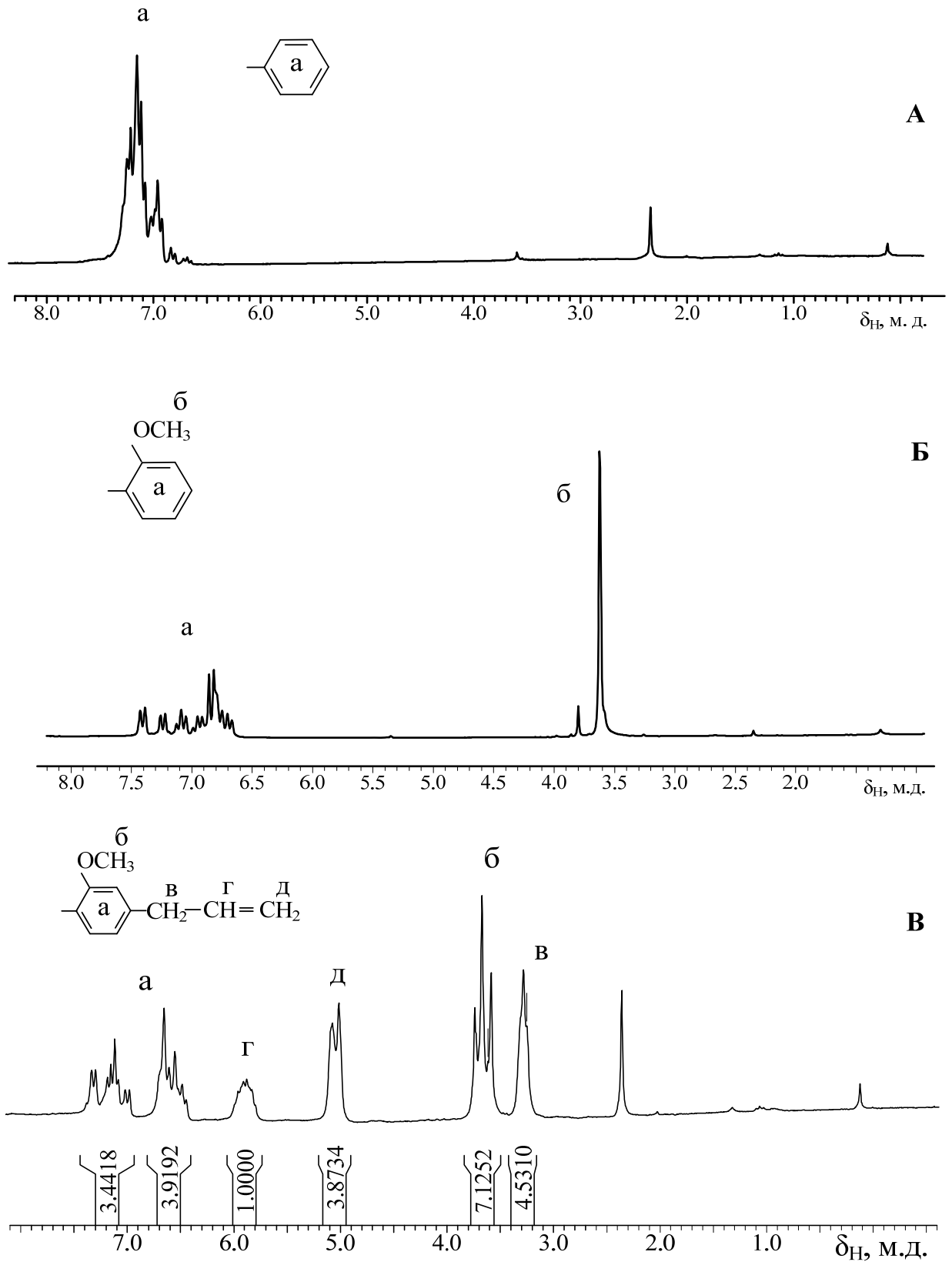


Рисунок 12 – ЯМР ^1H -спектры продуктов взаимодействия ТХДФ с Na-фенолятами фенола (А), гваякола (Б), эвгенола (В). Мольное соотношение ТХДФ : $\text{ArONa} = 1:6$, растворитель – толуол, комнатная температура, 14 ч.

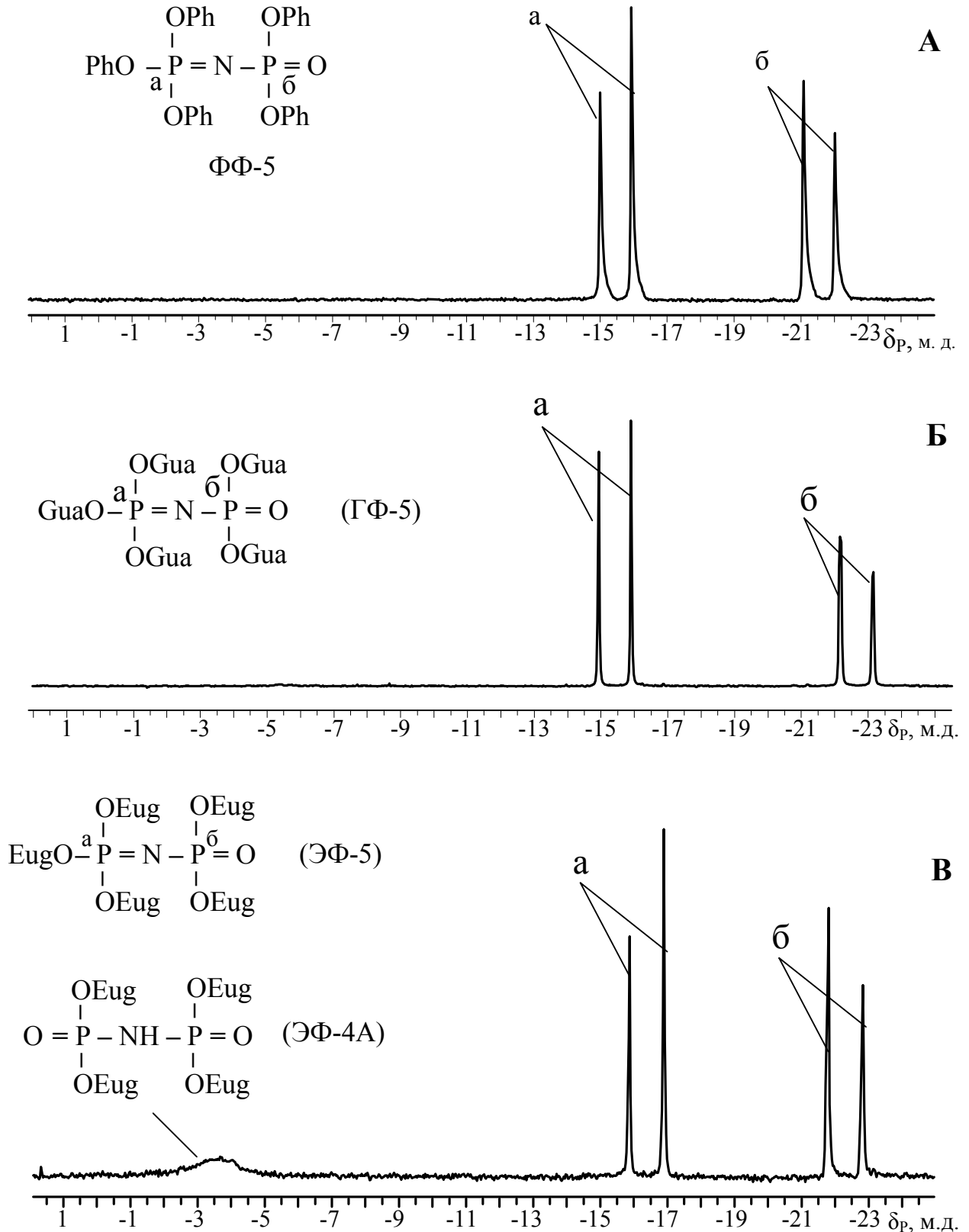


Рисунок 13 – ЯМР ^{31}P -спектры продукта взаимодействия ТХДФ с Na-фенолятами фенола (А), гваякола (Б) и эвгенола (В). Мольное соотношение ТХДФ : ArONa = 1:6, растворитель – толуол, комнатная температура, 14 ч.

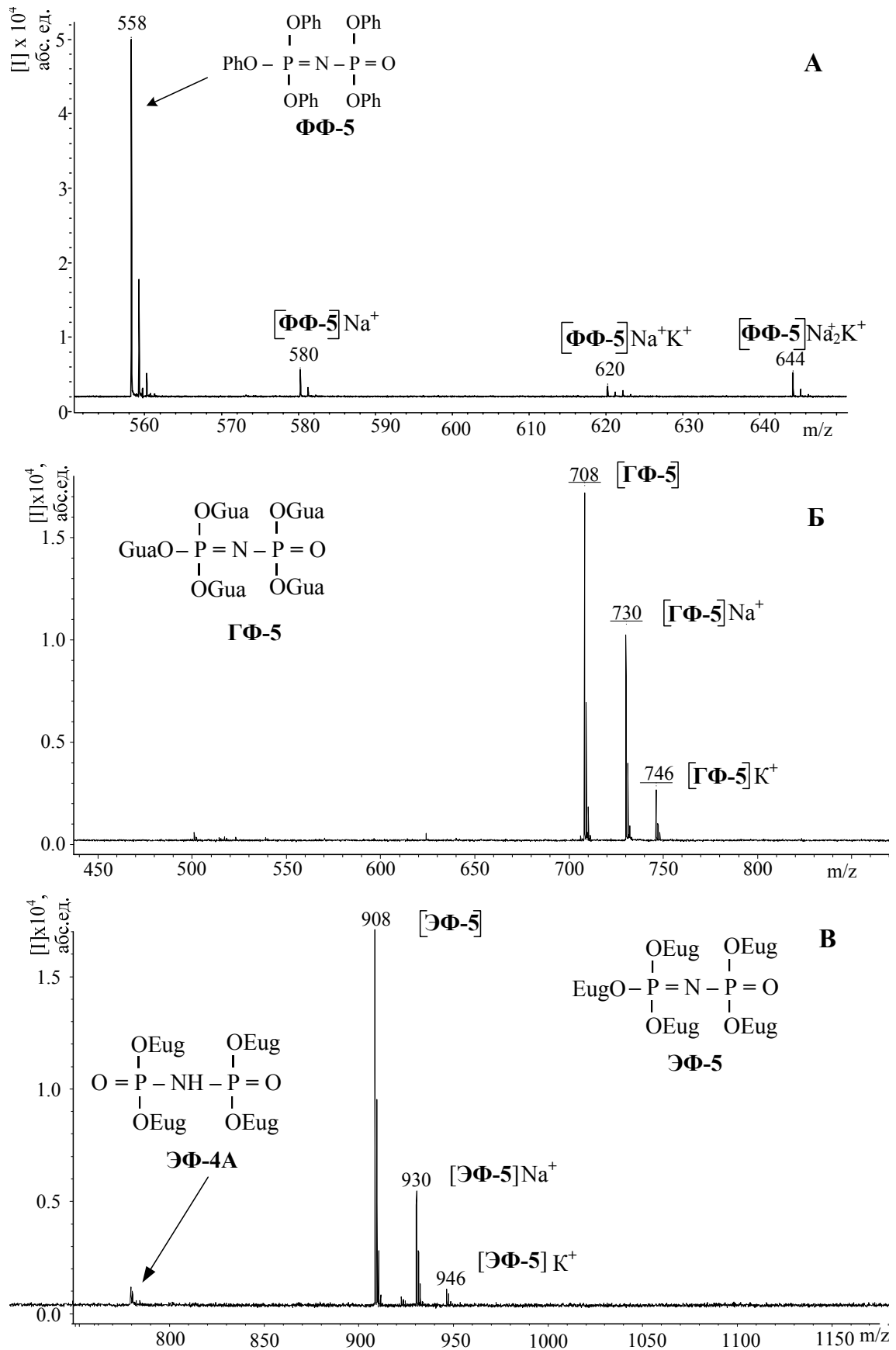


Рисунок 14 – MALDI-TOF масс-спектры продуктов взаимодействия ТХДФ с На-фенолятами фенола (А), гваякола (Б) и эвгенола (В). Мольное соотношение ТХДФ : ArONa = 1:6, растворитель – толуол, комнатная температура, 14 ч.

Как отмечено в литературном обзоре при реакции ТХДФ с NaOAr, сначала происходит замещение атома хлора фосфазенильного фрагмента или фосфазенильной группы [17, 18].

Из MALDI-TOF масс-спектров (рисунок 14) следует, что пентафенольный и пентагваякольный фосфазофосфонилы являются единственными продуктами – в спектрах присутствуют только катионизированные формы ФФ-5 и ГФ-5.

В случае пентаэвгенольного производного ТХДФ в MALDI-TOF масс-спектре (рисунок 14 В) наряду с сигналами ионов ЭФ-5 ($m/z = 908, 930, 946$), присутствует сигнал тетраэвгенольного производного (ЭФ-4А) с $m/z = 779$.

Полученные данные MALDI-TOF масс-спектрометрии полностью согласуются с данными ^{31}P ЯМР спектроскопии.

Следует заметить, что при нагревании реакционной смеси ТХДФ : EugONa = 1:6 при 55 °С в течение 14 ч (рисунок 15 А), помимо сигналов, относящихся к ЭФ-5 ($\delta_{\text{P}} = -16$ и -22 м.д.), в ^{31}P ЯМР спектре присутствует синглет в области -6 м.д., характеризующий тетраэвгенольное производное ТХДФ – бис(диэвгеноксифосфонил)амин (ЭФ-4А). Из соотношения интегральных интенсивностей можно заключить образование 78 % ЭФ-5 и 22 % ЭФ-4А. Подтверждением ^{31}P ЯМР спектра является MALDI-TOF масс-спектр (рисунок 15 Б): к ЭФ-5 относятся сигналы с $m/z = 908, 931$, к ЭФ-4А – $m/z = 762, 785$.

В некоторых случаях в составе продуктов, полученных при 55 °С, по данным ЯМР ^{31}P и MALDI-TOF спектрам, присутствуют группы Cl–P, HO–P и P–NH–P.

Интересным является то, что при проведении аналогичных реакций ТХДФ с фенолятом натрия при мольном соотношении ТХДФ : PhONa = 1:6 как при комнатной температуре, так и при 55 °С происходит образование единственного продукта – ФФ-5, а его ^{31}P ЯМР спектр идентичен, представленному на рисунке 13 А.

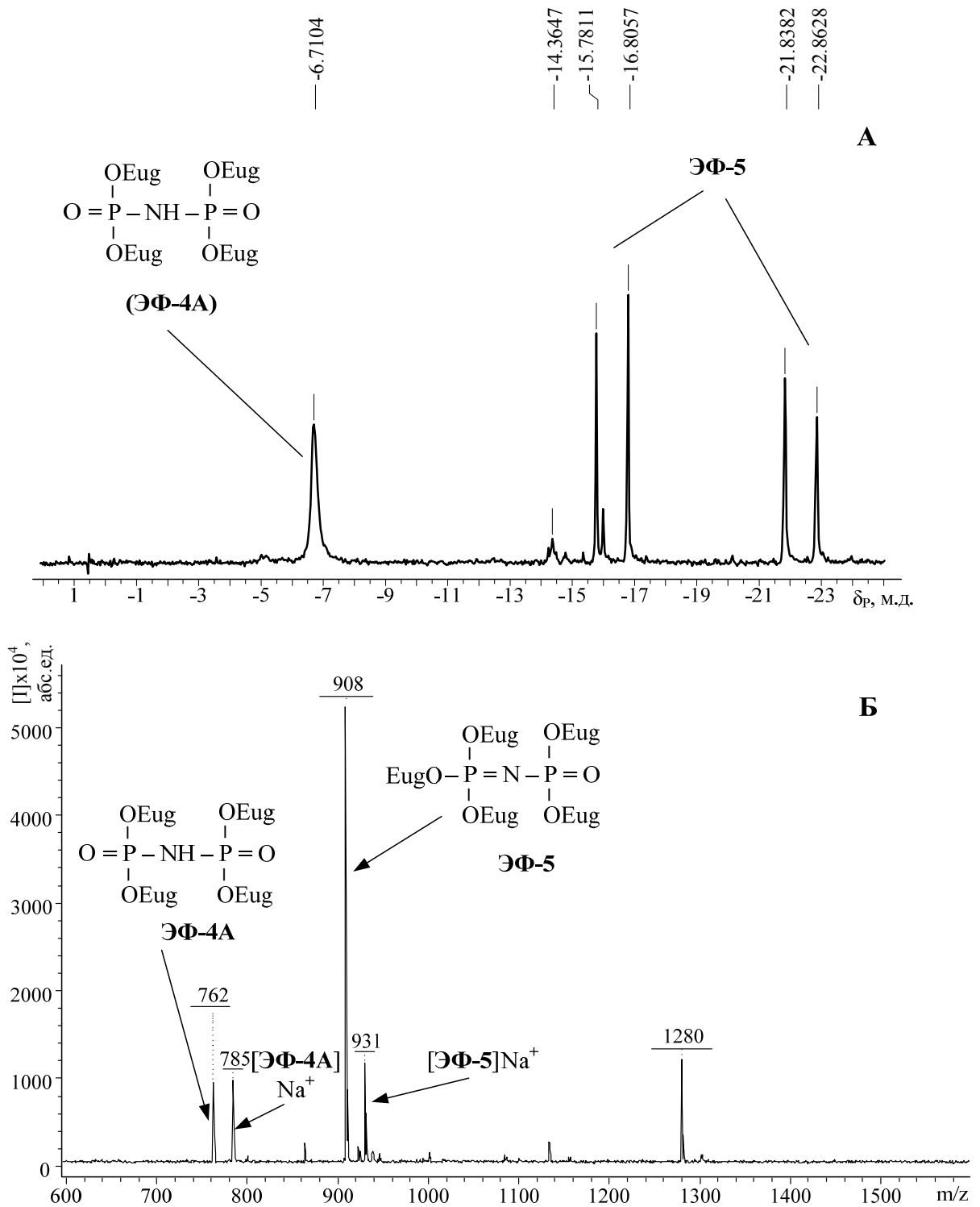


Рисунок 15 – ЯМР ^{31}P -спектр (А) и MALDI-TOF масс-спектр (Б) продуктов взаимодействия ТХДФ с Na-фенолятом эвгенола при мольном соотношении 1:6 в среде толуола при 55 °С в течение 14 ч.

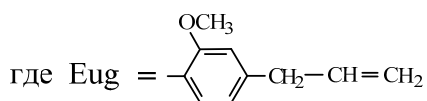
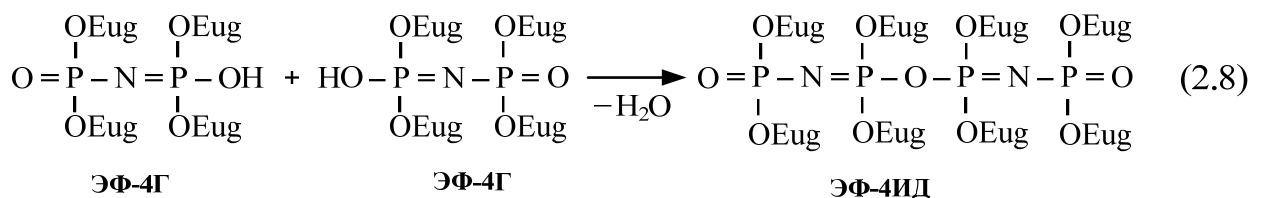
2.1.2.2 Тетраарилоксипроизводные фосфазофосфониллов

Синтез тетрапроизводных фосфазофосфониллов осуществляли реакцией ТХДФ с натриевой солью соответствующего ароматического спирта в толуоле при мольном при мольном соотношении ТХДФ : AgONa = 1:8 и комнатной температуре.

Полученные продукты были выделены многократной промывкой дистиллированной водой и очищены перекристаллизацией из смеси хлороформ : изопропиловый спирт = 1:2. В среде толуола при комнатной температуре в щелочной среде за счет гидролиза атома хлора у фосфазенильного атома фосфора ТХДФ и последующей перегруппировки происходит преимущественное образование тетрапроизводных фосфазофосфониллов. Строение полученных соединений были подтверждены с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Так, синглет в ^{31}P ЯМР спектрах полученных тетраарилоксипроизводных ТХДФ (рисунок 16) подтверждает эквивалентность атомов фосфора и характеризует бис(диарилоксифосфонил)амин.

В MALDI-TOF масс-спектре продукта реакции ТХДФ с избытком эвгенолята натрия сигналы с $m/z = 762, 784, 838$ относятся к соответствующим катионизированным формам ЭФ-4А, что подтверждают результаты ЯМР спектроскопии. При этом побочным является продукт самоконденсации иминной формы ЭФ-4Г (гидрокситетраэвгеноксифосфазофосфонил) ($m/z = 1583$) (рисунок 17), образующийся по схеме:



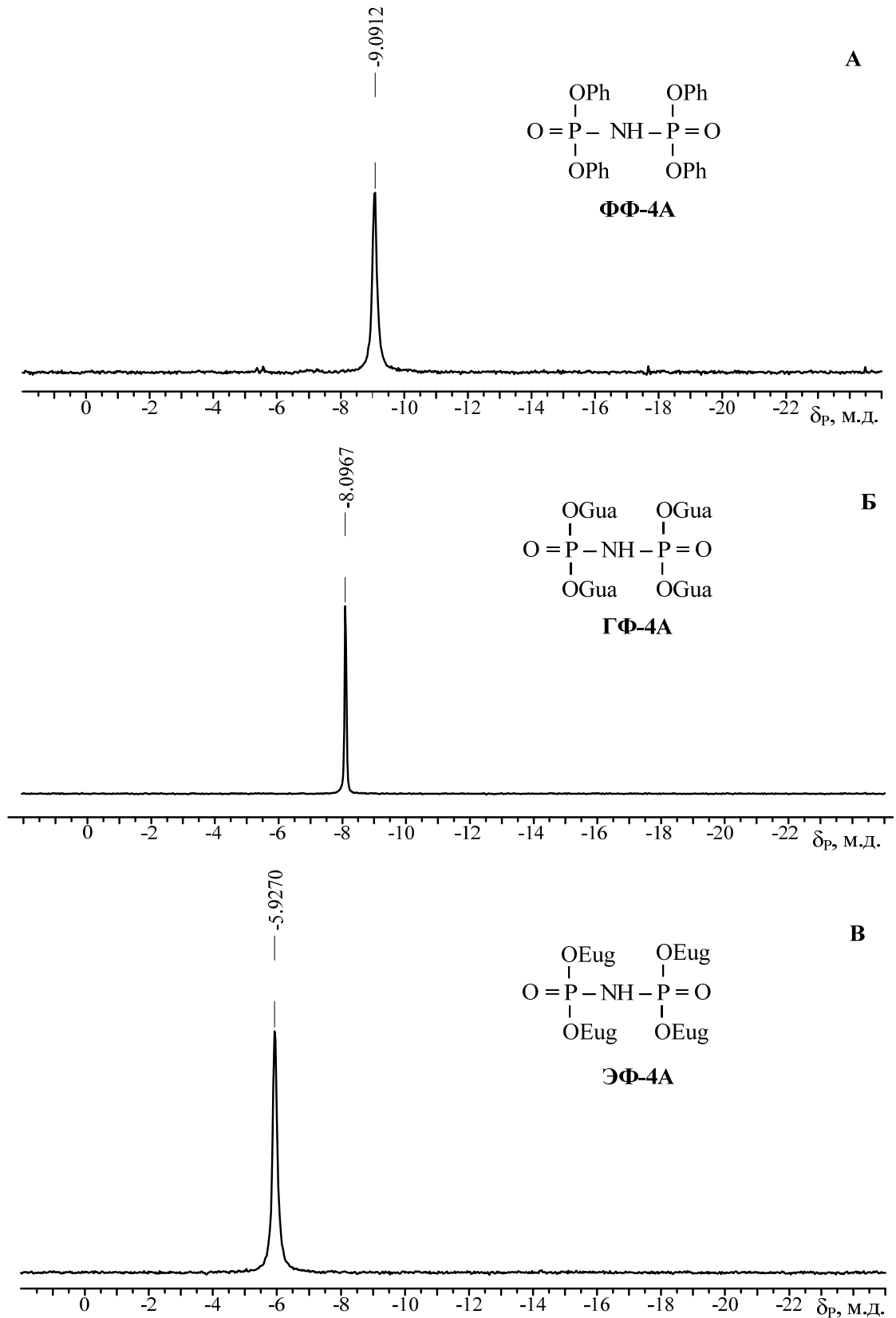


Рисунок 16 – ^{31}P ЯМР спектры тетрапроизводных ТХДФ, полученных при взаимодействии ТХДФ с Na-солями фенола (А), гваякола (Б) и эвгенола (В) в среде толуола при комнатной температуре в течение 48 ч.

