

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»

На правах рукописи

Филатов Сергей Николаевич

**Синтез функциональных производных
олигоорганоксициклотрифосфазенов и
полимеров на их основе**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант
д.х.н., профессор
Киреев Вячеслав Васильевич

Москва – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1 Циклические и линейные фосфазены	14
1.1.1 Циклические галогенфосфазены	14
1.1.2 Циклические фосфазены с органическими заместителями	19
1.1.3 Циклические фосфазены с бифункциональными заместителями	22
1.1.4 Гидролитическая стабильность и устойчивость циклофосфазенов .	29
1.2 Функционализированные циклические фосфазены	36
1.2.1 Функционализация органических соединений	36
1.2.2 Функциональные производные олигоорганоксициклотрифосфазенов	49
1.3 Полимеры на основе функционализированных арилоксициклофосфазенов	58
1.4 Направления практического применения функционализированных арилоксициклофосфазенов и полимеров на их основе	71
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	80
2.1 Функционализированные феноксициклотрифосфазены	80
2.2 Функционализированные арилоксициклотрифосфазены на основе 4,4'- диоксидифенил-2,2-пропана (дифенилолпропана)	104
2.3 Эпоксидциклотрифосфазеновые олигомеры	116
2.4 Свойства и применение функционализированных олигоциклотрифосфазенов	122
2.4.1 Метакрилат- и карбоксилсодержащие олигоциклотрифосфазены .	122
2.4.2 Эпоксидные циклотрифосфазеновые олигомеры	125
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	132
3.1 Характеристика исходных соединений	132

3.2 Методики синтезов	136
3.3 Отверждение эпоксифосфазенсодержащих олигомеров.....	165
3.4 Методы исследования	167
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	176
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	179

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ГХФ – гексахлорциклотрифосфазен
ОХФ – октахлорциклотетрафосфазен
ТХДФ – трихлорфосфазодихлорфосфонил
ТХФА – трихлорфосфоранимин
м-ХНБК – м-хлорнадбензойная кислота
ММ – молекулярная масса
ММР – молекулярно-массовое распределение
ДФП – дифенилолпропан
MALDI-TOF – масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией
ЯМР – ядерный магнитный резонанс
м.д. – миллионная доля
ММ – молекулярная масса
 M_n – среднечисловая молекулярная масса
 M_w – средневесовая молекулярная масса
ОАрФ – олигомерные арилоксифосфазены
ГАрФ – гидроксиарилоксициклотрифосфазен
ЭА – эпоксилирующий агент

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день, судя по количеству научных статей, объёму промышленного выпуска и применения, лидирующим классом среди элементоорганических полимеров являются высокомолекулярные кремнийорганические соединения.

Между тем, в этой области, незаслужено, особенно в России, обделены вниманием фосфазены, не менее интересный класс соединений, который по своему потенциалу не только не уступает полисилоксанам, но и выглядит более перспективным по применению в некоторых областях [1].

Полифосфазены, основные цепи макромолекул которых построены из чередующихся атомов фосфора и азота, представляют как научный, так и практический интерес в связи с негорючестью и повышенной термостойкостью этих полимеров, а также способностью к комплексообразованию и выявившимся в последнее время перспективами использования в биомедицинских целях. Расширение возможных областей применения полимерных фосфазенов требует совершенствование известных и разработки новых методов синтеза исходных для их получения мономеров и олигомеров. Особенно перспективными в этом плане представляются производные с боковыми органическими заместителями, содержащими различные функциональные группы. Однако введение последних часто представляет определенные трудности в связи с возможными побочными деструкционными превращениями основной фосфазеновой цепи, что требует разработки соответствующих подходов.

В связи с химической лабильностью связанных с атомами фосфора алкоксирадикалов более предпочтительным для последующих превращений представляются ароматические заместители, равно как и более стабильные циклические олигофосфазены – в частности, циклотрифосфазотриеновые.

Общей целью настоящей диссертации явилась разработка методов синтеза функционализированных олигоарилоксициклотрифосфазенов путём химических превращений различных заместителей в соединенных с атомами фосфора ароматических радикалах, установление строения и свойств указанных

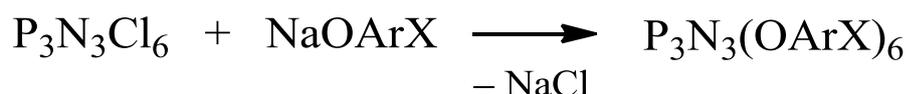
олигомеров, а также выявление возможностей и путей их практического использования. В рамках этой общей цели необходимо было решить следующие основные задачи:

– установить оптимальные условия и закономерности превращений функциональных групп в олигоарилоксифосфазенах с высокой конверсией и без побочных превращений, затрагивающих фосфазеновый цикл;

– отработать методы выделения и очистки образующихся олигомеров, а также провести их идентификацию;

– выявить возможности и закономерности образования полимеров на основе функциональных фосфазенов, а также определить направления их практического использования.

В основу синтеза функционализированных арилоксициклотрифосфазенов в настоящей работе были положены превращения по схеме:



в которой Ar –C₆H₄ или п-C₆H₄(CH₃)₂C₆H₄-п, а X – инертные по отношению к атомам хлора гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) группы, способные к последующим превращениям: гидроксильные, альдегидные, карбоксильные, амидные, аминные, эпоксидные, метакриловые и другие.

При осуществлении указанных реакций учитывали следующие основные моменты:

а) инертность функциональных групп X в исходных замещенных фенолах по отношению к связи P–Cl гексахлорциклотрифосфазена (формиатная, ацетамидная или аллилокси-группы);

б) стабильность связи P–O–арил по отношению к реагентам, осуществляющим превращения группы X;

в) необходимость достижения полного замещения атомов хлора в ГХФ

С учетом этих основных критериев осуществляли все исследования по синтезу и превращениям арилоксициклотрифосфазенов.

Научная новизна представленной работы заключается в получении на основе гексахлорциклотрифосфазена и фенолятов фенолов и бисфенолов рядов арилоксициклофосфазенов, химическим превращением которых синтезированы новые функционализированные олигофосфазены, содержащие в ароматических радикалах гидроксильные, метилольные, альдегидные, карбоксильные, аминные, амидные, азометиновые, аллильные, метакриловые и эпоксидные группы.

Разработанные методы синтеза функционализированных олигофосфазенов значительно расширяют как синтетические возможности этого класса соединений, так и открывают широкие перспективы получения на их основе новых полимеров и модификации существующих. Установлена близость реологических характеристик олигоэпоксифосфазенов и обычных эпоксидных смол и возможность отверждения их смесей различного состава обычными отвердителями.

Несомненное теоретическое значение имеет обнаруженная способность ацетамидофенкосициклотрифосфазена к формированию кристаллосольватов, что является несомненным вкладом в физико-химию клатратных мезоструктур.

Выявленные закономерности реакций замещения, присоединения, окисления и восстановления функциональных групп в связанных с атомами фосфора ароматических радикалах олигоарилоксифосфазенов значительно расширяют существующие в химии полимеров представления об этих реакциях; установленные закономерности могут быть распространены на другие классы элементоорганических олигомеров и полимеров, например, кремнийорганические.

Амино- и карбоксилсодержащие олигофосфазены, полученные в рамках данной работы, прошли успешные испытания в качестве отвердителей промышленных эпоксидных олигомеров, придающих повышенную огнестойкость отвержденным ими композиций. Модифицированные эпоксифосфазеновыми олигомерами эпоксидные диановые смолы показали оптимальные для переработки реологические и после отверждения огнестойкие характеристики.

Метакрилатсодержащие олигофосфазены успешно испытаны в качестве модификаторов стоматологических пломбировочных материалов и рекомендованы к промышленному использованию.

Методология и методы диссертационного исследования основаны на использовании комплексного подхода к решению поставленных в диссертации задач, заключающегося в применении набора современных экспериментальных и теоретических методов исследования для определения физико-химических свойств, образующихся олигомеров и полимеров, изучения их молекулярно-массовых характеристик, состава, термостойкости, агрегативного поведения в растворе. В работе применяли следующие методы исследования: гель-проникающую хроматографию, различные варианты ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопию, MALDI-TOF масс-спектроскопию, термогравиметрический анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию и др.

Исходя из выше изложенного, на защиту выносятся следующие положения:

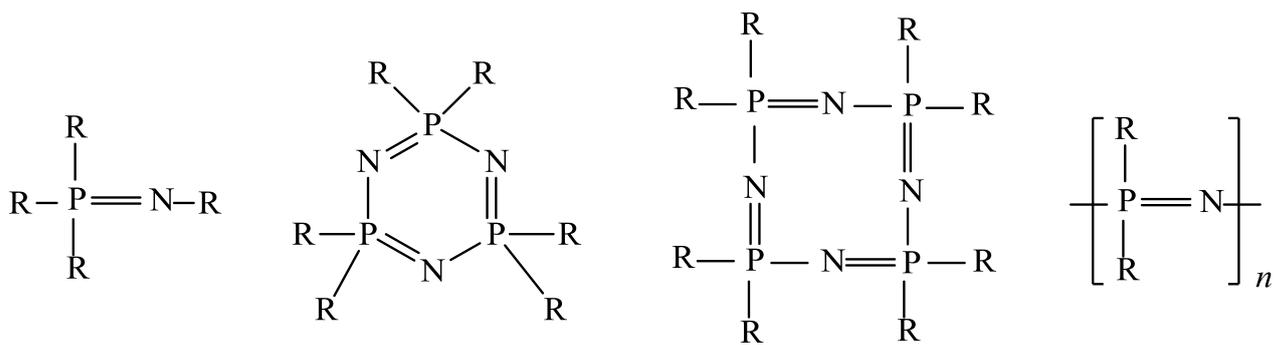
- синтез новых типов олигоарилоксифосфазенов на основе гексахлорциклотрифосфазена и различных фенолов и дифенолов, в составе которых идентифицировано более 50 ранее не описанных индивидуальных соединений;
- особенности образования гексафеноксциклотрифосфазенов при взаимодействии ГХФ с замещенными фенолами;
- результаты исследований взаимодействия ГХФ с 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропаном (дианом) и его производными;
- новые подходы к получения функционализированных арилоксифосфазенов;
- практические пути применения полученных функциональных олигофосфазенов.

Результаты диссертационной работы были представлены на: V-ой Международной научно-практической конференции (Нальчик, 2009); V-ой и VI-ой Всероссийской Каргинской конференции (Москва, 2010, 2014); II-ой и IV-ой Международной конференции Российского химического Общества им. Д.И. Менделеева (Москва, 2010, 2012); 8-ом и 9-ом Международном конгрессе

молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2012, 2013); XI International Congress of Young Chemists – «YoungChem2013» (XI Международный конгресс молодых химиков, Познань, Польша, 2013); XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров – «Олигомеры 2013» (Ярославль, 2013); V-ой Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров (Волгоград, 2015).

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Фосфазены – это фосфоразотистые соединения состоящие из повторяющихся звеньев $(-P=N-)_n$ и имеющие линейную, циклическую и полимерную структуру, где n лежит в интервале от 3 до более чем 1000, причем при n равном от 3 до 24 это, как правило, низкомолекулярные циклические молекулы, а при n выше 1000 высокомолекулярные полимеры:



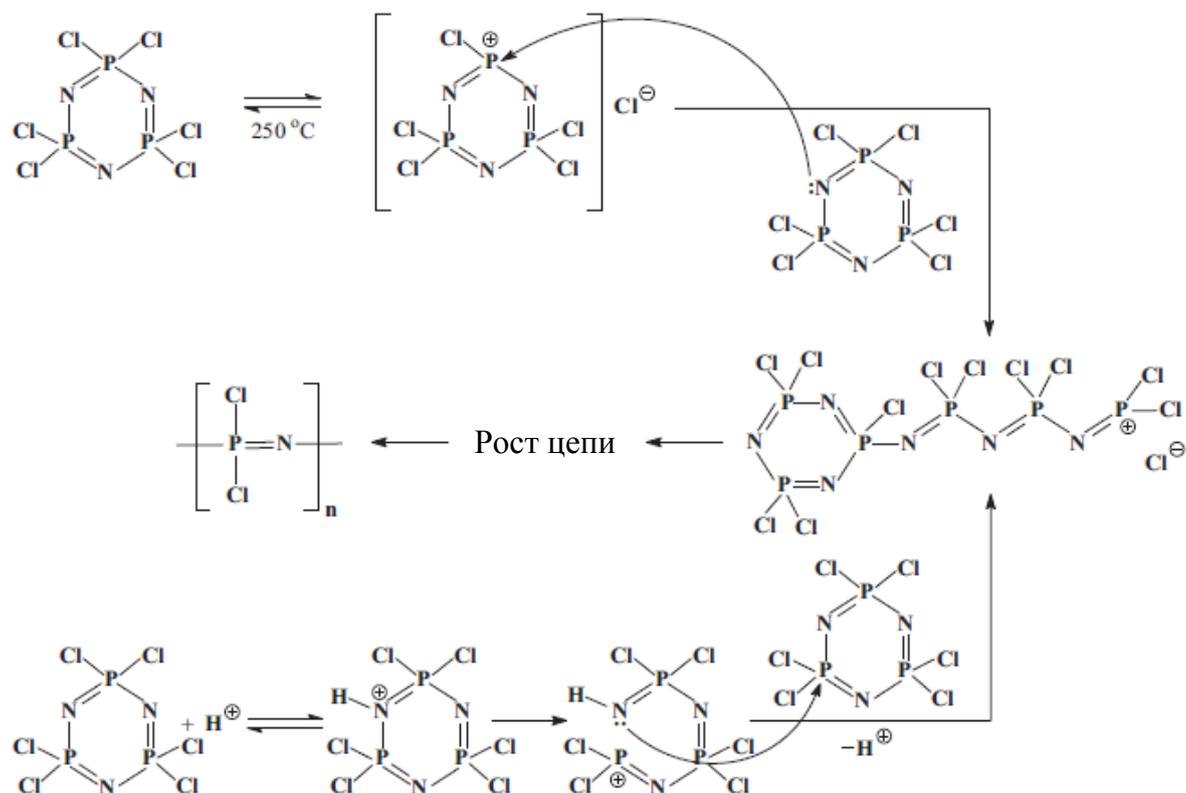
где R – неорганический или органический радикал.

Первое упоминания о фосфазенах в периодической научной литературе дотировано 1834 годом, когда Либих и Вёлер, а также Роуз исследуя реакцию хлорида фосфора (V) с аммиаком наряду с фосфамом получили гексахлорциклотрифосфазен $N_3P_3Cl_6$ в виде белого кристаллического вещества [2].

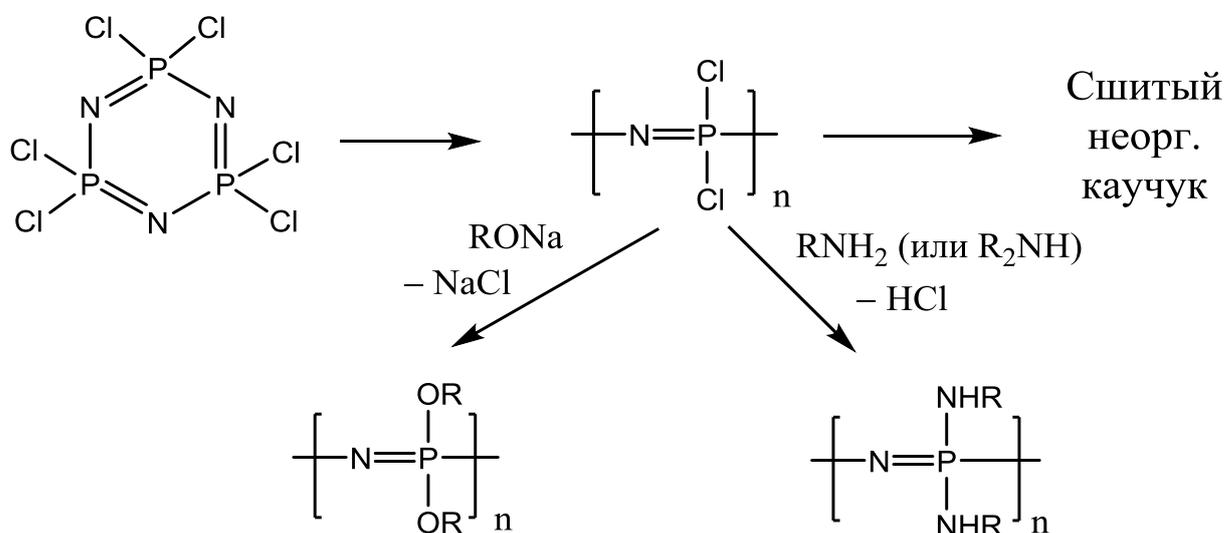
Позднее в конце XIX века Стоксом была предложена циклическая структура ГХФ, идентифицирован ряд его высших циклических гомологов $(NPCl_2)_{4-7}$ и описана термическая полимеризация хлорфосфазенов в нерастворимый в органических растворителях «неорганический каучук» и последующая его деполимеризация при повышенной температуре и пониженном давлении [3,4]. Именно Стоксом впервые была осуществлена термическая полимеризация ГХФ, однако, неизвестность механизма, протекающих реакций, приводила к образованию нерастворимых и сшитых продуктов, подверженных гидролизу, и только во второй половине 20 века удалось получить растворимые полифосфазены.

Так, в 1964 году Г. Оллок и Р. Бест установили наличие в расплаве ГХФ ионов [5], после чего был предложен следующий механизм его термической

полимеризации с раскрытием цикла (А), а позже Дж. Эмсли был предложен и альтернативный его вариант (Б) [6]:



Изучение механизма термической полимеризации позволило получать наряду с «неорганическим каучуком» и растворимые полимеры, на основе которых, в свою очередь, за счёт реакций нуклеофильного замещения атомов хлора в образующейся макромолекуле, получен обширный ряд полифосфазенов [7]:

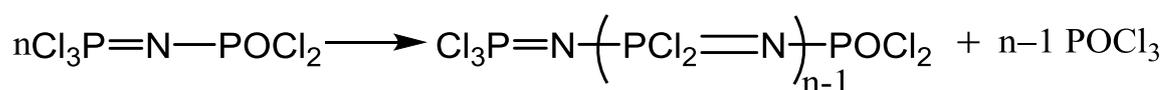


В последствие данный метод синтеза был всесторонне изучен, детали которого суммированы и приведены в работе [8].

Несмотря на то, что термическая полимеризацией ГХФ позволяет получать полифосфазены со средневесовой молекулярной массой более миллиона, образующиеся макромолекулы характеризуются большой полидисперсностью и сложностью регулирования их молекулярной массы.

Развитием данного метода отражено в патентах на получение полидихлорфосфазенов непосредственно из PCl_5 и NH_4Cl [9, 10], однако и в данном случае образуются полимеры низкой и средней молекулярной массы, которую трудно контролировать.

Альтернативой термической полимеризации служит опубликованный в 1982 г. [11] и запатентованный промышленный метод [12] получения полифосфазенов, основанный на термической конденсации трихлорфосфазодихлорфосфонил (ТХДФ):



Такой процесс можно проводить как в расплаве, так и в растворе в интервале температур 200-300 °С, он хорошо изучен и для него установлены кинетика и механизм протекания реакции, исследована её обратимость и катализ. Модификацией данного способа является совмещенный процесс получения исходного ТХДФ и его последующая поликонденсация в отсутствие растворителя [13, 14] Несомненным преимуществом этого метода получения полифосфазенов является возможность контролировать молекулярную массу образующихся макромолекул традиционными для поликонденсации способами, меньшую себестоимость и технологичность по сравнению с термической полимеризацией и, самое главное, возможность его промышленной реализации.

Одним из последних достижений в области получения полифосфазенов является разработанная Г. Олкоком с сотрудниками живая катионная

полимеризация трихлорфосфоранимина инициируемая PCl_5 и проводимая при комнатной температуре в блоке или растворителе [15, 16]:



Такой процесс синтеза позволяет получать полифосфазены с низкой полидисперсностью и с контролируемой молекулярной массой, а также открывает широкие возможности в области синтеза блоксополимеров.

Использование различных мономеров таких как $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PR}_2\text{Cl}$, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PR}_2\text{Br}$, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PRCl}_2$, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PRF}_2$, в которых один или два атома галогена замещены различными функциональными группами, позволяет получать функционализированные полифосфазены, содержащие алкильные, арильные, алкокси или арилокси группы. При этом отпадает необходимость проведения полимераналогичных превращений в случае полифосфазенов, полученных термической полимеризацией ГХФ или поликонденсацией ТХДФ. Недостатком такого процесса является трудность получения и особые условия хранения исходных мономеров.

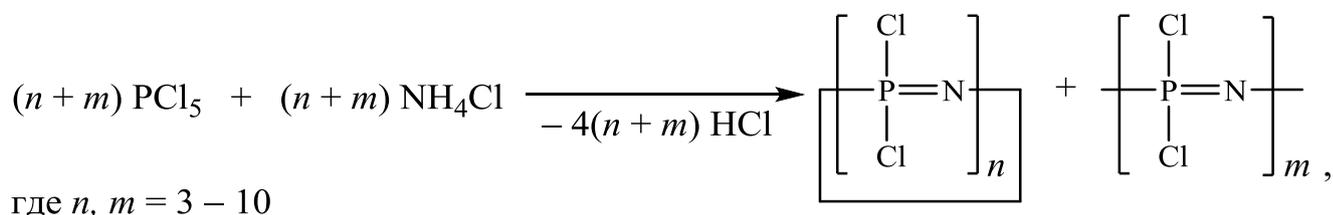
На разработку рассмотренных выше трех основных путей синтеза полифосфазенов ушло более века, и всё это время параллельно развивалось и такое направление, как получение олигомерных и полимерных органофосфазенов на основе гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ). Данный метод основан на получении циклических фосфазенов с реакционноспособными группами, которые могут участвовать в реакциях полимеризации или поликонденсации [17]. Наличие в молекуле ГХФ шести реакционноспособных атомов хлора, которые в результате реакций нуклеофильного замещения могут быть заменены на различные функциональные группы, открывает неограниченные возможности в области макромолекулярного дизайна и получения новых полимеров и олигомеров с разнообразным комплексом полезных свойств.

1.1 Циклические и линейные фосфазены

1.1.1 Циклические галогенфосфазены

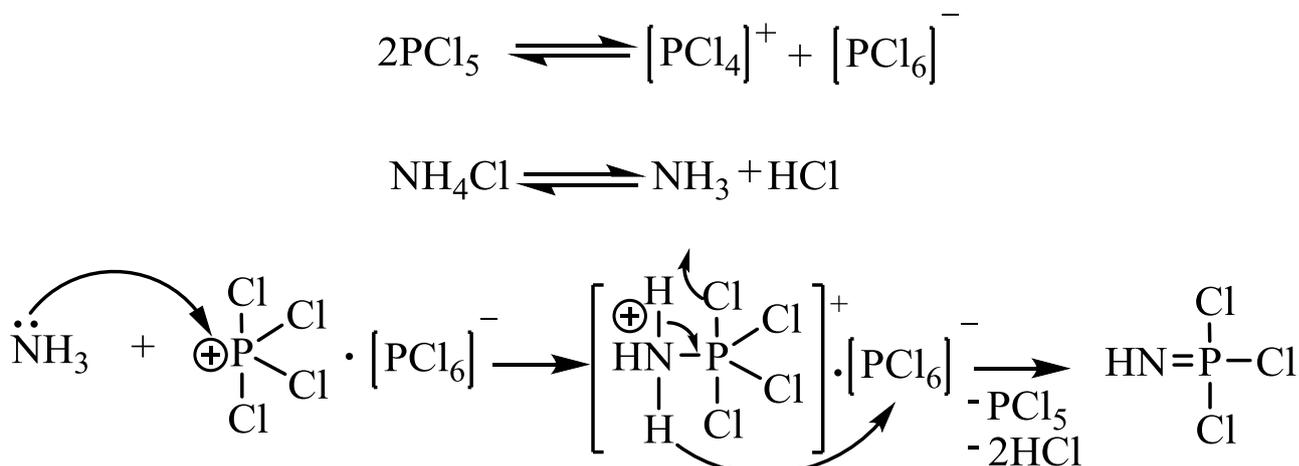
После того как Либих и Велер в 1834 году впервые получили небольшие количества гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ), дальнейшие исследования были направлены на установление структуры и разработку более детального метода синтеза хлорфосфазенов.

Началом осмысленного синтеза следует считать работы Шенка и Ремера, которые в 1924 году [18] предложили метод синтеза хлорфосфазенов, аммонолизом PCl_5 , представляющим собой первую стадию получения большинства циклических и линейных олиго- и полифосфазенов:



Наиболее важным среди образующихся продуктов является гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ), что обусловлено как преимущественным его содержанием и простотой выделения из реакционной среды, так и повышенной гидролитической стабильностью P-Cl связей в реакциях нуклеофильного замещения, по сравнению с другими гомологами.

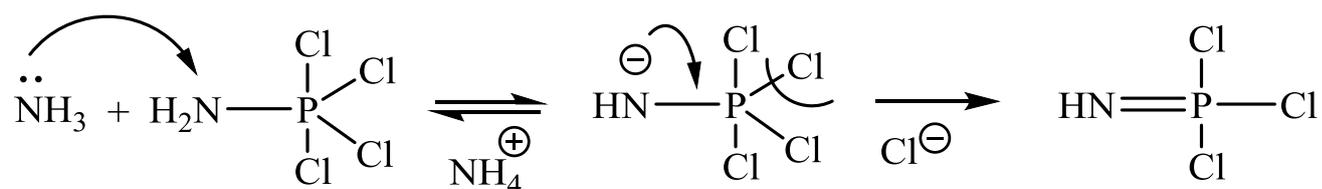
Детальное изучение структуры пентахлорида фосфора и его взаимодействия с аммиаком и его солями позволили Беке-Геринг предложить наиболее вероятный механизм образования фосфазенов [19-21]:



Согласно предложенному механизму на начальном этапе происходит образование монофосфазена $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$. Исходные хлорид фосфора (V) и хлорид аммония вступают в реакцию в диссоциированной форме, при этом происходит нуклеофильная атака молекулы аммиака, являющейся по сути основанием Льюиса, по атому фосфора иона $[\text{PCl}_4]^+$, несущему положительный заряд.

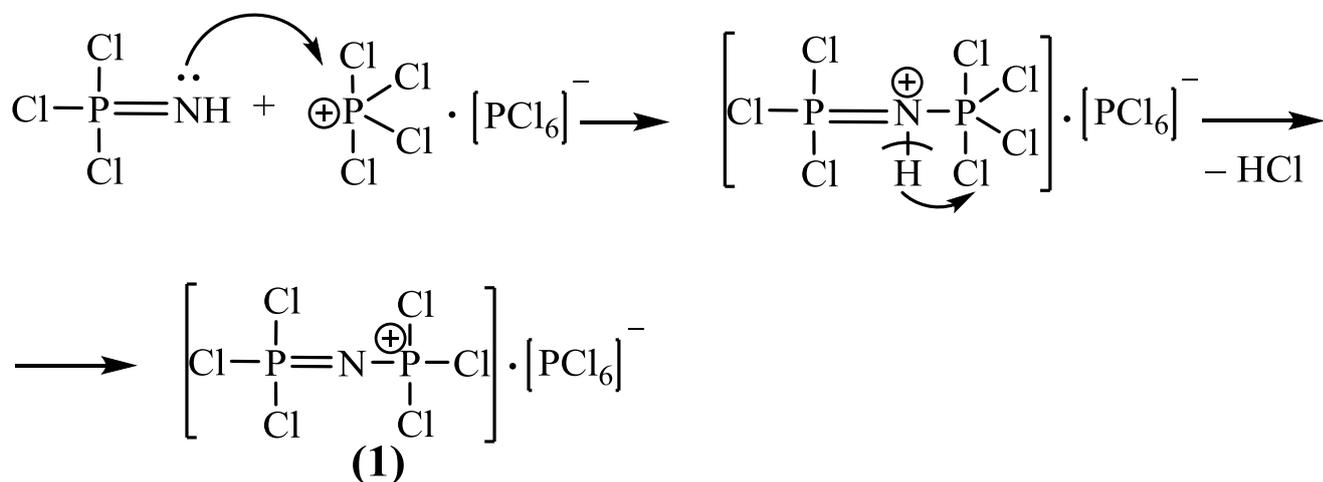
Результатом такого взаимодействия является миграция положительного заряда с атома фосфора на атом азота, депротонизация промежуточного соединения с последующим высвобождением соляной кислоты и образованием трихлормонофосфазена, своего рода мономера в рассматриваемом процессе.