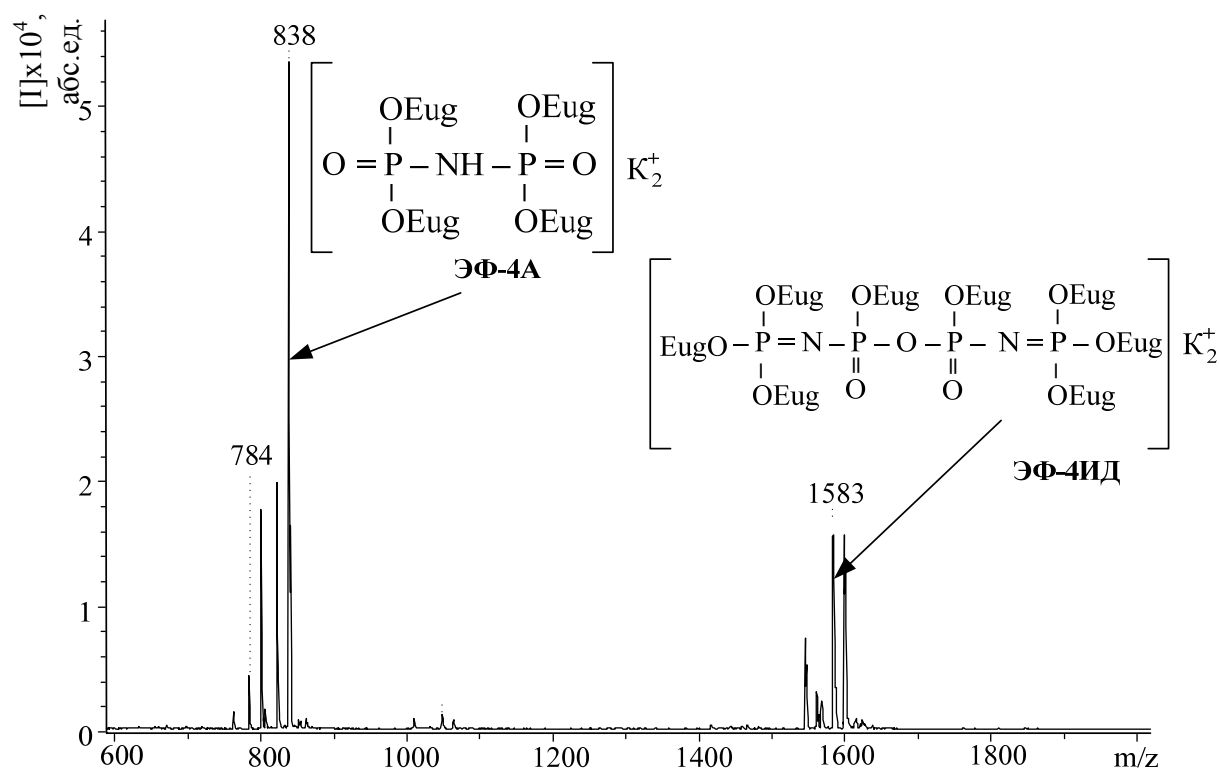
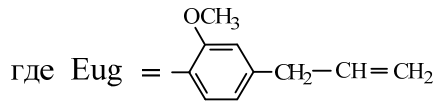
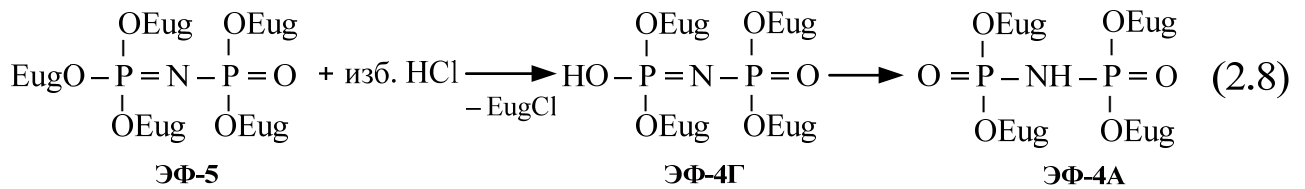


Рисунок 17 – MALDI-TOF масс-спектр продукта взаимодействия ТХДФ с EugONa в среде толуола при комнатной температуре в течение 48 ч.

Другим методом синтеза тетрапроизводного ТХДФ является отщепление органооксигруппы от пентапроизводного ТХДФ. Известно [78], что при пропускании газообразного хлороводорода через раствор пентаорганоксифосфазофосфонил, возможно отщепление органо заместителя от фосфазенового атома фосфора. В нашем случае в ходе синтеза газообразный хлороводород пропускали через раствор ЭФ-5 в этиловом спирте. Продукт был выделен путем высаживания реакционной смеси в воду.

Выход продуктов реакции составил 81 % (масс.), при этом из расчета интегральных интенсивностей ³¹P ЯМР спектра доля образующегося тетраэвгенольного производного ТХДФ составила 49 % (масс.).



При анализе MALDI-TOF масс-спектра продукта взаимодействия ЭФ-5 с HCl в среде этанола при комнатной температуре (рисунок 18) следует отметить образование помимо ЭФ-4А (ионы с $m/z = 763, 785, 807, 823, 841$), продукта димеризации триэвгенольного производного ТХДФ – пик соединения с $m/z = 1213$. Как показывает MALDI-TOF масс-спектр в реакционной смеси остается непрореагировавшее пентазамещенное – ЭФ-5 ($m/z = 1010$). Структура образующихся соединений показано в таблице 9.

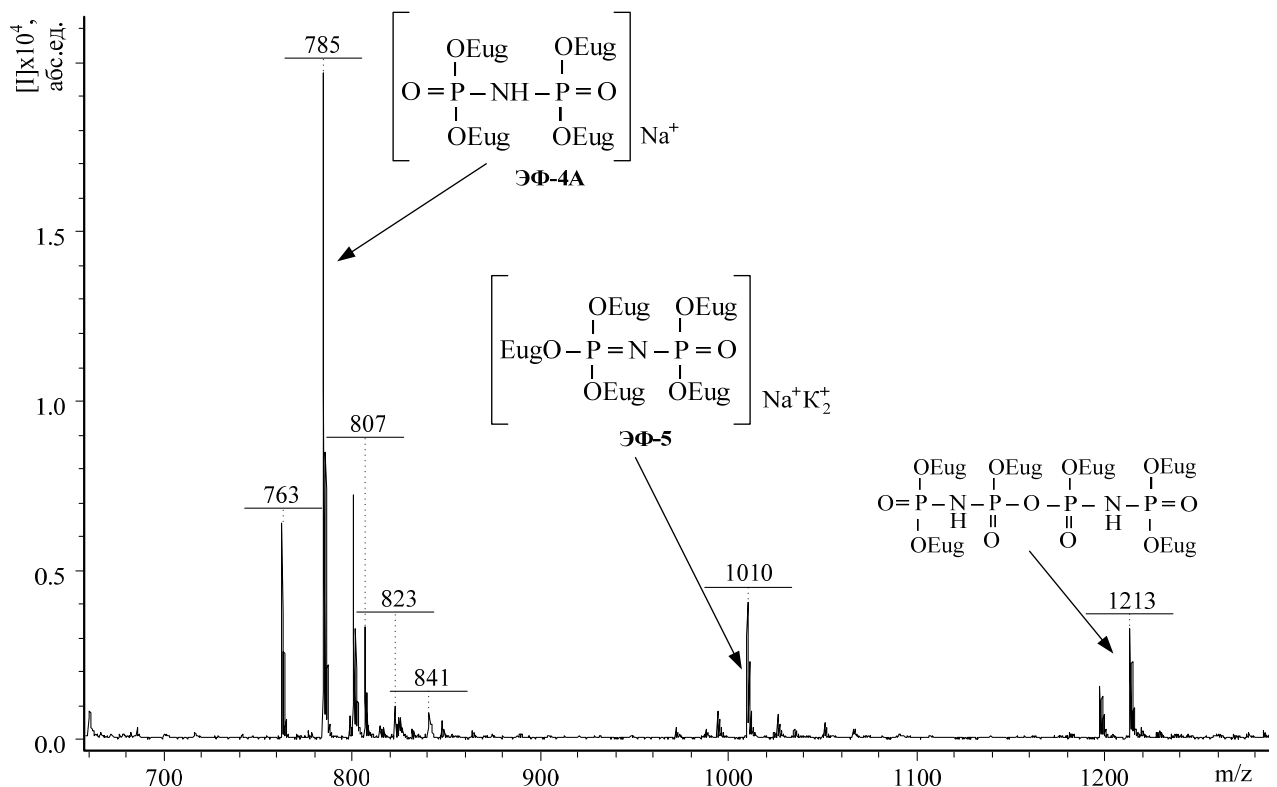


Рисунок 18 – MALDI-TOF масс-спектр продуктов взаимодействия ЭФ-5 с HCl в среде этанола при комнатной температуре

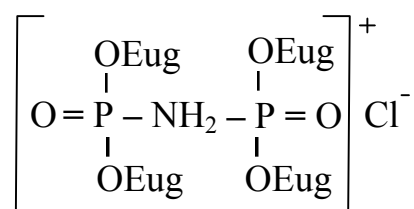
Таблица 9 – Продукты реакции ЭФ-5 с HCl в среде этанола при комнатной температуре

Найденное значение m/z	Предполагаемая структура	Расчетное значение m/z для приведенных формул
1	2	3
763	$\left[\begin{array}{cc} \text{OEug} & \text{OEug} \\ & \\ \text{O}=\text{P}-\text{NH}-\text{P}=\text{O} \\ & \\ \text{OEug} & \text{OEug} \end{array} \right] \text{H}^+$	763
785	$\left[\begin{array}{cc} \text{OEug} & \text{OEug} \\ & \\ \text{O}=\text{P}-\text{NH}-\text{P}=\text{O} \\ & \\ \text{OEug} & \text{OEug} \end{array} \right] \text{Na}^+ \text{H}^+$	785
801	$\left[\begin{array}{cc} \text{OEug} & \text{OEug} \\ & \\ \text{O}=\text{P}-\text{NH}-\text{P}=\text{O} \\ & \\ \text{OEug} & \text{OEug} \end{array} \right] \text{K}^+ \text{H}^+$	801
807	$\left[\begin{array}{cc} \text{OEug} & \text{OEug} \\ & \\ \text{O}=\text{P}-\text{NH}-\text{P}=\text{O} \\ & \\ \text{OEug} & \text{OEug} \end{array} \right] \text{Na}_2^+$	807
823	$\left[\begin{array}{cc} \text{OEug} & \text{OEug} \\ & \\ \text{O}=\text{P}-\text{NH}-\text{P}=\text{O} \\ & \\ \text{OEug} & \text{OEug} \end{array} \right] \text{Na}^+ \text{K}^+$	823
841	$\left[\begin{array}{cc} \text{OEug} & \text{OEug} \\ & \\ \text{O}=\text{P}-\text{NH}-\text{P}=\text{O} \\ & \\ \text{OEug} & \text{OEug} \end{array} \right] \text{K}_2^+ \text{H}_2^+$	841

Продолжение таблицы 9

1	2	3
1010	$\left[\begin{array}{c} \text{OEug} \quad \text{OEug} \\ \quad \\ \text{EugO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OEug} \quad \text{OEug} \end{array} \right] \text{Na}^+ \text{K}^+ \text{H}_2^+$	1010
1213	$\left[\begin{array}{c} \text{OEug} \quad \text{OEug} \quad \text{OEug} \quad \text{OEug} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OEug} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{OEug} \end{array} \right] \text{H}^+$	1213

Данные MALDI-TOF масс-спектра согласуются с ^{31}P ЯМР спектром (рисунок 19 А). Однако наблюдается расхождение данных ^{31}P ЯМР спектров для продукта ЭФ-4А, полученного фенолятным методом, от продукта реакции ЭФ-5 с HCl в среде этанола (схема 2.8). В первом случае синглет, характеризующий ЭФ-4А, находится в области -6 м.д., во втором случае пик проявляется в области $-9,9$ м.д., что позволяет предположить протекание побочной реакции – образование солянокислого тетразамещенного продукта ЭФ-4А· HCl :



После промывки ЭФ-4А· HCl водным раствором щелочи, происходит смещение синглета $-9,9$ м.д. в область -6 м.д. (рисунок 19 Б), что подтверждает отщепление HCl и образование ЭФ-4А, анализ на ионы Cl^- которого дал отрицательный результат.

Следует отметить, что в процессе снятия MALDI-TOF масс-спектра происходит отщепление HCl , в результате чего фиксируется только ЭФ-4А.

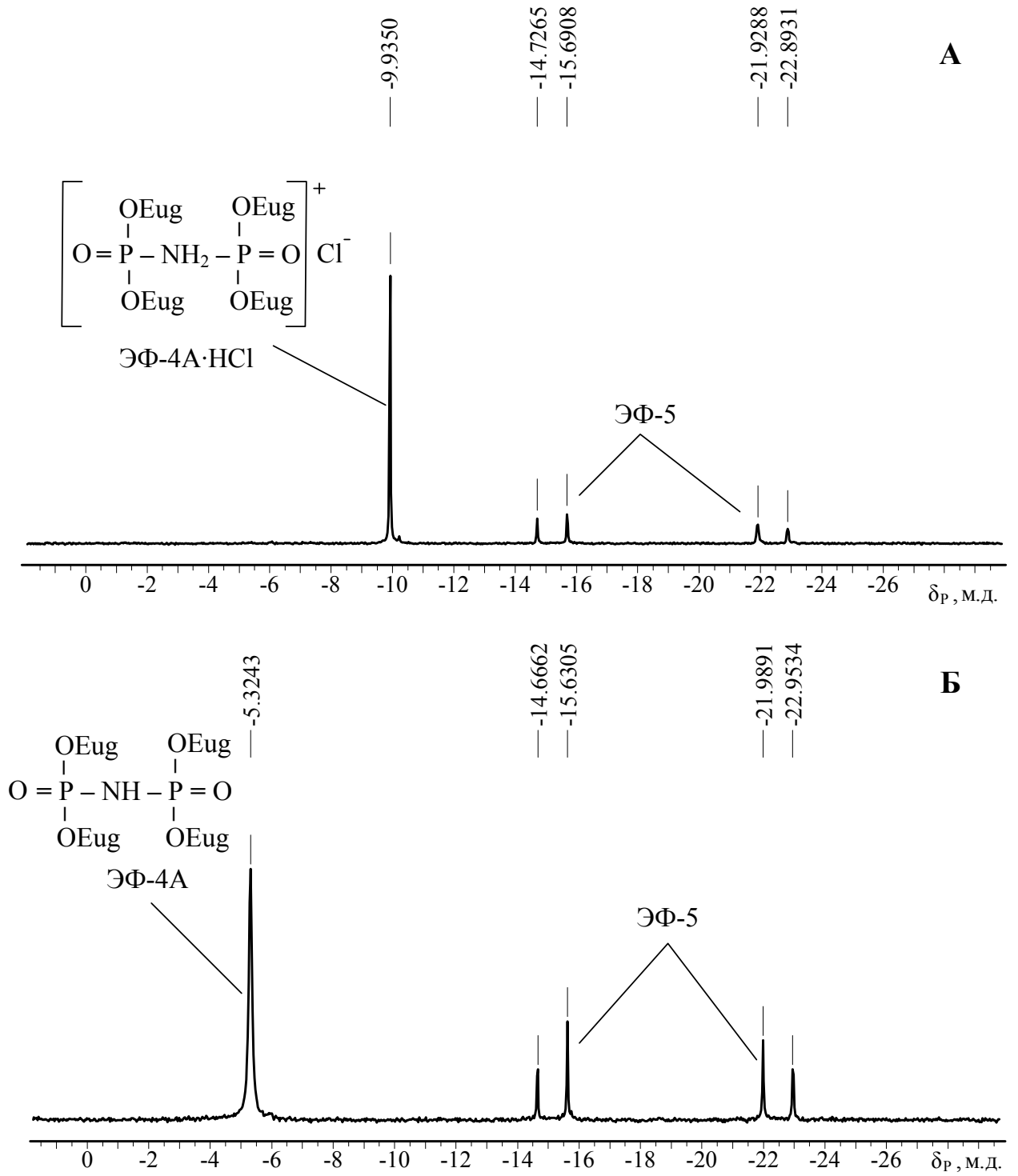


Рисунок 19 – ЯМР ^{31}P -спектры продуктов
реакции ЭФ-5 с HCl в среде этанола до (А) и после (Б) промывки водным
раствором щелочи

Подтверждением образования солянокислой соли является проведение частичного гидролиза ТХДФ с последующей реакцией продукта гидролиза с избытком NaOAg . По этому способу ТХДФ вводили в реакцию с водой в среде хлороформа при мольном соотношении $\text{ТХДФ} : \text{H}_2\text{O} = 1:1$, в результате чего происходило преимущественное замещение одного атома хлора у фосфазенильного атома фосфора на гидроксигруппу с последующей фосфазен-фосфазановой перегруппировкой (рисунок 20 А), а также остается некоторое количество непрореагировавшего ТХДФ.

В результате реакции бис(дихлорфосфонил)амин с избытком фенолята натрия продукт представлял собой темно-желтую вязкую смолу (выход – 36 масс.% в расчете на тетразамещенный продукт), очищенную перекристаллизацией из смеси растворителей дихлорметан : гексан = 1:10, в результате которой были получены белые кристаллы с $T_{\text{пл}} = 111 \div 113 \text{ }^\circ\text{C}$ (высокая температура плавления соответствует солянокислой соли ФФ-4А). Низкий выход конечного продукта обусловлен реакцией гидролиза более чем одного атома хлора в исходном фосфазофосфониле и, соответственно, образованию гидролитически нестойких соединений. Синглет в области –11 м.д., наблюдаемый в ^{31}P ЯМР спектре (рисунок 20 Б), подтверждает, что полученный продукт представляет собой солянокислую соль тетразамещенного производного ТХДФ – бис(дифеноксифосфонил)амин (ФФ-4А·HCl). При обработке ее водным раствором AgNO_3 происходит образование белого осадка (AgCl), что не наблюдается в случае ФФ-4А.

Следует отметить, что, указанные авторами работ [74, 83, 84] значение химического сдвига ($\delta_{\text{P}} = -11,3$ м.д.), а также температура плавления полученного тетрафенольного производного ТХДФ ($T_{\text{пл}} = 112 \text{ }^\circ\text{C}$), в действительности соответствуют соли ФФ-4А·HCl.

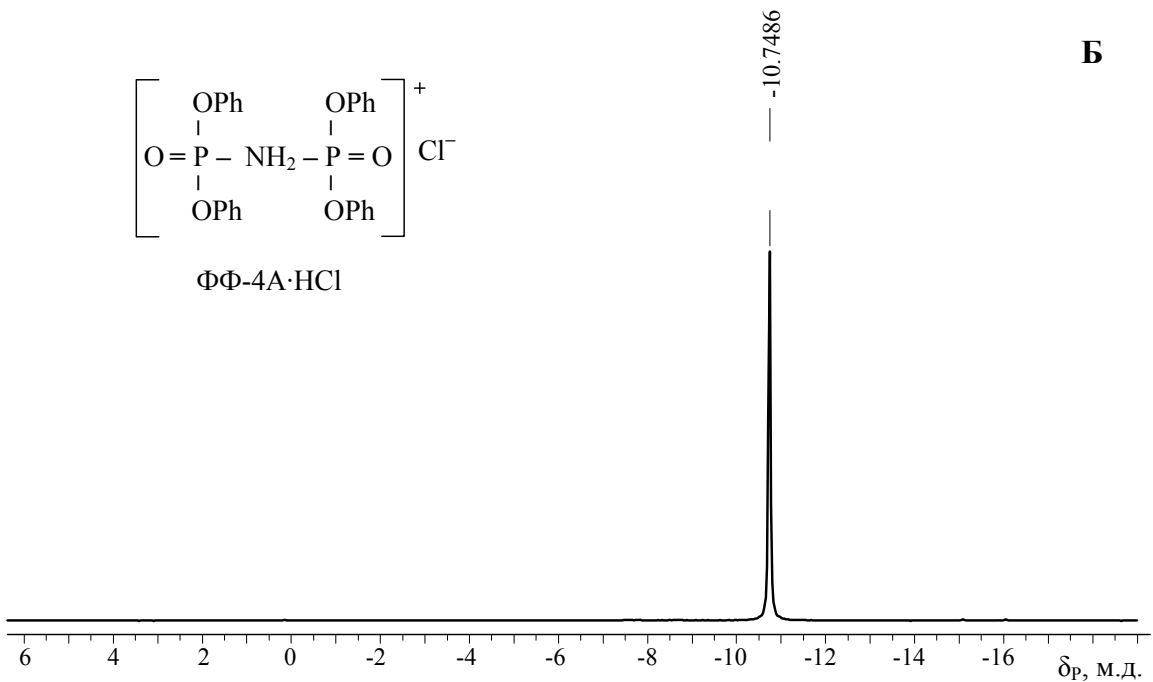
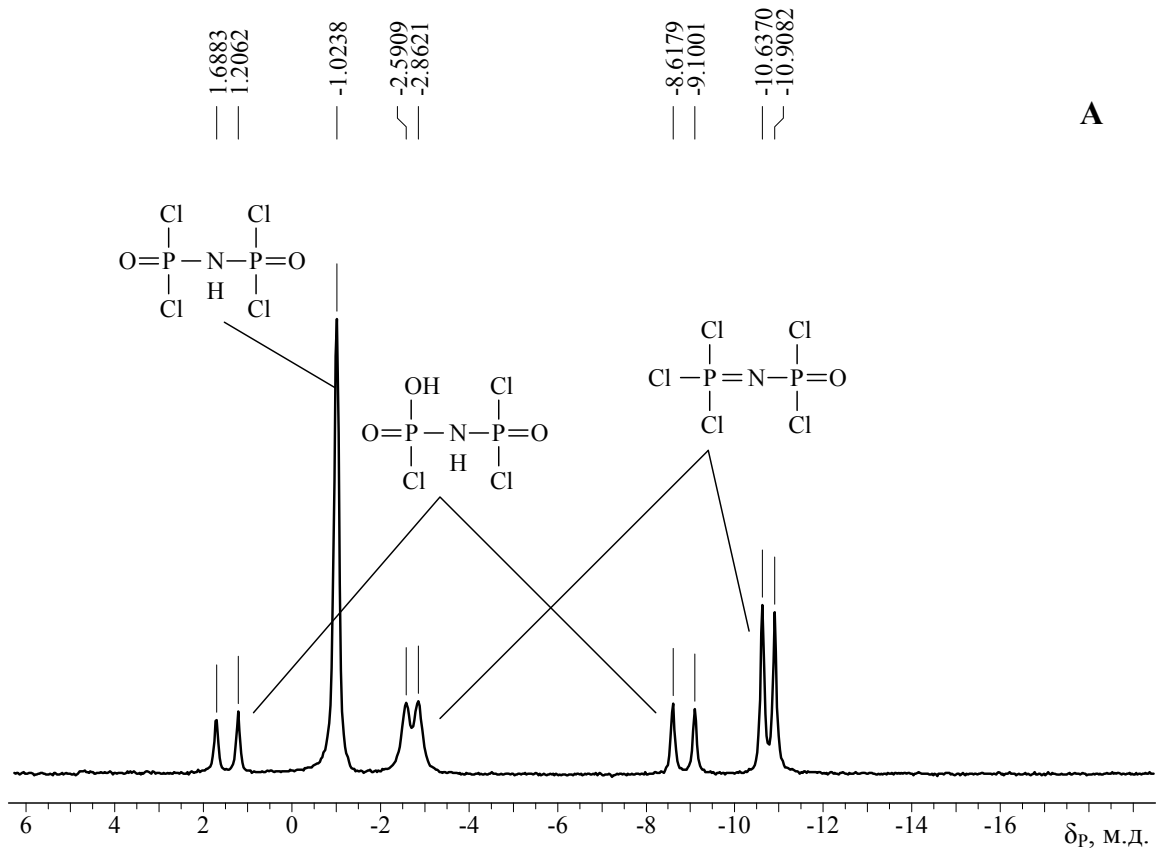


Рисунок 20 – ЯМР ^{31}P -спектры продукта последовательного взаимодействия ТХДФ с водой (А) и фенолятом натрия (Б) при мольном соотношении реагентов 1:1:5 в среде хлороформа при комнатной температуре

В MALDI-TOF масс-спектре $\Phi\Phi\text{-4A}\cdot\text{HCl}$ (рисунок 21) сигналы с $m/z = 482$, 504, 526 относятся к соответствующим катионам $\Phi\Phi\text{-4A}$, что подтверждают результаты ЯМР спектроскопии. При этом побочными продуктами являются пентапроизводное ТХДФ и продукт димеризации $\Phi\Phi\text{-4Г}$. Следует отметить, что в процессе снятия MALDI-TOF масс-спектра происходит отщепление HCl , в результате чего аппарат фиксирует только $\Phi\Phi\text{-4A}$, как и в случае $\text{Э}\Phi\text{-4A}\cdot\text{HCl}$.