Получение трихлормонофосфазена протекает с образованием неустойчивого в условиях синтеза фосфазана, в молекуле которого за счёт сильного $-I$ эффекта атомов хлора, атом азота приобретает кислотные свойства и также подвергается атакой молекулой аммиака:



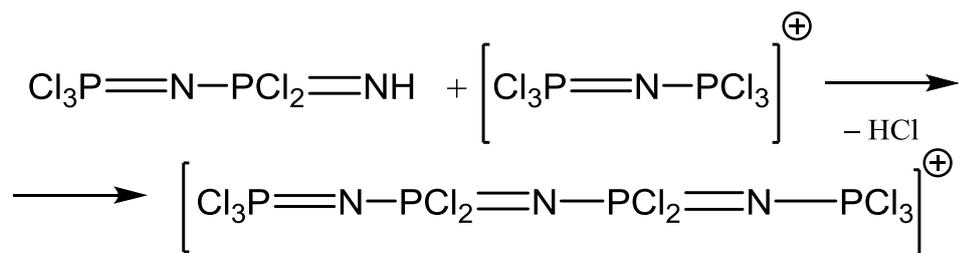
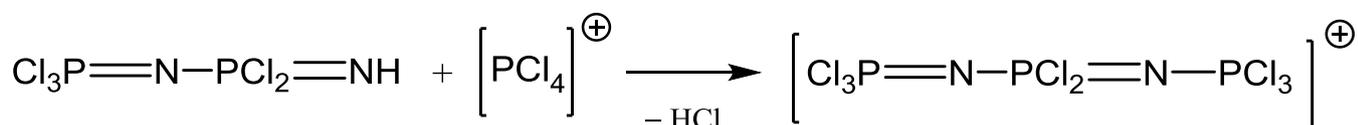
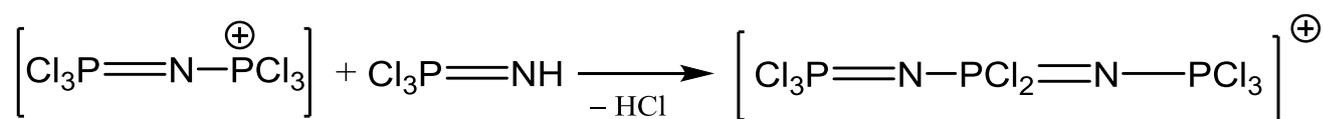
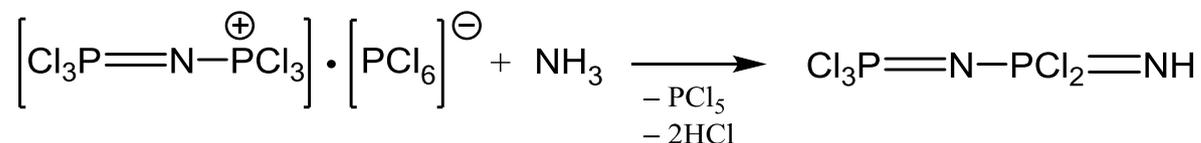
В формирующейся после такой атаки молекуле атом азота несет не характерный для него избыточный отрицательный заряд, следствием чего является дальнейшая енолизация с отщеплением атома хлора от фосфора.

Образующийся крайне реакционноспособный трихлормонофосфазен быстро реагирует с новой частицей хлорида фосфора с формированием устойчивого фосфазенового комплекса (1), который удалось выделить в чистом виде:

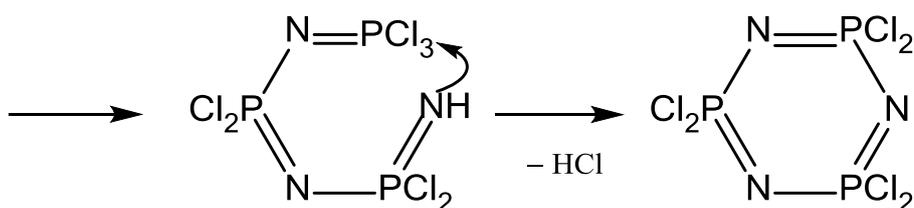
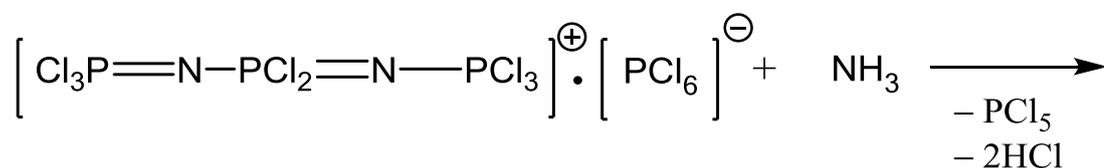


Соль (1) малорастворима в органических растворителях и может быть легко выделена из реакционной смеси ($T_{пл} = 310\text{--}315^{\circ}\text{C}$ с разл.) с количественным выходом.

Удлинение цепи происходит за счет схожих реакций между образовавшейся солью с аммиаком или трихлормонофосфазеном:

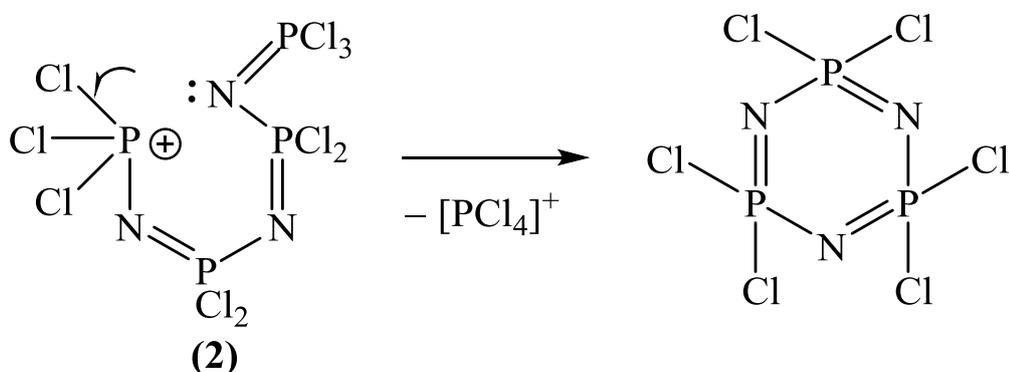


С увеличением длины цепи, растворимость продуктов в неполярных растворителях снижается, благодаря чему они выводятся из сферы реакции, что обуславливает преобладание в них низших циклов. При избытке в реакционной среде хлорида аммония преобладает процесс циклизации, в противном случае, в продуктах реакции преобладают линейные низкомолекулярные соединения:



Следует отметить, что представленный выше механизм, приведён в наиболее распространённой форме, и хотя основные его стадии известны, некоторые его аспекты до сих пор носят дискуссионный характер.

Так механизм циклизации линейных хлорфосфазенов до сих пор является предметом споров. Если Бекке-Геринг полагает [19], что циклизация линейных соединений возможна только в присутствии хлорида аммония, как показано выше, то Эмсли не исключает возможности внутримолекулярной циклизации линейных хлорфосфазенов [22], объясняя это меньшей электрофильностью атома фосфора в группировке $=PCl_3$ по сравнению с положительно-заряженным атомом фосфора $-PCl_3^+$ на другом конце цепи:



В пользу механизма, предложенного Бекке-Геринг, свидетельствуют более поздние исследования Олкока [23], который показал, что кипячение в течение 24 ч соединения (2) в дихлорметане не приводит к образованию ГХФ. Поэтому внутримолекулярная циклизация по Эмсли маловероятна, по крайней мере, в мягких условиях.

В последствие, данный метод получения хлорфосфазенов получил большое число вариаций, направленных на улучшения выхода циклических или линейных продуктов.

Так Живухину С.М. с сотрудниками взаимодействием PCl_5 и NH_4Cl в среде инертных растворителей за 50 ч. при $130^{\circ}C$ и катализе металлоорганическими соединениями удалось получить с входом до 90% кристаллические гомологи хлорфосфазенов с содержанием ГХФ до 65% [24].

Позже, Эмсли и Уди показали [22], что на процесс получения циклических хлорфосфазенов оказывает влияние вид и полярность используемого растворителя (хлорбензол, тетрахлорэтан, о-дихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол и др.), величина частиц NH_4Cl , соотношение реагентов, время реакции, концентрация реагентов в растворе, а также присутствие различных катализаторов (AlCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_4 , Al , Zn , Fe и др.). Например, небольшой избыток хлорида аммония приводит к образованию низших циклов, в то время как равное или меньшее его количество, по сравнению с пентахлоридом фосфора, ведёт к преимущественному образованию низших линейных фосфазенов.

Проведение процесса в отсутствии растворителей [25] не выявило каких-либо преимуществ, над использованием растворителя для PCl_5 . Также нежелательно и применение низкокипящих растворителей с температурой кипения ниже 120°C , которые существенно понижают скорость образования фосфазенов, использование же разбавленных растворов высококипящих растворителей способствует повышению выхода циклических продуктов [20].

Интересных результатов удалось достичь при проведении реакции в среде пиридина [24, 26, 27], являющегося в условиях синтеза и растворителем и акцептором выделяющегося HCl , время реакции при этом составляет 10-15 минут и достигается выход циклических продуктов до 80% с преимущественным содержанием ГХФ.

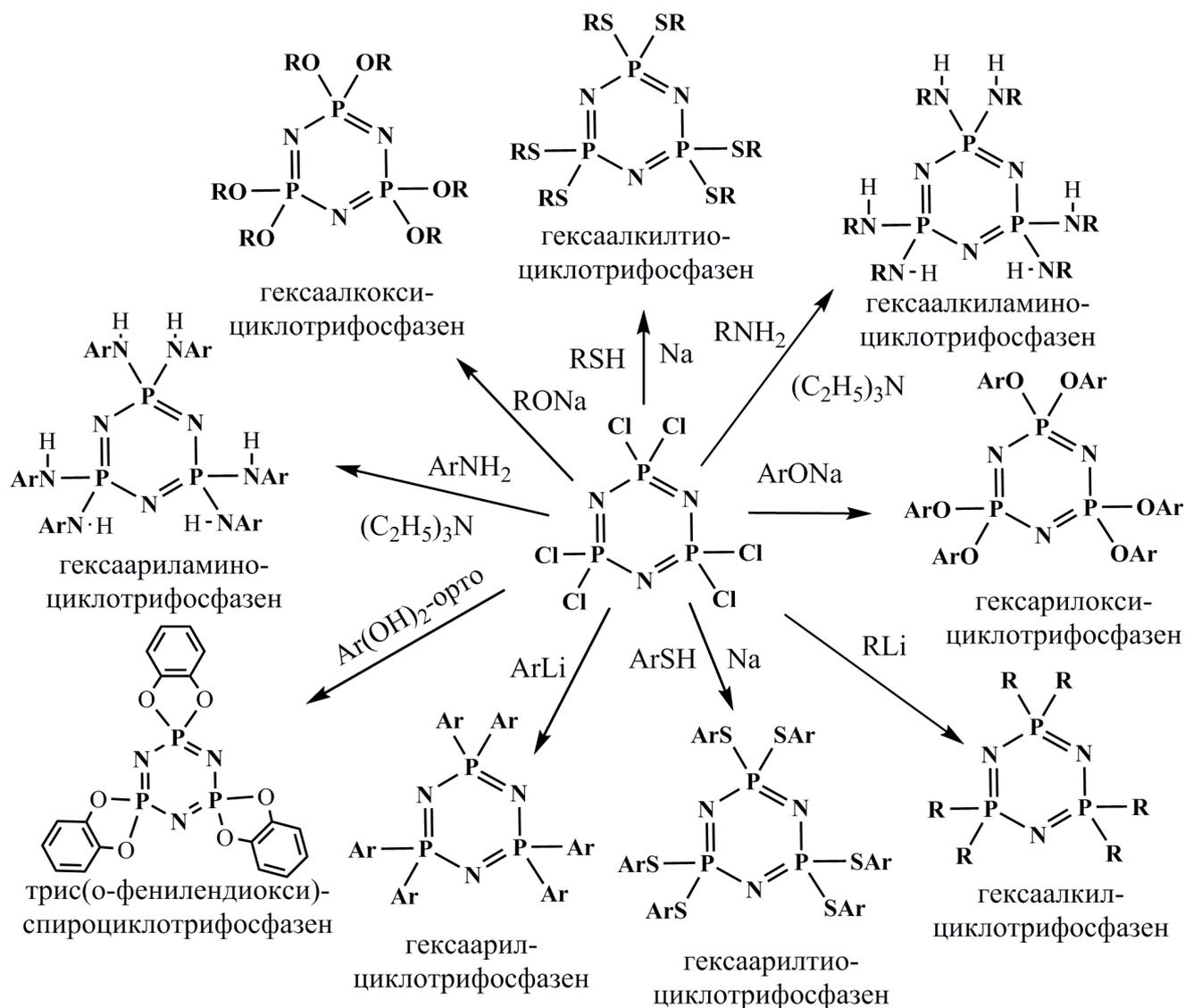
По набору своих свойств и доступности можно рекомендовать в качестве растворителя для синтеза хлорфосфазенов хлорбензол, температура кипения которого 131°C достаточна для протекания реакции [28].

Для катализа реакции аммонолиза PCl_5 были использованы третичные амины (пиридин, хинолин) [27] и различные кислоты Льюиса [29, 22, 25], а также различные переходные металлы в свободной форме, которые в условиях протекания реакции образуют хлориды. Помимо ускорения реакции использование различных катализаторов также способствует увеличению выхода циклических или линейных фосфазенов [29, 30].

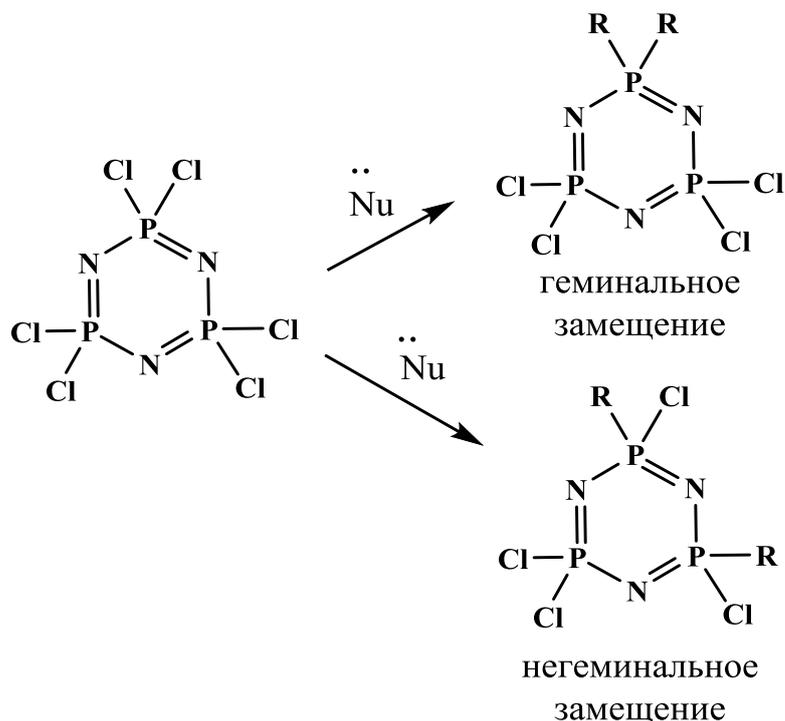
Так в работе [31] было показано образование преимущественно низших циклов и практически полное отсутствие линейных фосфазенов при проведении реакции аммонолиза хлорида фосфора (V) в хлорбензоле в присутствии хлорида цинка. Вероятнее всего в данном случае имеет место стабилизация растущих фосфазеновых цепей в результате образования комплексов между неподеленной электронной парой =NH группы и свободной ячейкой молекулы хлорида цинка.

1.1.2 Циклические фосфазены с органическими заместителями

Нуклеофильным замещением атомов хлора в циклических и полимерных фосфазенах на органических радикал получают широкий ряд органофосфазенов. Из анализа монографии Г. Олкока [32] и обзорной работы [17] можно выделить следующие основные типы заместителей в органоциклофосфазенах:

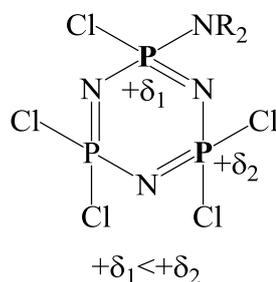


В зависимости от природы участвующего в реакции нуклеофила замещение атомов хлора в ГХФ может идти геминально и негеминально:



Замещение атомов хлора в ГХФ на объёмные заместители и ароматические радикалы, как правило, протекает негеминально, что обусловлено стерическими трудностями и механизмом реакции.

На примере исследования кинетики и механизма нуклеофильного замещения атома галогена при фосфоре на различные амины в работе [33], был показан негеминальный характер течения процесса по причине меньшей электрофильности замещенного атома фосфора, по сравнению с незамещенным:

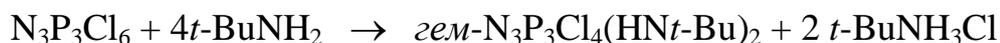


В этой же работе был установлен бимолекулярный механизм замещения по схеме S_N2 .

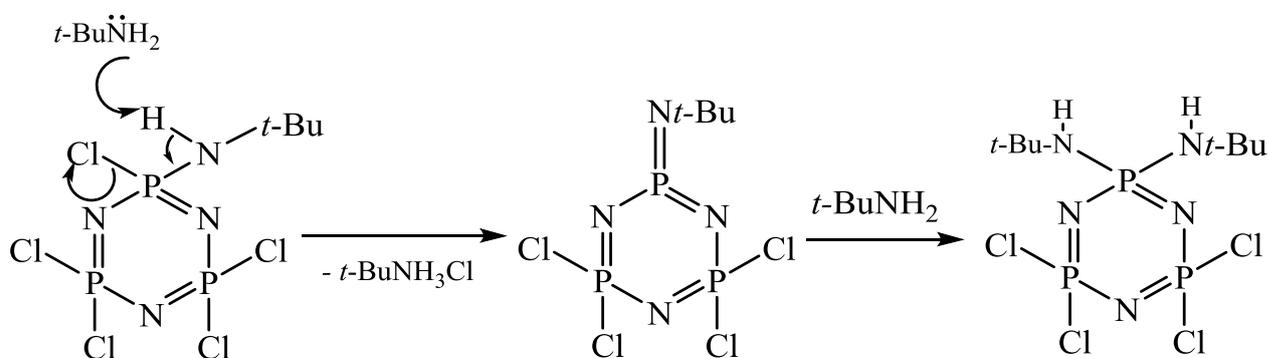
Несмотря на то, что негеминальное замещение предпочтительно, в случае некоторых нуклеофилов возможно образование геминально замещенных

продуктов реакции.

Так, например, реакция ГХФ с третбутиламином взятых в исходном соотношении 1 : 4 протекает с образованием геминальнозамещенного продукта [34]:



Это объяснено протеканием процесса по механизму S_N1 , сопровождающегося отрывом атома водорода от уже присоединившейся аминогруппы с образованием промежуточного имина:



Геминальному замещению фосфазенов так же могут способствовать водородные связи между присоединяющимся и уже присоединившимся аминами, а также отсутствие стерических препятствий, как в случае аммиака, когда образуется геминальный $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$.

Природа растворителя и количество исходного амина могут оказывать существенное влияние на характер аминолита. Если замещение на первичные NH_2R и вторичные амины NHR_2 первых трех атомов галогена в молекуле ГХФ предпочтительно проходит негеминально, то в дальнейшем в зависимости от природы растворителя наблюдают совместное образование негеминально- и геминально- замещенных продуктов [35].

В работе [36] рассмотрены возможные механизмы и кинетика процесса замещения атомов галогена в молекуле ГХФ на первичные ароматические амины, где указан негеминальный характер замещения в обычных условиях, однако

отмечено образование геминальных продуктов при катализе реакции триэтиламиноом или линейным третбутиламиноом.

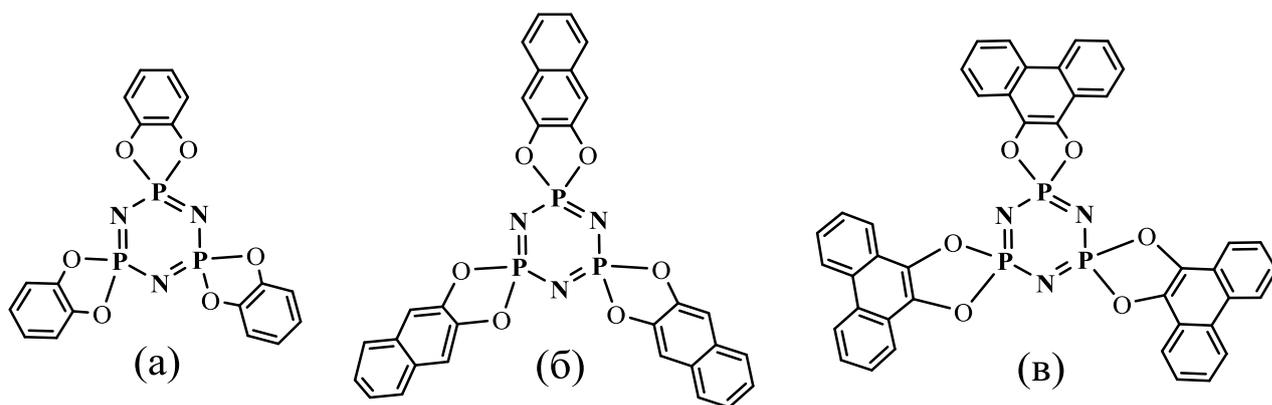
Синтез алкокси-, арилокси-, алкилтио-, арилтио- производных циклических фосфазенов с использованием щелочных металлов происходит без каких-либо затруднений, а полному замещению атомов галогенов способствует проведение процесса в полярных растворителях таких как тетрагидрофуран, диоксан, диметилловый эфир диэтиленгликоля, способных сольватировать их ионы [37]. Эти же продукты получают замещением атомов хлора спиртами, фенолами и меркаптанами в присутствии третичных аминов таких как триэтиламин или пиридин [38].

Замещение хлора в фосфазенах на арилоксигруппы проходит при более жестких условиях, чем на алкоксигруппы, что особо заметно при получении полностью замещенных продуктов [32].

Синтез большинства арилокси- и алкоксифосфазенов протекает по негеминальному механизму, в то время как этилтио- и фенилтиогруппы способны замещать атомы хлора геминально [39]. Последняя особенность объясняется сильной поляризуемостью связей фрагмента RS-P-Cl, в сравнении с фрагментом RO-P-Cl, что способствует атаке нуклеофила по замещенному атому фосфора.

1.1.3 Циклические фосфазены с бифункциональными заместителями

Исследования в области термической полимеризации циклофосфазенов привели ученых к мысли, что присутствие в их молекуле насыщенных спироциклов будет дестабилизировать цикл и способствовать протеканию полимеризации при более низких температурах, с этой целью был синтезирован трис(о-диоксифенилен)-спироциклотрифосфазен (а) [40, 41], трис(2,3-диоксинафтаден)-спироциклотрифосфазен (б) и трис(9,10-диоксифенантрен)-спироциклотри-фосфазен (в) [42]:



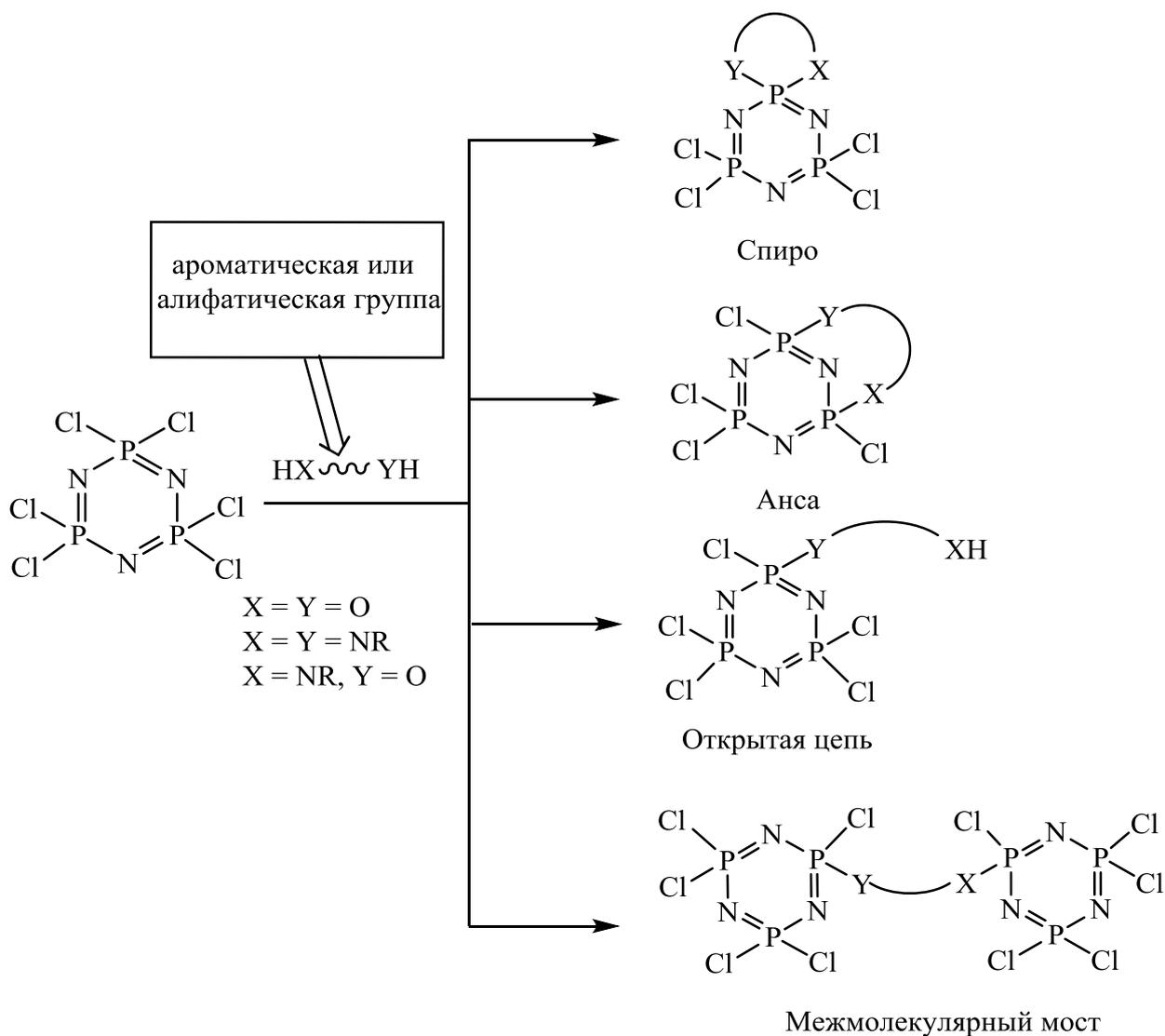
Однако синтезированные соединения проявили себя совсем в другой области: в твёрдом состоянии они способны к формированию аддуктов включения – клатратов. При определенной пространственной ориентации кристаллических решеток синтезированных макромолекул спирофосфазенов отмечено образование полостей канальной структуры в которые могут проникать как небольшие молекулы, например растворителей, так и молекулы немного большего размера [42,43].

В полостях таких супрамолекулярных ансамблей может протекать стереорегулируемая полимеризация мономеров, спирофосфазены можно использовать для селективного разделения органических веществ, меняя размер таких пор в зависимости от используемого фенола [44, 45].

Способность спироциклофосфазенов образовывать клатраты имеет важное практическое значение при разделении органических соединений в газообразном и жидком состоянии. В частности, легкость рециркуляции и регенерации чистого соединения и способность селективно поглощать молекулы на основании тонких различий в структуре имеет большое значение в нефтяной промышленности.

Благодаря уникальной структуре спироциклофосфазены обладают необычными свойствами, позволяющими получать на их основе как различные новые металлокомплексы и дендримеры, так и применять их в качестве модификаторов полимерных композиций аддитивного типа [46, 47].

В общем случае при взаимодействии бифункциональных нуклеофилов с циклохлорфосфазенами возможно образование следующих соединений [48]:

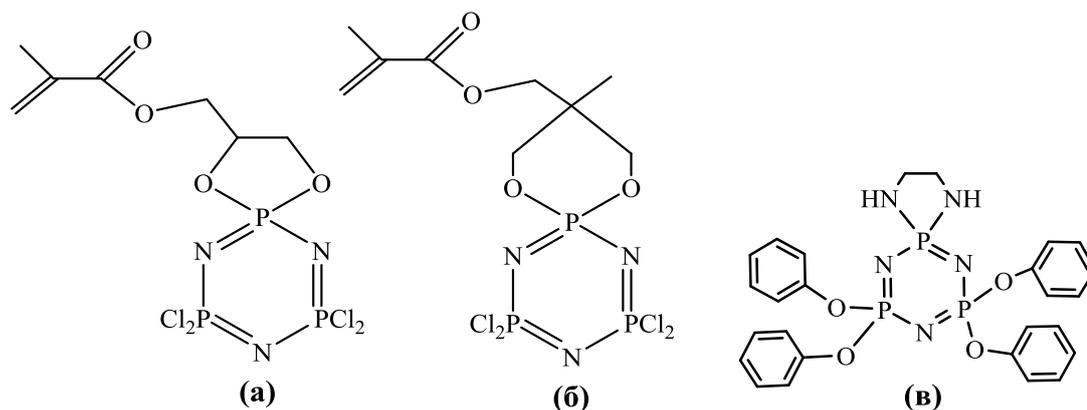


В отличие от спироциклов в ансапроизводных циклофосфазенов обе функциональные группы исходного нуклеофила присоединены к разным атомам фосфора, поэтому получение анса-соединений осложняется необходимостью использования непрямого синтеза и специфических реагентов, при этом отмечают небольшой выход целевого продукта и сложность выделением ряда производных из смеси [49].