Некоторые характеристики тетраариллоксипроизводных ТХДФ приведены в таблице 10.

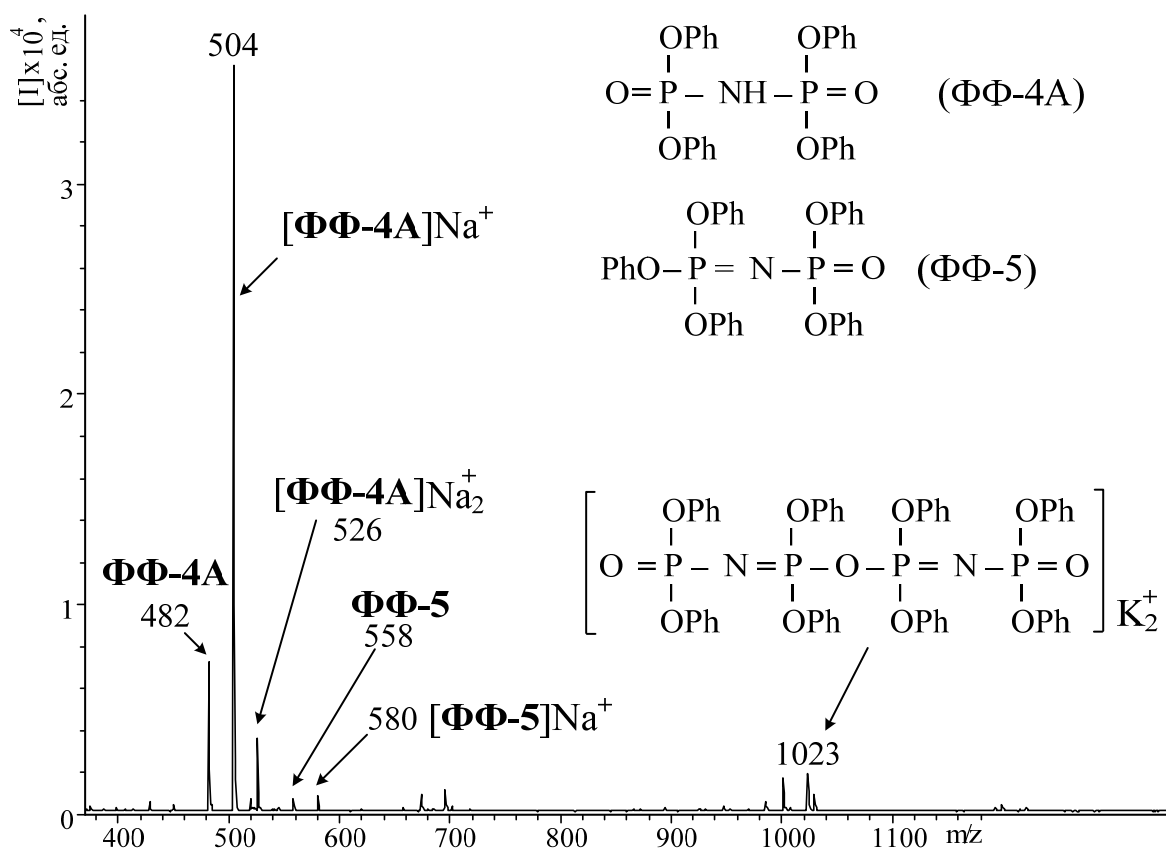


Рисунок 21 – MALDI-TOF масс-спектр продукта последовательного взаимодействия ТХДФ с водой и фенолятом натрия при мольном соотношении реагентов 1:1:5 в среде хлороформа при комнатной температуре

Таблица 10 – Некоторые характеристики тетраарилоксизамещенных фосфазофосфилов

Шифр	Формула	Данные ^{31}P ЯМР-спектроскопии, δ_{P} , м.д.		Данные MALDI-TOF масс-спектрометрии, m/z		Т. пл., °C	Выход, % масс.
		PN	PO	найдено**	вычислено		
ФФ-4А·НСl*	$\left[\begin{array}{cc} \text{OPh} & \text{OPh} \\ & \\ \text{O}=\text{P}-\text{NH}_2-\text{P}=\text{O} \\ & \\ \text{OPh} & \text{OPh} \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$	–	–11	482	481	110 – 112	36
ФФ-4А	$\begin{array}{cc} \text{OPh} & \text{OPh} \\ & \\ \text{O}=\text{P}-\text{NH}-\text{P}=\text{O} \\ & \\ \text{OPh} & \text{OPh} \end{array}$	–	–9	482	481	67 – 69	85
ГФ-4А	$\begin{array}{cc} \text{OGua} & \text{OGua} \\ & \\ \text{O}=\text{P}-\text{NH}-\text{P}=\text{O} \\ & \\ \text{OGua} & \text{OGua} \end{array}$	–	–6	–	–	74 – 76	92

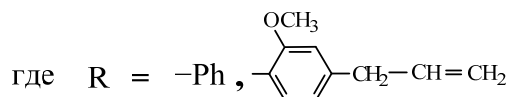
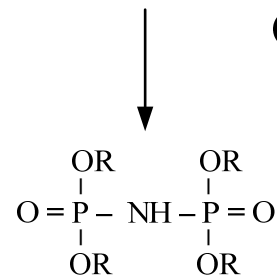
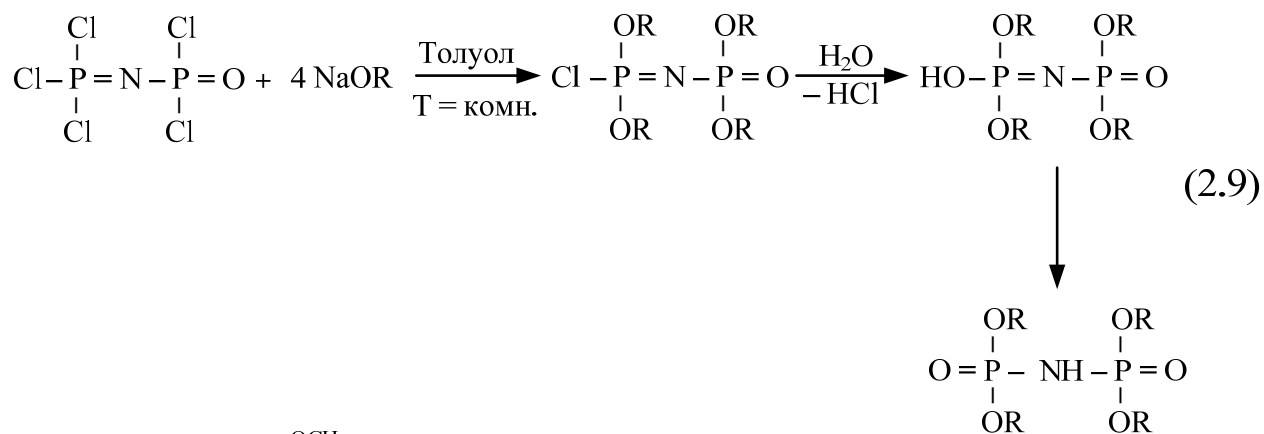
Продолжение таблицы 10

ЭФ-4А·НСl*	$\left[\begin{array}{cc} \text{OEug} & \text{OEug} \\ & \\ \text{O}=\text{P}-\text{NH}_2-\text{P}=\text{O} \\ & \\ \text{OEug} & \text{OEug} \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$	–	–10	763	761	149 – 153	72
ЭФ-4А	$\begin{array}{cc} \text{OEug} & \text{OEug} \\ & \\ \text{O}=\text{P}-\text{NH}-\text{P}=\text{O} \\ & \\ \text{OEug} & \text{OEug} \end{array}$	–	–5	763	761	81 – 83	97

* – При высокоэнергетическом воздействии матрицы соль ЭФ-4А·НСl диссоциирует и детектором масс-спектрометра фиксируется только ЭФ-4А или ФФ-4А

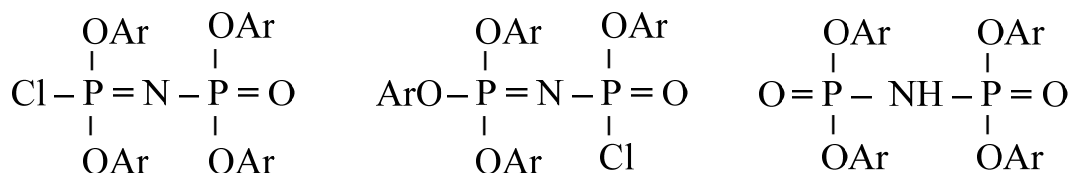
** – Найденные значения m/z приведены в сумме с молекулярной массой иона Н⁺

Синтез арилоксипроизводных фосфазофосфониллов при мольном соотношении ТХДФ : ArONa = 1:4 в среде толуола при комнатной температуре приводит к образованию смесей продуктов различного состава.



Арилоксипроизводные ТХДФ, синтезированные при комнатной температуре в толуоле и при мольном соотношении ТХДФ : ArONa = 1:4 (схема 2.9), были очищены многократной промывкой дистиллированной водой и охарактеризованы с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии без разделения на компоненты. Выходы продуктов составил порядка 78 ÷ 83 масс. %.

Как следует из ^{31}P ЯМР спектра в ходе реакции образуется смесь пента- и тетразамещенных производных ТХДФ (рисунок 22). Причем тетрапроизводные могут содержать в своем составе незамещенный атом хлора (соединения хлортетрафеноксифосфазофосфонил (ФФ-4X) и хлортетраэвгеноксифосфазофосфонил (ЭФ-4X)) или представлять собой бис(диарилоксифосфонил)амины:



MALDI-TOF масс-спектр фенольных производных ТХДФ (рисунок 23) подтверждает наличие в реакционной смеси соединений ФФ-5 ($m/z = 558, 580, 596$), ФФ-4X ($m/z = 500, 522$) и ФФ-4А ($m/z = 482$).

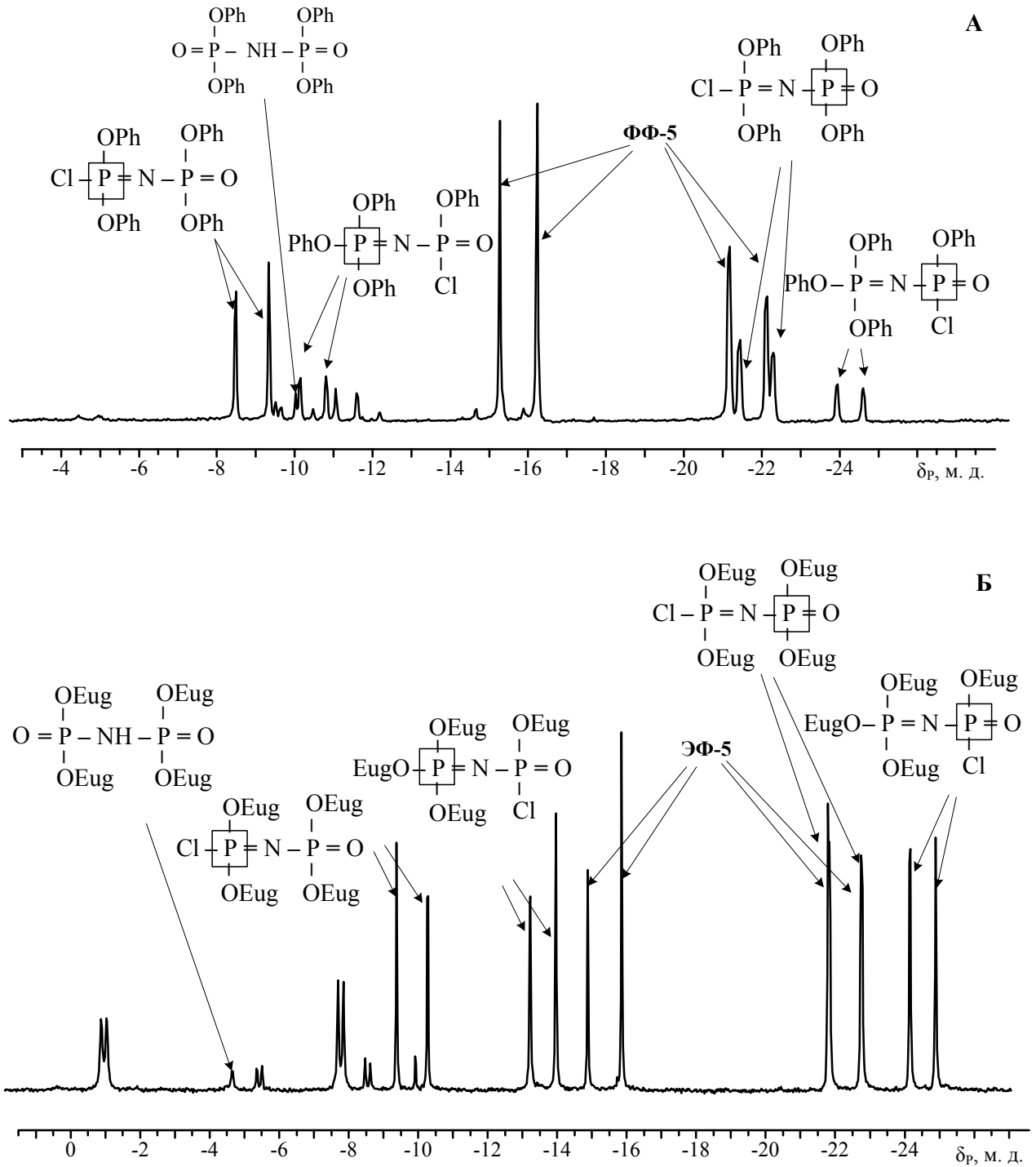


Рисунок 22 – ЯМР ^{31}P спектры смесей продуктов взаимодействия ТХДФ с Na-солями фенола (А) и эвгенола (Б). Мольное соотношение ТХДФ : ArONa = 1:4, толуол, комнатная температура

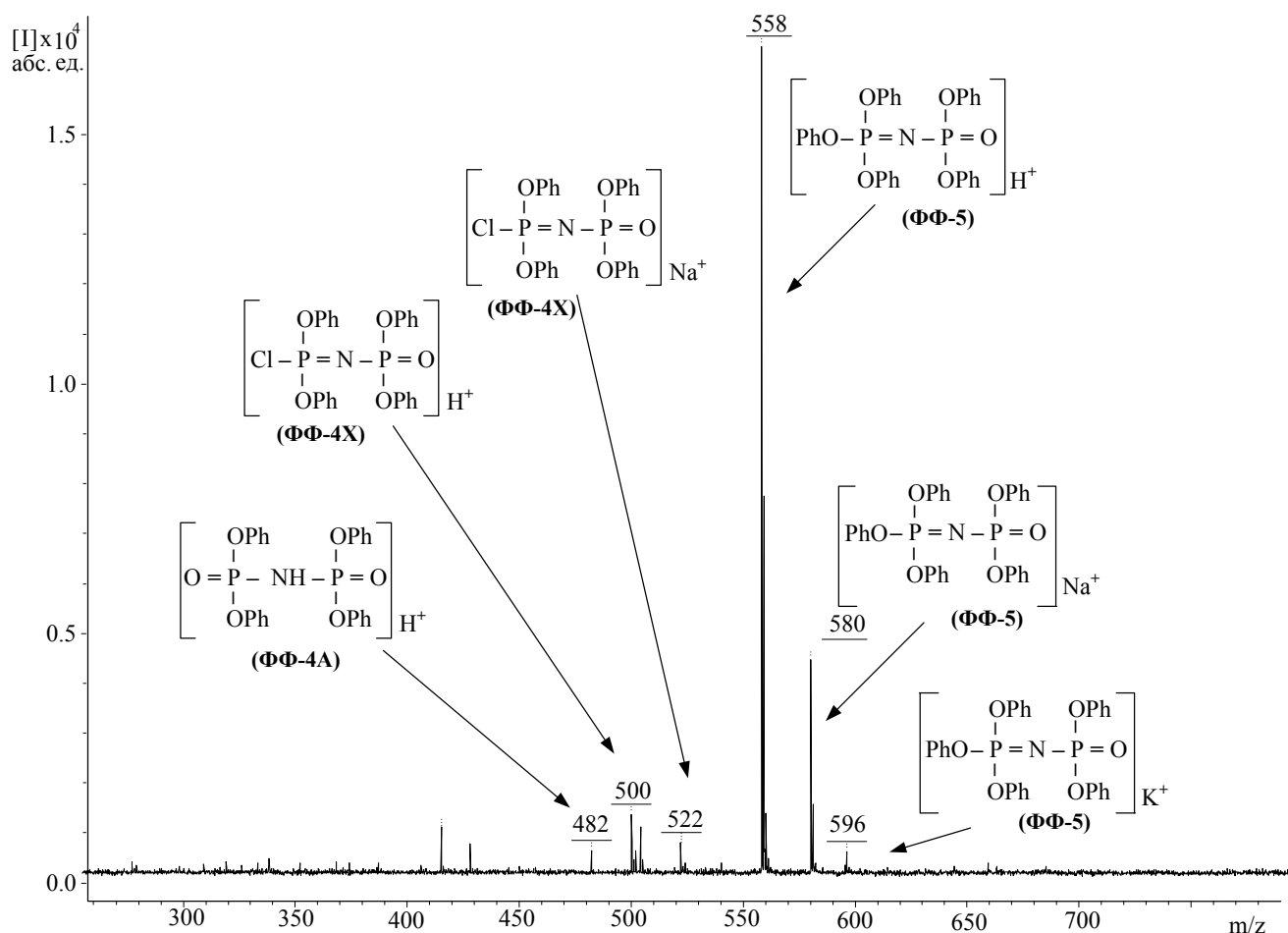


Рисунок 23 – MALDI-TOF масс-спектр смеси продуктов взаимодействия ТХДФ с фенолятом натрия при мольном соотношении 1:4 в толуоле при комнатной температуре

Обращает на себя внимание факт образования наряду с целевыми тетразамещенными соединениями значительных количеств пентаариллоксифосфазофосфониллов (до 54 %). Основными причинами этого могут явиться как статистический характер реакции замещения, так и более высокая реакционная способность атомов хлора в частично замещенных фосфазофосфонилах. В любом случае наличие в реакционной смеси соединений с двумя или тремя атомами хлора будет приводить к гидролизу последних при выделении и удалению водорастворимых фосфазофосфониллов, о чем и свидетельствует пониженный выход продуктов реакции (75 ÷ 85 % вместо 90 ÷ 95 % при мольном соотношении фенолята натрия : ТХДФ = 1:6).

Таким образом, при мольном соотношении ТХДФ : фенолят натрия = 1:4 образуются хлортетраарилоксифосфазофосфонила и пентаарилоксифосфазофосфонила, причем содержание последних в смеси продуктов составляет до 50 % по данным MALDI-TOF масс-спектров и ^{31}P ЯМР спектров. Наибольший выход пентаарилоксипроизводных ТХДФ наблюдается при мольном соотношении 1:6. Увеличение соотношения ТХДФ : ArONa до 1:8 приводит к преимущественному образованию бис(диарилоксифосфонил)аминов, причиной чему является наличие следов воды в исходных фенолах, а также избытка щелочных агентов.

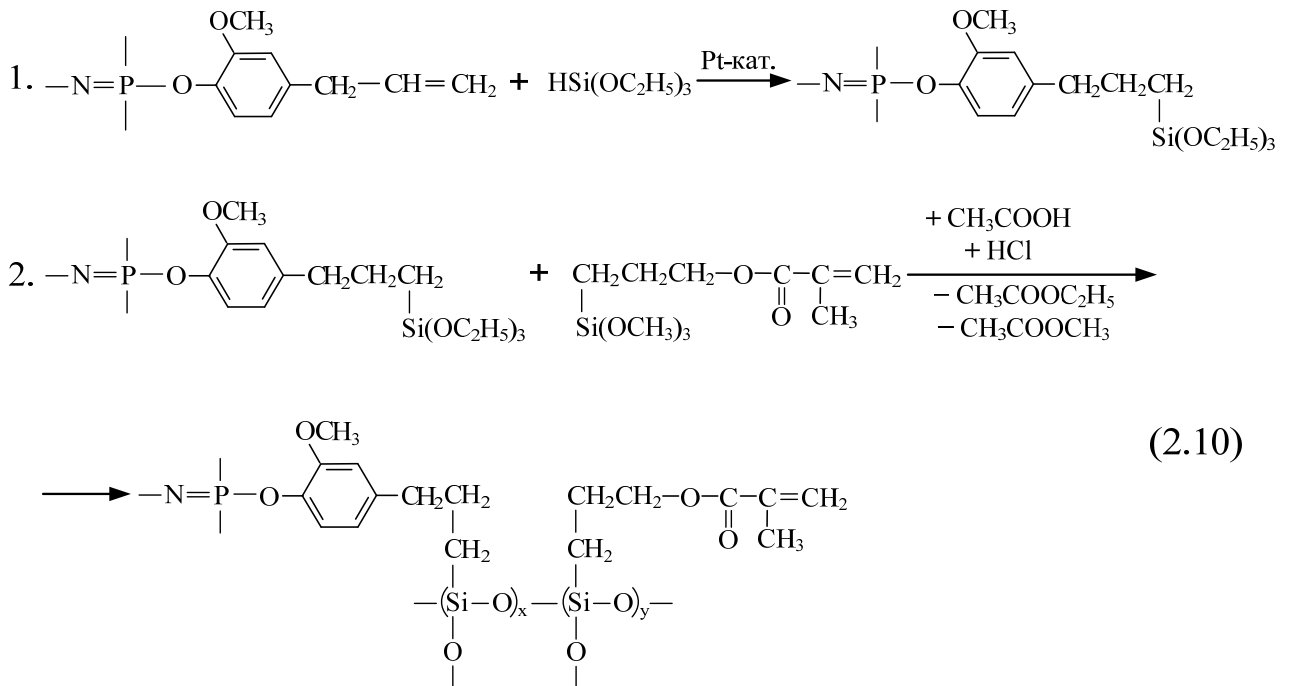
2.1.3 Кремнийсодержащие органооксифосфазофосфонила

Ранее была показана высокая эффективность модификации базовой стоматологической композиции метакриловыми производными олигосилсесквиоксанов [85], а также их аналогами, содержащими циклотрифосфазеновые структуры в связанных с атомами кремния органических радикалах [73]. Представлялось перспективным ввести в органическое обрамление атомов кремния олигосилсесквиоксанов вместо тримерных фосфазеновых циклов линейные фосфазофосфонильные фрагменты, содержащие группы P–OH и P=O. Мы полагали, что введение указанных групп может повысить адгезионные характеристики стоматологических полимерных композиций.

Синтез таких олигосилсесквиоксанов осуществляли в две стадии (схема 2.10):

1. Гидросилилирование эвгеноксифосфазофосфонилтриэтоксисиланом с целью получения триэтоксисилановых эвгенольных фосфазофосфонилтриэтоксисиланов (СЭФ);

2. Получение олигосилсесквиоксанов с фосфазофосфонильными фрагментами в боковых радикалах совместным ацидолизом СЭФ с γ -метакрилоксипропилтриметоксисилоном (А-174).



Для отработки методики синтеза олигосилсесквиоксанов (ОССО), содержащих фосфазофосфонильные фрагменты, предварительно была исследована модельная реакция ацидогидролитической поликонденсации А-174.

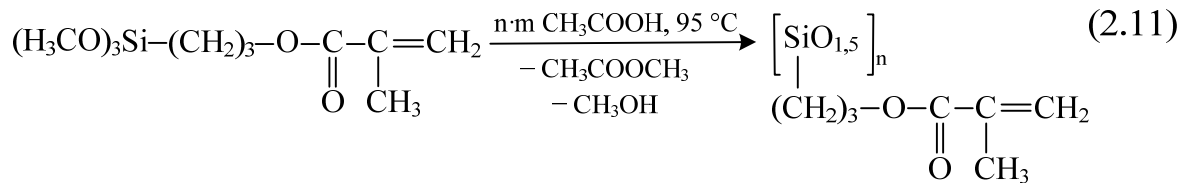
2.1.3.1 Синтез олигоорганосилсесквиоксанов ацидогидролитической поликонденсацией γ -метакрилоксипропилтриэтоксисилана

Основной метод получения олиго- и полиорганосилсесквиоксанов — гидролитическая поликонденсация — является надежным, но труднорегулируемым и неудобным способом их синтеза, поэтому в литературе все чаще появляются работы о различных модификациях данного метода, в частности, об ацидогидролитической поликонденсации [56].

Сущность нового подхода к синтезу ПОСС заключается в реакции функциональных триалкоксисиланов с карбоновыми кислотами (чаще всего

уксусной или муравьиной) без использования воды. Было найдено, что при проведении ацидогидролитической поликонденсации в среде уксусной кислоты гидролиз алкоксигрупп протекает практически полностью, при этом образуются целевые олигомеры и полимеры силсесквиоксановой структуры с незначительным содержанием силанольных групп.

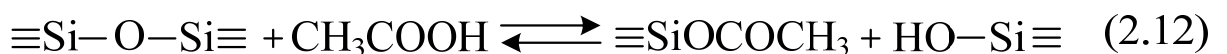
Поэтому целью настоящего раздела работы явилось установление оптимальных условий проведения ацидогидролитической поликонденсации А-174.



При использовании $1,5 \div 3$ молей уксусной кислоты на 1 моль А-174 в присутствии 0,2 % водного НСІ и температуре 95°C происходит образование прозрачных с желтоватым оттенком вязких жидкостей; при этом степень завершенности реакции по количеству летучих продуктов варьируется от 80 до 99 % (таблица 11).

Контроль за завершенностью процесса осуществляли также по исчезновению сигналов протонов CH_3O -группы в ЯМР ^1H -спектрах образующихся олигомеров. Максимальные значения степени завершенности ацидогидролитической поликонденсации А-174 (более 95 %) достигается при мольном соотношении А-174 : $\text{CH}_3\text{COOH} = 1:2,0$. При дальнейшем увеличении количества уксусной кислоты степень завершенности реакции понижается (82,2 % при мольном соотношении А-174 : $\text{CH}_3\text{COOH} = 1:2,5$).

Причиной этого, скорее всего, является обратимость реакции ацидолиза:



При значительном избытке кислоты равновесие этой реакции будет смещаться вправо, понижая выход полисилоксанов.

Таблица 11 – Ацидогидролитическая поликонденсация А-174 в присутствии 0,2 % HCl при 95 °С

№ опыта	Мольное соотношение А-174:CH ₃ COOH	Время проведения реакции, ч	Степень завершенности реакции, % *
1	1:1,50	6	95,6
2	1:1,50	10	97,1
3	1:1,75	10	97,5
4**	1:1,75	10	94,7
5***	1:1,75	10	94,9
6	1:2,00	10	98,6
7	1:2,50	10	82,2
8	1:3,00	14	83,5
9	1:10,00	5	26,4
10	1:10,00	10	70,4

* – оценивали по количеству выделившихся летучих продуктов реакции

** – реакция проведена без использования HCl при 60 °С, добавлено несколько капель ацетилхлорида

*** – реакция проведена в присутствии 0,4 масс. % HCl

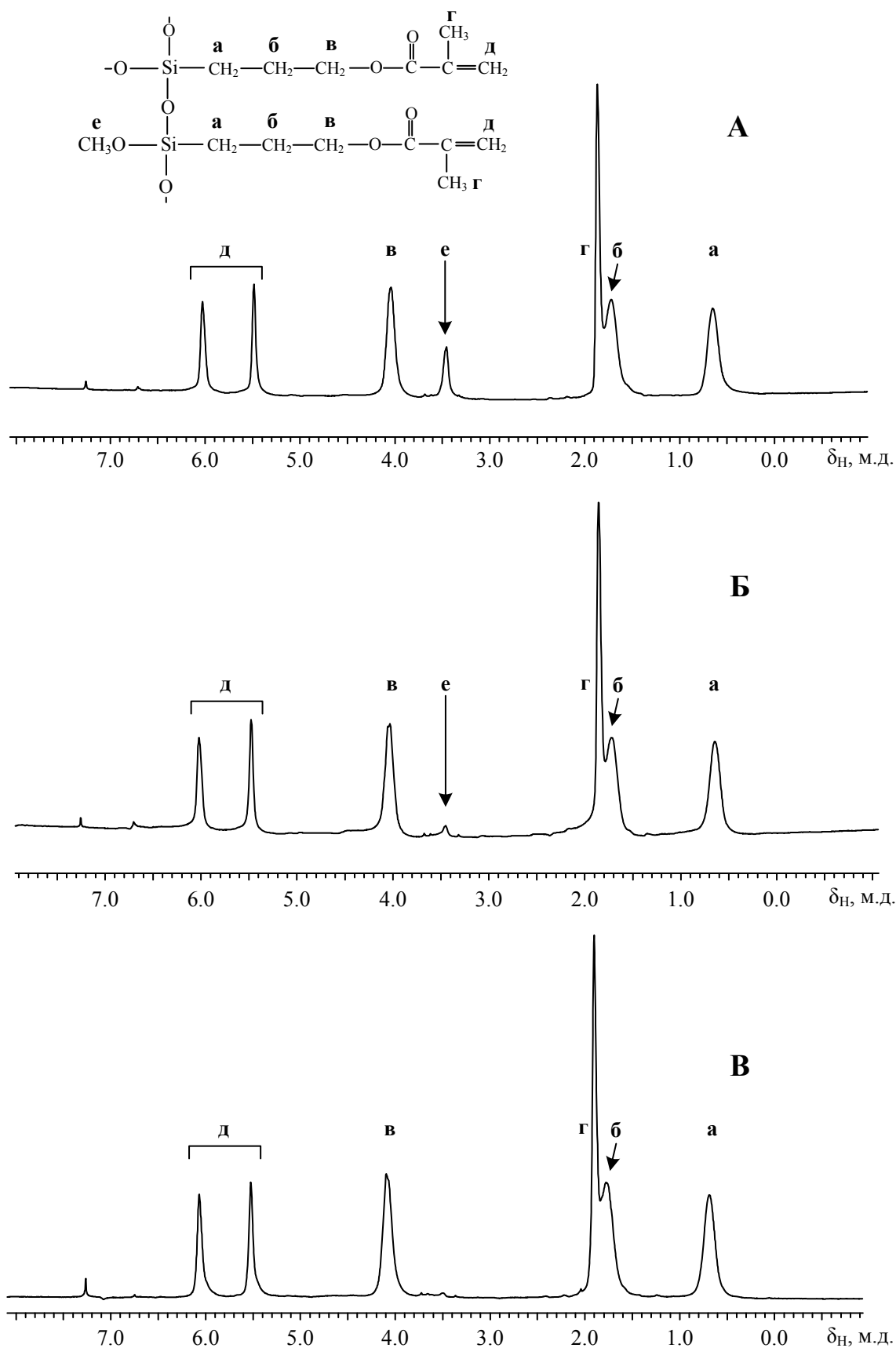


Рисунок 24 – ЯМР ¹H спектры продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174 при мольных соотношениях А-174 : CH₃COOH равных 1:1,50 (А), 1:1,75 (Б) и 1:2,00 (В)

Как видно из ЯМР ^1H -спектров продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174 (рисунок 24) ацидолиз метоксигрупп полностью протекает уже при мольном соотношении А-174 : CH_3COOH равном 1:2,0. Сигналы, соответствующие группам $-\text{OCH}_3$ в исходном А-174 в области 3,52 м.д., в спектре полученного олигомера отсутствуют.

В кремниевых ЯМР спектрах продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174 при различных мольных соотношениях А-174 : CH_3COOH (рисунки 25 – 26) наблюдаются сигналы атомов кремния, отнесенные нами с учетом литературных данных к следующим структурам:

$\delta_{\text{Si}} = -48 \div -51$ м.д. – атомы кремния в фрагментах $(\gamma\text{-Met})\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}_{0,5}$ или $(\gamma\text{-Met})\text{Si}(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{O}_{0,5}$;

$\delta_{\text{Si}} = -54 \div -58$ м.д. – атомы кремния с γ -метакрилоксипропильными ($\gamma\text{-Met}$) группами в структуре T_6 ;

$\delta_{\text{Si}} = -59 \div -61$ м.д. – $(\gamma\text{-Met})\text{SiOH}(\text{O}_{0,5})_2$ в структурах $\text{T}_8 \div \text{T}_{\text{лин}}$;

$\delta_{\text{Si}} = -64 \div -70$ м.д. – структуры T_8 , T_{10} , T_{12} , а также линейные лестничные структуры силсесквиоксанов с γ -метакрилоксипропильными группами.

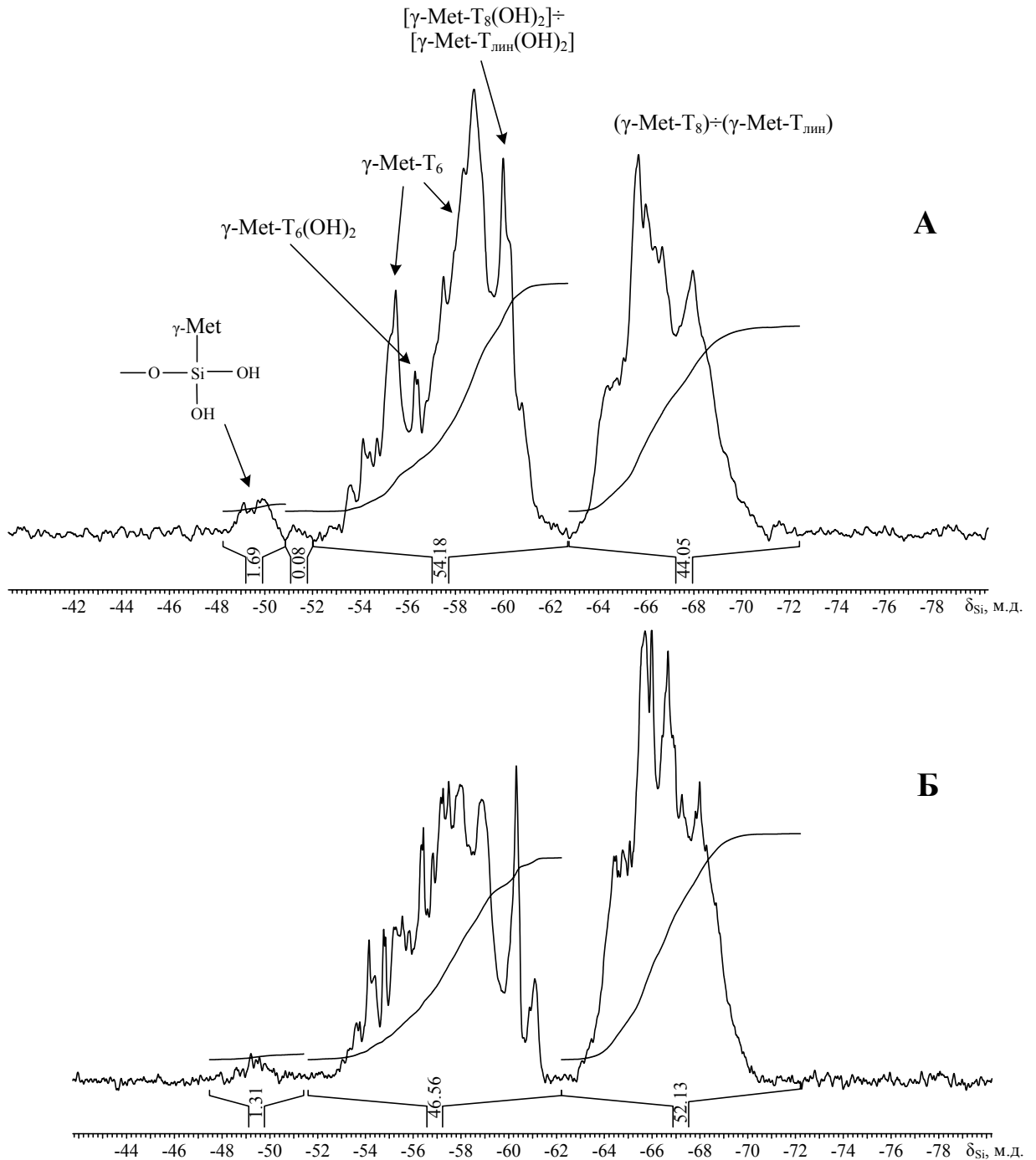
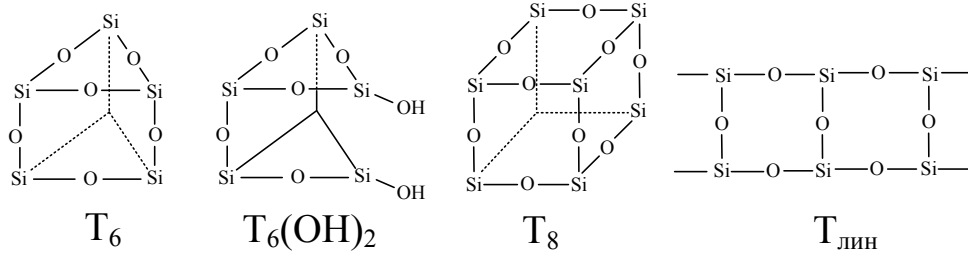


Рисунок 25 – ЯМР ^{29}Si -спектры продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174, полученного при мольных соотношениях А-174 :

CH_3COOH 1:1,50 (А) и 1:1,75 (Б)

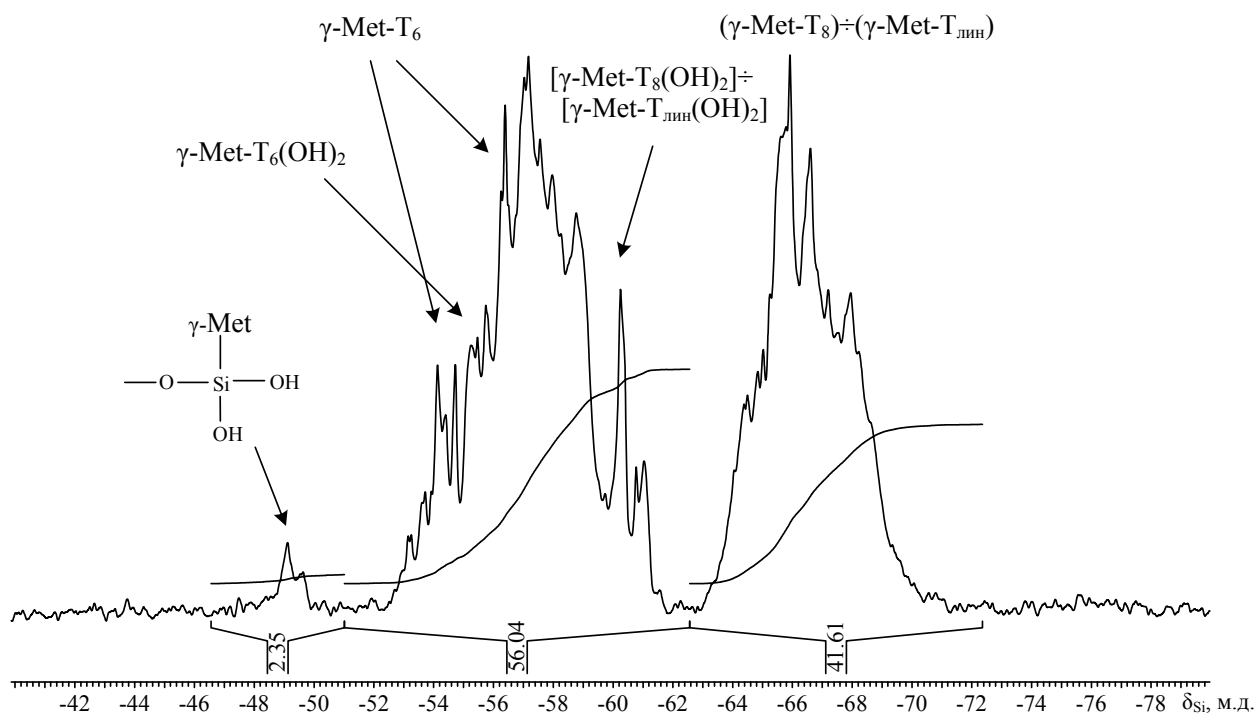


Рисунок 26 – ЯМР ^{29}Si -спектр продукта ацидогидролитической поликонденсации А-174, полученного при мольном соотношении А-174 : $\text{CH}_3\text{COOH} = 1:2,0$

Как можно заключить из ЯМР ^{29}Si -спектров, наилучшим образом ацидогидролитическая поликонденсация А-174 протекает при мольном соотношении А-174 : CH_3COOH , равном 1:1,75 (рисунок 25 Б). При указанном мольном соотношении содержание целевых силсекквиоксановых звеньев максимально. Также необходимо отметить, что, несмотря на высокую степень завершенности реакции ацидолиза продукта, полученного при мольном соотношении А-174 : CH_3COOH , равном 1:2,0, исходя из данных ЯМР ^{29}Si -спектров, продукт содержит несколько большее количество силанольных групп, что подтверждает протекание реакции (2.12).

Продукты ацидолиза А-174, полученные при мольных соотношениях А-174 : CH_3COOH , равных 1:1,75 и 1:2,0 были исследованы с помощью лазерной масс-спектрологии. Анализ их MALDI-TOF масс-спектров показал, что при указанных соотношениях образуется практически идентичный набор олигомеров (рисунок 27), предполагаемые структуры которых приведены в таблице 12.