Следует отметить, что при использовании большинства бифункциональных реагентов наблюдается образование сложной смеси продуктов, как низко- так и высокомолекулярных, что вызвано возможным протеканием взаимодействия функциональных групп исходного нуклеофила с разными молекулами фосфазена.

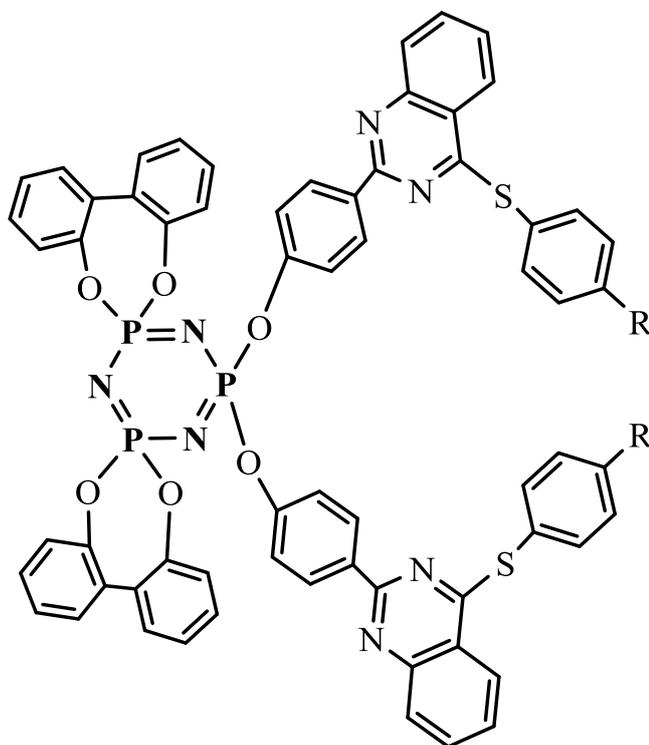
Возможен и целенаправленный синтез полимеров с использованием как исходных, так и замещенных циклофосфазенов, что будет детально рассмотрено ниже.

Так в работах для радикальной полимеризации по метакриловой группе (а и б) [50] и для отверждения промышленных эпоксидных смол (в) [51] применяли спиро-циклотрифосфазены следующего состава:



Отвержденные эпоксидные смолы характеризовались негорючестью и повышенной температурой стеклования.

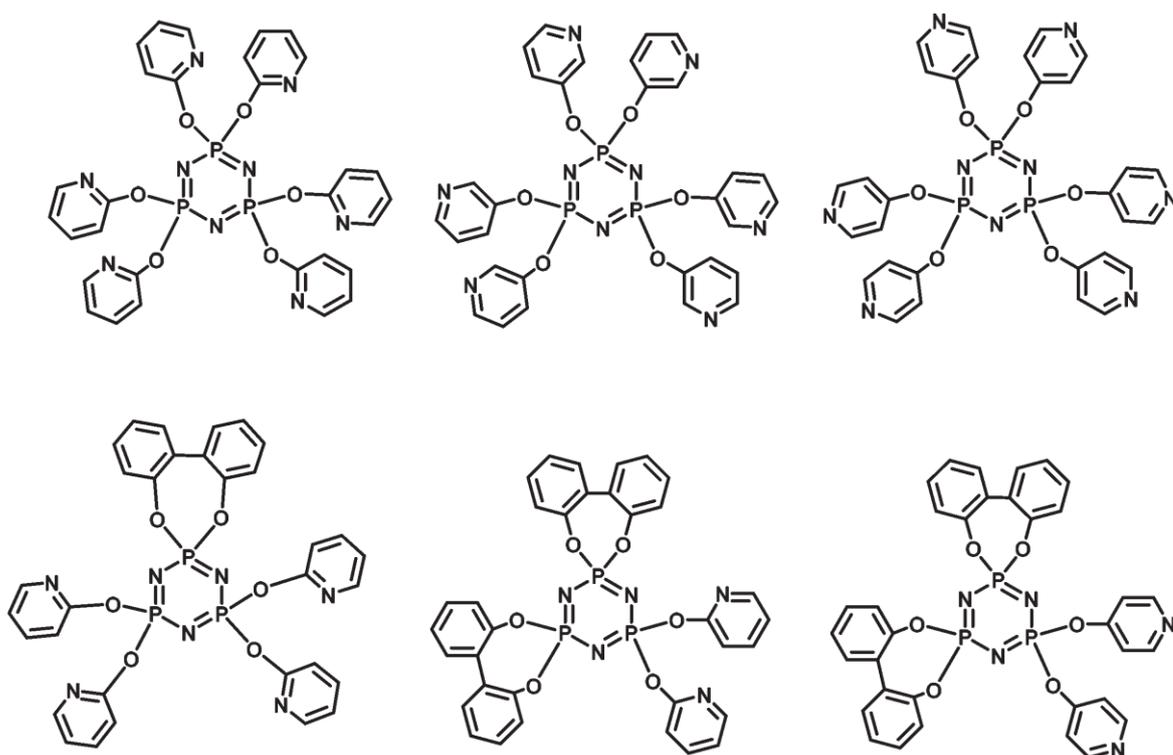
Синтезированный в работе [52] циклофосфазен также может быть использован как для получения полимеров, так и отверждения эпоксидных смол:



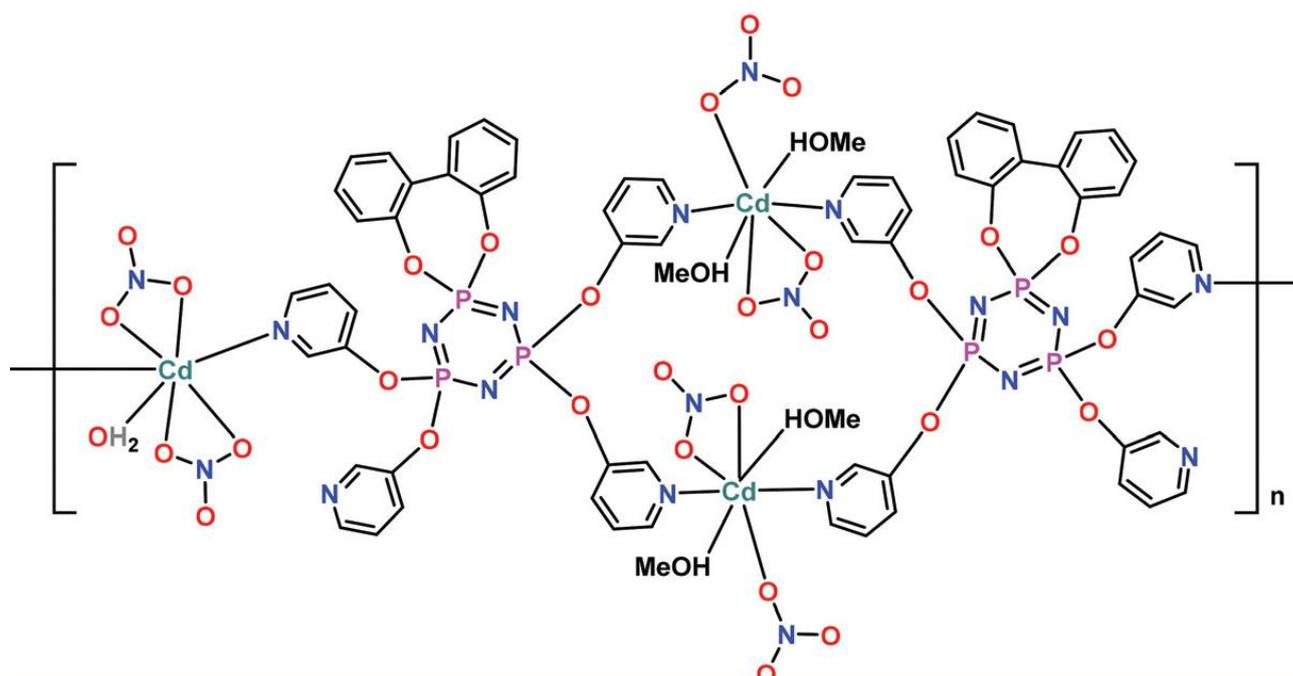
Где $R = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{NH}_2$.

На основе большого числа спиро-циклофосазенов получены металлокомплексы проявляющие физиологическую активность и сенсорные способности.

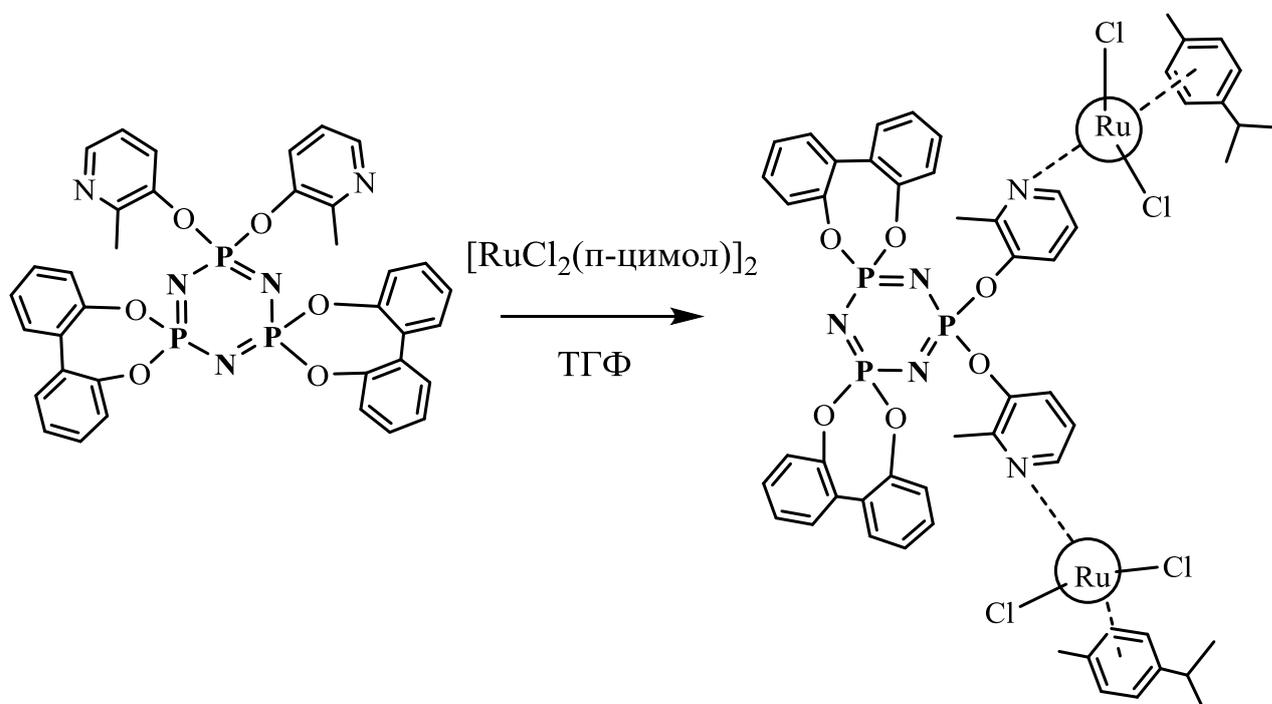
Так совсем недавно на основе ГХФ содержащего пиридиновые заместители были синтезированы следующие спиро-циклы:



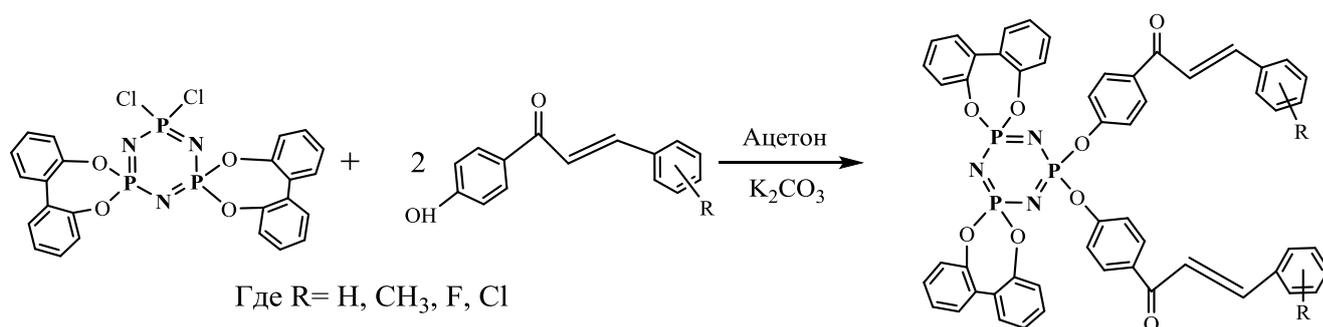
на основании которых получен следующий металлокомплекс [53]:



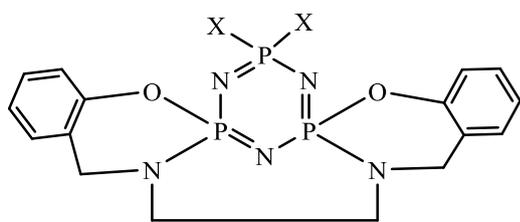
Ранее на основе аналогичного спироциклического фосфазена, содержащего 2,20-диоксидифенильные и 2-метил-3-пиридилоксильные группы выделен металлокомплекс с рутением (II), для которого была отмечена антимикробная активность [54]:



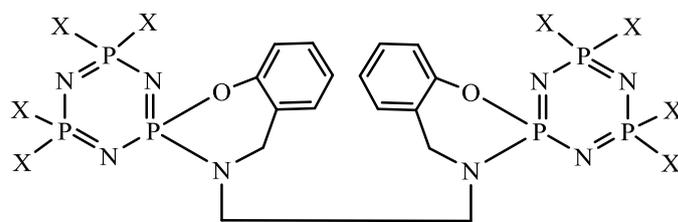
Для схожего по структуре спирофосфазена, содержащего халконовые заместители, помимо антибактериальной отмечена и антиканцерогенная активность[55]:



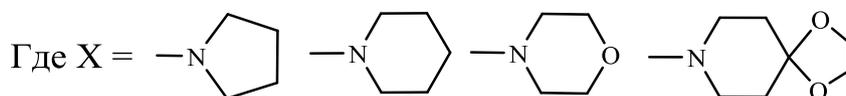
В работе [56] указывается на синтез спирофосфазенов, спироциклы в которых соединены между собой мостиками как внутри- так и межмолекулярно:



спиро-анса-спиро

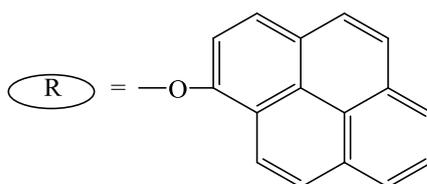
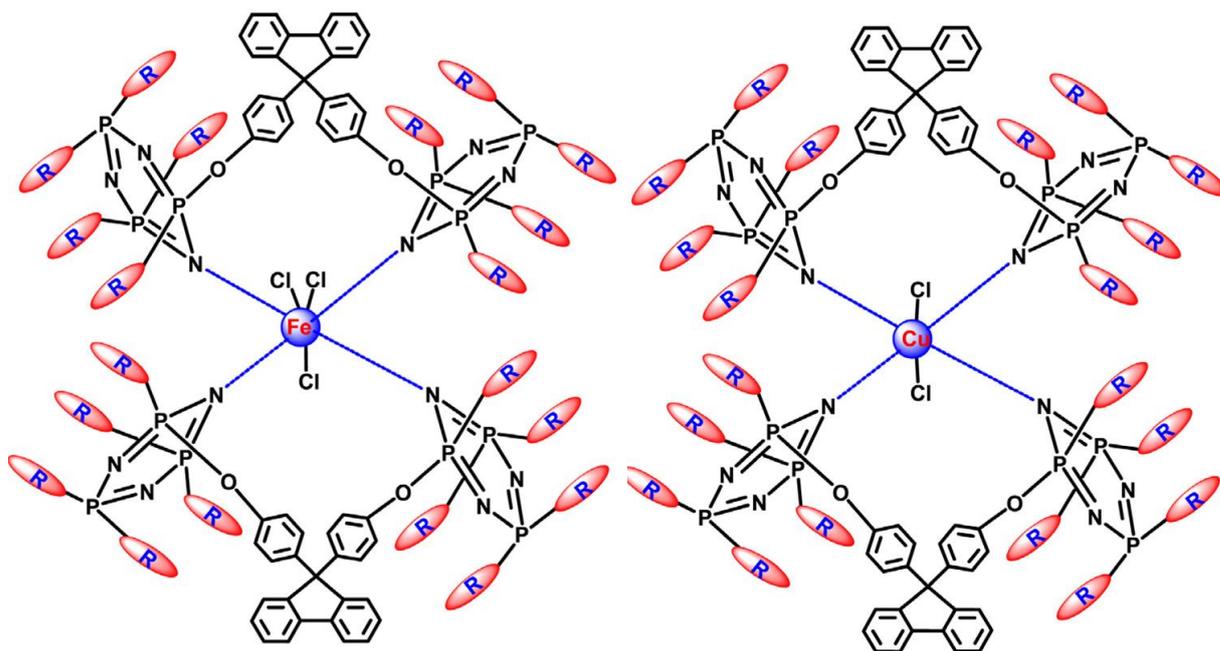


спиро-бино-спиро



Помимо антибактериальной активности эти фосфазены, содержащие в качестве заместителей гетероциклические амины, обладают возможностью расщеплять ДНК, что является перспективным с целью получения фрагментов ДНК определенной длины и нуклеотидного состава.

Наконец, в работе [57] получен металлокомплекс, проявляющий пониженную флуоресценцию, по отношению к исходной молекуле фосфазена, что можно использовать для создания хемсенсоров:

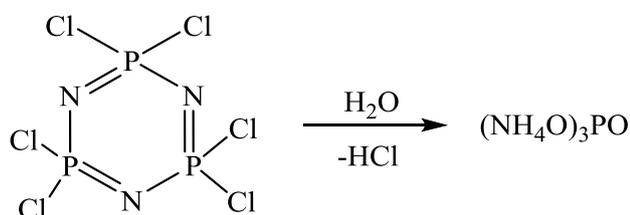


1.1.4 Гидролитическая стабильность и устойчивость циклофосфазенов

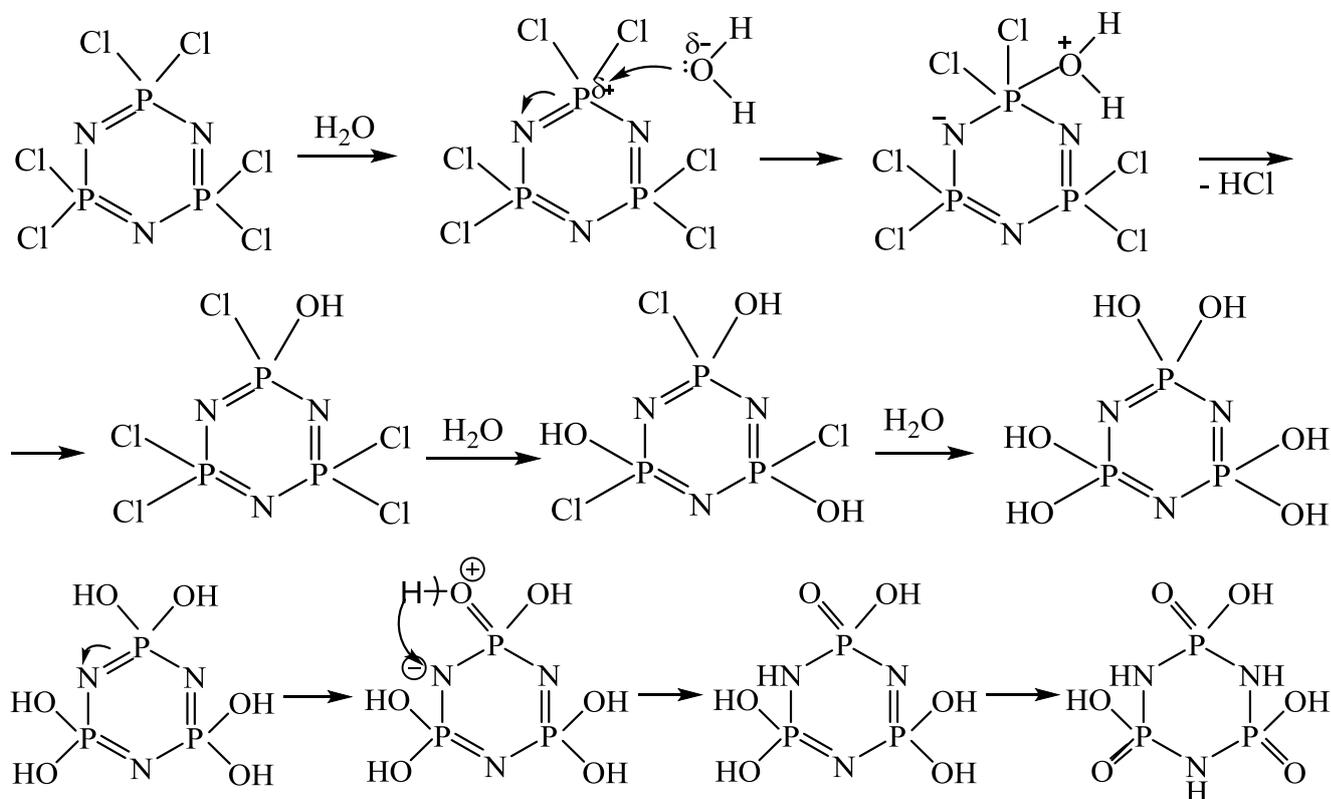
Как было отмечено, полученные Стоксом путём термической полимеризации полидихлорфосфазены были подвержены гидролизу, позднее было обнаружено образование сшитых полидихлорфосфазенов в присутствии воды [58].

Несмотря на то, что связь P=N в циклических и полифосфазенах относительно устойчива и низшие хлорциклофосфазены в твердом состоянии инертны к воде и влаге воздуха, в органических растворителях в присутствии воды они подвергаются гидролизу [59].

Так гексахлорциклотрифософазен в присутствии воды гидролизуется до аммонийфосфатов:

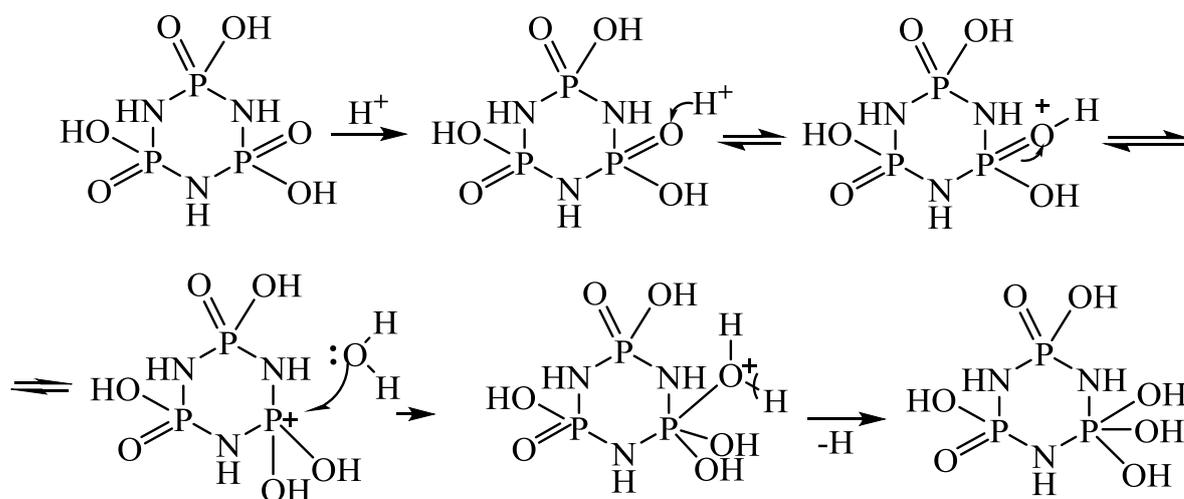


Гидролиз ГХФ проходит по следующей схеме:

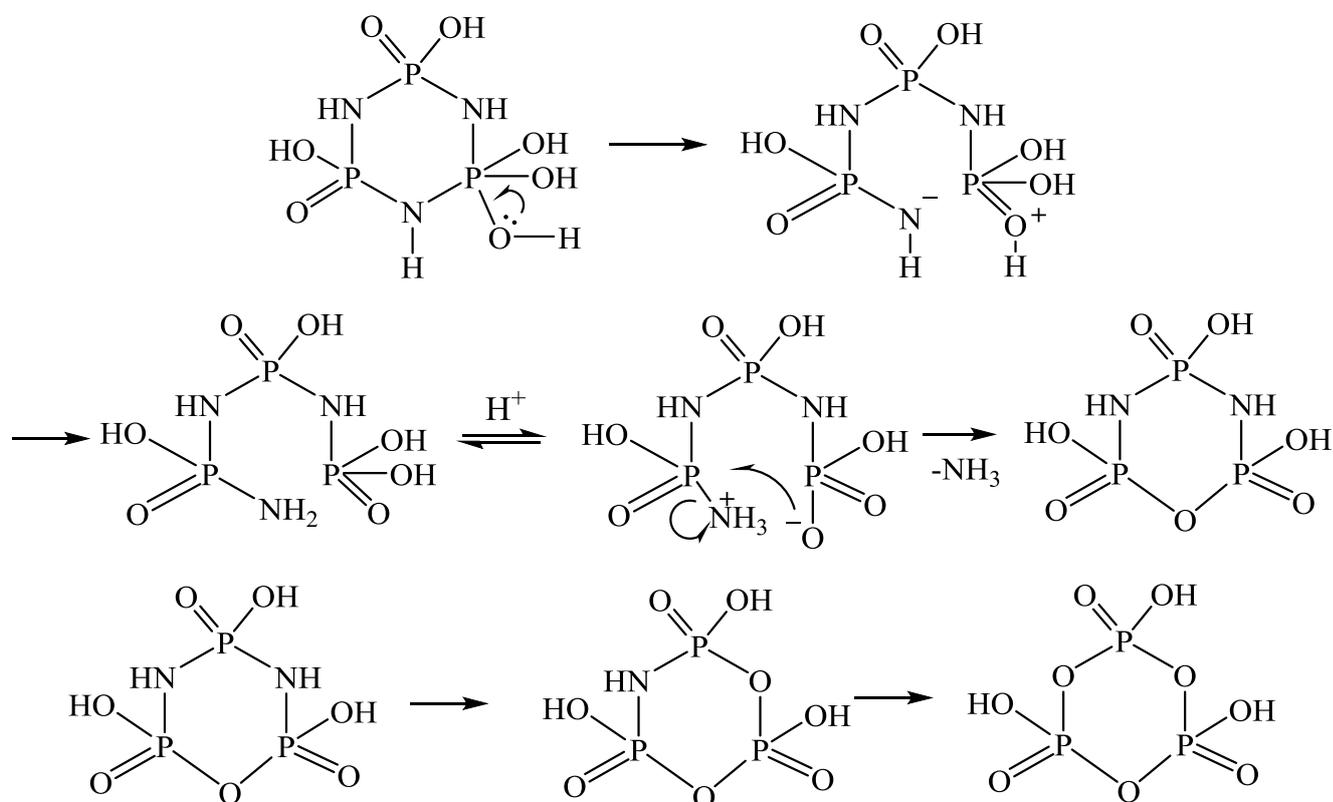


В условиях кислотного гидролиза образовавшиеся оксогруппы подвергаются поэтапной атаке протоном с появлением на фосфоре избыточного

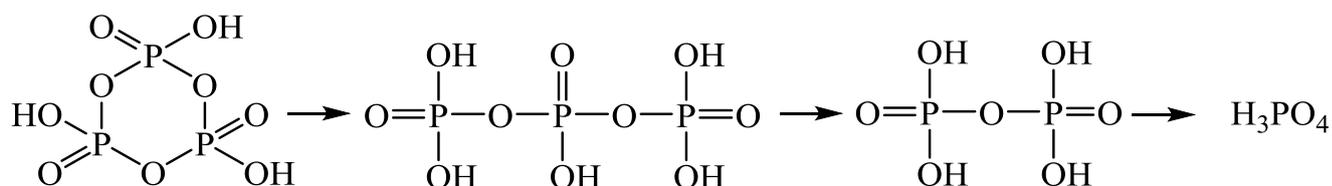
положительного заряда, который взаимодействует с новой молекулой воды с образованием трех геминальных гидроксигрупп:



Дальнейшее перераспределение электронной плотности сопровождается разрывом P–N-связи и последующими повторяющимися процессами отщепления молекул аммиака с замыканием цикла по связи P–O вплоть до образования триметафосфорной кислоты:

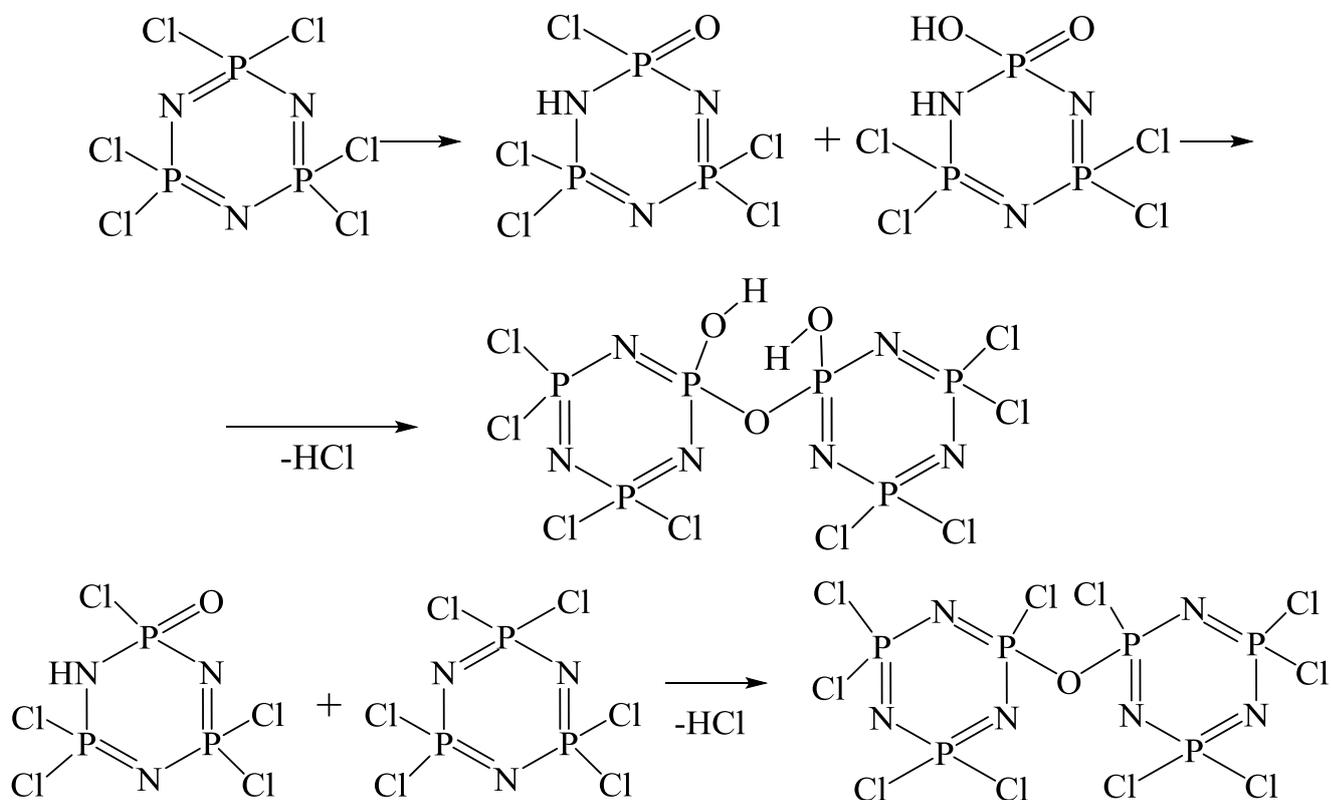


В конечном итоге процесс гидролиза приводит последовательно к образованию линейных три- и дидолифосфорных кислот и ортофосфорной кислоты:



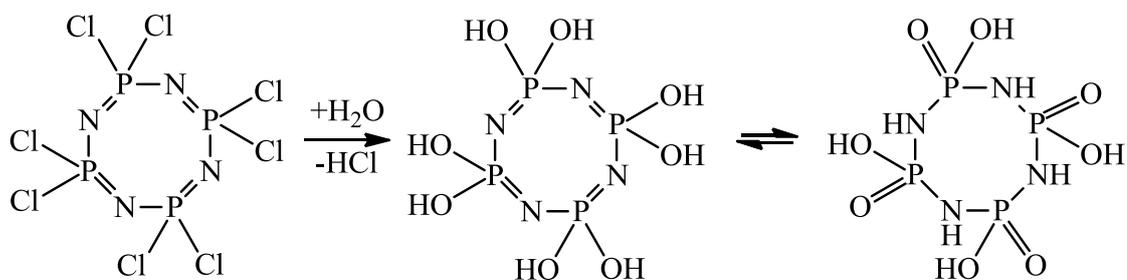
Гидролиз ГХФ в условиях щелочного катализа протекает по аналогичному механизму, но более активно.

В нейтральной среде ГХФ обладает большей устойчивостью к гидролизу, так при добавлении к раствору ГХФ в тетрагидрофуране небольших количеств воды не приводило к разрыву фосфазенового цикла в течение 48 ч, а реакционная смесь согласно ЯМР ^{31}P -спектрам содержала различные циклические продукты гидролиза [60]:



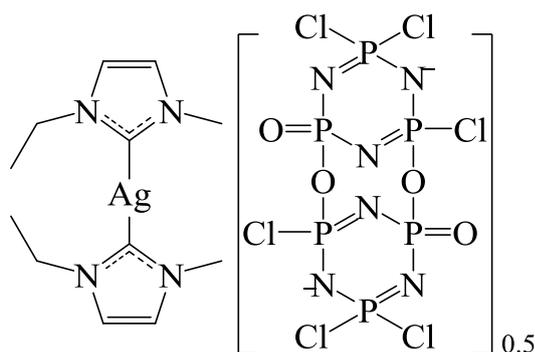
Наличие в реакционной смеси димеров объясняет причину образования сшитых полифосфазенов и открывает возможность их использования для инициирования термической полимеризации ГХФ с раскрытием цикла [61].

В отличие от ГХФ более легко вступающий в реакцию с водой октахлорциклотетрафосфазен образует устойчивые продукты гидролиза [59]:

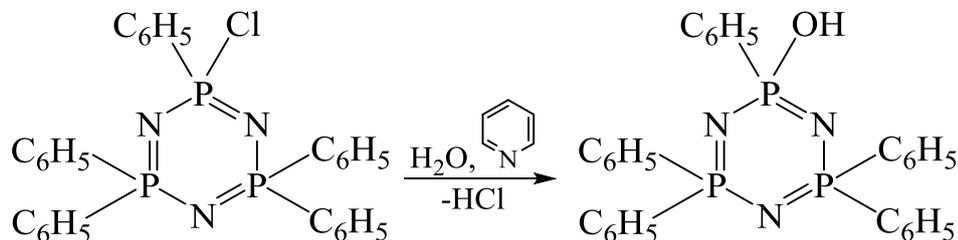


Получаемый тетрагидрокситетраоксофосфазан, в отличие от тримерного оксифосфазена устойчив к действию водных растворов кислот и его можно выделить в виде бесцветного кристаллического дигидрата при обработке эфирного раствора октахлорциклотетрафосфазена водой.

Образуемые гидроксидофосфазаны как в случае ГХФ, так и ОХФ проявляют слабые кислотные свойства, что выражается в образовании соответствующих солей металлов; так в работе [62] сообщается о получении соли, в которой анионом является димер ГХФ:



При взаимодействии с водой органоциклофосфазенов, которое протекает аналогично гидролизу хлорфосфазенов, в отличие от последних, наблюдается образование более устойчивых фенилоксифосазенов, а не фосфазанов:

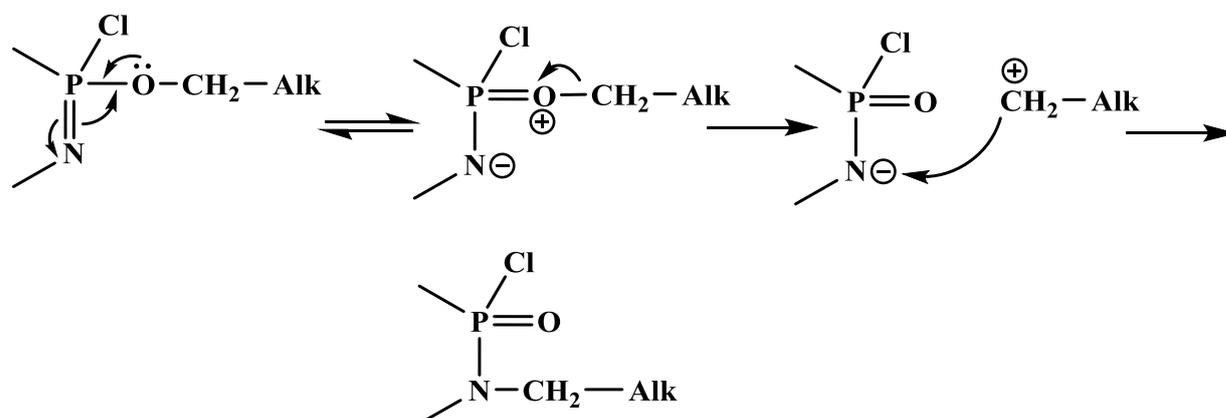


При этом гидролитическая устойчивость циклофосфазена зависит от природы заместителя при атоме фосфора. Так, наиболее устойчивыми к гидролизу являются арилоксифосфазены.

Если большинство алкоксипроизводных фосфазенов весьма стабильны в условиях хранения при комнатной температуре даже во влажной среде, то в присутствии растворителя их гидролиз проходит легко. Введение в состав органического алоксирадикала атомов фтора способствует увеличению гидролитической устойчивости, также как и циклические заместители циклоорганосфазенов в спиро-положении. Так, например, циклофосфазены общей формулы $[NP(OR)_2]_n$, где R = Me, Et, изо-Pr, Bu не гидролизуются водой, однако разлагаются горячей 10%-ой соляной кислотой, в то время как цикл $[NP(OCH_2CF_3)_2]_3$ устойчив к действию концентрированных кислот и водных растворов щелочей, а его деструкция происходит только под действием спиртового раствора щелочи и нагревания.

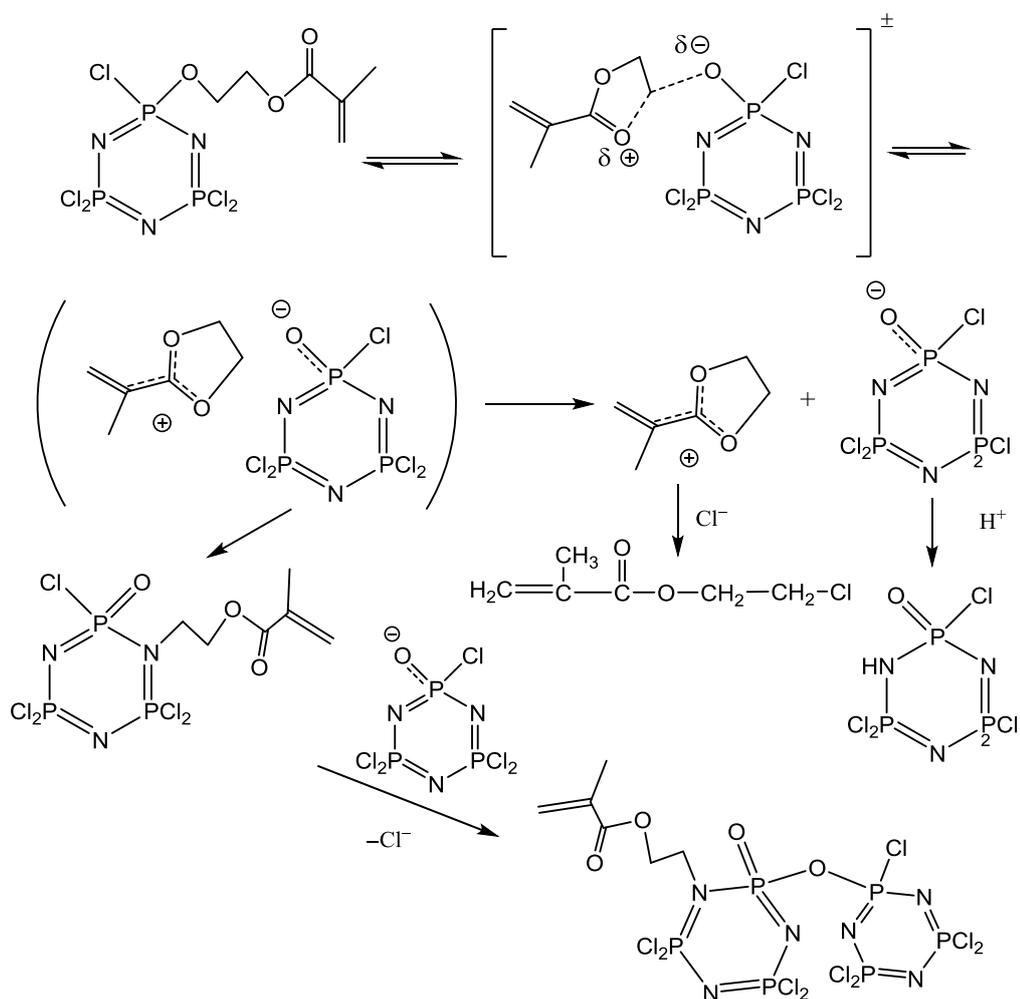
В это же время большинство арилоксипроизводных, таких как, гексафеноксидитрифосфазен $P_3N_3(OC_6H_5)_6$, чрезвычайно устойчивы к нагреванию и гидролизу, а их гидролитическая стойкость убывает с увеличением электроноакцепторных свойств органических заместителей. Например, щелочной гидролиз $N_3P_3(n-XC_6H_4O)_6$, где X = H, F, Cl протекает только в жестких условиях ($\sim 150^\circ C$, избыток щелочи, водный диэтиленгликоль). В результате реакции образуются кислые пентаарилоксициклофосфазены $N_3P_3(OH)(n-XC_6H_4O)_5$, устойчивые к дальнейшему гидролизу.

Рассматривая стабильность циклоорганосфазенов необходимо отметить возможность протекания фосфазен-фосфазановой перегруппировки, особенно в случае алкоксипроизводных фосфазенов и циклов, в которых атомы галогена замещены не полностью [48]:



Как видно, наличие в их молекулах неподелённой электронной пары у атома кислорода, и как следствие значительного +M эффекта алкоксигруппы, приводит к образованию кратной связи между атомом кислорода и фосфора. Образующиеся при этом фосфазаны являются нестабильными и претерпевают дальнейшие превращения с отрывом соответствующего алкилкатиона и миграции его к отрицательно заряженному атому азота в цикле.

Такая трактовка перегруппировки не бесспорна и не согласуется с рядом экспериментальных данных, что совсем недавно было отмечено Кристофером Алленом и Робертом Хайесом, которые на примере (2-оксиэтилметакрилат)пентахлорциклотрифосфазена, изучая продукты его нагревания, с использованием двухмерной ядерной магнитно-резонансной спектроскопии показали образование продукта межмолекулярного взаимодействия, на основании чего предложили механизм с участием конкурирующих внутри- и межмолекулярных процессов [63]:



Следует отметить, что наличие в органическом радикале у атома фосфора функциональных групп, обладающих значительным индуктивным эффектом, например, 2-алкокси- и трифторэтокси радикалы, или с электроноакцепторным эффектом как в случае арилоксициклофосфазенов, препятствует протеканию такой перегруппировки.

Поэтому с точки зрения получения гибридных органо-неорганических соединений, наибольшее значение среди замещенных циклофосфазенов имеют гексаарилоксициклофосфазены [59].

1.2 Функционализированные циклические фосфазены

1.2.1 Функционализация органических соединений

Одним из направлений получения новых полимеров и материалов на их основе является синтез специальных мономеров, содержащих различные функциональные группы, способные участвовать в реакциях полимеризации или поликонденсации. Такие группы как эпоксидные, гидроксильные и аминные широко используют для получения различных олигомеров с широким набором полезных свойств. Использование в качестве таких специальных мономеров элементоорганических соединений, например органоциклофосфазенов, содержащих указанные функциональные группы, открывает обширные возможности в области синтеза новых полимеров. Сочетание в образующихся высокомолекулярных соединениях органической и неорганической составляющей позволяет создавать композиционные материалы с новыми функциями, которые несомненно будут востребованы в высокотехнологических областях экономики.

Однако трудностью получения таких мономеров является высокая реакционная способность указанных групп, в частности, в реакциях нуклеофильного замещения с исходным галогенфосфазеном, что способствует образованию сшитых, нерастворимых соединений.

С целью решения указанных выше проблем ниже будут рассмотрены возможные методы функционализации элементоорганических соединений этими группами.

Эпоксидирование органических соединений

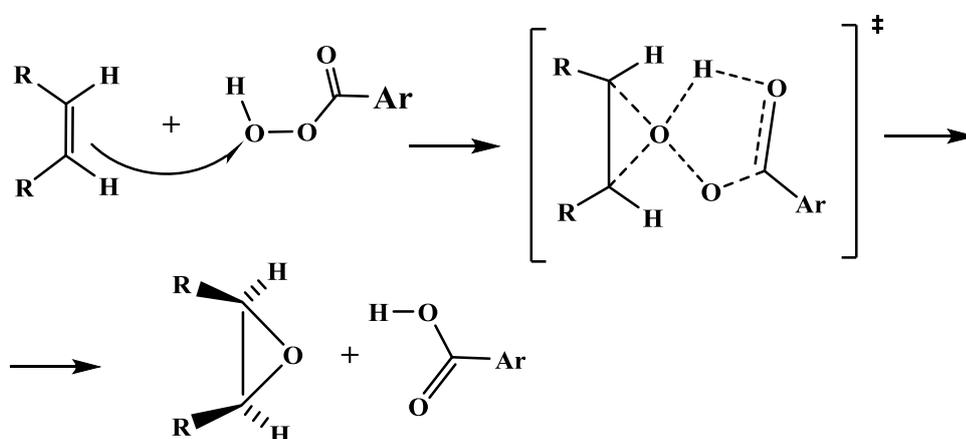
Эпоксидирование двойных связей является широко применяемым методом получения эпоксисодержащих арилоксициклотрифосфазенов, но при этом добиться максимального перехода кратных связей в оксирановый цикл, особенно в случае аллиловых эфиров не удаётся [64].

Эпоксидирование двойной связи в зависимости от сопряжения алкена с электронно-акцепторными группами может проходить по механизму нуклеофильного или электрофильного присоединения. Учёт и правильное

использование указанных механизмов особенно важно при практическом получении эпоксидов, так как неправильно выбранный реагент, а соответственно и механизм реакции, могут способствовать низким выходам целевого продукта и изменению его оптического строения.

Наиболее известные и широко применяемые эпоксирующие реагенты можно описать одной общей формулой R-COOH, где R может варьироваться в самых широких пределах (алкильный, ацильный остаток и т. д.). Во многих других случаях, эпоксирование осуществляют через промежуточный интермедиат, который является передатчиком активного кислорода субстрату: диоксираны, оксазиридины, металлические катализаторы.

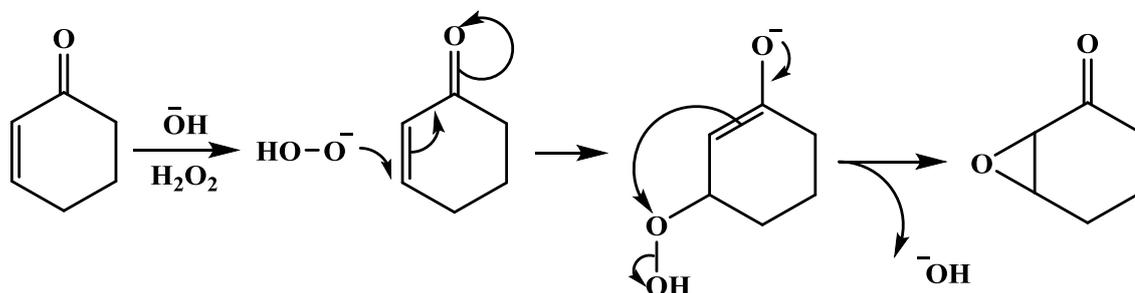
Как правило, двойная связь в отсутствие электроноакцепторных групп, обладает избытком электронной плотности. Соответственно, в реакциях эпоксирования, такие алкены будут играть роль типичных нуклеофилов. В то время как такие распространенные эпоксирующие агенты как надкислоты за счет пероксидного атома кислорода могут проявлять электрофильные свойства [65]. Тогда механизм эпоксирования можно представить следующим образом:



На начальном этапе реакции происходит электрофильная атака слабой поляризованной связи O-O на π орбиталь алкена с образованием промежуточного состояния и последующим разрывом связи кислород – кислород и формированием новой карбонильной связи. Электроны связи O-H образуют связь C-O, а водород переходит к кислороду исходной карбонильной связи.

Совершенно другая ситуация наблюдается при эпоксировании электронодефицитных алкенов, которые в этом случае являются

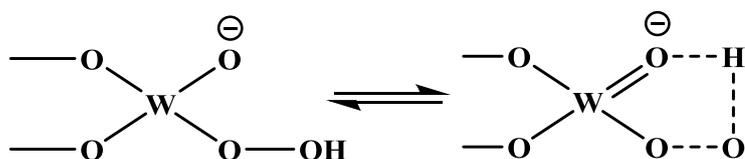
электрофильными агентами и вступают в реакцию с такими нуклеофилами как пероксид водорода или гидразин. Механизм такого взаимодействия может быть представлен следующим образом:



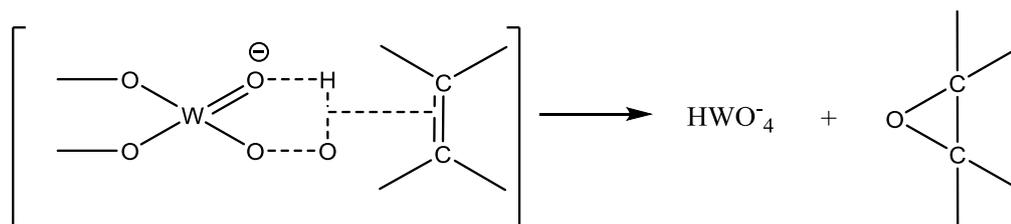
Использование в качестве нуклеофила пероксида водорода позволяет проводить эпоксирирование без образования промежуточных соединений. По схожему механизму в реакции эпоксирирования участвуют галогеноватистые кислоты (HOCl , HOI) и их соли (NaOCl), если представить их как продукты замещения в H_2O_2 гидроксильной группы на галоген по типу образования хлорангидридов карбоновых и неорганических кислот.

Получения оксиранов из электронодефицитных олефинов проводят с использованием катализатора и без него. Если сильно электрофильные алкены легко эпоксирируются щелочным раствором перекиси водорода, то эпоксирирование слабо электрофильных кратных связей проводят перекисью водорода, находящейся в комплексе с переходным металлом катализатора, в качестве которых чаще всего выступают оксиды вольфрама и молибдена [66].

Эти оксиды в присутствии перекиси водорода окисляются до надкислот и диссоциируют в пероксианионы (HWO_5^- , HMoO_5^-). В роли электрофильного агента при этом выступает анион пероксивольфрамовой кислоты, которая в условиях синтеза образуется достаточно быстро ($\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{WO}_5 + \text{H}_2\text{O}$). Анион пероксивольфрамовой кислоты HWO_5^- за счет образования внутримолекулярных связей существует в циклическом виде:



Образование же оксиранового цикла в этом случае идет через электронодонорный акцепторный комплекс:

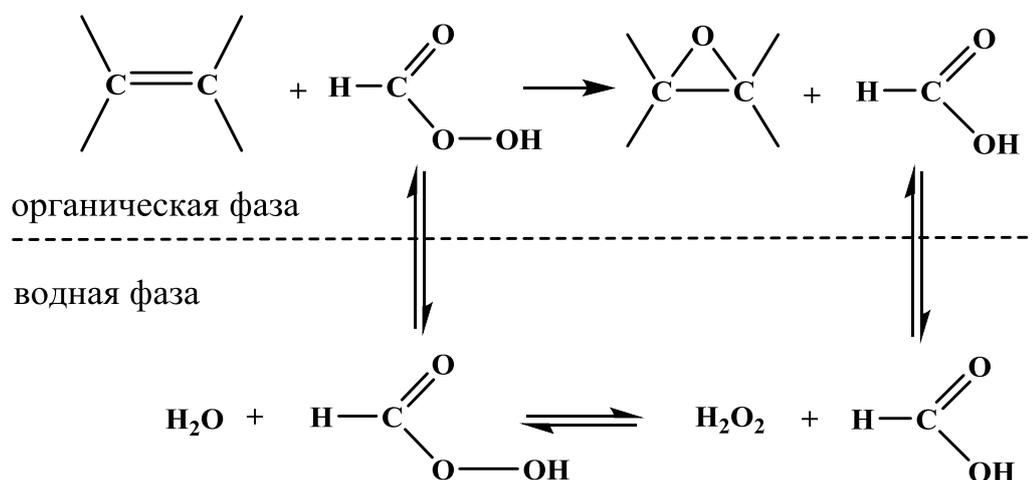


Этот метод эпоксирирования широко применяют в промышленном синтезе, поскольку побочные продукты эпоксирирования остаются в водной фазе. В частности, таким образом получают один из видов антибиотиков [67].

Использование алкилгидропероксидов без электроноакцепторных заместителей в алкильной части, таких как трет-бутилгидропероксид или 1-фенилэтилгидропероксид в качестве самостоятельных эпоксирирующих агентов при нормальных условиях, как правило, не приводит к образованию оксиранов в значительном количестве. В значительной степени увеличить степень эпоксирирования в этом случае удастся, проводя процесс в условиях катализа. Так, в последние пять десятилетий разработано много способов получения оксиранов, катализируемых металлами IV, V и VI групп (Mo, W, V, Ti, Cr) [68, 69]. Присутствие таких металлов с частично занятой внешней d-орбиталью, обладающих свойствами кислот Льюиса, характеризующихся большим зарядом и относительно маленьким радиусом и находящихся в высшей степени окисления, способствует разрыву связи кислород – кислород в гидропероксидах. Активность каталитического воздействия падает в ряду Mo>W>Ti., в то время как металлы VIII группы вследствие гомолитического разрыва O-O связи обладают плохой каталитической активностью. На скорость эпоксирирования также оказывает влияние структура гидропероксида, которая уменьшается в ряду: фенилэтил-, кумил-, третбутил- и трет-амилгидропероксид. Однако рассмотренный метод получения оксиранов малораспространен в связи с его плохой стереоспецифичностью и необходимостью использования большого количества катализаторов и применяется, как правило, для аллиловых спиртов.

Реакция эпексидирования надкислотами, открытая Прилежаевым в 1909 году [70], является наиболее изученным и используемым способом получения соединений с оксирановым циклом. Благодаря своим свойствам, устойчивости при хранении и стереоспецифичности протекания реакции на сегодняшний день самое широкое применение получила м-хлорнадбензойная кислота (м-ХНБК).

Надкислоты обычно получают из соответствующих кислот или их ангидридов путем взаимодействия с перекисью водорода [71]. Для нестабильных надкислот и устранения побочных реакций синтез надкислот ведут на месте (*in situ*). Примером может служить эпексидирование надмуравьиной кислотой, где реакционная среда представляет собой гетерогенную систему с органической и водной фазами, а схему реакции можно представить следующим образом:



В этом случае процесс эпексидирования можно представить в виде постоянного цикла образования надкислоты в водной фазе и расходования ее в органической, что существенно уменьшает вероятность раскрытия оксиранового кольца и упрощает дальнейшую очистку продукта [72].

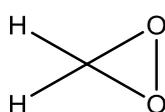
По сравнению с алкилгидропероксидами общей формулы $\text{RCH}_2\text{-OOH}$, наличие дополнительного карбонильного кислорода в надкислотах резко снижает энергию разрыва пероксидной связи и повышает ее окислительную способность.

Повышенная стабильность уходящего аниона RCOO^- по сравнению с RCH_2O^- в алкилгидропероксиде также способствует полному протеканию процесса эпексидирования.

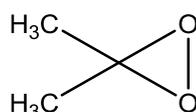
Как уже отмечено надкислоты эффективны для эпоксидирования олефинов, содержащих электронодонорные заместители, при этом в случае использования чувствительных к кислотам олефинов применяют буферные растворы или двухфазные системы.