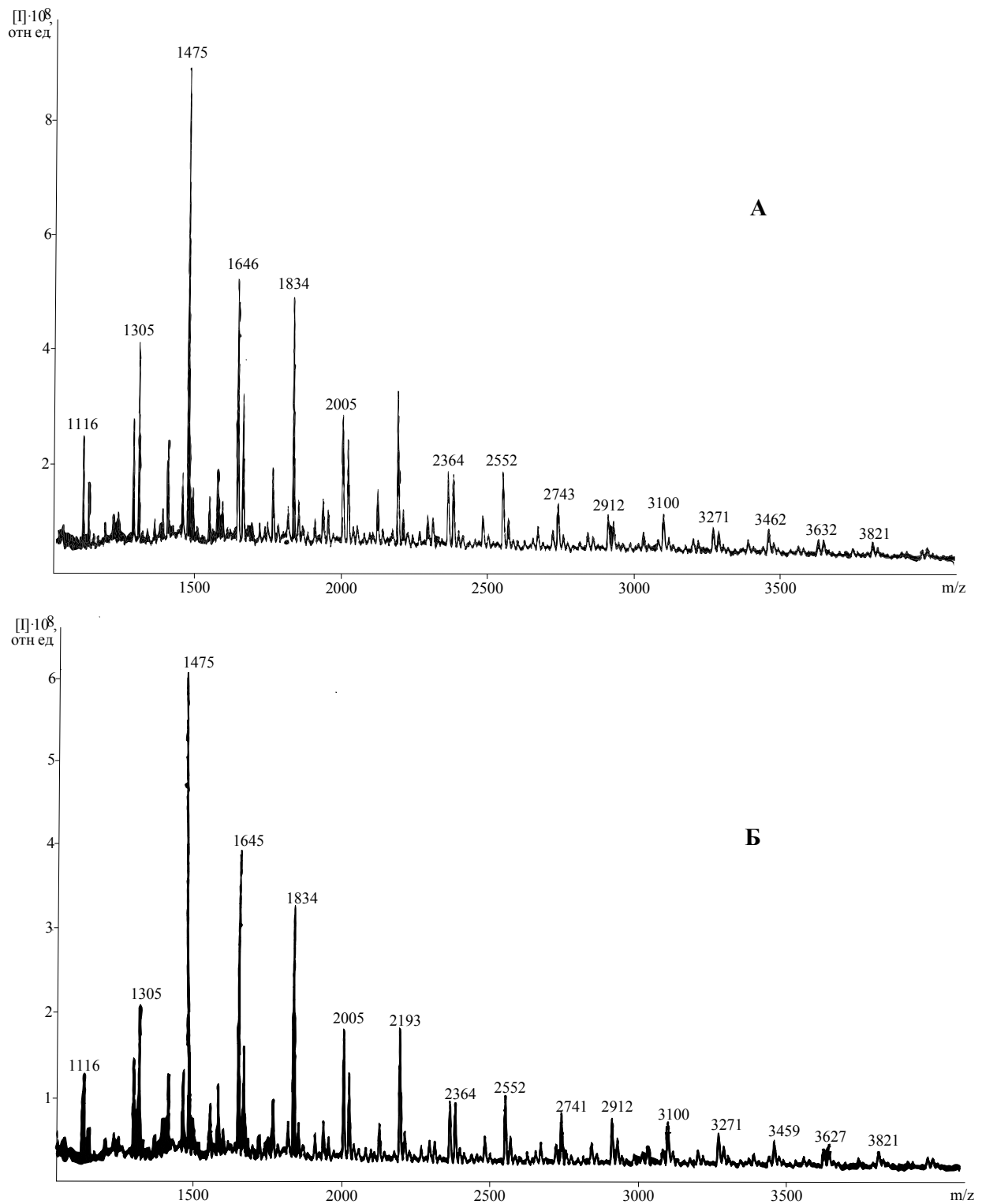


Рисунок 27 – MALDI-TOF масс-спектры продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174, полученных при мольных соотношениях А-174 : CH_3COOH равных 1:1,75 (А) и 1:2,00 (Б)

Таблица 12 – Массовые числа и предполагаемые структуры олигомеров, полученных ацидогидролитической поликонденсацией А-174 при мольных соотношениях А-174 : CH_3COOH равных 1:1,75 и 1:2,0 (для удобства в узлах трехмерных структур атомы, находящиеся на заднем плане, не изображены); во всех структурах $\text{R} = -(\text{CH}_2)_3-\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

m/z	Предполагаемая структура
1116	
1305	
1475	
1645	

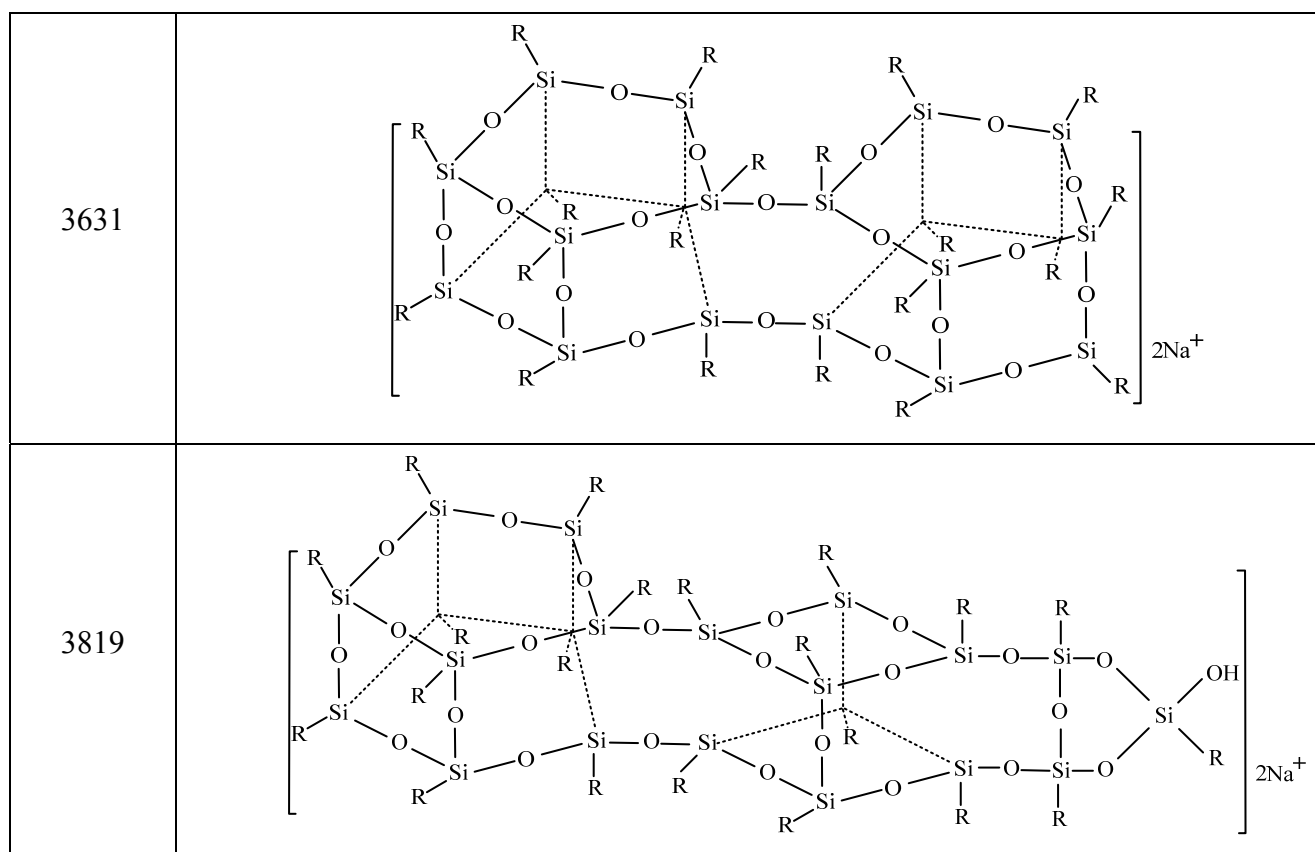
Продолжение таблицы 12

1834	
2004	
2192	
2362	
2551	

Продолжение таблицы 12

2744	
2909	
3097	
3268	
3461	

Продолжение таблицы 12



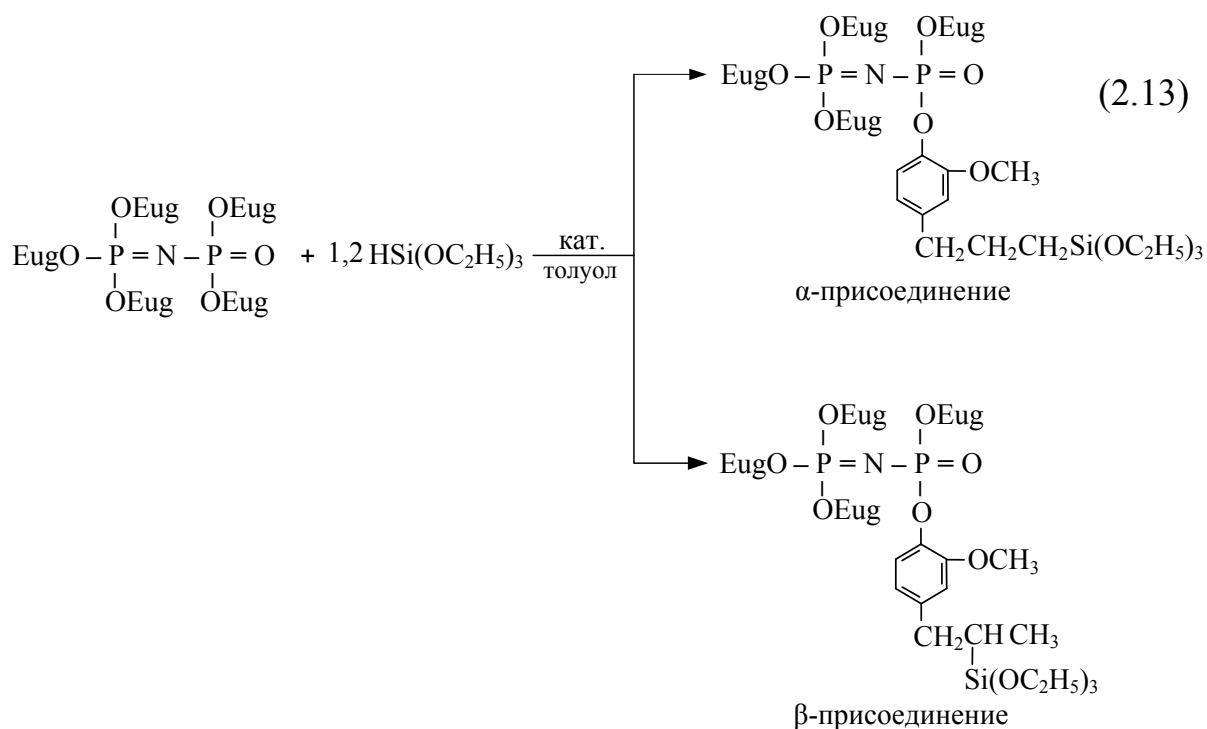
Предполагаемые структуры полученных олигомеров на основе анализа масс-спектров MALDI-TOF хорошо согласуются с соответствующим кремниевыми спектрами (рисунки 25 Б, 26).

2.1.3.2 Синтез олигомерных триэтоксисилилсодержащих фосфазофосфилов реакцией гидросилилирования

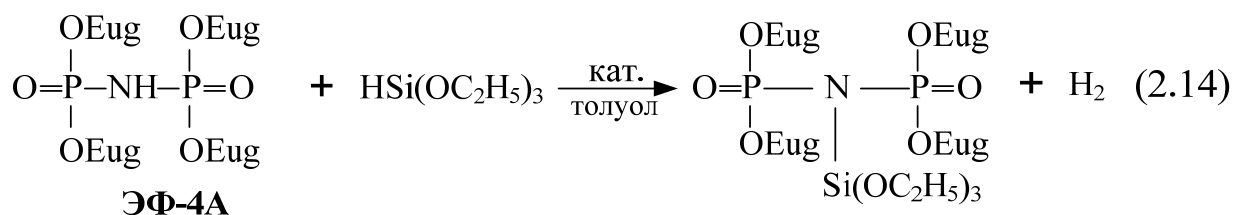
Реакция гидросилилирования является одним из основных способов получения гибридных силоксанфосфазеновых олигомеров и полимеров.

В ранних работах были исследованы процессы гидросилилирования различных производных циклофосфазенов с целью получения силоксанофосфазенов [31, 86]. Однако гидросилилирование ненасыщенных производных линейных фосфазенов в литературе не описано.

Реакцию эвгенольных производных ТХДФ с триэтоксисиланом (ТЭС) проводили в среде толуола с концентрацией реагентов в растворителе 30 % (масс.) по схеме 2.13 с использованием катализатора Карстедта. Известно, что процесс гидросилилирования может протекать с образованием продуктов α - и/или β -присоединения:



Гидросилилирование чистого тетраэвгенольного производного фосфазофосфонил (ЭФ-4А) проводили с выдержкой реакционной смеси при температурах 60, 70, 80 °С последовательно в течение 4 ч при каждой температуре; использовали мольные соотношения ЭФ-4А : ТЭС 1:1, 1:2 и 1:5. Оказалось, что гидридному присоединению ТЭС к аллильным группам фосфазофосфонил предшествует процесс дегидроконденсации:



В литературе есть упоминания о возможности протекания реакции отщепления водорода при взаимодействии силана (Si-H) с амином (N-H) при

мягких условиях ($25 \div 60$ °C) в присутствии катализаторов с образованием силанов [87, 88, 89].

О протекании этой реакции свидетельствует тот факт, что при равномольном или близком к нему соотношении ЭФ-4А : $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ продукты присоединения силана к аллильной связи эвгенольного производного фосфазофосфонилла, судя по спектрам ЯМР ^1H , в реакционной смеси не обнаружены: сигналы протонов метиленовой цепочки ($-\text{CH}_2-$) отсутствуют (рисунок 28 А). Однако наличие сигналов, характеризующих этоксигруппы ТЭС в области 1,2 (CH_3) и 3,8 (OCH_2) м.д., позволяет предположить о возможном протекании реакции дегидроконденсации с образованием Si–N связи.

Увеличение мольного соотношения ЭФ-4А : ТЭС приводит к протеканию не только реакции дегидроконденсации, но и к гидридному присоединению ТЭС к ЭФ-4А (рисунок 28 Б, В). При мольном соотношении ЭФ-4А : силан = 1:2 наряду с Si–N-производными происходит силилирование аллильной связи, подтверждением чему служит появление в ^1H ЯМР спектрах сигналов протонов образовавшейся пропиленовой цепочки в области от 0,6 до 3,8 м.д. (рисунок 28 Б). Из соотношения интенсивностей сигналов протонов аллильных и пропиленовых фрагментов можно заключить о конверсии в среднем одной аллильной группы на молекулу ЭФ-4А. Этоксисилилфосфазофосфонил, синтезированный при указанном мольном соотношении, использован нами далее под обозначением СЭФ-2.

Из практических соображений более рациональным является использование смеси тетра- и пентаэвгенольных фосфазофосфониллов с преимущественным содержанием пентапроизводных для уменьшения доли реакции дегидроконденсации. Действительно, гидросилилирование смеси 79 мол. % ЭФ-5 и 21 мол. % ЭФ-4А, обозначенной как ЭФ-5СМ, приводит к преимущественной конверсии в среднем одной аллильной группы и образованием олигомера (рисунок 29 А), обозначенного как СЭФ-1.

О полноте протекания гидросилилирования эвгенольных производных фосфазофосфониллов (мольное соотношение 1:5) судили по ^1H ЯМР спектрам

(рисунки 28 В; 29 Б) – в спектрах отсутствуют сигналы протонов аллильных групп в области 3,3 м.д. ($-\text{ArCH}_2-$), 5,1 и 5,9 м.д. ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), а также сигналы протонов SiH группы в области 4,2 м.д. В то же время появляются сигналы, метиленовых групп ($-\text{CH}_2$) в области от 0,6 до 3,8 м.д. и $-\text{CH}_3$ группы в области 1,2 м.д.

^{31}P ЯМР спектр олигомера СЭФ-2 представляет собой синглет в области – 7,8 м.д. (рисунок 30 А), в отличие от спектра СЭФ-1 (рисунок 30 Б), в котором наблюдается расщепление дублетов, относящихся к пентаэвгенольному производному ТХДФ что, вероятно, обусловлено наличием пространственных изомеров в смеси.

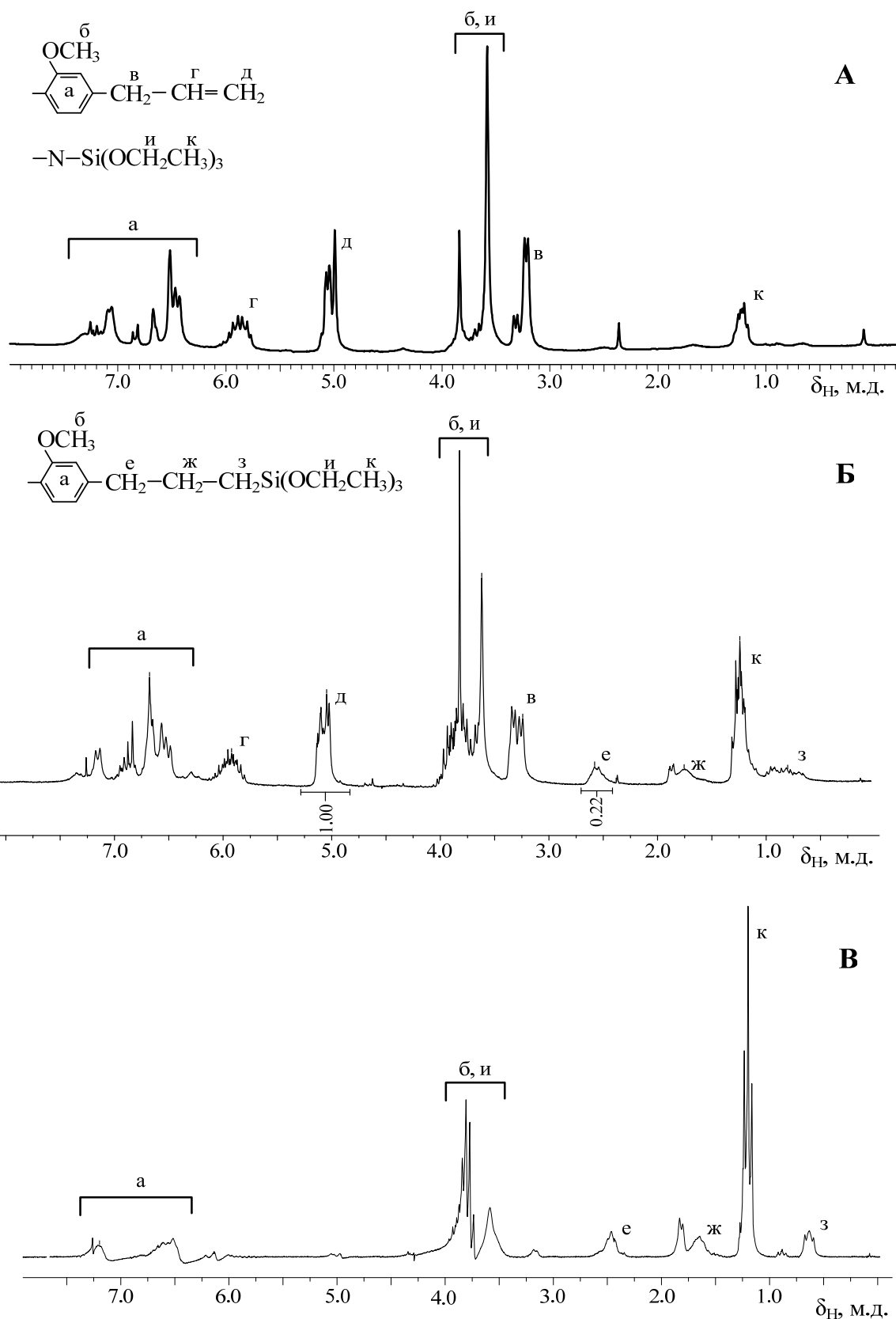


Рисунок 28 – ЯМР ^1H -спектры продуктов гидросилилирования ЭФ-4А при мольном соотношении ЭФ-4А : ТЭС = 1:1 (А); 1:2 (Б) и 1:5 (В)

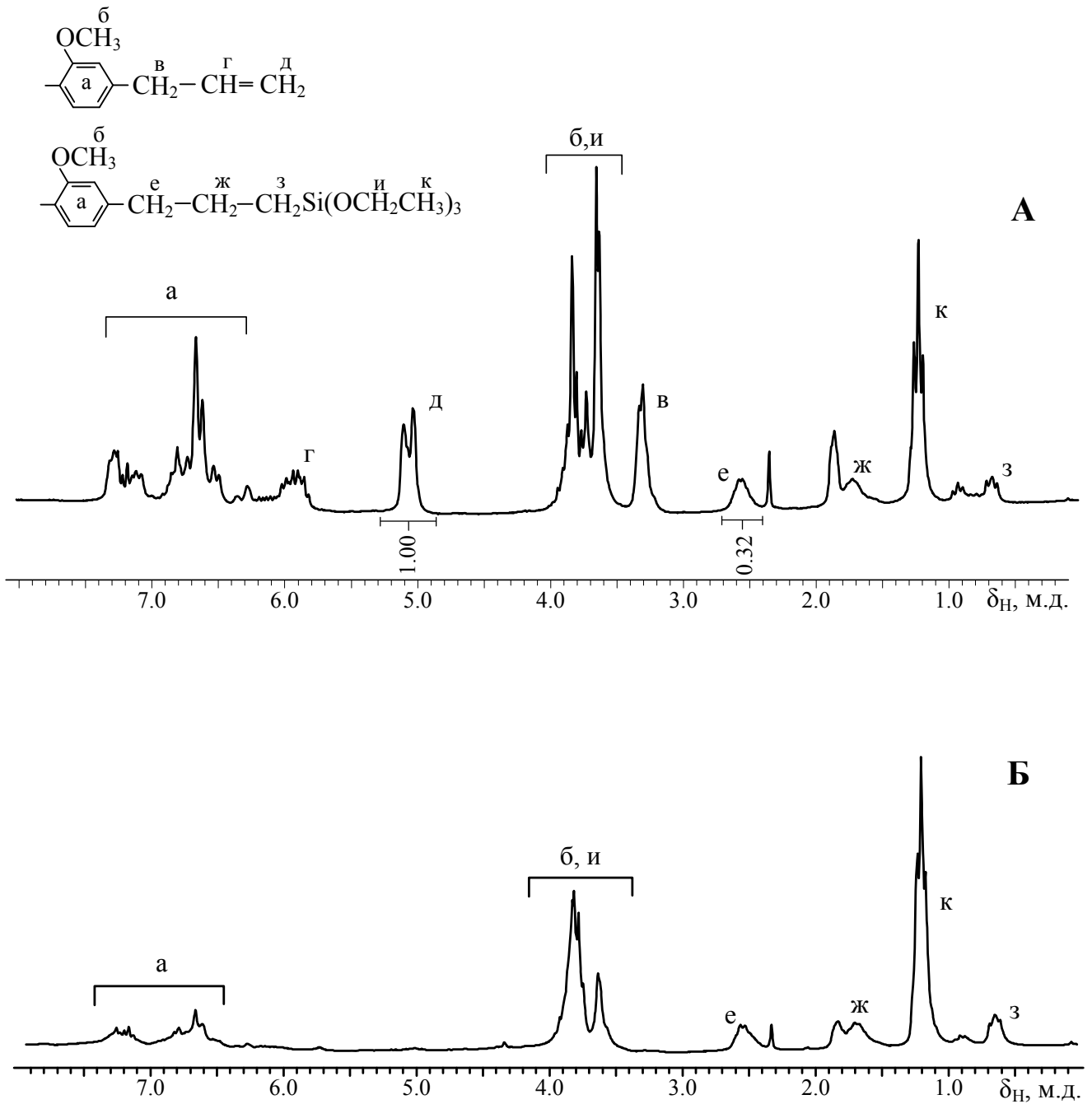


Рисунок 29 – ЯМР ^1H -спектры продуктов гидросилилирования ЭФ-5СМ при мольном соотношении ЭФ-5СМ : ТЭС = 1:1,2 (А) и 1:5,0 (Б)

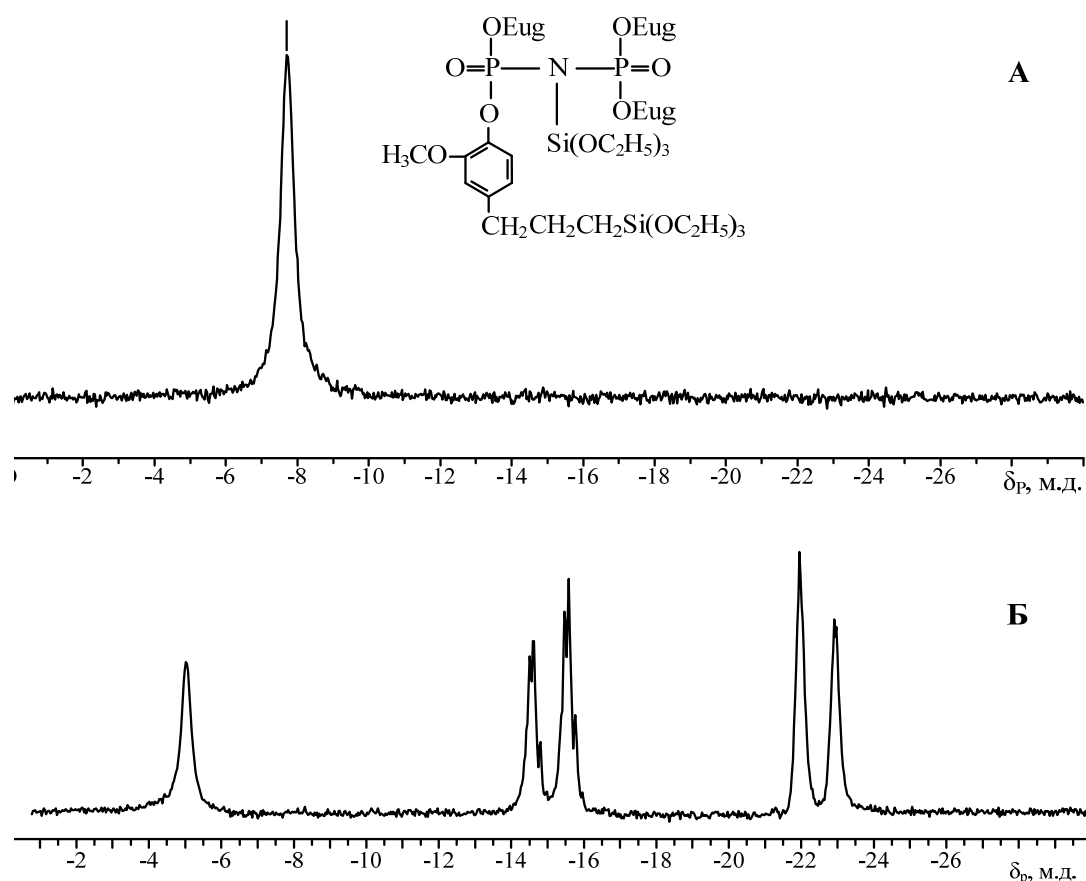
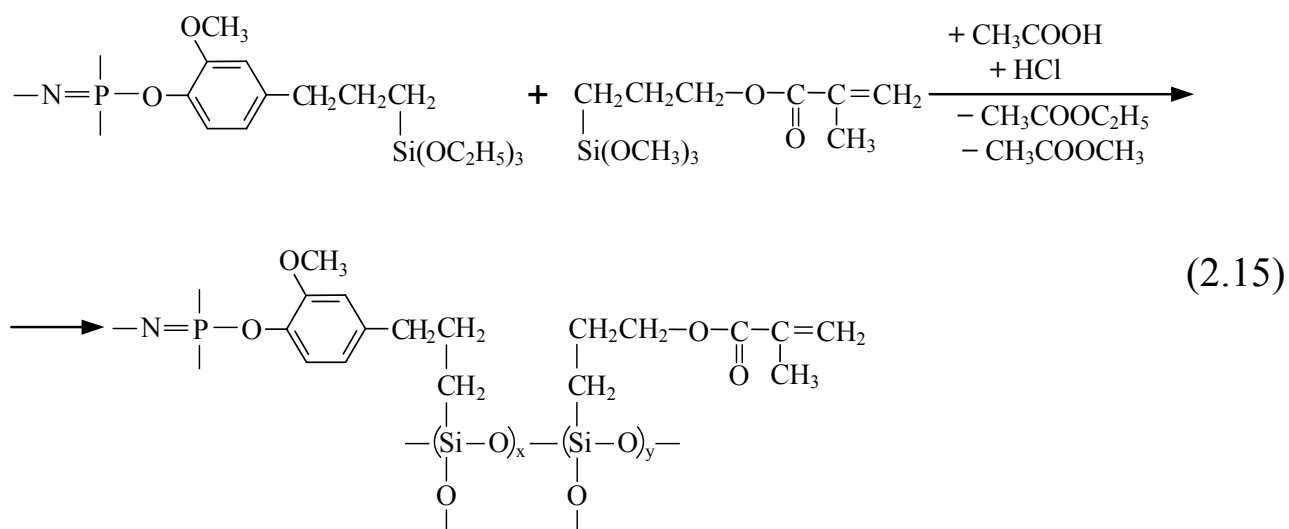


Рисунок 30 – ^{31}P ЯМР спектры продуктов гидросилилирования ЭФ-4А и ЭФ-5СМ при мольных соотношениях ЭФ-4А : ТЭС = 1:2,0 (А) и ЭФ-5СМ : ТЭС = 1:1,2 (Б)

2.1.3.3 Совместный ацидолиз триэтоксисилилфосфазофосфонилов (СЭФ) с γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом

Метод ацидогидролитической поликонденсации является весьма перспективным при синтезе олигосилсесквиоксанов, однако его использование в нашем случае ограничено возрастающей с конверсией вязкостью реакционной смеси. Для поиска оптимального соотношения СЭФ : А-174 был проведен ряд экспериментов, при мольном соотношении, соответственно 1:1; 1:3; 1:5, мольное соотношение силан/уксусная кислота равно 2, в качестве катализатора использовали концентрированную соляную кислоту. Для облегчения образования силанольных групп процесс осуществляли в присутствии ацетилхлорида (2 %

масс.). О протекании реакции судили по количеству выделяющихся летучих продуктов, конденсируемых в насадке Дина-Старка, а также по анализу проб методом ^1H ЯМР спектроскопии.



Из анализа данных ГПХ реакционных смесей следует (таблица 13), что они содержат 2 ÷ 23 масс. % фосфазенсилоксановой фракции, олигосилсесквиоксановую фракцию с молекулярной массой 1000 ÷ 3000, аналогичную образующейся при ацидолизе чистого А-174, а также низкомолекулярные продукты неполного ацидолиза и поликонденсации силанов как СЭФ, так и А-174.

Продукты после промывки их растворов в делительной воронке, сушке и отгонке летучих представляли собой вязкие темно-коричневые вещества, ^1H и ^{31}P ЯМР спектры которых приведены на рисунках 31 – 33.

В ^1H ЯМР спектрах полученных продуктов (рисунки 31 – 32) присутствуют сигналы, относящиеся к А-174, а также к исходному СЭФ (сигналы протонов – OCH_2CH_3 группы СЭФ-1 в области 1,17 и 3,8 м.д.).

Следует отметить, что в результате ацидолиза СЭФ-2 в ^{31}P ЯМР спектре происходит смещение сигнала из области –7,8 м.д. в область –5 м.д., что связано с гидролизом $\text{Si}-\text{N}$ связи в результате промывки реакционной смеси водой (рисунок 33).

Химические сдвиги в ^{31}P ЯМР спектре полученных продуктов ацидолиза СЭФ-1 идентичны представленным на рисунке 29 Б.

Таблица 13 – Ацидогидролитическая сополиконденсация триэтоксисилилфосфазофосфилов (СЭФ) и А-174 в присутствии 0,2 % масс. HCl и 2 % масс. CH₃COCl при 95 °С в течение 30 ч

Мольное соотношение СЭФ : А-174 : CH ₃ COOH	Степень завершенности реакции, %*	Фракция фосфазенсодержащих олигосилсесквиоксанов			
		содержание в смеси, масс.% **	M _w	M _n	M _w /M _n
ОСЭФ-1					
1:1:4	73	10	4800	3000	1,6
1:3:8	80	17	8200	4500	1,8
1:5:12	86	8	3700	2400	1,5
ОСЭФ-2					
1:1:4	67	18	4500	3500	1,3
1:3:8	91	20	10600	4200	2,5
1:5:12	96	23	7400	3800	1,9

* – по количеству летучих

** – по данным ГПХ

Анализ ²⁹Si ЯМР спектров полученных продуктов (рисунок 34), в соответствии с литературными данными, позволили сделать следующие отнесения сигналов:

$\delta_{Si} = -48 \div -51$ м.д. – атомы кремния в фрагментах RSi(OH)₂O_{0,5} или RSi(OH)(OCH₃)O_{0,5};

$\delta_{Si} = -54 \div -58$ м.д. – атомы кремния с γ -метакрилоксипропильными (γ -Met) группами в структуре T₆;

$\delta_{Si} = -59 \div -61$ м.д. – RSiOH(O_{0,5})₂ в структурах T₈ ÷ T_{лин};

$\delta_{Si} = -64 \div -70$ м.д. – структуры T₈, T₁₀, T₁₂, а также линейные лестничные структуры силсесквиоксанов с γ -метакрилоксипропильными группами.

MALDI-TOF масс-спектра олигомера, полученного при соотношении СЭФ-1 : А-174 = 1:5 указывает на наличие в их составе соединений, формулы которых приведены на рисунке 35.

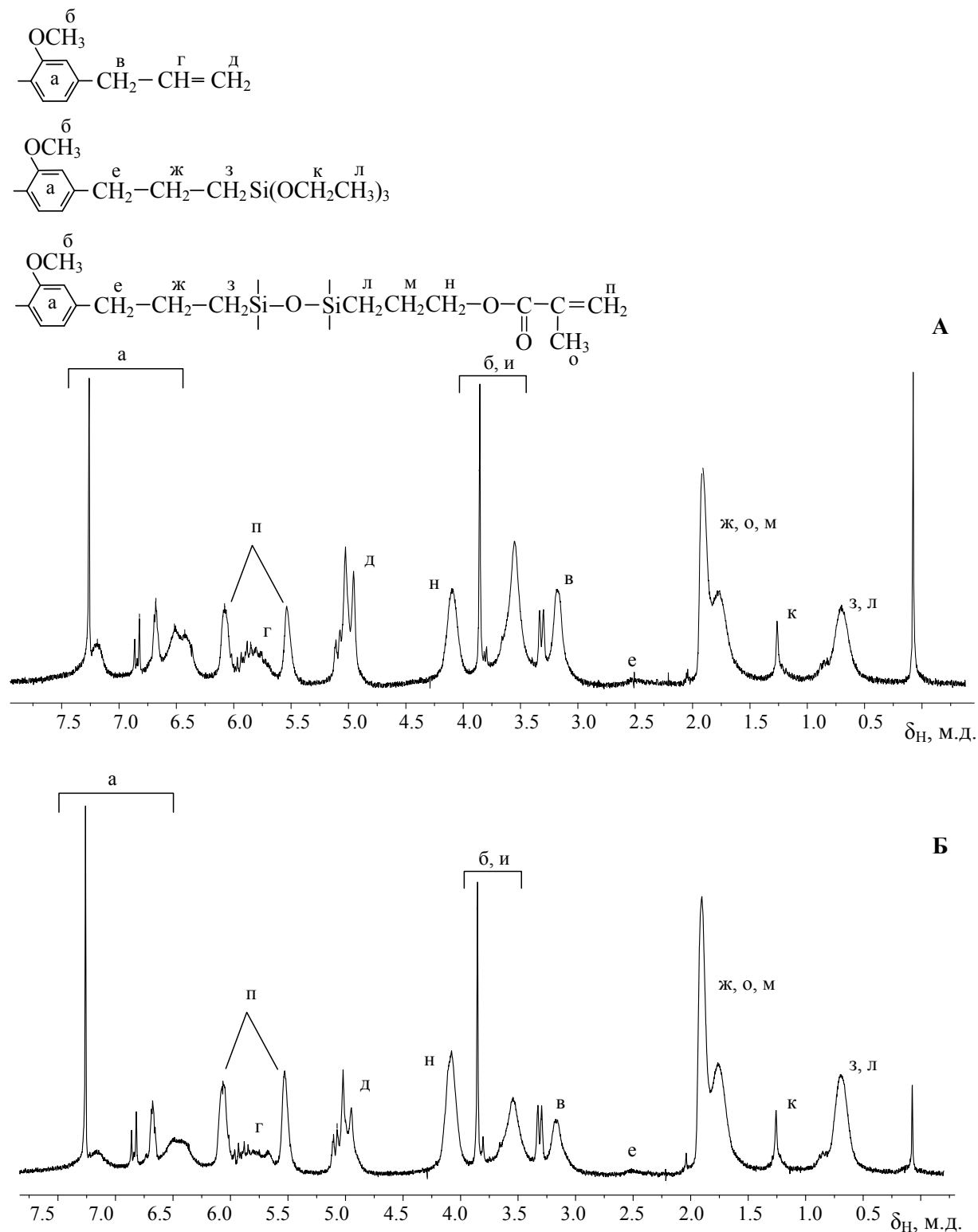


Рисунок 31 – ^1H ЯМР спектры продуктов ацидогидролитической соконденсации СЭФ-2 с А-174 при мольных соотношениях соответственно 1:3 (А) и 1:5 (Б)

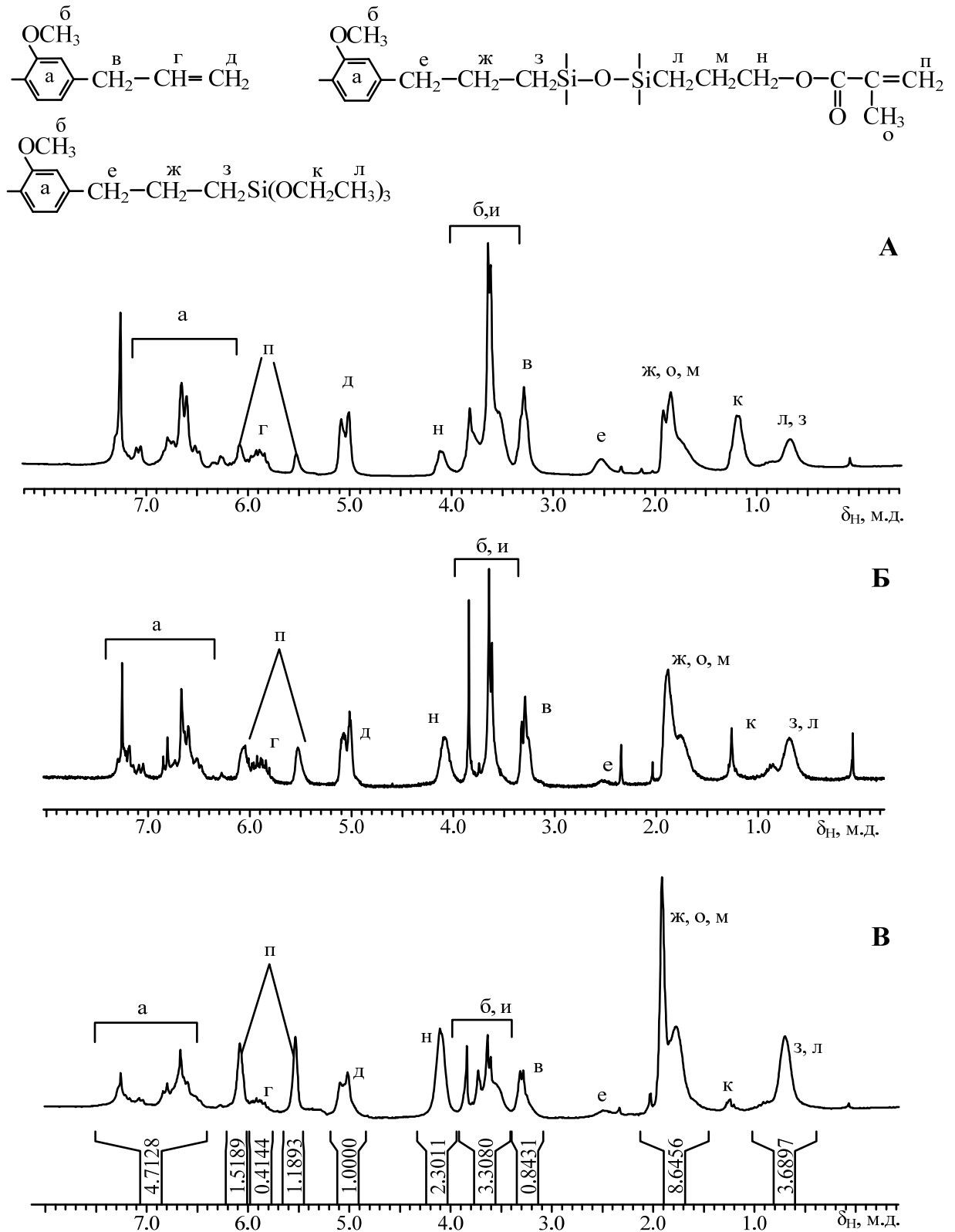


Рисунок 32 – ^1H ЯМР спектры продуктов ацидогидролитической соконденсации СЭФ-1 с А-174 при мольных соотношениях соответственно 1:1 (А); 1:3 (Б) и 1:5 (В)

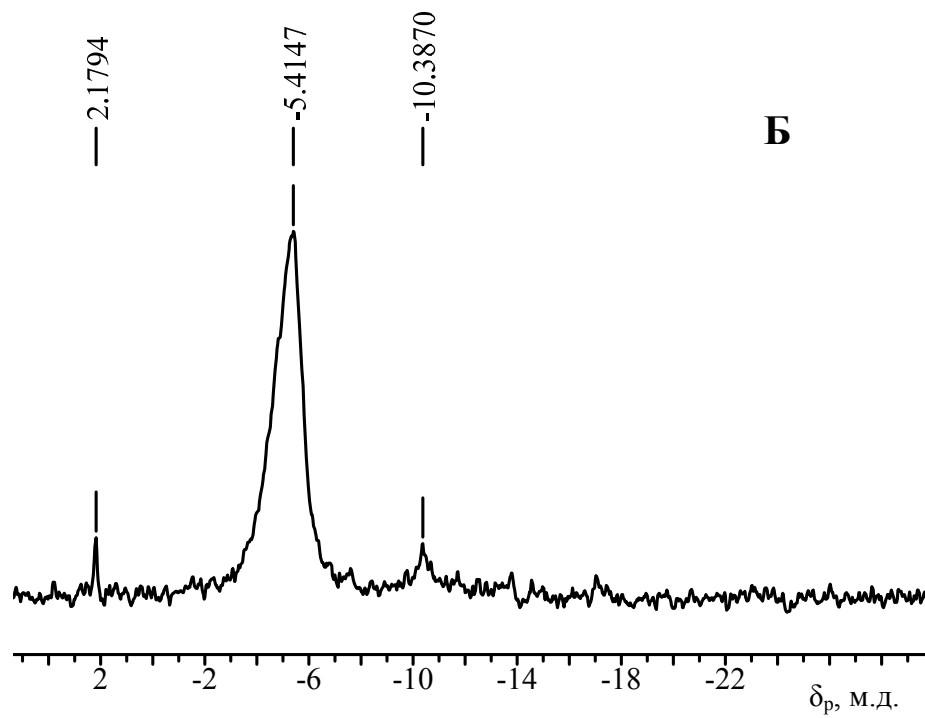
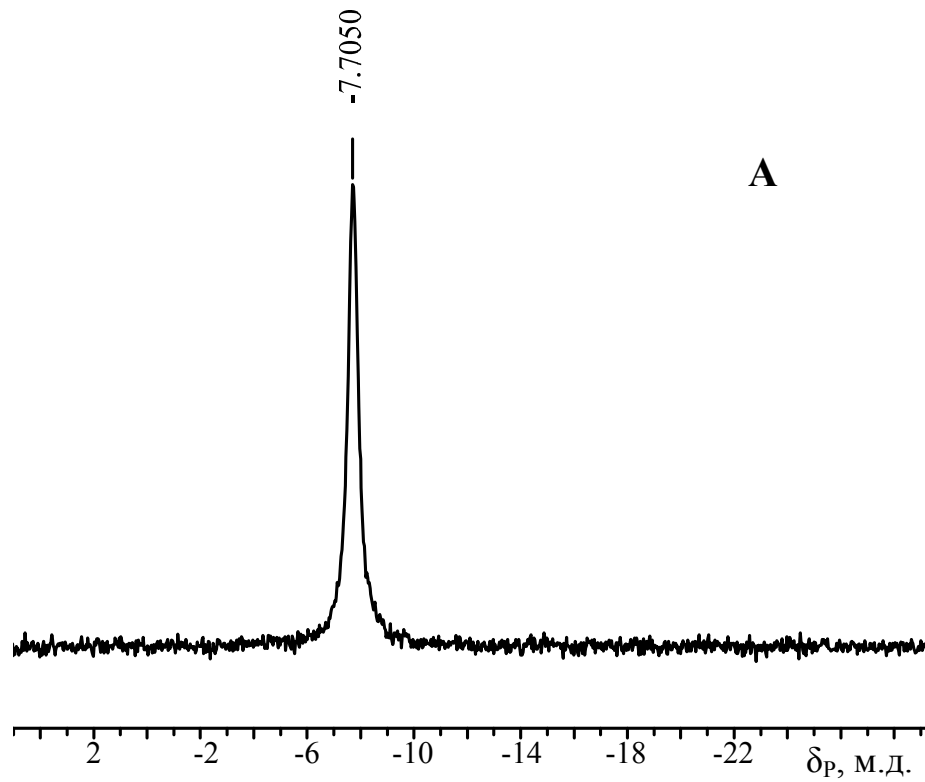


Рисунок 33 – ^{31}P ЯМР спектры продуктов гидросилилирования ЭФ-4А триэтоксисиланом (А) и их ацидогидролитической соконденсации с А-174 при мольном соотношении 1:3 (Б)

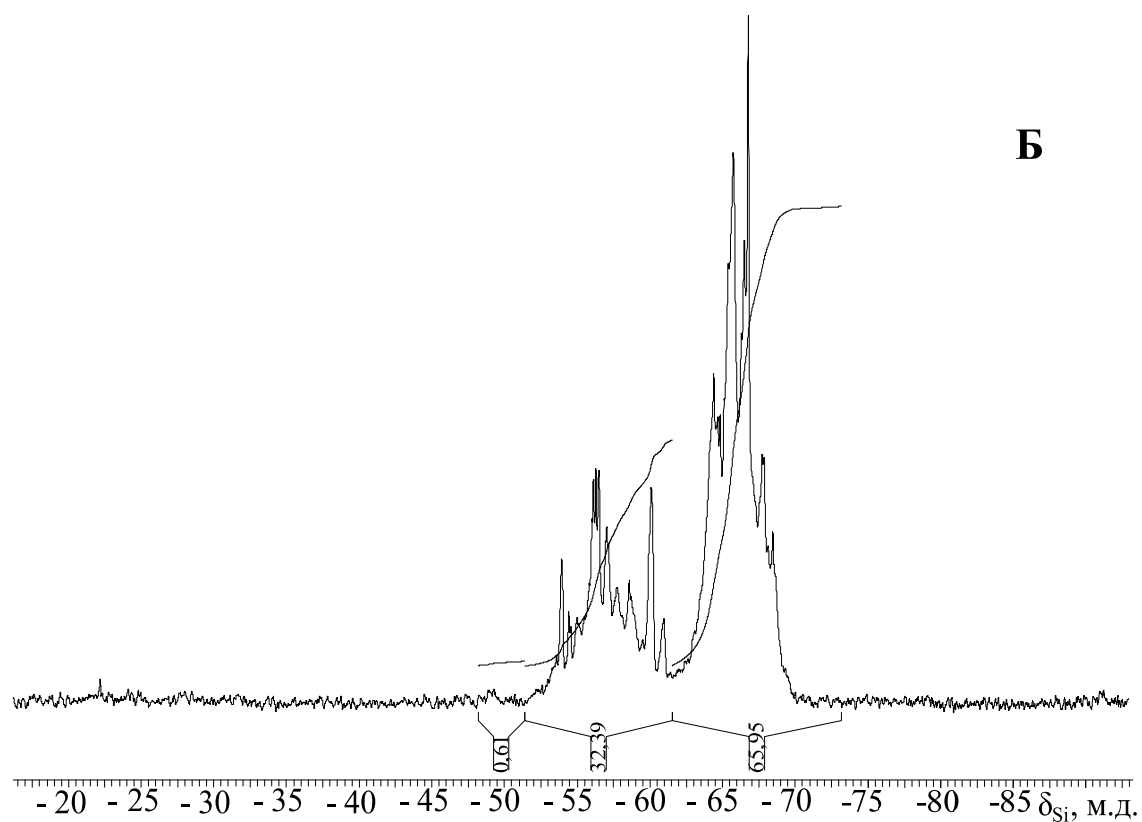
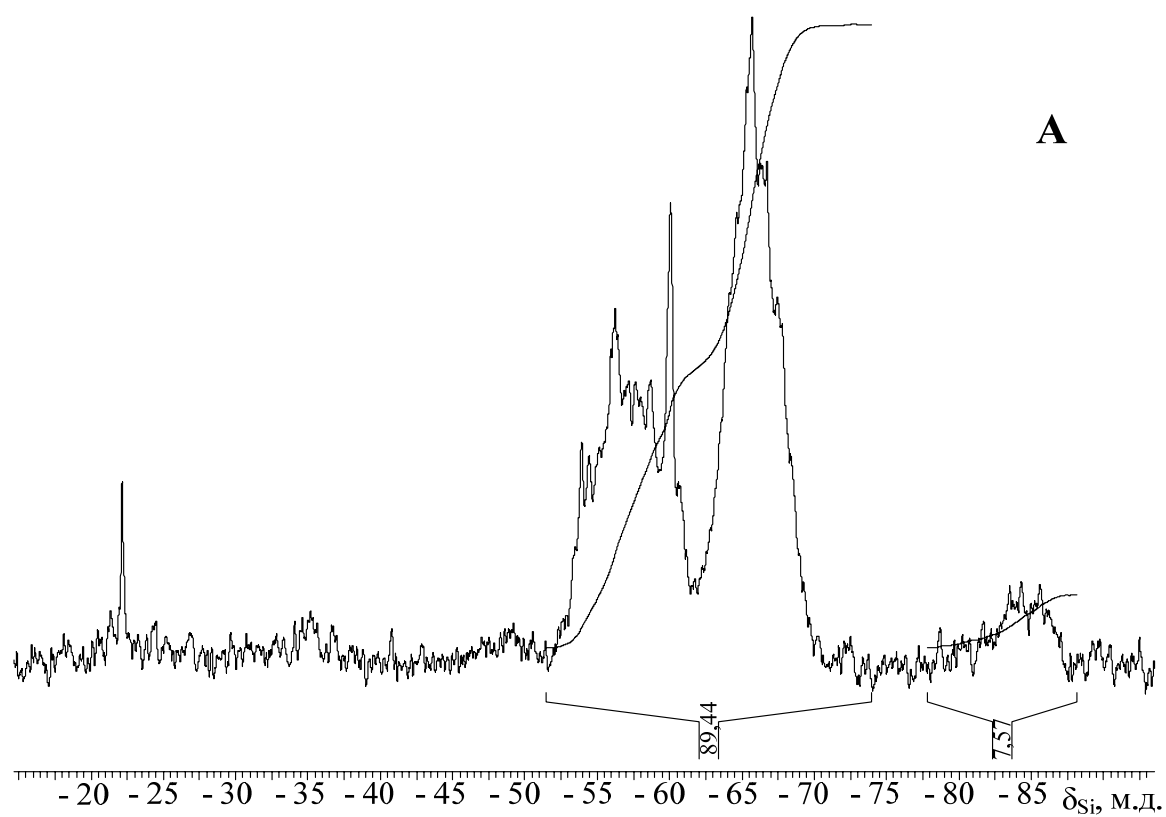