Реакция эпоксидирования надкислотами проходит по механизму электрофильного присоединения, определяющими факторами которого являются, с одной стороны, электронодонорный характер двойной связи, а, с другой, электроноакцептерный характер $-\text{CO}_2\text{OH}$ группы, а также используемый растворитель. Как правило, скорость реакции уменьшается пропорционально росту основности растворителя.

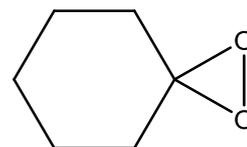
В последнее время получило распространение, особенно в медицине и биохимии, эпоксидирование термически нестабильными диоксиранами [65], содержащими в своем составе трехчленный цикл образованный двумя атомами кислорода и одним атомом углерода:



диоксиран

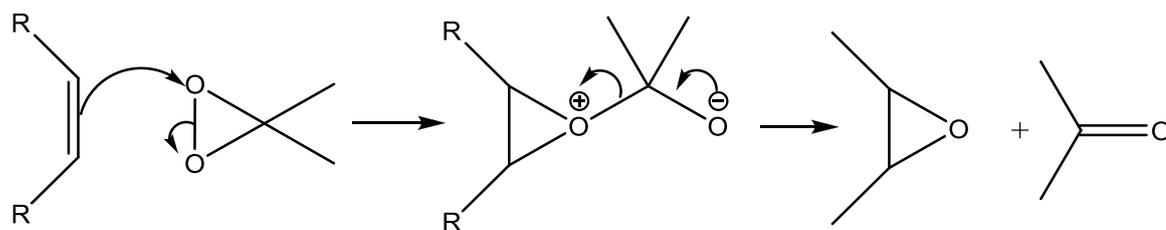


диметилдиоксиран



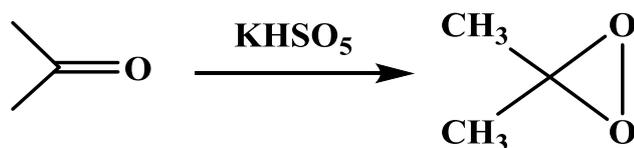
циклогексанондиоксиран

Наличие пероксидной связи в диоксиранах придаёт им окислительные свойства и способствует высокоселективному протеканию реакций эпоксидирования в мягких условиях. По своей природе диоксираны можно отнести к электрофильным окислителям, что объясняет их лёгкое взаимодействие с олефинами, у которых нет электроноакцепторных групп, а образование эпoxidной группы происходит следующим образом:



Реакцию эпоксидирования при этом можно проводить как с исходным диоксираном, так и с его получением на месте (*in situ*).

На практике нашел применение диметилдиоксиран, получаемый окислением ацетона KHSO_5 :



Преимуществом применения диоксиранов является отсутствие реакционноспособных к эпоксидной группе побочных продуктов, тогда как при использовании надкислот образуются соответствующие кислоты, которые необходимо выводить из зоны реакции.

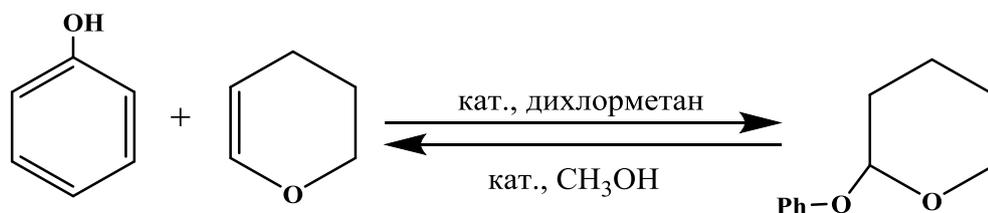
Таким образом из известных методов получения эпоксидных групп из двойных связей наиболее удобным представляется эпоксидирование надкислотами, характеризующиеся относительной безопасностью в сравнении с другими пероксиорганическими соединениями и эффективностью даже при комнатной температуре. Среди надкислот наиболее удобными в использовании являются м-ХНБК, надуксусная, надмуравьиная и мононадфталева кислота.

Защитные группы фенолов

Для предотвращения сшивания молекул при получении функциональных арилоксициклотрифосфазенов с использованием дифенолов эффективно применение защитных групп. Среди которых наибольшее распространение получили хлорацетатная, тетрагидропиранильная, ацетильная и аллилоксильная защиты [73].

Высокая стабильность образующихся 2-тетрагидропиранильных эфиров делает тетрагидропиранилизацию одним из наиболее применяемых методов. Так, показана устойчивость этих эфиров в присутствии алкиллития, гидридов металлов, окислительных реагентов и реактивов Гриньяра, а также алкилирующих и ацилирующих агентов.

Отщепление тетрагидропиранильной группы происходит в довольно жестких условиях и может быть представлена в виде следующей схемы:



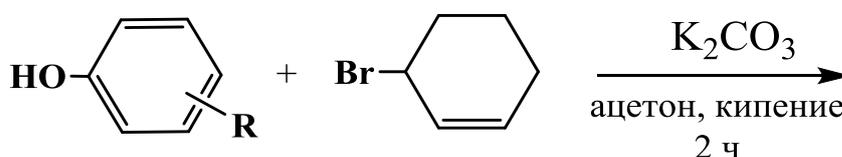
Как правило, тетрагидропиранилизацию проводят в присутствии следующих катализаторов: $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$, I_2 , $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, цеолит, бензилтрифенилфосфоний трибромид.

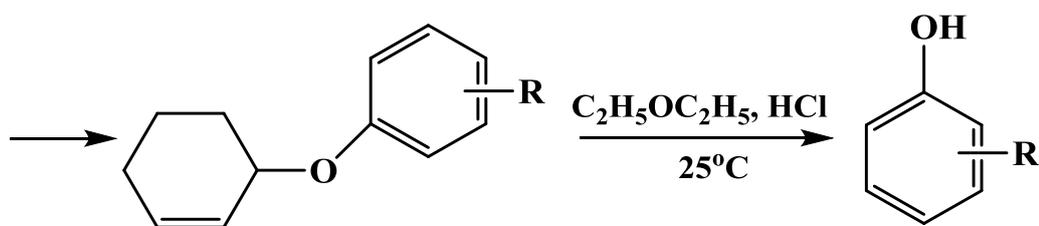
В работе [74] разработан удобный метод защиты спиртов, фенолов, в котором снятие дигидропирановой защиты происходит в присутствии серной кислоты и активированного угля, взятого в каталитических количествах. Преимуществом этой методики является возможность повторного использования катализатора и применимость для синтеза соединений, содержащих группы высокочувствительные к другим защитным реагентам.

В работе [75] предложен новый углеродный катализатор, полученный на основе глицериновой смолы путём её частичной карбонизацией и сульфирования H_2SO_4 и содержащий $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, и $-\text{COOH}$ функциональные группы. Этот углеродный катализатор характеризуется простотой изготовления, возможностью повторного использования, высокими активностью и выходом основных продуктов. Уже при комнатной температуре он применим как для синтеза тетрагидропиранового эфира, так и для снятия защитной группы.

Для тетрагидропиранилизации фенолов при умеренных температурах применим гексагидрат хлорида алюминия [73], при этом отмечена малая чувствительность данного метода к влаге, высокая скорость процесса и легкость осуществления реакции.

В работе [76] для защиты моно- и дизамещенных фенолов применяли циклогекс-2-ен-1-ильную группу, снятие которой проходит в кислой среде:

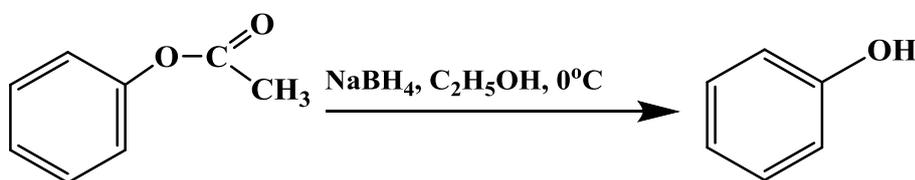




Селективный гидролиз циклогекс-2-ен-1-ил эфиров может быть осуществлен благодаря образованию более стабильного карбокатиона в кислой среде. Данный метод применим и к замещенным соединениям, в которых помимо эфирной группы могут содержаться еще и электронодонорные или электроноакцепторные заместители, такие как –ОН или аллиловые группы.

Для временной защиты гидроксильных групп, чувствительных к щелочам, используют хлорацетатную группу [73], которая может быть селективно отщеплена в присутствии других ацильных агентов под действием нуклеофилов. Помимо водного раствора аммиака, ацетата гидразина, дитиокарбоната гидразина наибольшее распространение в качестве реагента для снятия защиты приобрела мочевины. Но использование этих реагентов имеет ряд недостатков – продолжительность и высокая температура реакции при большом избытке исходных компонентов.

Использование боргидрида натрия при отщеплении хлорацетатной защитной группы оказалось быстрым, селективным и легкоуправляемым [77], при этом защитная группа может подвергаться отщеплению даже при низких температурах и за короткое время:

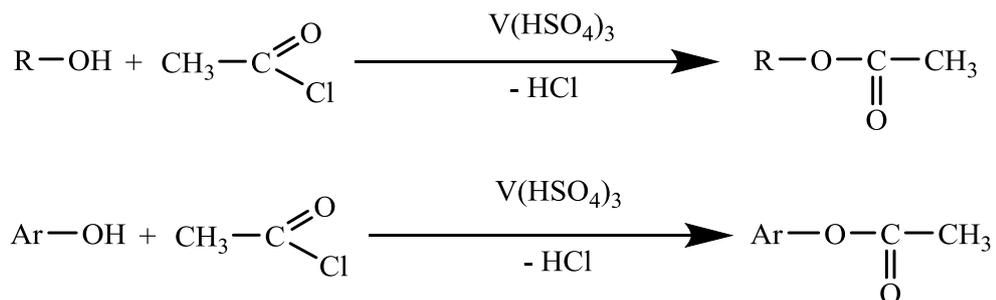


Ацетильная группа благодаря легкости введения, стабильности в кислой реакционной среде, а также лёгкости снятия в условиях мягкого щелочного гидролиза нашла широкое применение для защиты фенолов [73].

Однако ряд процессов создания ацильных производных характеризуются гетерогенностью реакционной среды и жесткими условиями, образованием

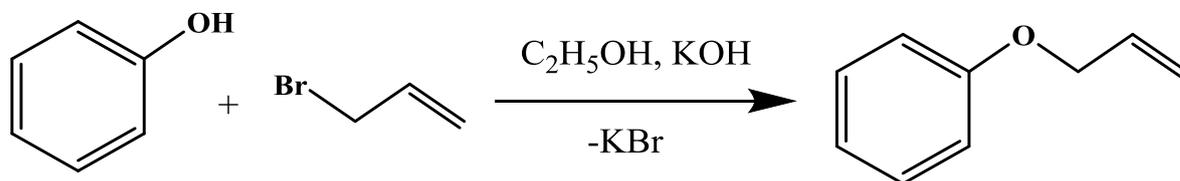
нежелательных или токсичных побочных продуктов, длительностью реакции и низкими выходами, поэтому совершенствование данного метода является актуальной задачей.

Так было предложено использовать в качестве катализатора $V(HSO_4)_3$ [78], который характеризуется избирательным ацилированием гидроксильной группы в алифатических и ароматических радикалах при комнатной температуре в течение часа:



Как процесс постановки, так и процесс снятия защитной группы при этом проходит в мягких условиях с высокими выходами в присутствии растворителя и без него. Этот простой в проведении метод характеризуется также избирательным ацилированием гидроксильной группы в присутствии аминов и тиолов.

Среди разнообразия защитных групп фенолов применение аллиловых эфиров отличается мягкими условиями проведения реакции, легкостью их получения и стойкостью к гидролизу в кислых и основных средах [79], а сам процесс формирования такой защиты происходит по следующей схеме:

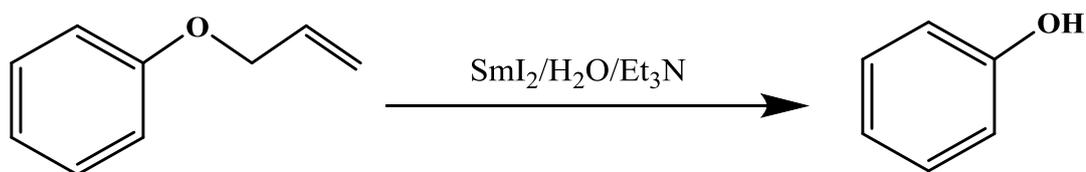


Процессу снятия указанной защиты в более мягких условиях способствует предварительное проведение процесса изомеризации аллильной группы с последующим гидролизом образовавшегося эфира, что было применено для защиты гидроксильных групп в олигосахаридах [80].

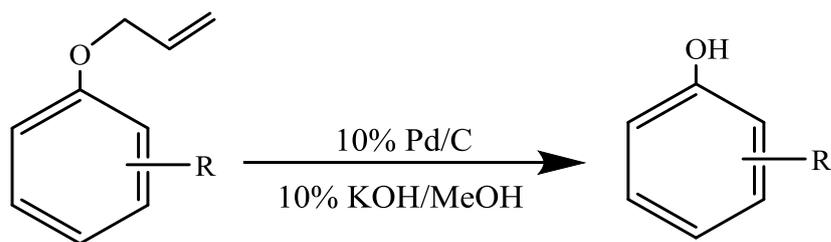
Исходя из имеющихся литературных данных в целом можно выделить два основных метода снятия аллильной защиты в одну и две стадии.

Одностадийный метод основан на применении катализаторов, в качестве которых изначально использовали PhSiH_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, LiBH_4 , NaBH_4 , Bu_3SnH в дальнейшем замененные на TiCl_3 [81], N-бромсукцинимид, SmCl_3 [82], $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NaI}$ [83] и NaBH_4/I_2 [84].

Примером может служить применение системы $\text{SmI}_2/\text{вода}/\text{амин}$ для селективного отщепления аллиловых эфиров [85]. Использование соединения SmI_2 в качестве катализатора способствует протеканию реакции снятия защиты с высоким выходом при комнатной температуре. Так, в смеси SmI_2 , вода и триэтиламин при комнатной температуре после 5 минут из аллилоксибензола образуется фенол:



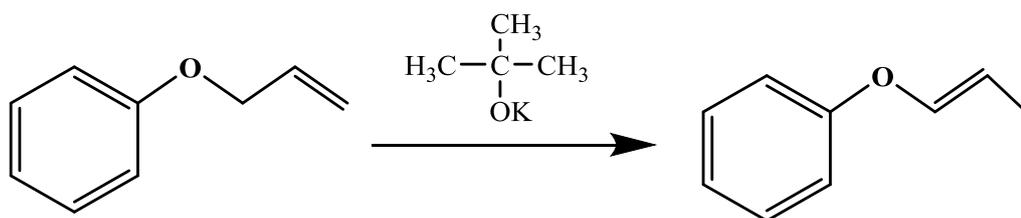
В последнее время в качестве эффективного катализатора снятия аллильной защиты проявил себя палладий на углероде [86], когда снятие защитной группы в аллилфеноле проходит при комнатной температуре в присутствии 10% Pd/C в 10% растворе едкого калия в метаноле:



Необходимо отметить, что прямой гидролиз с палладиевым катализатором применим только для тех защищенных соединений, в которых возможно образование π -аллильного палладиевого промежуточного комплекса. Наличие в исходных соединениях таких заместителей как амидо-, циано- и нитро-группы, не мешает проведению процесса.

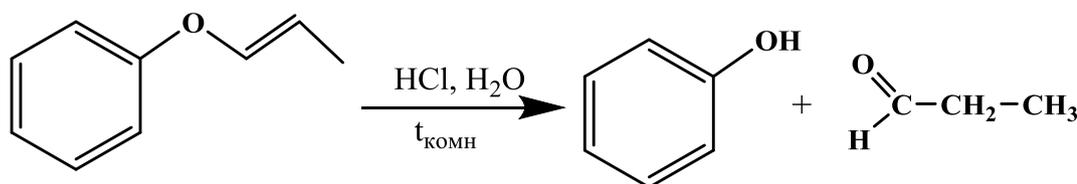
Двухстадийный метод снятия аллильной защиты основывается на рассмотренной выше изомеризации двойной связи переходным металлом или сильным основанием с образованием енола и последующим его гидролизом.

Использование для этих целей трет-бутоксид калия в ДМСО оказалось наиболее эффективным [79]. При его эквимольном соотношении к исходной защищённой группе изомеризация проходит довольно быстро при комнатной температуре в среде неполярных (диметилэфир) и полярных апротонных (ДМСО) растворителях:

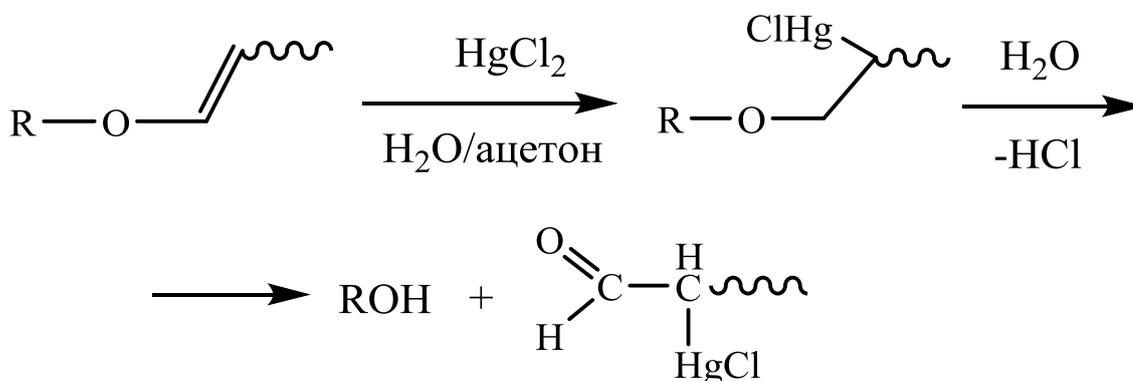


Изомеризации при этом подвергаются соединения как с аллильной, так и фенильной группами, наличие же в молекуле свободных OH групп приводит к замедлению реакции и требует избытка $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$.

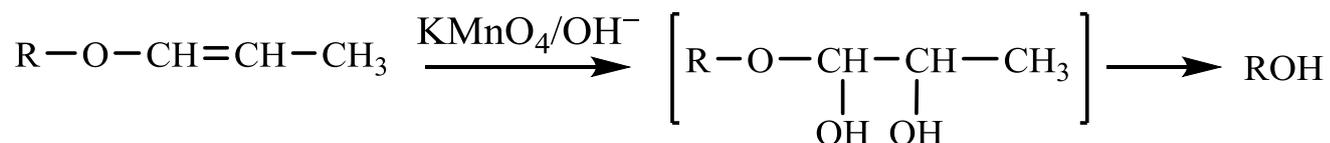
Для снятия образовавшейся изомеризованной группы достаточно проведения кислотного гидролиза:



Для соединений содержащих чувствительные к кислоте группы предложено использовать хлорид ртути (II) [87]:



В ряде случаев снятие изомеризованной группы проводят под действием окислительных агентов:



К альтернативным методам снятия аллильной защиты можно отнести такой специфический метод как озонлиз с последующим основным деформилированием и обработкой йодом в водно-органической среде [80].

Защитные группы аминов

Наиболее простым с химической точки зрения, но трудным в аппаратурном оформлении методом получения аминифенолов является восстановление нитрогрупп, под высоким давлением над платиновым катализатором.

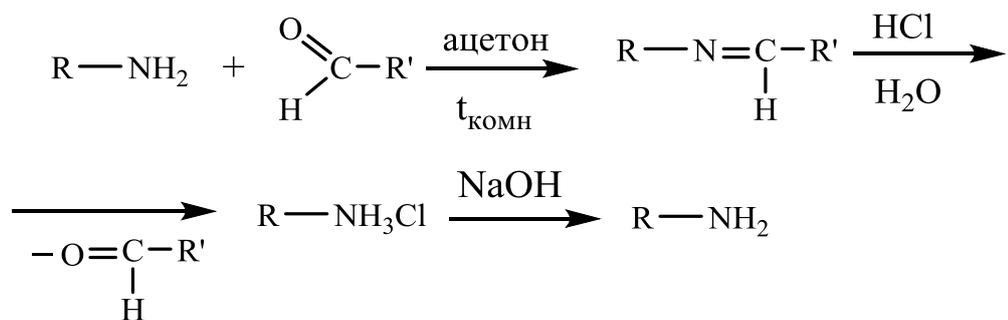
Защитные группы аминов изучены гораздо шире по сравнению с другими функциональными группами, следует лишь иметь в виду, что аминогруппы легко поддаются алкилированию, ацилированию и окислению [88].

Поэтому для постановки защиты аминов широко распространение получили реакции с использованием уретанов, алкильных и арильных производных, альдегидов и кетонов, а также процессы хелатирования и протонирования.

Но наиболее удобными для этих целей являются азометиновые, амидные и имидные группы, устойчивы к щелочным средам.

Взаимодействием первичных аминов с альдегидами получают азометиновые защитные группы, так называемые основания Шиффа. Для постановки такой защиты подойдут как алифатические, так и ароматические альдегиды, а также ароматические кетоны. В виду того, что производные алифатических альдегидов подвержены альдольной полимеризации их практически не используют.

Для снятия азометиновой защитной группы используют разбавленную соляную кислоту, а сам процесс проводят при комнатной температуре:



Для превращения аминов в амиды и имиды как правило используют муравьиную, уксусную и бензойный кислоты, при этом устойчивость образующихся амидов, в зависимости от использованной кислоты, возрастает в ряду $\text{НСООН} > \text{СН}_3\text{СООН} > \text{С}_6\text{Н}_5\text{СООН}$. Образующиеся амиды устойчивы к действию алкилирующих реагентов и окислителей, но могут подвергаться гидролизу в кислой и щелочной средах.

Сравнивая формильную и ацетильную защитные группы, необходимо отметить, что применение последней способствует образованию более стабильному амиду, но с, другой стороны, к более жестким условиям дезацетилирования, что может оказать влияние на другие части молекулы.

В качестве примера можно привести формильную защиту α -аминогруппы при синтезе биоцитина, процесс постановки которой протекает при нагревании соответствующего амина с 98%-ной муравьиной кислотой, а удаление происходит в мягких условиях кислого или щелочного гидролиза [88].

Ацетильные производные аминов получают как правило ацилированием исходного амина хлорангидридами или ангидридами кислот, и реже прямой конденсацией с кислотами. В работе [89] ацетильная защита была использована при синтезе хлоромицетина, где снятие защитной группы осуществляется гидролизом в кипящей разбавленной соляной кислоте.

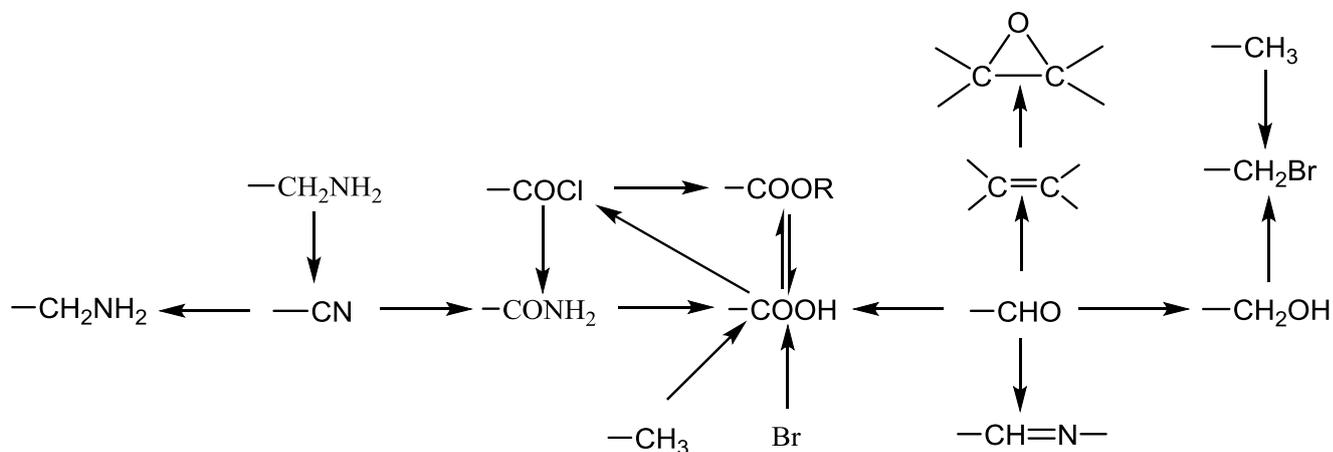
1.2.2 Функциональные производные олигоорганоксициклотрифосфазенов

Введение функциональных групп в циклические фосфазены с целью получения новых веществ с разнообразными химическими и физическими свойствами является одной из важных задач в химии фосфазенов [90]. Наличие в

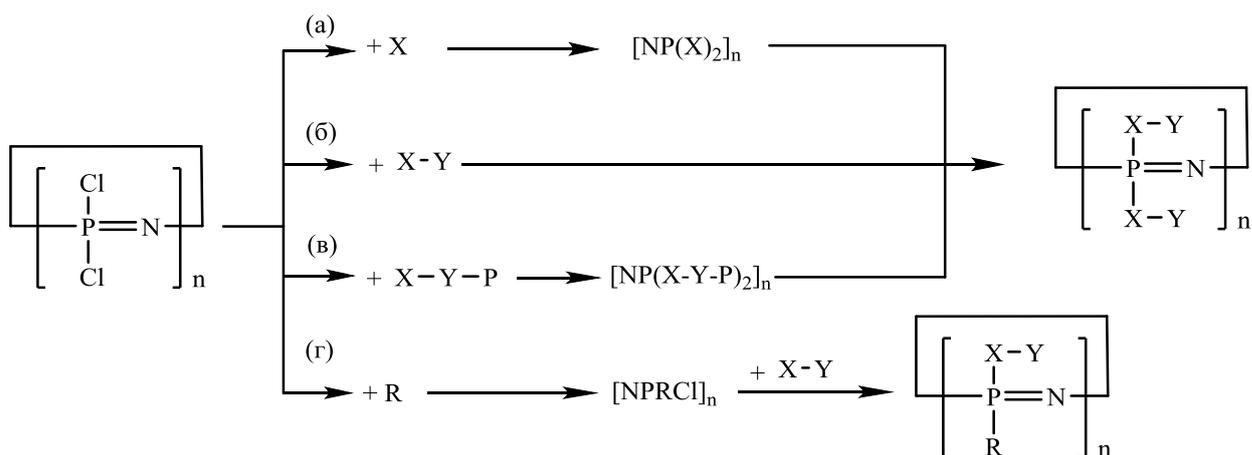
молекулах арилоксифосфазенов различных функциональных групп открывает широкие возможности получения на их основе самоорганизующихся наноразмерных структур с заданной формой и геометрией [91], дендримеров и полимеров.

Однако получение таких соединений осложняется возможностью сшивания полифункциональных фосфазенов используемыми би- и полифункциональными соединениями и возможными стерическими затруднениями в случае наличия у них объёмных заместителей.

Для функционализации фосфазенов в основном используют нижеприведенные превращения функциональных групп [48]:



Можно выделить следующие основные способы их проведения:



Метод (а) включает реакцию галогенфосфазенов с нуклеофилом X с образованием соединения $[NP(Y)_2]_n$ и последующую химическую модификацию радикала X до образования функциональной группы Y. Согласно методу (б) функционализация фосфазенов происходит в результате нуклеофильного

замещения атомов галогена при использовании би- и полифункциональных заместителей X-Y, у которых только группы X могут вступать в реакцию с фосфазеном. Способ (в) подразумевает использование соединений типа X-Y-P, в которых реакционноспособная группа Y находится под защитой группы P, которую после замещения галогенов в молекуле фосфазена удаляют.

По методу (г) для предотвращения возможных процессов сшивания исходную функциональность фосфазена понижают путем замещения части атомов галогенов на монофункциональный радикал R, а оставшиеся атомы галогена замещают на ди- или полифункциональный радикал X-Y.

Этими методами синтезирован и охарактеризован большой ряд функциональных фосфазенов [1,48,32] с гидроксильными, альдегидными, аминными, карбоксильными, сульфо- и нитрогруппами, а также фосфазенов с кратными связями.

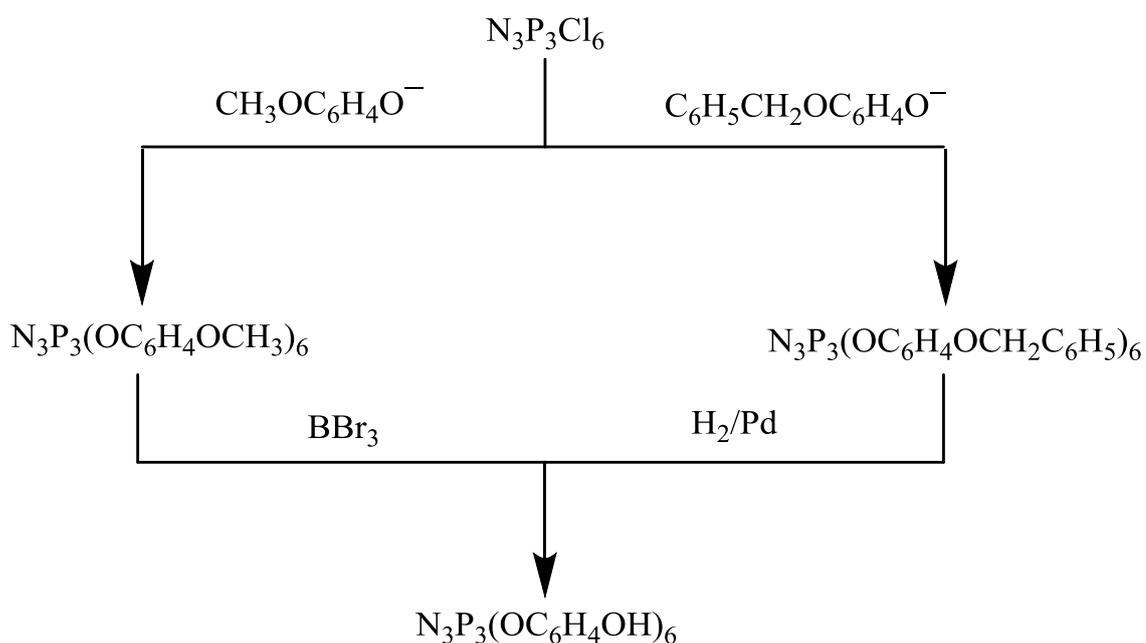
Однако, среди разнообразия таких фосфазенов особое место, занимают функционализированные арилоксициклофосфазены с гидроксильными, аминными, эпоксидными группами и кратными связями [92], синтез которых открывает широкие возможности получения на их основе разнообразных новых полимеров и композиционных материалов.

Арилоксициклофосфазены с гидроксильными группами

Получение замещенных фосфазенов, содержащих гидроксильные группы, перспективное направление исследований в области элементоорганических соединений. Наличие в их молекулах свободных гидроксильных групп открывает большие возможности для получения на их основе традиционными поликонденсационными методами новых олигомеров с широким спектром возможных свойств [1]. В свою очередь эти олигомеры могут служить основой получения новых материалов с комплексом полезных свойств для применения в различных областях науки и техники [93-107].

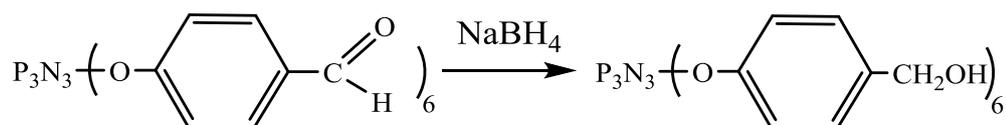
Началом работ в этой области можно считать 1969 год когда реакцией ГХФ с метоксифенолом был синтезирован гексакис(4-

метоксифенокси)циклотрифосфазен обработкой которого водной смесью бромистоводородной и уксусной кислот получен гексакис(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазен [107]. Позже был предложен другой метод перевода метокси- группы в гидроксильную путём взаимодействия первой с трёхбромистым бором и последующим гидролизом образовавшегося борного соединения [90]. В этой же работе было предложено использование бензилокси защитной группы, снятие которой осуществляли в результате гидрирования на палладиевом катализаторе:



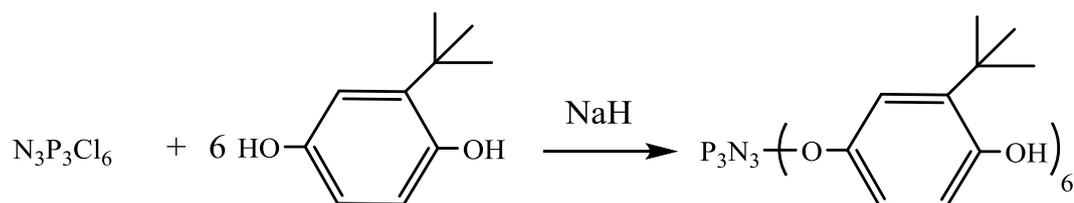
В последствии для получения незамещенных гидроксил в циклических фосфазенах наряду с указанными метокси- и бензилокси- группами [90, 93-95] была применена тетрагидропиранильная защита [94].

Восстановлением альдегидных групп гекса(п-формилфенокси)циклотрифосфазена боргидридом натрия получены арилоксициклофосфазены с метилольными группами [97-99]:



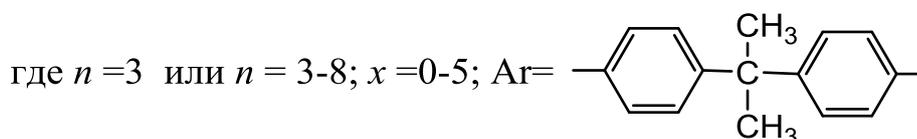
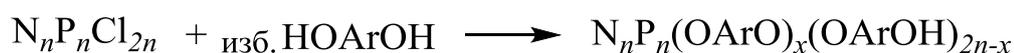
В работе [100] для замещения атомов хлора в молекуле ГХФ был использован п-гидроксифенол, благодаря наличию в орто- положении которого

объёмного радикала исключалась возможность протекания нежелательных процессов сшивания, а продуктом реакции являлось индивидуальное гексазамещенное производное с шестью гидроксильными группами:



В работе [101] проблема возможного сшивания и образования нерастворимых продуктов при замещении атомов хлора в молекуле ГХФ бифункциональным нуклеофилом решена понижением функциональности фосфазена в результате предварительного замещения части атомов галогена на монофункциональный радикал.

Избежать протекания нежелательных процессов сшивания удастся также в случае применения большого избытка замещающего реагента [108]:



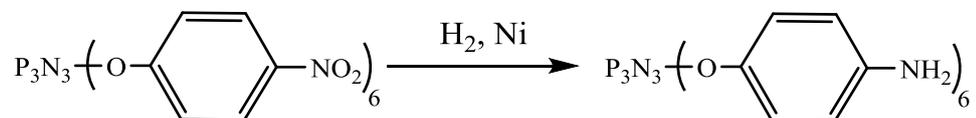
Когда проведение реакции гексахлорциклотрифосфазена или его смеси с высшими циклами с избытком дифенилолпропана (ДФП) позволяет получить олигомерные гидроксиарилоксифосфазены со среднечисловыми молекулярными массами 1300-2000. На основании анализ MALDI-TOF масс-спектров авторами установлено образование продуктов содержащих только один цикл, а также зафиксировано наличие гексазамещенного олигомера с молекулярной массой 1500.

Фосфазены с гидроксильными группами нашли применение в качестве хороших осаждающих агентов в органическом синтезе [93], материалов для биомедицины [96, 106], а также в качестве исходных веществ для синтеза новых соединений, в частности модификаторов различных полимерных материалов [94-104].

Арилоксициклофосфазены с аминогруппами

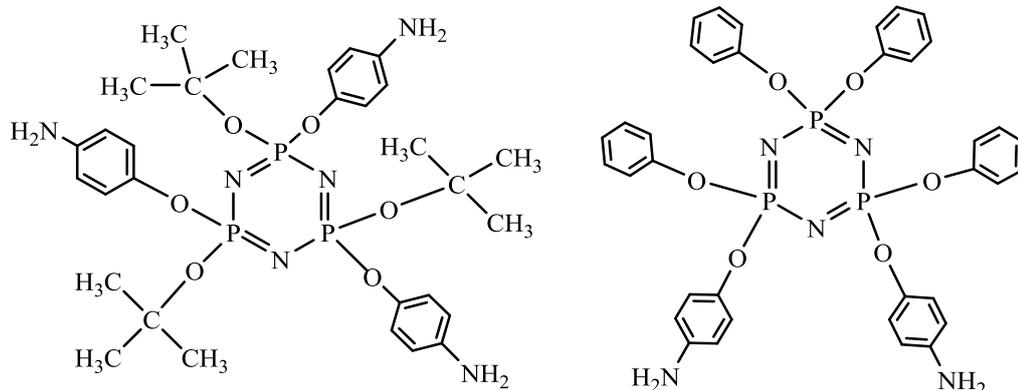
Интерес к аминофеноксиклотрифосфазенам, которые были синтезированы еще в шестидесятых годах XX века, не ослабевает до сих пор и они благодаря широким возможностям применения аминогрупп остаются интересными и перспективными объектами исследований [91, 109-120]. Одним из основных направлений их использования является отверждение эпоксидных смол, где они выступают одновременно в роли антиперенов [110-113]. Такие циклофосфазены с аминными группами являются промежуточными веществами при получении бис- и трис-малеимидных производных, полимеризация которых приводит к образованию негорючих и термостойких полимеров [114-117], сополимеров при синтезе различных полиамидов [118] и полиимидов [119, 121] с улучшенными электрическими и механическими свойствами, высокой термической и химической стойкостью, хорошей устойчивостью к пламени и нагреванию. Их применяют в качестве темплатов для синтеза функциональный полиаминоксилот [120, 91], которые могут быть использованы как матрицы для иммобилизации различных хромофоров.

Так как реакции циклических фосфазенов с бифункциональными соединениями типа п-аминофенола неизбежно приводят к образованию высоко-сшитого полимера [122], на начальном этапе исследований аминофосфазены получали каталитическим гидрированием над никелем Ренея нитрофеноксипроизводных ГХФ [123]:



Развитие данного метода связано с разработкой более эффективных катализаторов гидрирования, так в работах [112-120] такие фосфазены с более высокими выходами получали гидрированием над оксидом платины. Для уменьшения вероятности протекания межмолекулярных реакций за счет взаимодействия аминогруппы, содержащейся в исходном п-аминофеноле или

образующейся в результате гидрирования, применяли частичное замещение атомов хлора в ГХФ на изопропокси [109,111] или фенокси [110, 111] группы:



Альтернативным методом синтеза фосфазенов с аминными группами может служить кислотный или основной гидролиз ацетиламинофеноксциклофосфазенов [111]. Однако данный метод не получил должного распространения ввиду неустойчивости фосфазенового цикла в условиях гидролиза.

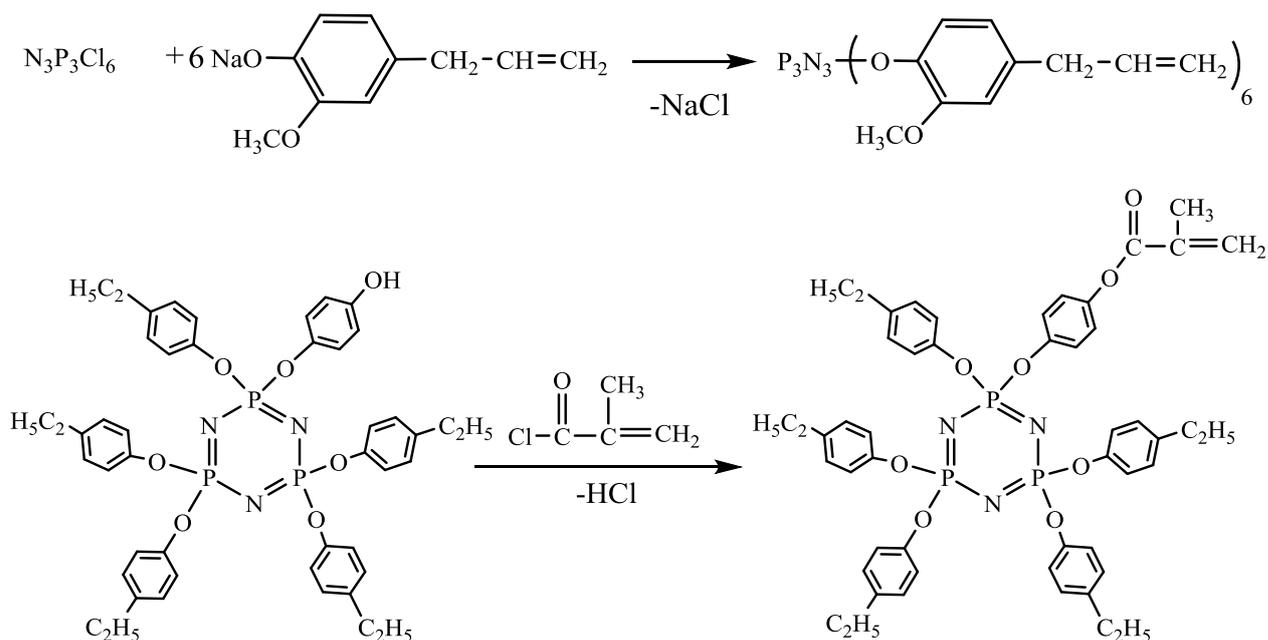
Арилоксициклофосфазены, содержащие двойные связи

Получение арилоксициклотрифосфазенов, содержащих ненасыщенные связи является интересной задачей как с научной, так и практической точек зрения т.к. с одной стороны, на основе таких элементоорганических соединений возможно получение различных классов соединений, а с другой полимеризация их по кратным связям будет приводить к включению фосфазенов в цепь образующихся полимеров, способствуя повышению их термостабильности и негорючести.

Так, например, 2-(4-метакрилоилокси)пентахлорциклотрифосфазен [124], легко подвергаются гомополимеризации с образованием полимера обладающего превосходной термической стабильностью, а 2-(4'-винил-4-бифенилокси)пентахлорциклотрифосфазен сополимеризуется со стиролом и акриловыми мономерами, образуя негорючие полимеры [125].

Наиболее лёгким путём синтеза арилоксициклотрифосфазенов с двойными связями является либо использование в реакции замещения галогенфосфазенов исходного неопределённого нуклеофила, например эвгенола

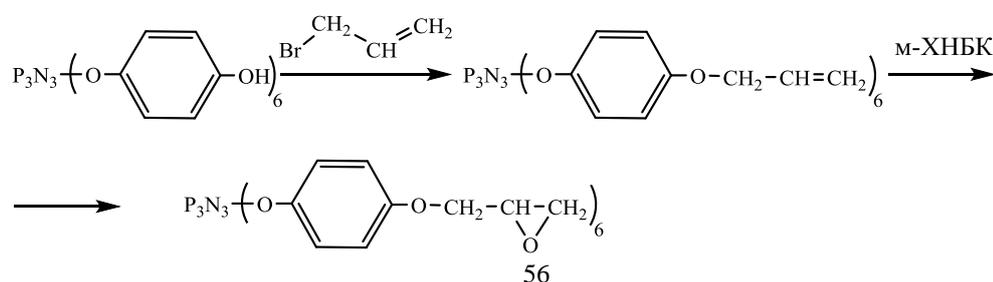
[126, 127], либо химическая модификация функционального арилоксициклотрифосфазена, например метакрилоилхлоридом [124]:

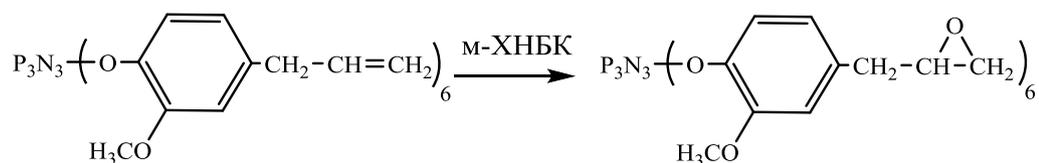


Арилоксициклофосфазены с эпоксидными группами

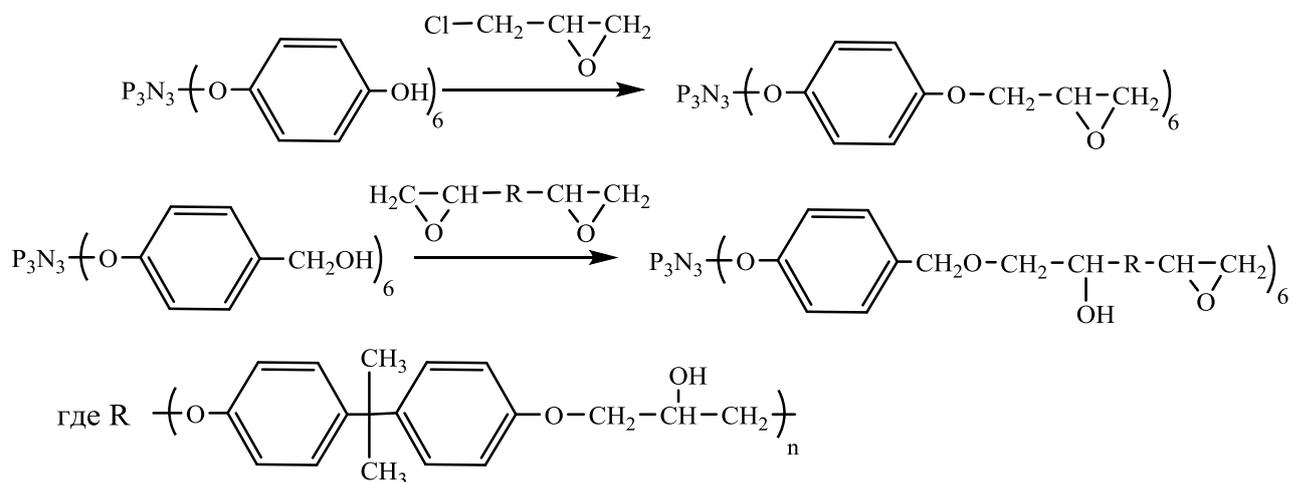
Введение в состав арилоксициклофосфазенов эпоксидных групп позволяет использовать такие соединения как для получения непосредственно эпоксидных олигомеров, так и для модификации промышленных эпоксидных смол с целью повышения их термостойкости, огнестойкости и механических характеристик [128-137]. Основным сдерживающим фактором широкого применения таких фосфазенов являются сложный многостадийный синтез и дороговизна процесса их получения, по сравнению например, с синтезом аминоксодержащих циклофосфазенов [92], используемых для тех же целей.

Как было рассмотрено выше, одним из удобных способов получения циклических арилоксифосфазенов является эпоксидирование м-хлорнадбензойной кислотой (м-ХНБК) арилоксициклофосфазенов содержащих в органическом радикале кратные связи [103, 126, 134-136]:





Однако, указанный способ, применим в лабораторных условиях, прежде всего, из-за необходимости применения низкокипящего растворителя и высокой стоимости м-ХНБК. Взаимодействие эпихлоргидрина в присутствии щелочи с арилоксициклотрифосфазенами, содержащими гидроксильные группы [103], или реакция последних с диглицидиловыми эфирами [129-131] являются альтернативными способами синтеза эпокисодержащих фосфазенов без использования дорогих и неустойчивых при хранении надкислот:



Следует отметить, что использование последней реакции неизбежно будет связано с возможностью образования высокосшитых нерастворимых полимеров [122, 123]. Образование сшитых продуктов удастся избежать при одностадийном синтезе фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров непосредственным взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена, дифенилолпропана и эпихлоргидрина [137], когда образуется смесь обычного эпоксицианового олигомера и эпоксифосфазенового компонента с содержанием эпоксидных групп и эпоксифосфазена 22 и 45 мас. % соответственно.

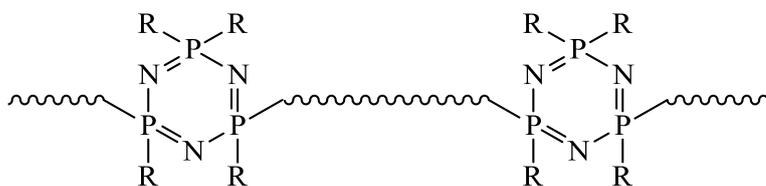
1.3 Полимеры на основе функционализированных арилоксициклофосфазенов

Все полимеры которые можно получить на основе фосфазенов можно классифицировать на линейные полифосфазены и полимеры на основе циклических фосфазенов.

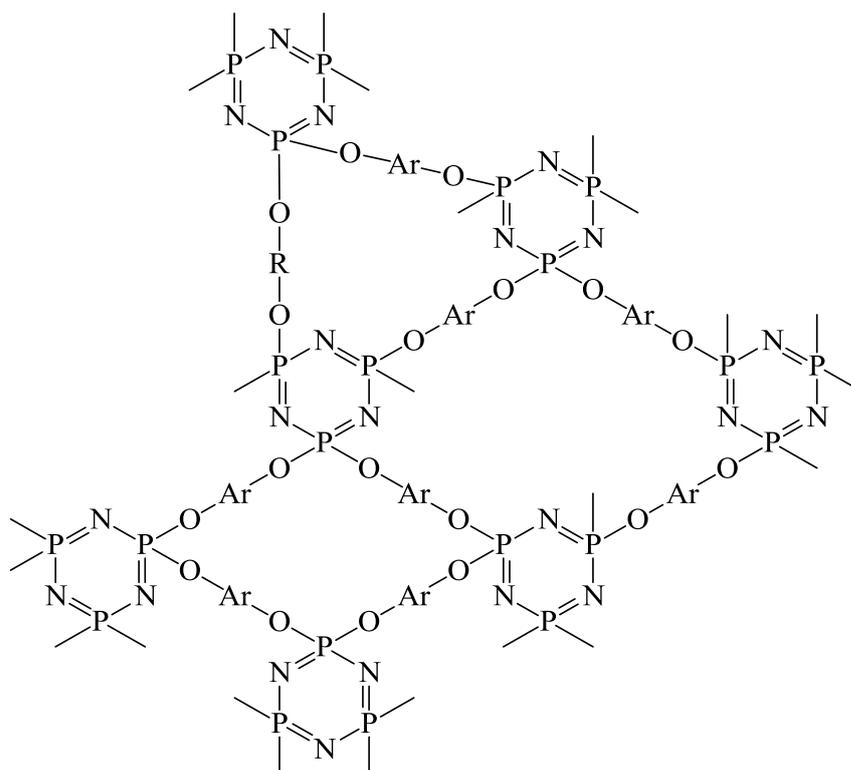
Получение линейных полифосфазенов термической полимеризацией гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ), термической поликонденсацией трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ) и живой катионной полимеризацией трихлорфосфоранимина (ТХФА) было рассмотрено выше. Отметим лишь, что если для получение линейных функционализированных полифосфазенов по первым двум способам необходимо после получения исходного полидихлорфосфазена проведение замещения атомов галогена, то живая катионная полимеризация функциональных производных ТХФА позволяет получать полиорганосфосфазены в одну стадию. При этом реакция нуклеофильного замещения полигалогенфосфазенов мало чем отличается от аналогичного процесса рассмотренного ранее для низкомолекулярных циклических фосфазенов за исключением специфики присущей полимераналогичным превращениям, а сами циклохлорфосфазены часто используют как модельные соединения в таких реакциях [139, 140].

В обзорной монографии вышедшей в 2011 г. [1] довольно подробно описаны все три механизма получения линейных полифосфазенов, приведены свойства и направления практического использования образующихся полимеров с указанием оригинальных литературных источников.

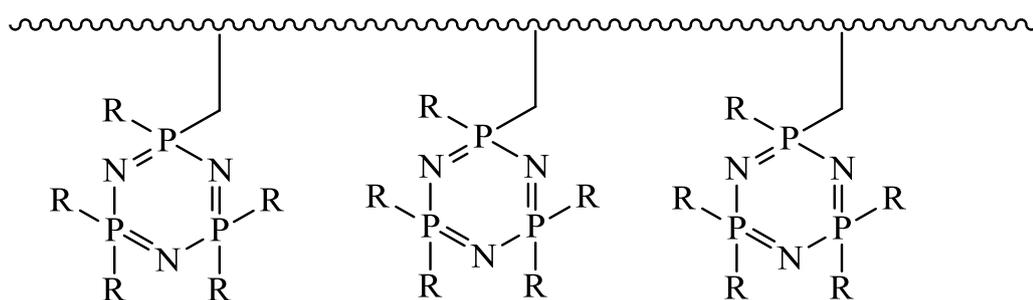
В настоящем обзоре исходя из целей работы более подробно будут рассмотрены полимеры на основе циклических фосфазенов, которые можно разделить на четыре основных класса:



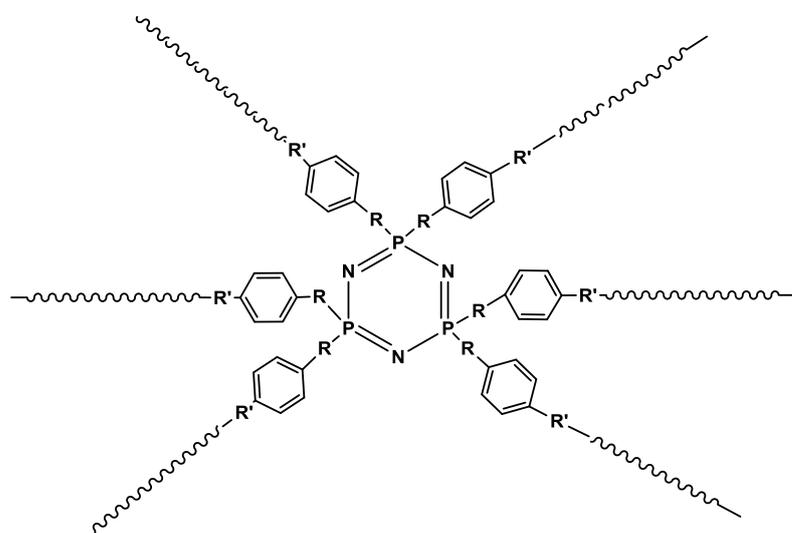
1. Циклолинейные полифосфазены



2. Цикло-матричные полифосфазены



3. Полимеры с циклофосфазенами в боковой цепи

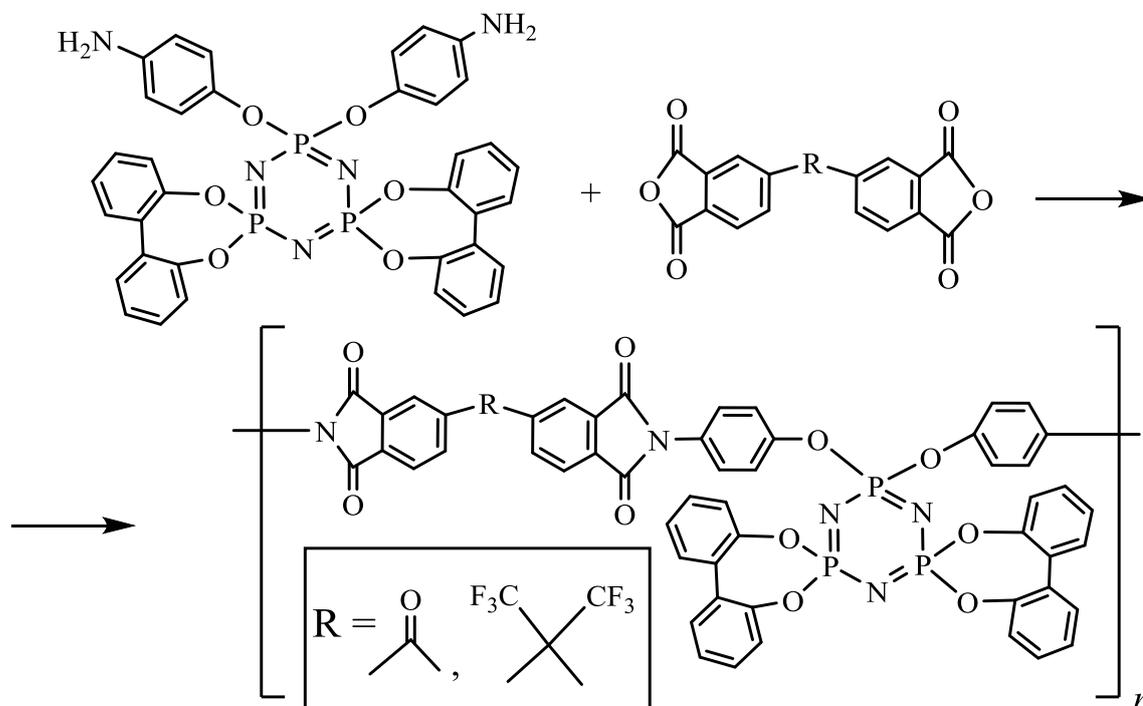
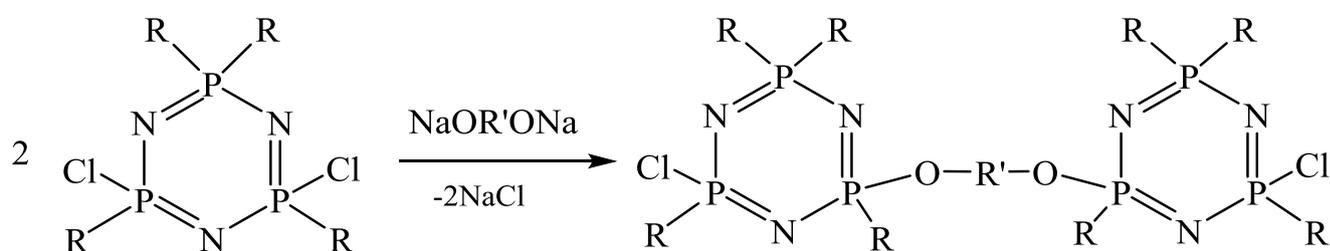


4. Дендримеры и звездообразные полимеры на основе фосфазенов

По положению фосфазенового кольца различают полифосфазены с циклом в основной цепи макромолекулы, в боковой цепи полимера или в основе ядра дендримера [1, 48, 32].