Рисунок 34 – ^{29}Si ЯМР спектры ацидогидролитической соконденсации СЭФ-2 (А) и СЭФ-1 (Б) с А-174 при мольном соотношении, соответственно, 1:5

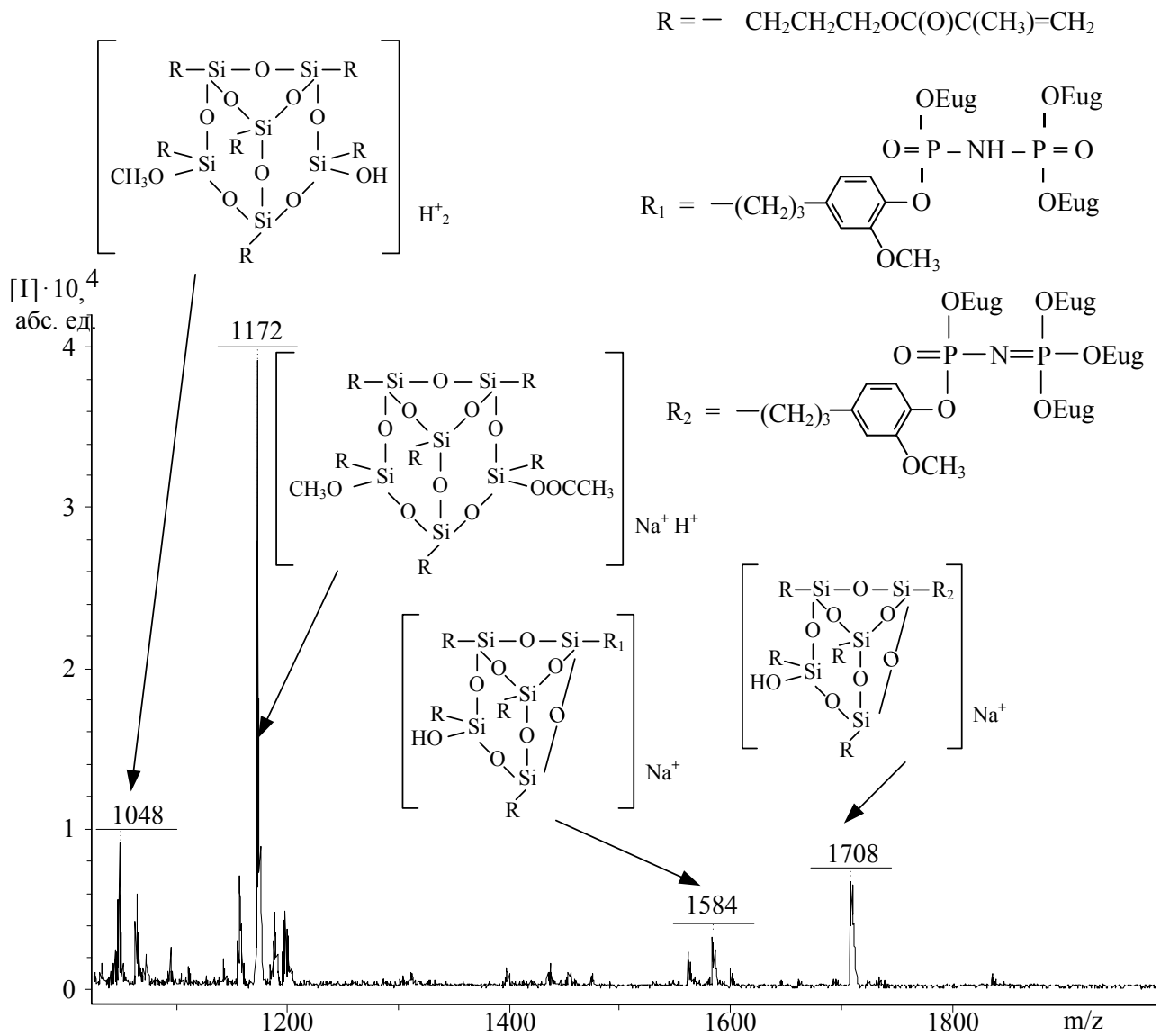


Рисунок 35 – MALDI-TOF масс-спектр продуктов ацидогидролитической поликонденсации СЭФ-1 и А-174 при мольном соотношении 1:5

Таким образом, введение в связанные с атомом кремния органические радикалы объемистых арилоксифосфазофосфонильных групп существенно затрудняет как конверсию метокси- и этоксигрупп, так и конденсацию образующихся силанольных групп. Тем не менее в смеси олигомеров по данным ГПХ и MALDI-TOF содержится до 23 масс. % силсесквиоксановых структур с фосфазофосфонильными группами, содержащими три- и четыре эвгенольных радикала. Что касается отсутствия в масс-спектре пиков фосфазенсилсесквиоксанов с молекулярными массами более 2000, которые

проявляются на ГПХ, то это, вероятно, обусловлено их деструкцией в условиях высокоэнергетического воздействия матрицы.

2.1.4 Применение функциональных олигофосфозофонилов

Метакрилатсодержащие производные, полученные алкоголизом ТХДФ β -гидроксиэтилметакрилатом, были исследованы в качестве модификаторов стоматологических композиций. Все образцы, состав которых приведен в таблице 14, представляли собой вязкие светло-желтые вещества, хорошо совместимые с базовой ПСК, представляющая собой смесь бисфенолдиглицидилметакрилата (бис-ГМА) и диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3) в массовом соотношении 7:3. В качестве наполнителя использовали силанизированный тонкодисперсный порошок, который влияет на такие свойства композитов, как прочность, усадка, водопоглощение, устойчивость к истиранию, рентгеноконтрастность, цветостабильность.

На основании экспериментальных данных был получен ряд зависимостей физико-химических характеристик наполненных композиций от количества модифицирующих добавок **М1** ÷ **М3** (таблица 15).

Таблица 14 – Олигомеры, использованные для модификации базовой стоматологической композиции ($R = -CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$)

Обозначение	Формула соединения	Содержание соединения в смеси*
M1	$ \begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \\ \text{XX} \end{array} + \begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \\ \text{XXII} \end{array} + \\ + \text{ олиго-тетраметиленгликоль} \\ \text{ (олиго-ТГФ)} $	XX – 29 % XXII – 66 % олиго-ТГФ – 5 %
M2	то же без олиго-ТГФ	XX – 37 % XXII – 63 %
M3**	$ \begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{RO}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \\ \text{XX} \end{array} + \begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \\ \text{XXII} \end{array} $	XX – 62 % XXII – 38 %

* – по данным ЯМР ^{31}P и ^1H спектроскопии

** – в отличие от **M2** образец **M3** синтезирован в среде толуола

Таблица 15 – Зависимость физико-химических характеристик модифицированных наполненных композиций на основе Бис-ГМА/ТГМ-3 (7/3) от количества модифицирующей добавки*

Модификатор	Количество образца, % от массы связующего	Физико-химические характеристики			
		Адгезия к тканям зуба, МПа	Адгезия к металлу, МПа	Водопоглощение, мкг/мм ³	Водорастворимость, мкг/мм ³
–	0	2,5±0,1	1,7±0,1	18,4±0,3	4,9±0,1
М1	3	12,6±0,1	15,2±0,2	12,3±0,2	3,3±0,3
	5	13,5±0,2	16,5±0,1	13,6±0,5	2,8±0,2
	7	14,9±0,1	18,1±0,2	14,1±0,3	3,2±0,3
	10	16,1±0,1	20,4±0,1	13,2±0,4	3,9±0,1
М2	3	10,1±0,1	12,8±0,1	14,3±0,2	4,6±0,1
	5	11,0±0,2	13,5±0,1	12,8±0,2	4,1±0,1
	7	12,5±0,1	15,1±0,2	11,4±0,3	3,8±0,2
	10	14,7±0,2	16,7±0,1	10,1±0,2	3,2±0,2
М3	3	9,3±0,2	11,4±0,2	16,3±0,3	3,6±0,1
	5	10,7±0,2	12,9±0,2	15,0±0,2	3,1±0,1
	7	11,5±0,1	13,8±0,1	13,8±0,2	2,2±0,1
	10	12,9±0,1	15,3±0,1	12,3±0,2	1,8±0,1
	Требования ГОСТ Р 51202-98	не менее 7	не менее 5	не более 50	не более 5

*Испытания проведены в ЗАО «ВладМиВа» к.т.н. Посоховой В.Ф.

**Композиции наполнены 77 % масс. силанизированного тонкодисперсного порошка (средний размер частиц 0,7 мкм)

Модификаторы М1 ÷ М3 (таблица 14) существенно повышают прочностные характеристики отвержденных стоматологических матриц. Разрушающее напряжение при сжатии и при изгибе при добавлении 10 % модифицирующей

добавки в ненаполненные композиции возрастают в среднем на 23 %, а в наполненные – более, чем на 40 % (рисунок 36). Максимальное значение прочности при сжатии и при изгибе 370 МПа, соответственно, показали метакрилатсодержащие линейные олигофосфазены, синтезированные в среде ТГФ (M2). Введение большего количества этого модификатора в композиции приводит к некоторому уменьшению разрушающих напряжений при сжатии и при изгибе, а также к некоторому увеличению микротвердости (на 7 %), что, по-видимому, связано с образованием более густой сетки с повышенными внутренними напряжениями (рисунки 36 – 37).

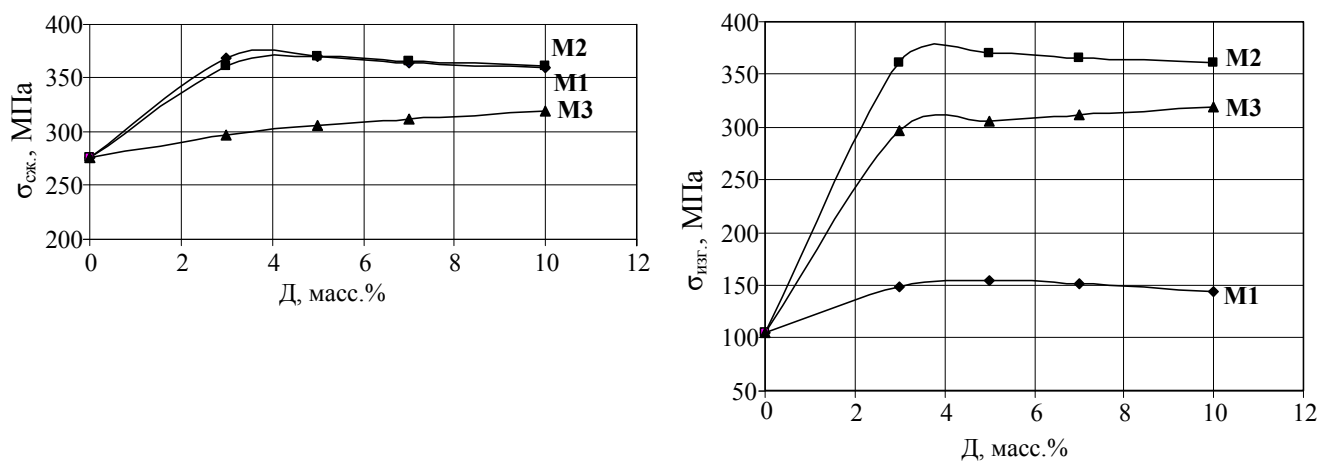


Рисунок 36 – Зависимость разрушающего напряжения при сжатии ($\sigma_{сж.}$) и при изгибе ($\sigma_{изг.}$) наполненных композиций на основе Бис-ГМА/ТГМ-3 (7/3) от количества модифицирующей добавки

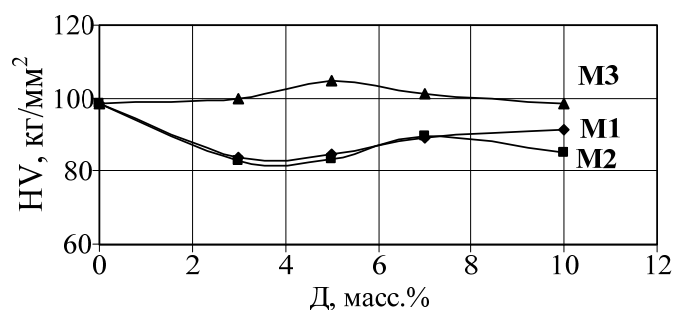


Рисунок 37 – Зависимость микротвердости (HV) модифицированных наполненных композиций на основе Бис-ГМА/ТГМ-3 (7/3) от количества модифицирующей добавки

Важным показателем является адгезия полимерных стоматологических композиционных материалов к тканям зуба и к металлу. Модификация наполненных композиций приводит к существенному увеличению адгезии (таблица 15).

Следует отметить, что образец **М1**, полученный в среде ТГФ и содержащий преимущественно продукт тетраэтоксиметакрилового производное сильнее влияет на рост адгезионных и прочностных характеристик. Обнаружено, что при 10 %-ном его содержании в базовой ПСК, наблюдается увеличение адгезии к тканям зуба до 16 МПа при одновременном незначительном росте водорастворимости и водопоглощения. Повышенная адгезия связана с наличием функциональных групп, способных к химическому взаимодействию с тканями зуба, в частности, с функциональными NH_2 - и OH -группами коллагеновых волокон или с ионами гидроксиапатита во влажной среде зубной полости.

Таким образом, наилучшие физико-химические характеристики показал модификатор **М1** в количестве 5 масс. %. При этом значении достигается максимальное значение разрушающего напряжения при сжатии и при изгибе. Дальнейшее увеличение количества добавки приводит к уменьшению микротвердости, адгезии, водопоглощению и водорастворимости.

Как видно из таблицы 15, физико-механические характеристики модифицированных метакрилатсодержащими фосфазофосфонатами наполненных композиций существенно превышают требования ГОСТ Р 51202-98, что позволяет использовать их при создании реставрационных стоматологических материалов и цементов.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Характеристика исходных соединений

Пентахлорид фосфора (хлорид фосфора(V), пятихлористый фосфор) – продукт фирмы «Acros» использовали без очистки.

Сульфат аммония (аммоний сернокислый) – продукт фирмы «Лаверна» использовали без очистки.

β -гидроксиэтилметакрилат (β -ГЭМ, монометакриловый эфир этиленгликоля) – продукт фирмы “Acros Organics” (степень чистоты 99,4 %) использовали без очистки.

Пиридин – сушили над КОН и ГХФ с последующей перегонкой при атмосферном давлении, $t_{\text{кип}} = 115,4$ °С.

Металлический натрий (Na) – использовали продукт марки ХЧ.

Соляная кислота (HCl) – продукт марки Ч (36 % раствор в воде).

Фенол – очищали перегонкой при атмосферном давлении с воздушным холодильником, $t_{\text{пл.}} = 40,8$ °С, $t_{\text{кип.}} = 181,84$ °С.

Эвгенол (4-аллил-2-метоксифенол) – продукт фирмы «Acros Organics», применяли в свежеперегнанном виде. Чистоту контролировали с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и по температуре кипения, равной 254 °С при атмосферном давлении.

Гваякол (2-метоксифенол) – продукт фирмы «Acros Organics» (степень чистоты 99%) использовали без очистки.

Триэтоксисилан – продукт фирмы «ABCR» (степень чистоты 97 %), $t_{\text{кип}} = 132$ °С (760 мм рт. ст.).

γ -метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174) – продукт фирмы «Acros Organics». Содержание основного вещества 98 %, $t_{\text{кип}} = 190$ °С, $d_4^{20} = 1,04$, $n_d^{20} = 1,4295$.

Уксусная кислота ледяная – продукт марки ХЧ. Использовали без очистки. $t_{\text{пл}} = 16,75$ °С, $t_{\text{кип}} = 118,1$ °С, $d_4^{20} = 1,049$.

Ацетилхлорид – использовали без очистки. $t_{\text{кип}} = 52 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1,104$.

Растворители, высушенные по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителей отвечали данным, приведенным в литературе [90].

3.2 Методики синтезов

3.2.1 Синтез трихлорфосфазодихлорфосфонила

77,38 г (0,371 моль) пентахлорида фосфора и 9,8 г (0,074 моль) сульфата аммония измельчали до порошкообразного состояния и смешивали в атмосфере азота, после чего полученную смесь засыпали в реакционную колбу, снабженную обратным холодильником, и приливали 164,8 г (148,44 мл) хлорбензола. Синтез проводили при температуре кипения растворителя – $132 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч при интенсивном перемешивании. После завершения реакции раствор охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывали в атмосфере азота, а из полученного фильтрата отгоняли хлорбензол на роторном испарителе при температуре $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. Полученный продукт представлял собой вязкую прозрачную жидкость желтого цвета.

Оставшуюся после отгонки растворителя массу перегоняли в атмосфере азота при температуре $t = 95 \text{ }^\circ\text{C}$ и вакууме 0,038 мм рт. ст. (5 Па).

3.2.2 Синтез метакриловых производных трихлорфосфазодихлорфосфонила

1. В колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали 86,83 г (0,668 моль) β -ГЭМ, 377,66 г (424,72 мл) ТГФ и 30 г (0,111 моль) ТХДФ, предварительно растворенного в 10 мл хлороформа. Затем в реакционную массу добавляли 52,76 г (0,667 моль) пиридина для акцептирования,

выделяющегося в ходе реакции гидрохлорида. Синтез вели в течение 20 ч при перемешивании при комнатной температуре. Полученный продукт высаждали в разбавленный раствор соляной кислоты. Воду декантировали, а выпавший осадок растворяли в хлороформе, после чего промывали в делительной воронке подкисленной дистиллированной водой до нейтральной среды и отрицательной реакции на ионы хлора. Полученный раствор сушили над сульфатом магния, фильтровали и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Полученный продукт представлял собой прозрачную светло-желтую маслянистую жидкость.

2. В колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, последовательно загружали 86,11 г (0,662 моль) β -ГЭМ, 372,78 г (430 мл) толуола и 29,76 г (0,110 моль) ТХДФ. В качестве акцептора HCl использовали пиридин в количестве 52,33 г (0,662 моль). Синтез вели в течение 20 ч при перемешивании при комнатной температуре. Затем реакционную смесь промывали разбавленным водным раствором соляной кислоты, после чего – дистиллированной водой до нейтральной среды и отрицательной реакции на ионы хлора. Полученный раствор сушили над сульфатом магния, фильтровали и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Полученный продукт представлял собой прозрачную светло-желтую маслянистую жидкость.

3.2.3 Синтез пентазамещенных фенольных производных трихлорфосфазодихлорфосфонила фенолятным методом

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 5,56 г (0,0444 моль) фенола и 20 мл абсолютированного диоксана. Затем при интенсивном перемешивании добавляли 1,36 г (0,0444 моль) нарезанного пластинами металлического натрия. После полного растворения натрия диоксан отгоняли на роторном испарителе. К получаемому феноляту натрия добавляли 30 мл толуола. Затем в колбу приливали

раствор 2 г (0,0074 моль) ТХДФ, предварительно растворенного в 5 мл толуола. Синтез вели в течение 14 ч при комнатной температуре при интенсивном перемешивании. После чего реакционную смесь промывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Полученный раствор сушили над сульфатом магния, фильтровали и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.

Синтез гваякольных и эвгенольных пентапроизводных ТХДФ вели аналогично.

3.2.4 Синтез тетразамещенных фенольных производных с предварительным гидролизом трихлорфосфазодихлорфосфонила

В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 3,49 г (0,037 моль) фенола и 15 мл абсолютного диоксана. Затем при интенсивном перемешивании добавляли 0,85 г (0,037 моль) нарезанного пластинами металлического натрия. После полного растворения натрия диоксан отгоняли на роторном испарителе. К получаемому при отгонке феноляту натрия добавляли 20 мл абсолютного хлороформа.

В отдельной колбе смешивали 2 г (0,0074 моль) ТХДФ, предварительно растворенного в 5 мл хлороформа, и 0,13 г (0,0074 моль) дистиллированной воды. Смесь перемешивали в течение 15 мин, после чего приливали к ранее полученному феноляту натрия в хлороформе.

Синтез вели в течение 14 ч при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Затем реакционную смесь промывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Полученный раствор сушили над сульфатом магния, фильтровали и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.

3.2.5 Гидросилилирование эвгенольных производных трихлорфосфазодихлорфосфонила

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и перемешивающим устройством, последовательно загружали 2 г ЭФ-5СМ или ЭФ-4А; толуол (30 %-ый раствор реагентов в растворителе); расчетные количества триэтоксисилана и раствора катализатора Карстедта [бис-(η^4 -1,3-дивинилтетраметилдисилоксан)- μ -(1,3-дивинилтетраметил-дисилоксан)-диплатина(0)] в толуоле с концентрацией 0,1 мг Pt/мл раствора. Реакцию вели при перемешивании при 60, 70 и 80 °С, увеличивая температуру каждые 4 ч. По окончании реакции, отогнав растворитель на роторном испарителе, получали темно-коричневое вязкое вещество.

3.2.6 Ацидогиролитическая поликонденсация γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой последовательно приливали 30 г (0,12 моль) А-174, 12,7 г (0,21 моль) ледяной уксусной кислоты, 0,1 г (0,001 моль) соляной кислоты и перемешивали реакцию смесь при 95 °С в течение 10 ч. По окончании процесса (степень завершенности контролировали по количеству выделившейся в приемнике-ловушке Дана-Старка жидкости, а также методом отбора проб реакционной смеси и анализа их ЯМР ^1H -спектров) реакционную смесь загружали в одногорлую колбу, отгоняли низкомолекулярные продукты на роторно-вакуумном испарителе и окончательно сушили в вакуумно-вытяжном шкафу.

3.2.7 Совместная ацидогидролитическая поликонденсация γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана и триэтоксисилилфосфозонофосфилов

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой последовательно помещали расчетные количества СЭФ и А-174, ледяную уксусную кислоту (из расчета на 1 моль силана – 2 моль уксусной кислоты), ацетилхлорида (2 масс. % от количества исходных силанов) и соляную кислоту и перемешивали реакционную смесь при 95 °С в течение 30 ч. По окончании процесса (степень завершенности контролировали по количеству выделившейся в приемнике-ловушке Дана-Старка жидкости, а также методом отбора проб реакционной смеси и анализа их ЯМР ^1H спектров), реакционную смесь промывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Полученный раствор сушили над сульфатом магния, фильтровали и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.

3.3. Методы анализов

Спектральные методы

Для идентификации синтезированных веществ использовали ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{29}Si спектроскопию.

Спектры ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{29}Si снимали на спектрометре «Bruker CXP-200» на частотах 200, 81 и 39,75 МГц, а также «Bruker AMX-360» на частотах 360, 145,7 и 71,5 МГц, соответственно. В качестве внутренних стандартов использовали сигналы растворителей CDCl_3 , ацетона- d_6 , химические сдвиги сигналов рассчитывали относительно эталонов – тетраметилсилана (ЯМР ^1H), 80 %-ной фосфорной кислоты (ЯМР ^{31}P) и гексаметилдисилоксана (ЯМР ^{29}Si).

Матричная лазерная десорбционная ионизационная масс-спектрометрия MALDI-TOF*

Матричной лазерной десорбционной ионизационной масс-спектрометрией (matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectroscopy time off light) MALDI-TOF масс-спектры получены на приборе «BrukerAutoFlexII».

Гельпроникающая хроматография

Хроматографические исследования молекулярно-массовых характеристик образцов были выполнены на хроматографе «Waters 1500», снабженном колонкой «Ultrastyrigel» с размером пор 10^3 , 10^4 и 10^5 Å и длиной 30 см, а также УФ ($\lambda = 264$ нм) и рефрактометрическим детекторами.

Суммарная погрешность выполнения измерений составляет не более 10 %.

Параметры проведённых измерений: скорость потока 1 мл/мин, концентрация пробы 0,05 вес. %, объем вводимой пробы 100 мкл, температура – 40 °С, элюент – ТГФ.

Универсальную калибровку осуществляли по полистирольным стандартам.

* MALDI-TOF спектры сняты к.т.н. Борисовым Р.С.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ) с β -гидроксиэтилметакрилатом, 2-метоксифенолом (гваяколом) и 4-аллил-2-метоксифенолом (эвгенолом) синтезирован и охарактеризован ряд новых олигомерных органофосфазофосфонилов и их триэтоксисилилированных производных. Совместным ацидолизом последних с γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом (А-174) синтезированы и охарактеризованы новые кремний-фосфорсодержащие олигомеры с метакриловыми и эвгенольными группами.

2. Установлено, что при акцепторном алкоголизе ТХДФ β -гидроксиэтилметакрилатом наряду с целевыми тетра- и пентазамещенными соединениями образуются олигомеры с Р–О–Р связями между замещенными фосфазофосфонильными структурами.

3. Обнаружено протекание частичной олигомеризации тетрагидрофурана в процессе акцепторного алкоголиза ТХДФ β -гидроксиэтилметакрилатом в среде ТГФ и отсутствие побочных превращений при осуществлении процесса в толуоле.

4. Выявлено образование до 50 % пентаарилоксифосфазофосфонилов при мольном соотношении ТХДФ : фенолят = 1:4.

5. В противоположность пентаэвгенольному производному ТХДФ его тетразамещенный аналог способен к образованию соли с HCl и N-силилированию вследствие дегидроконденсации с триэтоксисиланом. Каталитическим гидридным присоединением последнего к тетра- и пентаэвгенольным фосфазофосфонилам синтезированы этоксисилилпроизводные, совместной ацидогидролитической поликонденсацией которых с А-174 получены и охарактеризованы фосфазенсодержащие олигосилсесквиоксаны с молекулярными массами до 10000.

6. Выявлена возможность модификации стандартной стоматологической пломбировочной композиции на основе смеси бис-метакрилатов введением до 10 масс. % метакрилатсодержащих олигофосфазофосфонилов, приводящей к существенному улучшению прочностных и адгезионных характеристик указанной композиции.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ПСК – полимерная стоматологическая композиция
- ТХДФ – трихлорфосфазодихлорфосфонил
- β -ГЭМ – β -гидроксиэтилметакрилат
- симм.-ТХЭ – симм-тетрахлорэтан
- ГХФ – гексахлорциклотрифосфазен
- ПОСС – полиорганосилсесквиоксаны (полиэдральные олигомерные
силсесквиоксаны)
- ТЭС – триэтоксисилан
- А-174 – γ -метакрилоксипропилтриметоксисилан
- ГПТМС – γ -глицидоксипропилтриметоксисилан
- UV-MALDI-TOF спектроскопия – УФ-матричная лазерная десорбционная
ионизационная масс-спектрометрия
- бис-ГМА – 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропил)фенил]
пропан
- ЕВРDMA – этоксилированный бис-ГМА
- УDMA – 1,6-бис-[2-метакрилоилоксиэтоксикарбониламино]-2,4,4-
триметилгексан
- Д₃МА – додеканодиол диметакрилат
- ТГМ-3 – диметакриловый эфир триэтиленгликоля
- ПК – полимерная композиция
- ТХДФ-н – неочищенный ТХДФ
- Олиго-ТГФ – олиготетраметиленоксид (или олиготетрагидрофуран)
- ФФ-5 – трифеноксифосфазодифеноксифосфонил
- ГФ-5 – тригваякоксифосфазодигваякоксифосфонил
- ЭФ-5 – триэвгеноксифосфазодиэвгеноксифосфонил
- ЭФ-4А – бис(диэвгеноксифосфонил)амин
- ЭФ-4Г – гидрокситетраэвгеноксифосфазофосфонил
(гидроксидиэвгеноксифосфазодиэвгеноксифосфонил)

ФФ-4А – бис(дифеноксифосфонил)амин

ГФ-4А – бис(дигваякоксифосфонил)амин

ФФ-4Х – хлортетрафеноксифосфазофосфонил

ЭФ-4Х – хлортетразвгеноксифосфазофосфонил

ОССО – олигосилсесквиоксан

СЭФ-2 – триэтоксисилильное тетраэвгенольное производное ТХДФ

СЭФ-1 – триэтоксисилильное эвгенольное производное ТХДФ

ЭФ-5СМ – смесь пента- и тетраэвгенольных ТХДФ

ОСЭФ – силсесквиоксан с фосфазофосфонильной группой, содержащий эвгенольные радикалы

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gleria M., De Jaeger R. Phosphazenes: A Worldwide Insight. Nova Publishers. 2004. 1047 p.
2. Compounds of the class P_2X_5NO and process for producing same: пат. 2925320 US; заявл. 16.02.1956; опубл. 16.02.1960.
3. Becke-Goehring M. Synthesis of chlorides, especially of polymeric phosphorus nitrilic chlorides // Polymeric phosphorus-nitrogen compounds. 1962. Heidelberg University. P. 531 – 540.
4. Becke-Goehring M. Nitrogen-Phosphorus Polymer // University of Heidelberg. 1966. 43 p.
5. Сиротин И.С. Циклические хлорфосфазены и эпоксидные олигомеры на их основе. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 129 с.
6. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976. 563 с.
7. Emsley J., Moore J., Udy P. A New and Simple Method of Preparing Dichlorophosphinylphosphorimidic Trichloride // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. 1971. P. 2863 – 2864.
8. Allen C., Hneihen A. New Aspects of the Preparation and Polymerization of $Cl_3PNP(O)Cl_2$ // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 1999. V. 144. P. 213 – 216.
9. Синтез производных имидодифосфорной кислоты, потенциальных субстратов в реакции пирофосфоролиза / Н.Ф. Закирова [и др.]. Биоорганическая химия. 2005. Т. 31(1). С. 96 – 102.
10. Preparation of N-dichlorophosphinylimidophosphoric trichloride: пат. 3231327 US; заявл. 13.11.1961; опубл. 25.01.1966.
11. Preparation of colorless N-(Dichlorophosphoryl)Trichlorophosphazene: пат. 4780292 US; заявл. 12.11.1987; опубл. 25.10.1988.
12. Preparation of N-(Dichlorophosphoryl)Trichlorophosphazene: пат. 4812297 US; заявл. 10.03.1988; опубл. 14.03.1989.

13. Bulloch G., Keat R. Aminolysis Reactions of 1-Dichlorophosphinyl-2,2,2-trichlorophosphazene // *Inorganica Chimica Acta*. 1979. V. 33. P. 245 – 248.
14. Kiliç Z., Gündüz N., Yildiz M. Aminolysis of P-Trichloro-N-dichlorophosphorylmonophosphazene and the Crystal Structure of 1-(Dichlorophosphinyl)-2-chloro-2,2-bis(diisopropylamino)phosphazene // *Heteroatom Chemistry*. 1994. V. 5. N. 4. P. 349 – 357.
15. Kiliç A., Kiliç Z., Shaw R.A. Phosphorus-Nitrogen Compounds Part 70. Aminolysis of P-Trichloro-N-Dichlorophosphorylmonophosphazene, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{--N}=\text{PCl}_3$ // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 1991. V. 56. P. 157 – 164.
16. Hökelek T., Kiliç Z., Dal H. P,P-Dichloro-N-(dichlorophosphinoyl)-P-(diisopropylamino)monophosphazene // *Acta Crystallographica*. 1998. C. 54. P. 523 – 525.
17. Khodak A., Gilyarov V., Kabachnik M. Reaction of dichlorophosphorylimidophosphorus trichloride with nucleophilic reagents // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. 1980. V. 29. I. 10. P. 1694 – 1701.
18. Phosphorus–nitrogen compounds: Part V. Phenolysis of p-trichloro-n-dichlorophosphorylmonophosphazene and the crystal structure of 1-(dichlorophosphinyl)-2-chloro-2,2-bis(2,4,6-tri-tertbutylphenoxy)phosphazene / Kiliç A. [et al.]. *Journal of Molecular Structure*. 2000. V. 516. P. 255 – 262.
19. N-[Bis(2,4,6-trimethylphenoxy)phosphinoyl]-P,P,P-tris(2,4,6-trimethylphenoxy)phosphazene / Hökelek T. [et al.]. *Acta Crystallographica*. 2000. V. 56. P. 1404 – 1406.
20. The Synthesis and Characterization of Aryloxy-Linear Phosphazenes / Çil E. [et al.]. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*. 2003. V. 178. P. 1037 – 1046.
21. Synthesis of Trialkyl (dialkoxyphosphorylimido)phosphates / Khodak A. [et al.]. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. 1979. V. 28. I. 08. P. 1747 – 1749.

22. Riesel L., Steinbach J., Herrmann E. Synthese von N-Di(alk-, ar-)oxyphosphoryl-tri(alk-, ar-)oxyphosphazenen, $(RO)_2P(O)-N=P(OR)_3$, durch P-N-Bindungsknüpfung // *Z. anorg. allg. Chem.* 1983. V. 502. P. 21 – 28.
23. Riesel L., Pfützner A., Herrmann E. Bulding und NMR-spektroskopische Charakterisierung von Alk-(ar-)oxyderivaten von Trichlorphosphazenen-N-phosphoryldichlorid, $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$, Imido- und N-Methylimidodiphosphoryltetrachlorid, $Cl_2P(O)NHP(O)Cl_2$ bzw. $Cl_2P(O)N(CH_3)P(O)Cl_2$ // *Z. anorg. allg. Chem.* 1984. V. 511. P. 33 – 40.
24. Aslan F., Öztürk A.I., Arslan M. The Reaction of N-Dichlorophosphoryl-P-trichlorophosphazene with Alkyl Grignard Reagents // *Heteroatom Chemistry*. 2003. V. 14. N. 5. P. 413 – 416.
25. Arslan M., Aslan F., Öztürk A.I. Arylation Reaction of N-Dichlorophosphoryl-P-trichlorophosphazene // *Heteroatom Chemistry*. 2003. V. 14. N. 2. P. 138 – 143.
26. Marciniec B. Catalysis of hydrosilylation of carbon-carbon multiple bonds: Recent progress // *Silicon Chemistry*. 2002. V. 1. I. 3. P. 155 – 174.
27. Hydrosilylation. A Comprehensive review on recent advances / Ed. B. Marciniec. University Poland. 2009. 409 p.
28. Marciniec B. *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation* // Pergamon. 1992. 766 p.
29. Troegel D., Stohrer J. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view // *Coordination Chemistry Reviews*. 2011. V. 255. P. 1440 – 1459.
30. In situ determination of the active catalyst in hydrosilylation reactions using highly reactive Pt(0) catalyst precursors / Stein J. [et al.]. *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 3693 – 3703.
31. Allcock H., Kuharcik S. Hybrid phosphazene-organosilicon polymers – I. Background, rationale, and small-molecule model compound chemistry // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. 1995. V. 5. I. 4. P. 307 – 342.

32. Киреев В.В., Колесников Г.С., Титов С.С. Реакции тетраалкиловых эфиров имидодифосфорной кислоты с триорганогалогенсиланами // Журнал общей химии. 1970. Т. 40 (12). С. 2634 – 2642.
33. Синтез алкоксидифосфазофосфилов и изучение их реакций с органохлорсиланами / А.А. Володин [и др.]. Журнал общей химии. 1970. Т. 40 (10). С. 2202 – 2206.
34. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) – Containing Nanohybrid Polymers / Pielichowski K. [et al.]. Adv. Polym. Sci. 2006. V. 201. P. 225 – 296.
35. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review / Guizhi Li [et al.]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers. 2001. V. 11. № 3. P. 123 – 154.
36. Physical properties of polymers handbook / Ed. J.E. Mark. 2007. 1073 p.
37. Kawakami Y. Structural control and functionalization of oligomeric silsesquioxanes // Reactive & Functional Polymers. 2007. V. 67. P. 1137 – 1147.
38. Abe Y., Gunji T. Oligo- and polysiloxanes // Progress in Polymer Science. 2004. V. 29. 149 – 182.
39. Cordes D., Lickiss P., Rataboul F. Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes // Chemical Reviews. 2010. V. 110 (4). P. 2081 – 2173.
40. Nishiyama N., Horie K. Hydrolysis and condensation mechanisms of a Silane coupling agent studied by ^{13}C and ^{29}Si NMR // Journal of Applied Polymer Science. 1987. V. 34. P. 1619 – 1630.
41. Analysis of hydrolysis process of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and its influence on the formation of silane coatings on 6063 aluminum alloy / Pantoja M. [et al.]. Applied Surface Science. 2009. V. 255. P. 6386 – 6390.
42. Sugahara Y., Inouea T., Kuroda K. ^{29}Si NMR study on co-hydrolysis processes in $\text{Si}(\text{OEt})_4\text{-RSi}(\text{OEt})_3\text{-EtOH-water-HCl}$ systems (R = Me, Ph): effect of R groups // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. P. 53 – 59.

43. Cagelike Precursors of High-Molar-Mass Silsesquioxanes Formed by the Hydrolytic Condensation of Trialkoxysilanes / Eisenberg P. [et al.]. *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 1940 – 1947.
44. Ogawa T., Watanabe J., Oshima Y. Catalyst-free synthesis of polyorganosiloxanes by high temperature & pressure water // *J. of Supercritical Fluids*. 2008. V. 45. P. 80 – 87.
45. Asmussen S., Vallo C. Characterization of light-cured dimethacrylate resins modified with silsesquioxanes // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. P. 2308 – 2317.
46. Synthesis of silsesquioxanes based in (3-methacryloxypropyl)-trimethoxysilane using methacrylate monomers as reactive solvents / Asmussen S. [et al.]. *European Polymer Journal*. 2010. V. 46. P. 1815 – 1823.
47. Soh M.S., Yap A., Sellinger A. Methacrylate and epoxy functionalized nanocomposites based on silsesquioxane cores for use in dental applications // *European Polymer Journal*. 2007. V. 43. P. 315 – 327.
48. New Monofunctional POSS and Its Utilization as Dewetting Additive in Methacrylate Based Free-Standing Films / Mammeri F. [et al.]. *Chemistry of Materials*. 2009. V. 21. P. 4163 – 4171.
49. Способ получения органосилсесквиоксанов: пат. 2414484 RU; заявл. 9.10.2006; опубл. 20.03.2011.
50. Silsesquioxanes / Baney R. [et al.]. *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 1409 – 1430.
51. Functional polyorganosilsesquioxane and its production: пат. 0428722 JP; заявл. 24.05.1990; опубл. 31.01.1992.
52. Acrylic-functional meуhyfluoroalkylsilsesquioxane compound: пат. 0586193 JP; заявл. 26.08.1991; опубл. 06.04.1993.
53. Morita M., Tanaka A., Onose K.J. Methacrylated silicone-based negative photoresist for high resolution bilayer resist systems // *Vac. Sci. Technol. B*. 1986. V. 4. P. 414.
54. Anaerobically curing silicone compositions: пат. 4035355 US; заявл. 10.12.1975; опубл. 12.07.1977.

55. Synthesis and Characterization of Silsesquioxane Prepolymers Bearing Phenyl and Methacryloxypropyl Groups Obtained by Cohydrolysis / Valencia M. [et al.]. *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 40 – 46.

56. Получение органоалкоксисилоксанов частичным ацидолизом органоалкоксисиланов / А.Г. Иванов [и др.]. *Журн. общ. хим.* 2012. Т. 82, вып. 1. С. 69.

57. Поликонденсация алкоксисиланов в активной среде – универсальный метод получения полиорганосилоксанов / Е.В. Егорова [и др.]. *Докл. ак. наук.* 2009. Т. 424, № 2. С. 200 – 204.

58. Дубова М.А., Салова А.В., Хиора Ж.П. Расширение возможностей эстетической реставрации зубов. *Нанокompозиты. Учебное пособие.* М.: Санкт-Петербург. 2005. 144 с.

59. Храменко С.Н., Казеко Л.А. Композиционные материалы в терапевтической стоматологии. *Учебно-методическое пособие* Минск: БГМУ. 2007. 20 с.

60. Klapdohr S., Moszner N. New Inorganic Components for Dental Filling Composites // *Monatshefte fur Chemie*. 2005. V. 136. P. 21 – 45.

61. Суровцев М.А. Полимеризуемые стоматологические адгезивы и композиты. Обзор. [электронный ресурс] // *Стоматологическая клиника «МЕДСТАР 32»*: [сайт]. [2002]. //URL: <http://www.zubok.ru/upload/referat/stom/stom27/stom27.doc> (дата обращения: 20.11.2012).

62. Кремнийорганические полимеры в стоматологии – воплощение новейшей системы пломбировочных материалов. [электронный ресурс] // сайт <http://www.korsil.ru/content/files/catalog1/org2.pdf> (дата обращения: 4.02.2013).

63. Joshi P., Chitnis R. Silorane composite system – Review article // *Scientific Journal*. 2008. V. 2. P. 1 – 5.

64. Hydroxyapatite as a filler for dental composite materials: mechanical properties and in vitro bioactivity of composites / Santos C. [et al.]. *Journal of materials science: materials in medicine*. 2001. V. 12. P. 565 – 573.

65. Hydrolytic stability of experimental hydroxyapatite-filled dental composite materials / Domingo C. [et al.]. *Dental Materials*. 2003. V. 19. P. 478 – 486.
66. Метакрилатсодержащие олигофосфазены как перспективные модификаторы полимерных композиционных материалов для стоматологии / Чуев В.П. [и др.]. *Материалы в стоматологии*. 2010. № 3. С. 94 – 96.
67. Стоматологическая полимерная композиция: пат. 23750039 РФ; заявл. 30.01.2008; опубл. 10.12.2009.
68. Dental cavity filling composite material: пат. 4579880 US; заявл. 24.04.1984; опубл. 01.04.1986.
69. Phosphazene hydrogels with chemical cross-link, preparation method thereof and use thereof: пат. 8313771 US; заявл. 23.05.2008; опубл. 20.11.2012.
70. Dual application mode self-etch dental adhesives compatible with self-cured and dual-cured composites: пат. 8106110 US; заявл. 29.01.2008; опубл. 31.01.2012.
71. Олигомеры, функционализированные силоксановыми и фосфазеновыми фрагментами, для модификации полимерных композиций стоматологического назначения / А.И. Четверикова [и др.]. *Клиническая стоматология*, 2011. № 3. С. 1 – 2.
72. Модифицированные реставрационные материалы фирмы «Владмива» / В.П. Чуев [и др.]. *Материалы в стоматологии*, 2010. № 3. С. 93 – 94.
73. Бредов Н.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 134 с.
74. Silvestru C., Drake J.E. Tetraorganodichalcogenoimidodiphosphorus acids and their main group metal derivatives // *Coordination Chemistry Reviews*. 2001. V. 223. P. 117 – 216.
75. Derivatives of imidopyrophosphoric acids as extractants. Part I. The preparation and fundamental constants of tetraalkylimidopyrophosphoric acids / Preez J.G.H. [et al.]. *Solvent extraction and ion exchange*. 1992. V. 10 (5). P. 729 – 748.
76. Jarvis N.V., Krüger L., Preez J.G.H. Derivatives of imidopyrophosphoric acids as extractants. Part 6. Determination of metal ion extraction mechanism of

N,N,N',N'-octabutylimido-diphosphotetramide by potentiometry // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1994. V. 12 (2). P. 423 – 438.

77. Гапочкина Л.Л. Дис. ... канд. тех. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 114 с.

78. Зеленецкий С.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1977. 163 с.

79. Биличенко Ю.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. 116 с.

80. Reaktion von $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ mit Tetrahydrofuran / Jaeger R. [et al.]. Z. Anorg. Allg. Chem. 1982. P. 204 – 210.

81. Weizhong Yuan, Qing Song, Lu Zhu. Synthesis and properties of pentaarmed poly(L-lactide)s on N-dichlorophosphoryl-P-trichlorophosphazene derivative core // European Polymer Journal. 2005. V. 41. P. 1867 – 1873.

82. From Natural Products to Polymeric Derivatives of “Eugenol”: A New Approach for Preparation of Dental Composites and Orthopedic Bone Cements / Rojo L. [et al.]. Biomacromolecules. 2006. V. 7. P. 2751 – 2761.

83. Sladek P., Navratil O., Tokarova A. Distribution and dimerization of some μ -Imidodiphosphates // Czechoslovak Journal of Physics. 2006. V. 56. P. 525 – 531.

84. Imidodiphosphorsäureteträphenylester, Sake und Komplexe / Richter H. Z. [et al.]. Anorg. allg. Chem. 1983. V. 496. P. 109 – 116.

85. Посохова В.Ф. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. 120 с.

86. Олигомерные и полимерные силоксанфосфазены на основе эвгенольных циклотрифосфазеновых производных / В.В. Киреев [и др.]. Высокомолек. соед. Б, 2011. Т. 53, №2. С. 307 – 315.

87. Hetero-dehydrocoupling of silanes and amines by heavier alkaline earth catalysis / Hill M.S. [et al.]. Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 4212 – 4222.

88. Laine R.M. Transition Metal Catalysed Synthesis of Oligo- and Polysilazanes // Platinum Metals Rev. 1988. V. 32 (2). P. 64 – 71.

89. Liu H.Q., Harrod J.F. Copper(1)-catalyzed cross-dehydrocoupling reactions of silanes and amines // J. Chem. 1992. V. 70. P. 107.

90. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер [и др.]. М.: Изд.-во Иностран. лит., 1958. 520 с.