Циклолинейные полифосфазены

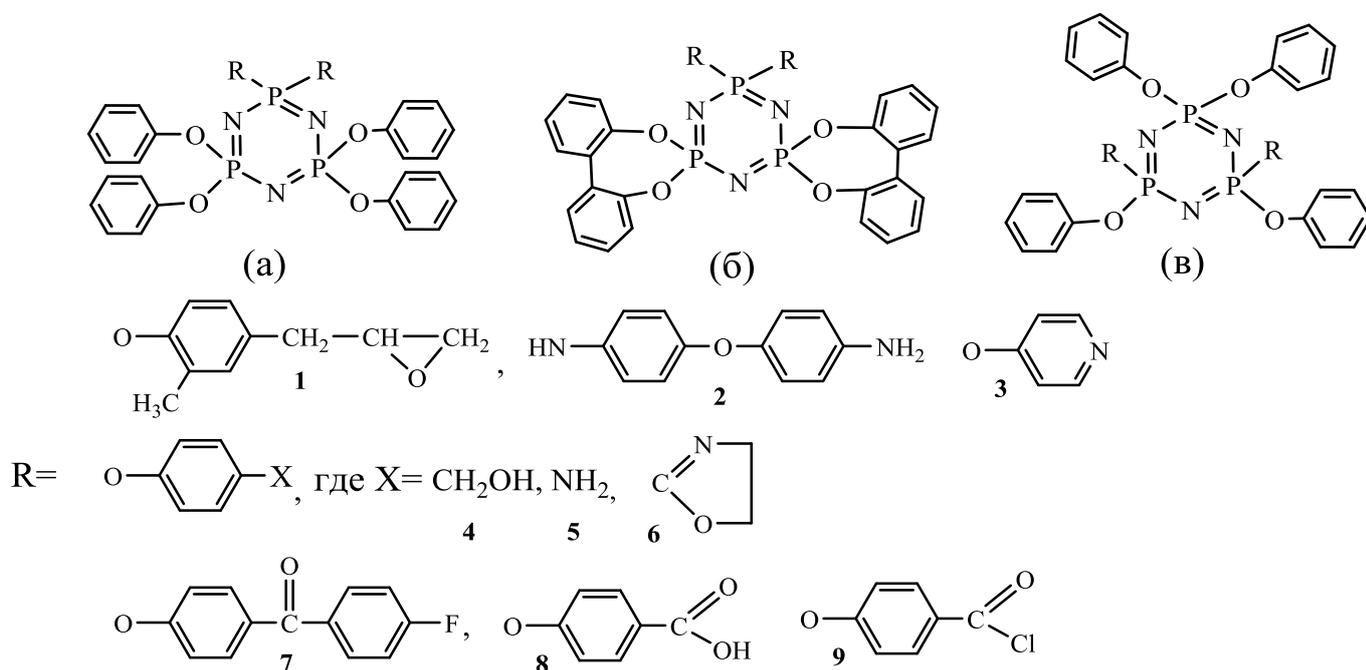
Такие полимеры получают путем соединения колец циклических олигомеров бифункциональными реагентами, при условии, что в исходном циклофосфазене только два негеминальных [110] или геминальных [121] реакционноспособных центра, иначе возможно образование цикломатричного полимера:



Сшивка циклов может происходить как с участием атомов галогена фосфазенового кольца, так и с функциональными группами его заместителей, при этом использование сшивающих соединений с одинаковыми функциональными

группами позволяет получать высокомолекулярные соединения уже на стадии замещения атомов хлора в молекуле ГХФ [141]. На основе таких фосфазенов возможно получение практически любых известных полимеров конденсационного типа. Так, в научной периодике сообщается о синтезе органо-неорганических полиэфиров [142-144], полиамидов [110, 141], полиимидов [110, 121] и полиуретанов [145, 146].

Типичные замещенные органоциклофосфазены для получения цикломатричных полимеров:



Где а5 [110], б7[144], в5[121], в2[141], в9[142], б4 [146], б1,3,6 [147], а8[148].

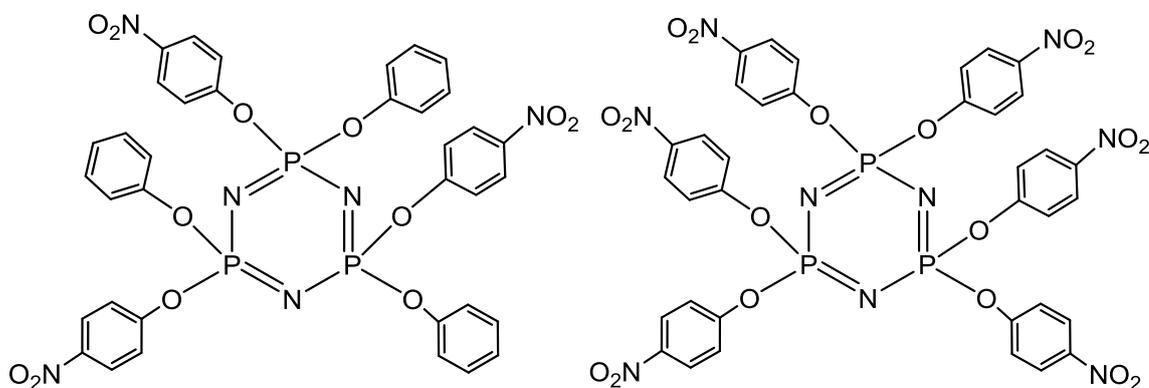
Представленные выше примеры это лишь небольшая иллюстрация возможных методов получения циклолинейных полифосфазенов. Но в любом случае введение фосфазенового цикла в состав таких гибридных элементоорганических полимеров способствует увеличению их негорючести и термостойкости.

Цикло-матричные полифосфазены

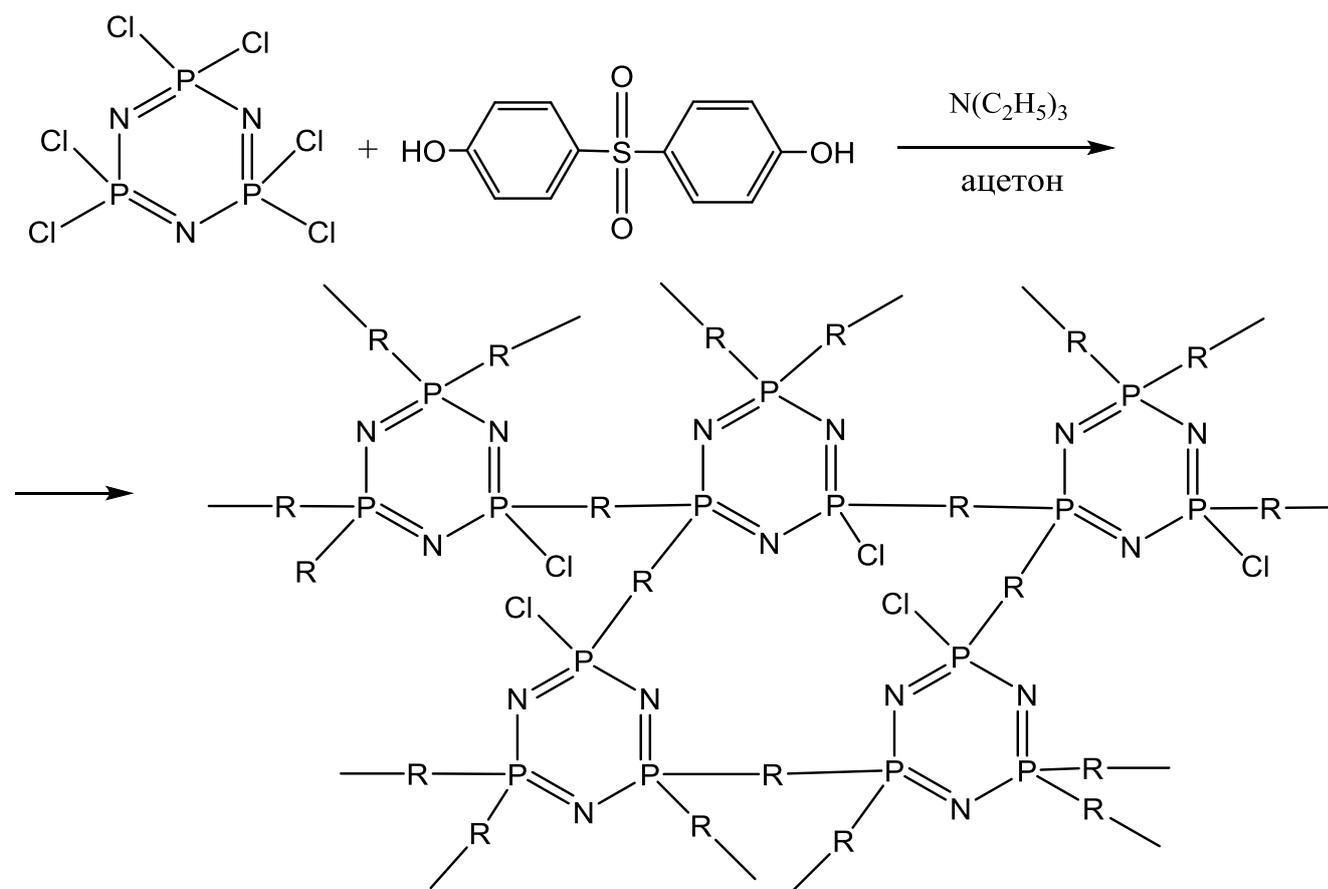
Выше отмечено, что в случае исходного ГХФ, так и его замещенных продуктов, содержащих в органическом радикале у атома фосфора реакционноспособные функциональные группы, в реакциях замещения с бифункциональными реагентами следует ожидать образования цикло-матричных

полимеров. В качестве сшивающих соединений могут выступать различные дифенолы, диамины, диолы и т.п., взятые в соответствующем соотношении.

Так в работах [149, 150] такие полимеры получали в результате реакции с дифенилолпропаном следующих циклофосфазенов:



Для этих же целей хорошо подходит 4,4'-сульфонилдифенол [133, 151, 152], а образующиеся при этом цикломатричные фосфазены характеризовались отсутствием температуры стеклования и температурой начала разложения 540⁰C:

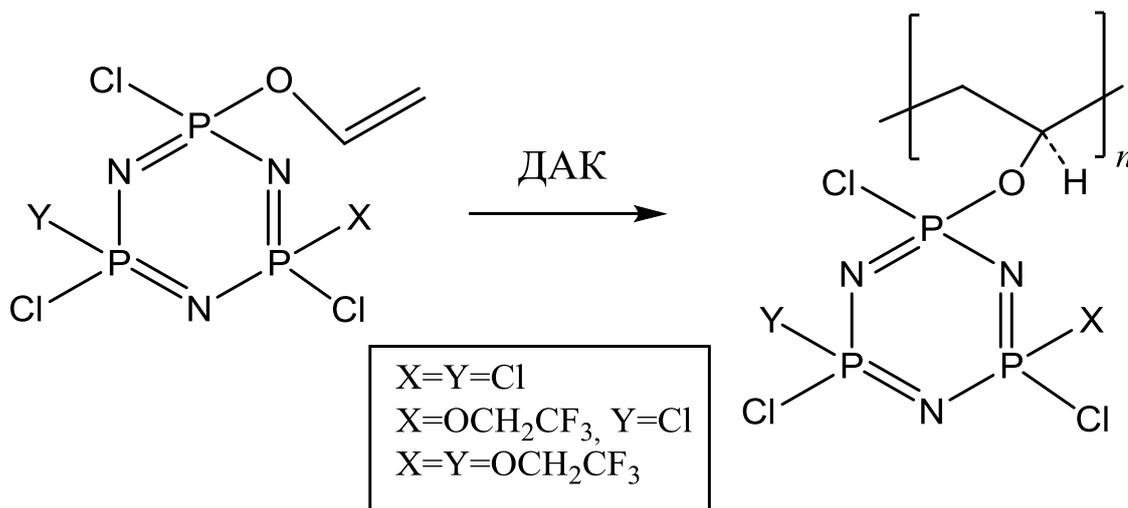


Этот полимер при проведении осадительной поликонденсации был выделен в виде микросфер размером 0,6-1 мм, которые после обработки эпихлоргидрином проявили себя эффективными модификаторами эпоксидных смол.

В целом цикло-матричные полифосфазены отличаются высочайшей термостабильностью и используются как клеи, огнезащитные добавки и терморезистивные смолы.

Полимеры с циклофосфазенами в боковой цепи

Как правило такие полимеры получают в результате реакций полимеризации или поликонденсации соответствующих групп находящихся исключительно в одном из 6 органических радикалов атомов фосфора молекулы ГХФ [153]:

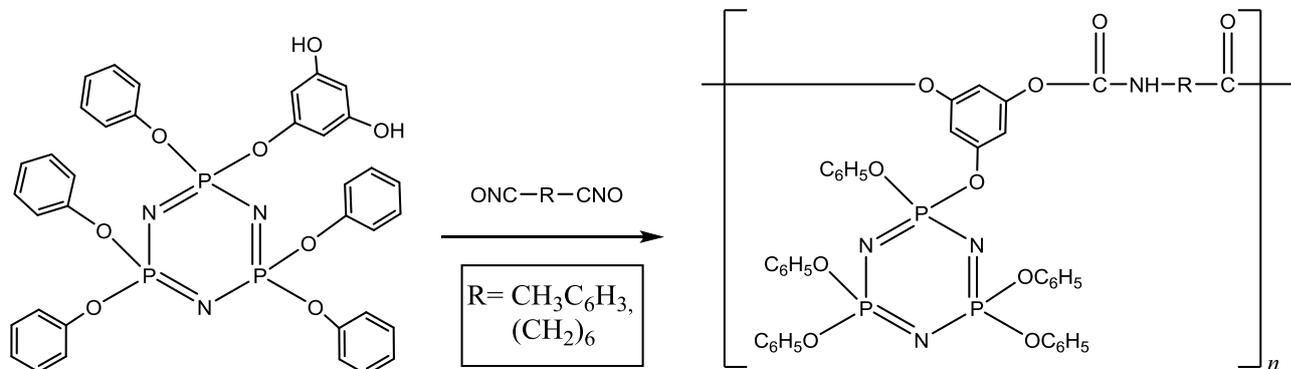


В качестве полимеризуемого заместителя рассмотрены:

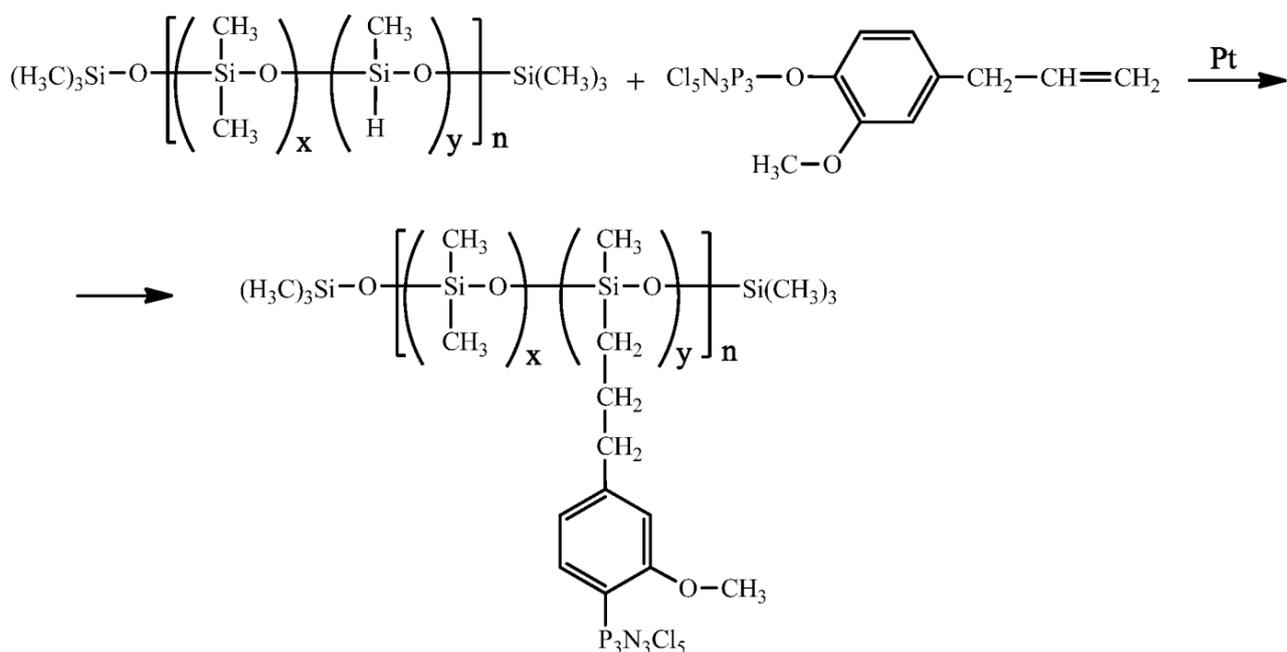
OCH₂CH₂OC(O)C(CH₃)=CH₂ [154], C₆H₆-C(CH₃)=CH₂ [155], O-C₆H₆-C₆H₆-CH=CH₂ [125, 156], O-C₆H₆-OC(O)C(CH₃)=CH₂ [157], гем-(CH₂-C₆H₆-CH=CH₂)₂ [158].

Как правило, наличие в молекуле мономера фосфазенового кольца незначительно влияет на полимеризационные процессы, и при этом образуются полимеры средней или высокой молекулярной массы, растворимые в органических растворителях. Сополимеризация таких мономеров со стиролом или метилметакрилатом способствует повышению термостойкости образующихся высокомолекулярных соединений.

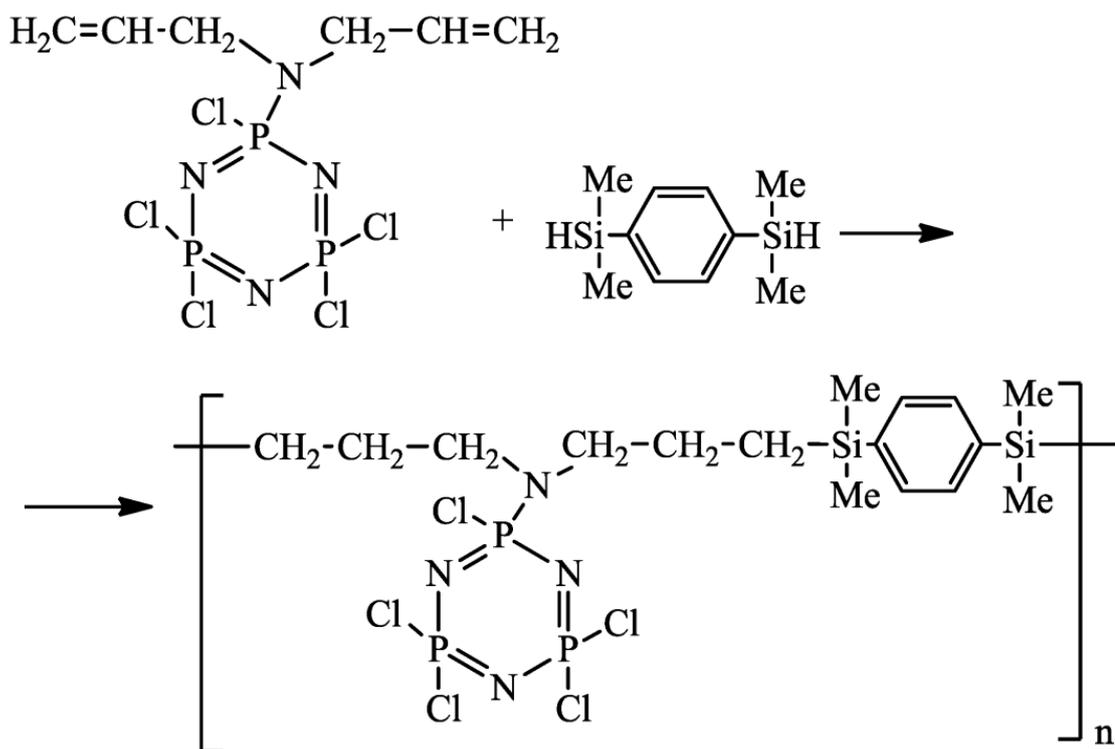
В работе [159] путём замещения одного из атомов хлора в молекуле ГХФ на 3,5-диметоксифенокси- радикал и последующим снятием защитных групп получали (3,5-дигидроксифенокси)(пентафенокси)циклотрифосфазен, который использовали для получения термостойких полиуретанов:



С использованием реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда и других платиновых систем хлорфосфазеновые звенья прививают к макромолекулам полисилоксанов [160]:



Полисилоксанфосфазены синтезируют также из исходных гидридсиланов и циклоорганфосфазенов, содержащих в соединенных с атомом фосфора органических радикалах кратные связи [161, 162]:

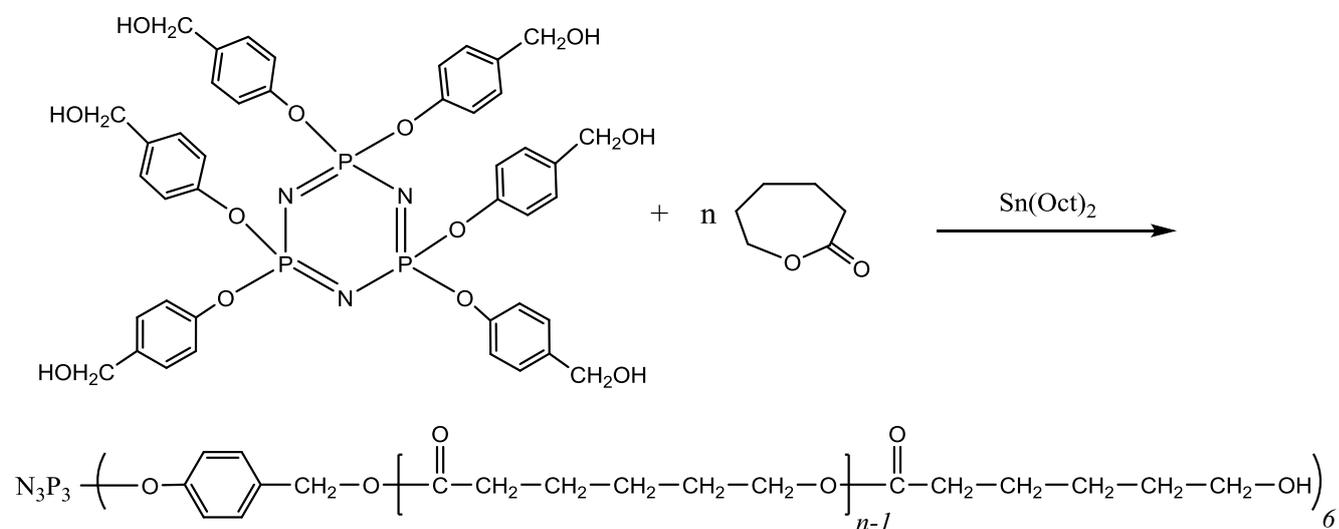


Достаточно подробно разнообразные стратегии синтеза таких элементоорганических сополимеров рассмотрены в работе [163], где также приведены и свойства образующихся соединений. Следует отметить, что основная проблема синтеза указанных сополимеров представленным методом – сложность получения исходного монозамещенного фосфазенового мономера, что в свою очередь, связано с трудоёмким и дорогим процессом разделения образующихся при этом производных.

Дендримеры и звездообразные полимеры на основе фосфазенов

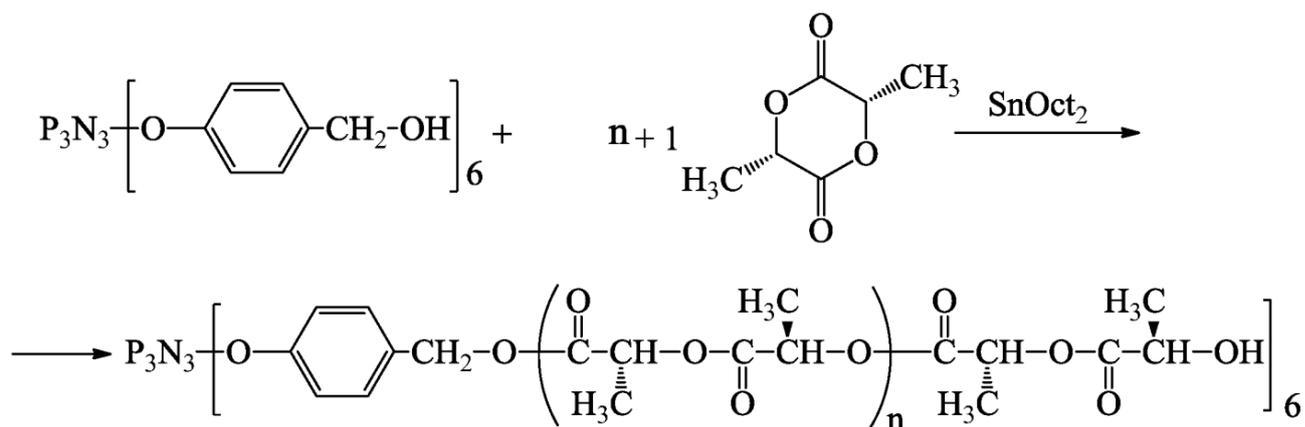
Звёздообразные полимеры являются интересным объектом исследования благодаря их определенной структуре и уникальному набору физико-химических свойств, которые зависят от состава и длины их ветвей. В основу таких полимеров благодаря своей высокой функциональности могут входить циклические фосфазены, где их заместители рассматриваются как инициаторы реакций полимеризации или поликонденсации, способствующих формированию соответствующей структуры.

Так в работе [164] звездообразный полимер был получен на основе фосфазена, содержащего метилольные группы, в результате их взаимодействия с продуктом полимеризации ϵ -капролактона катализируемой октоатом олова (II):



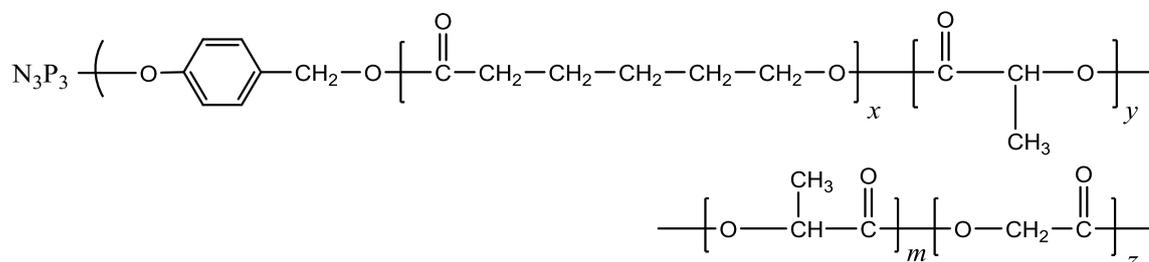
Полученный полимер проявлял флуоресцентные свойства, интенсивность которых уменьшалась при образования металлокомплекса с атомом свинца. Позже на его основе с использованием концевых гидроксильных групп были получены родственные звездообразные полимеры, которые рассматривали в качестве электрохромных детекторов [165].

В присутствии такого же исходного циклофосфазена проводили полимеризация L-лактида [166]:

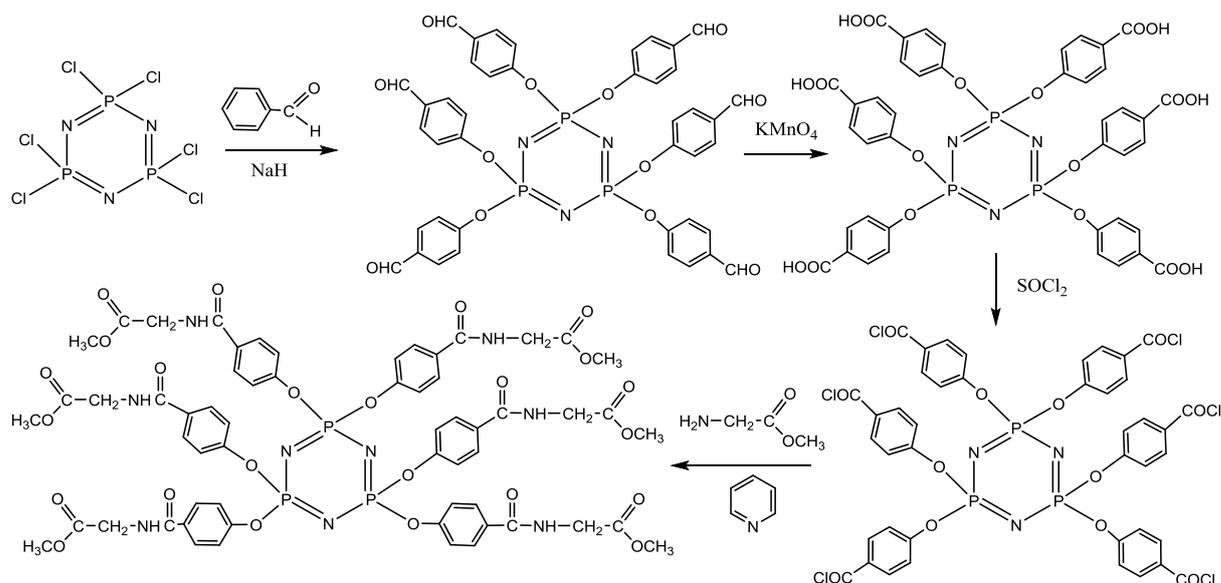


Образующийся полимер устойчив до температур порядка 250°C , а также характеризуется молекулярной массой 25000.

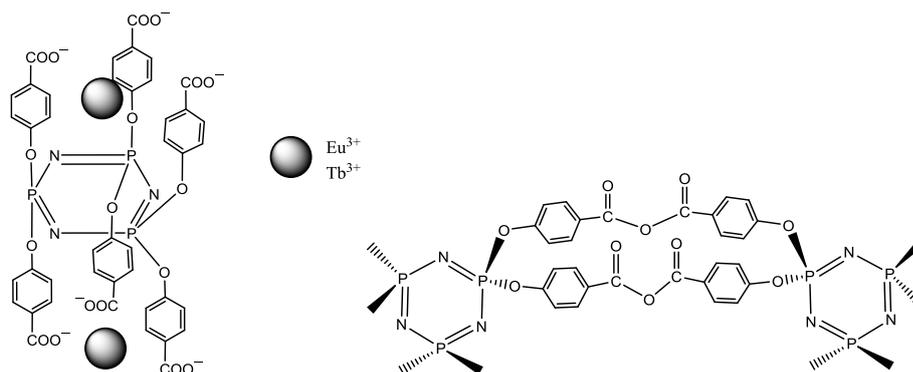
Более высокой молекулярной массы до 50 000 и термостойкости в пределах 300-400⁰С удается достичь в случае получения блоксополимеров путём последовательной полимеризации ε-капролактона, L-лактида и его смеси с гликолидом [167]:



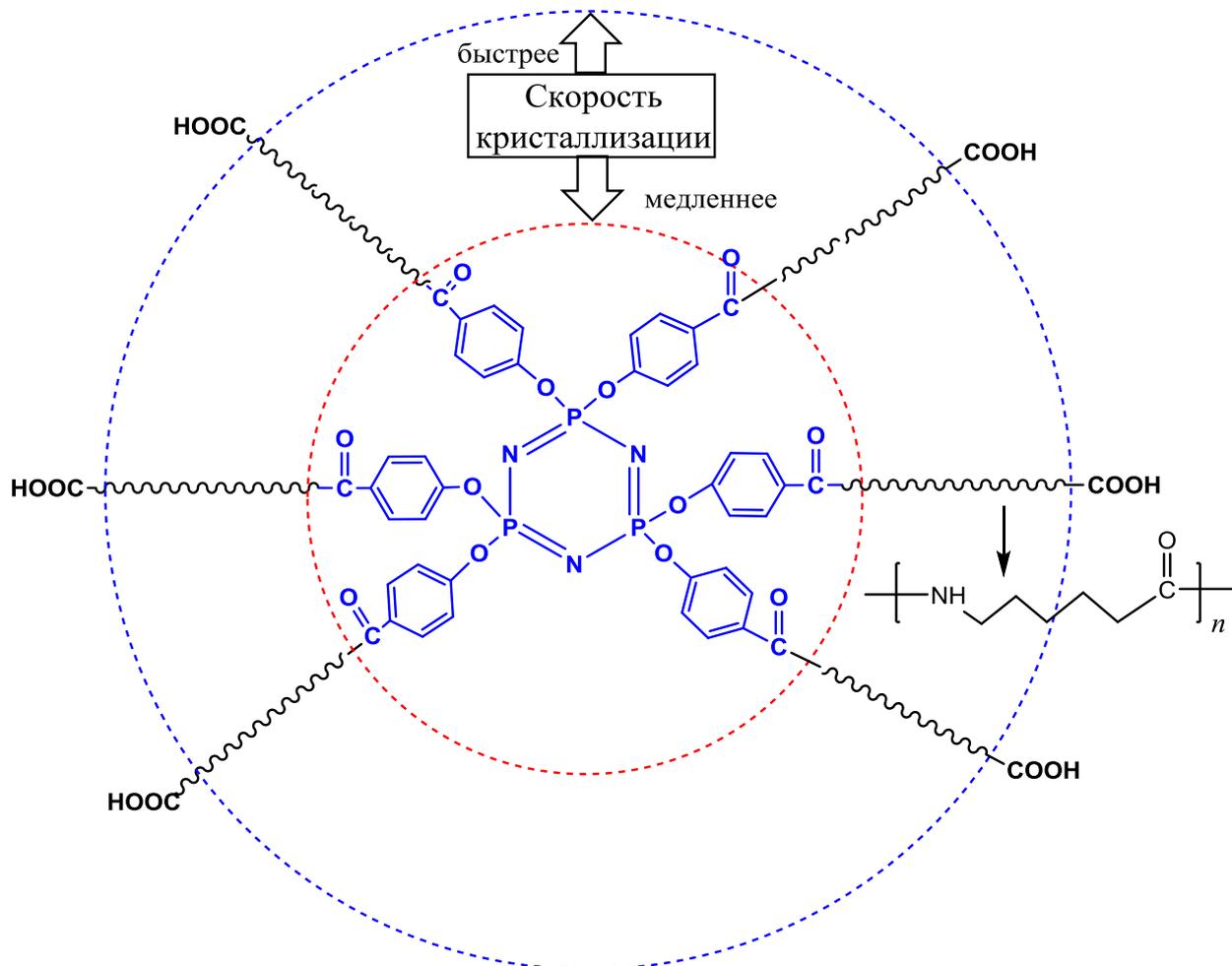
Большое количество работ связано с использованием в качестве ядра образующего структуру звездообразного полимера гекса-(4-карбоксифенокси)циклотрифосфазена [168-170]:



Данное соединение прекрасно подходит для образования металлокомплексов и самоорганизующихся супромолекулярных систем [168], а также образует шитые структуры при нагревании [169]:



Гидролитическая полимеризация ϵ -капролактама в присутствии такого циклического фосфазена приводит к образованию звездообразных полимеров со среднечисловой молекулярной массой в пределах 11 - 30 тысяч, с температурой плавления 217-220⁰С, имеющих следующую структуру [170]:



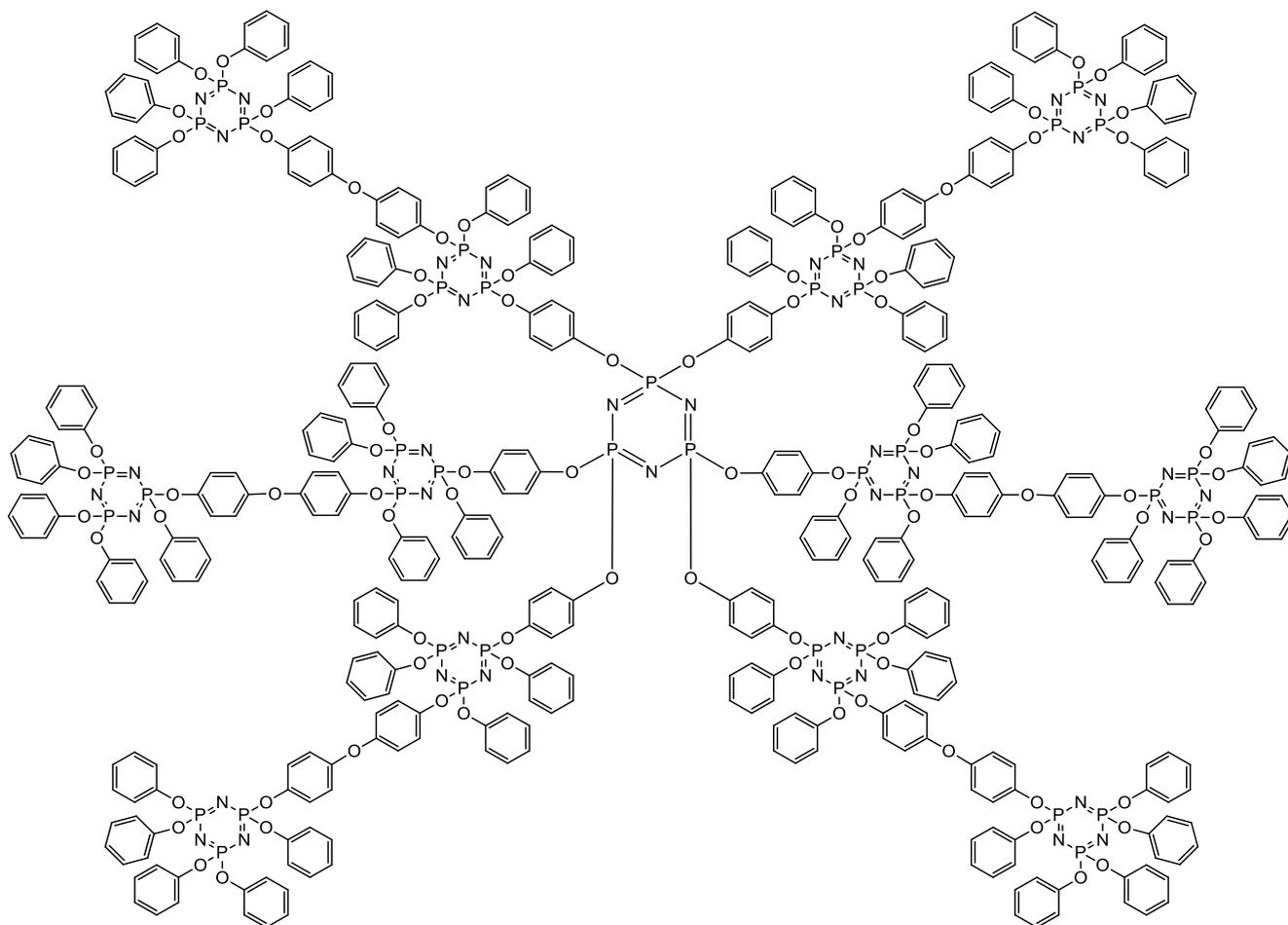
Исследование механических, кристаллических и реологических характеристик полученного высокомолекулярного соединения показало, что в отличие от линейного полиамида-6 оно обладает более низкой относительной вязкостью, но большей скоростью течения расплава при сохранении механических характеристик для линейных полимеров с близкой молекулярной массой.

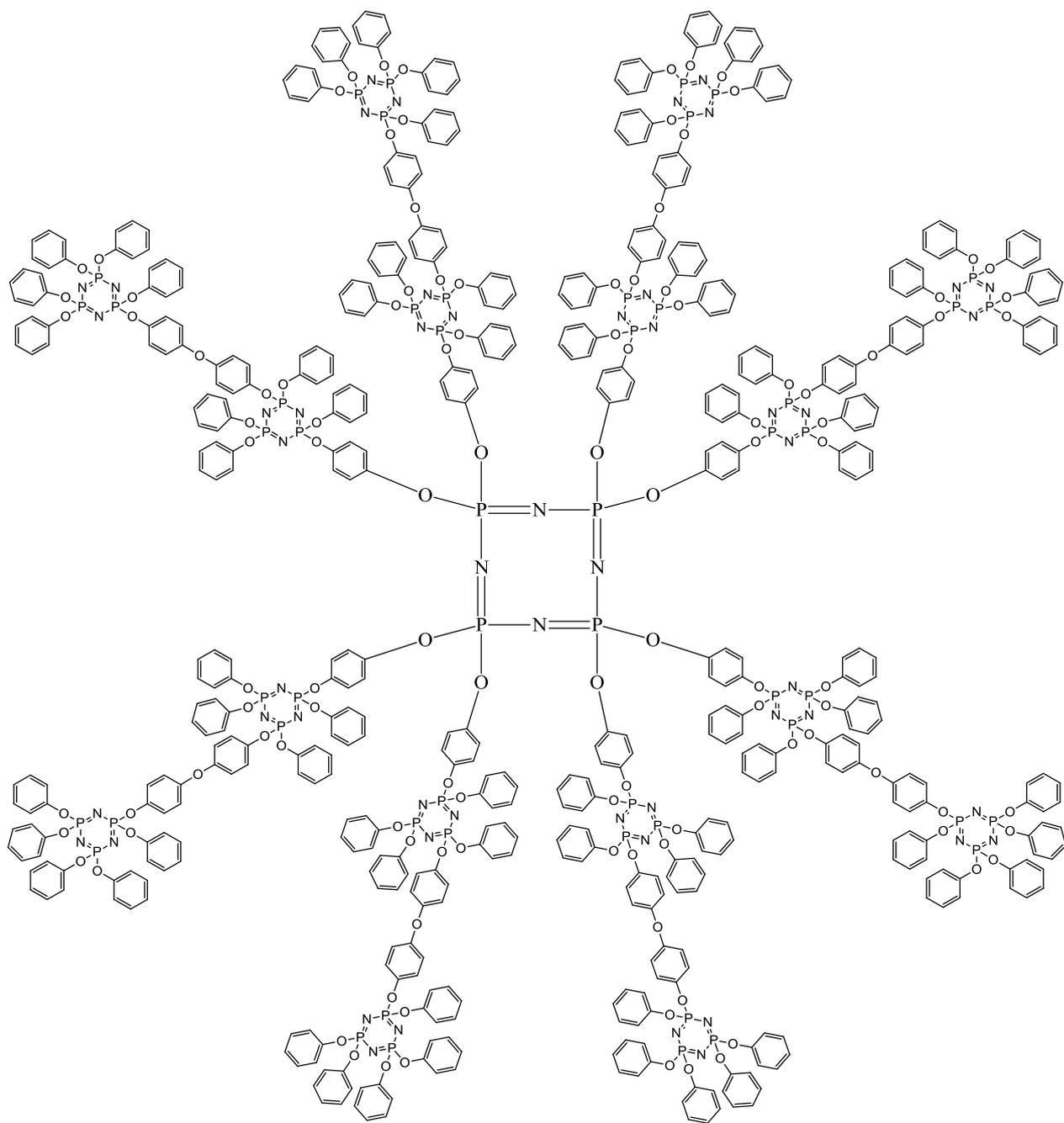
Кристаллическая структура синтезированного полимера сохраняется, но незначительно уменьшается степень кристалличности по отношению к полиамиду-6, при этом наличие в основе звездообразной макромолекулы циклоорганфосфазена способствует повышению скорости кристаллизации.

Исходя из своей структуры гексазамещенные циклофосфазены являются прекрасной основой для первой генерации дендримеров или получения сверхразветвлённых полимеров [171-174].

В работах [175, 91, 176] на основе гексахлорциклотрифосфазена получены звездообразные и колончатые полиаминокислотные структуры. Где циклофосфазеновые темплаты, в которых атомы хлора были замещены на функциональные органические спейсеры – якорные реакционноспособные функциональные фрагменты, содержащие аминную группу – использованы в роли инициаторов полимеризации N-карбоксихидридов γ -эфиров L- α -глутаминовой кислоты. Полученные макромолекулы, содержащие концевые NH_2 группы, были использованы для введения люминесцентных фрагментов.

Как правило, в качестве ядра дендримера используют гексахлорциклотрифосфазен [177], однако получены дендримеры и на основе октахлорциклотетрафосфазена [178, 179]:





1.4 Направления практического применения функционализированных арилоксициклофосфазенов и полимеров на их основе

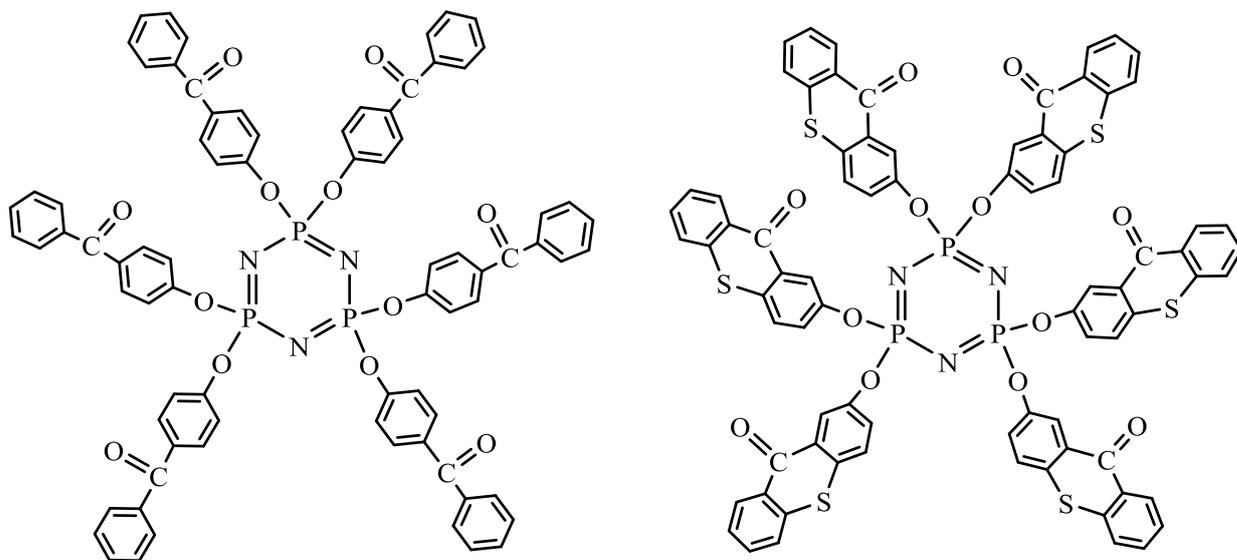
До сегодняшнего момента получено и охарактеризовано более 5000 различных цикло- и полифосфазенов [1, 32, 48], потенциальное практическое применение которых лежит в следующих областях: полимеры с высокой гибкостью цепей при низких температурах [1], с высокой термостойкостью [180] и негорючестью [1], с высоким кислородным индексом горения и низким выделением дыма [181], с высокой химической стойкостью [59], в медицине [182], фотохимии [1], металлоорганической и координационной химии [1], мембранной технологии [1], жидких кристаллах [183], нелинейной оптике [184], фотохромизма [185], катализа [186], электрической проводимости [187, 188], органонеорганических гибридных материалов [189, 190].

Судя по количеству встречающихся работ в научной периодике, за последние несколько десятилетий внимание к функционализированным арилоксициклотрифосфазенам, наиболее стабильных соединений среди органофосфазенов, только растёт [1, 92].

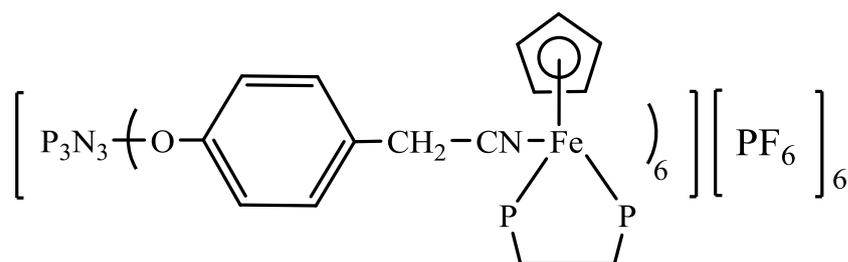
С тех пор, как было открыто [17], что цикло- и поли- фосфазены при длине волны света 220-230 нм проявляют свойства светопрозрачных материалов, а при свете с большой длиной волны не поглощают фотонов, началось всестороннее рассмотрение возможности их применения в качестве основы фотоактивных материалов. С учетом возможности получения на основе ГХФ разнообразных хромофоров, было разработано большое число фотоактивных материалов. Так, в работе [178] показано, что даже молекула ГХФ, в которой шесть атомов хлора замещены на феноксильные радикалы, проявляет хорошие флуоресцентные свойства. В этой же время для полифосфазенового аналога данные показатели ниже, причиной чему вероятно является более слабое π - π взаимодействия феноксигрупп.

Замещением атомов галогена в ГХФ 4-гидроксибензофеноном и 3-гидрокситиоксантоном получены интересные фоточувствительные соединения,

способные к фотоиницированию свободной радикальной полимеризации виниловых мономеров [1]:



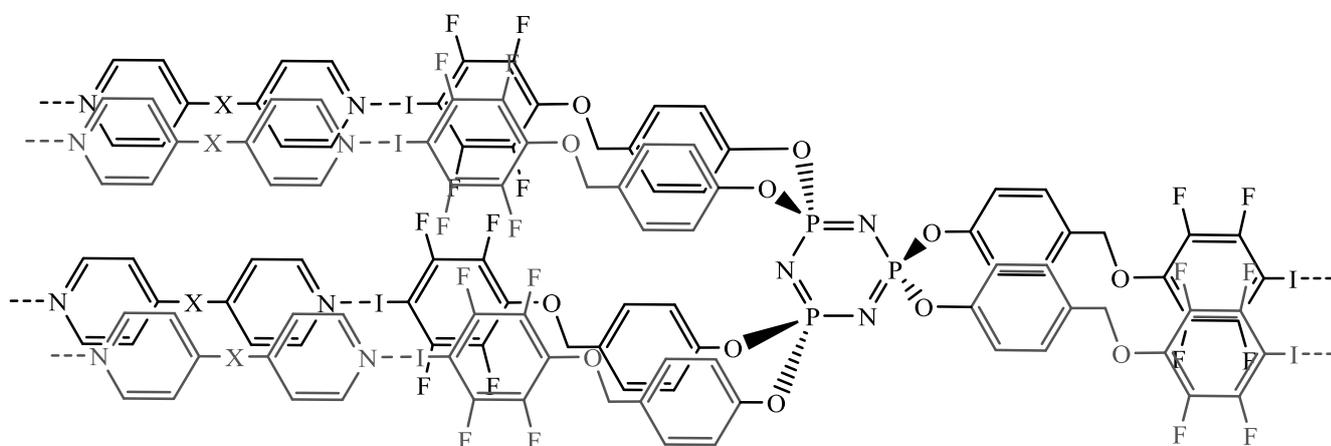
Высокая функциональность арилоксициклотрифосфазенов позволяет получать на их основе разнообразные дендримерные структуры [171, 191-193] и звездообразные и сверхсшитые полимеры [166, 194]. Фосфазенсодержащие дендримеры способствуют увеличению растворимости углеродных нанотрубок [192], обладают флуоресцентными свойствами и являются основой для получения органометаллических комплексов [191, 171], примером чего может служить комплекс Fe и Ru с арилоксициклотрифосфазеном, содержащим нитрильные заместители:



Основной для образования звездообразных полимеров служат циклофосфазены, атомы хлора в которых замещены на органические радикалы, способные инициировать ионную полимеризацию, в процессе которой и происходит формирование соответствующей структуры, а образующиеся полимеры обладают хорошими термическими, оптическими и механическими свойствами [166, 194].

Возможность получения на основе арилоксициклофосфазенов ионных жидкостей [195], обладающих превосходными термическими и трибологическими характеристиками, позволяет использовать их в качестве смазочных материалов для турбин двигателей авиационной техники.

Инженерия кристаллов и молекулярных рецепторных систем является ещё одним направлением использования фосфазенов, благодаря возможности создания на их основе самоорганизующихся надмолекулярных структур, примером чего может служить самоорганизация замещенных циклотрифосфазенов в присутствии бипиридиновых производных [196]:



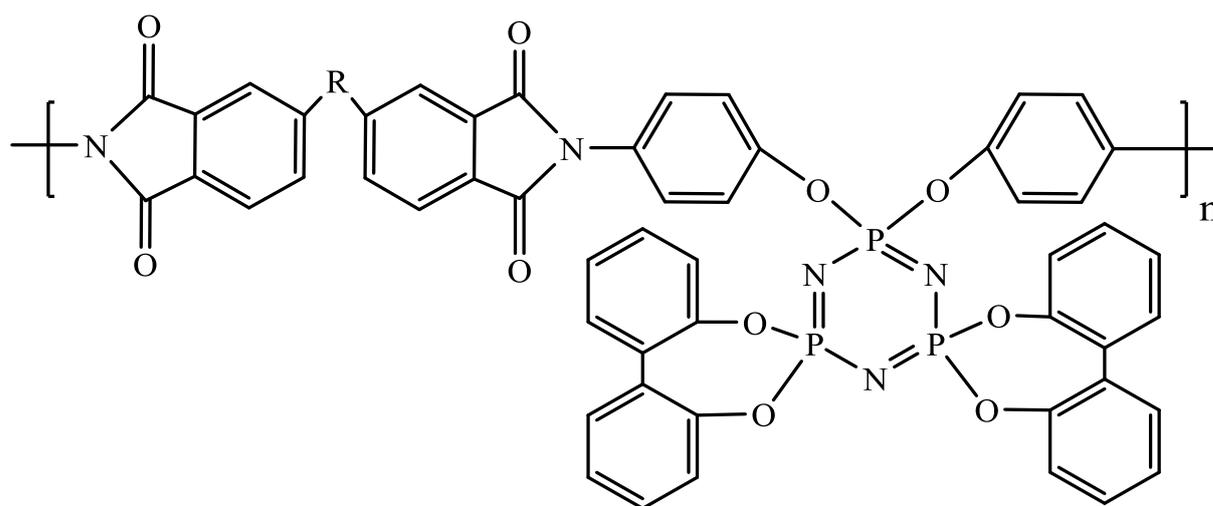
Но наиболее важным аспектом применения арилоксициклофосфазенов, является их использование в качестве антипиренов, что возможно благодаря их отличительной огнестойкости и способности к самозатуханию [92]. Включение фосфазенов в полимерную цепочку существенно увеличивает стойкость к горению и высоким температурам последних, что характеризует арилоксициклофосфазены как эффективные модификаторы высокомолекулярных соединений. В то же время они, в отличие от распространённых и широко известных антипиренов аддитивного типа, таких как карбонат кальция, меламин, диоксида кремния, оксида титана и др., за счёт химического связывания с матрицей композиции являются антипиренами реакционно-способного типа, тем самым не ухудшают механических свойств.

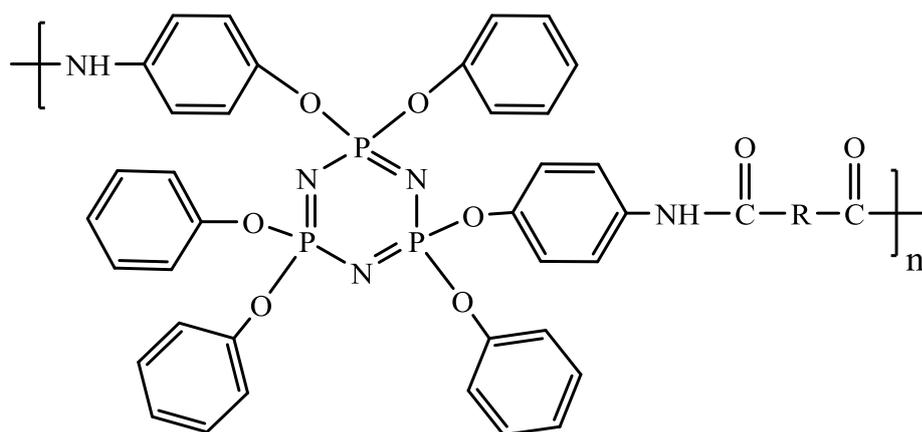
Причиной таких огнестойких свойств является наличие в фосфазенах чередующихся атомов фосфора и азота, совместное применение которых

способствует синергизму эффектов, тормозящих горение [128]. С другой стороны фосфорорганические молекулы, являясь эффективными акцепторами радикалов, препятствуют горению по механизму тушения, препятствуя процессам горения, по своей природе являющихся экзотермическими свободно-радикальными реакциями. Наличие азотсодержащих фрагментов, в свою очередь, способствует образованию в процессе горения инертного газа и высокопористого кокса, обеспечивающего тепловую изоляцию и предотвращение вследствие этого распространения горения. Наличие в молекулах арилоксицилотрифосфазенов довольно прочных связей P-N будет способствовать наряду с пониженной горючестью и большей термостойкости.

Так в работе [142] отмечена негорючесть и термостойкость полиэфира на основе (*транс*-2,4-дикарбоксифенокси-2,4,6,6-тетрафенокси)циклотрифосфазена и дифенолпропана, который стабилен при 390°C, и его сополимера с терефталевой кислотой, который при 600°C теряет только 36% своего веса.

Большое количество работ посвящено получению термостойких и негорючих полимеров, макромолекулы которых состоят из чередующихся амидных или имидных и циклофосфазеновых фрагментов [121, 114-119]:





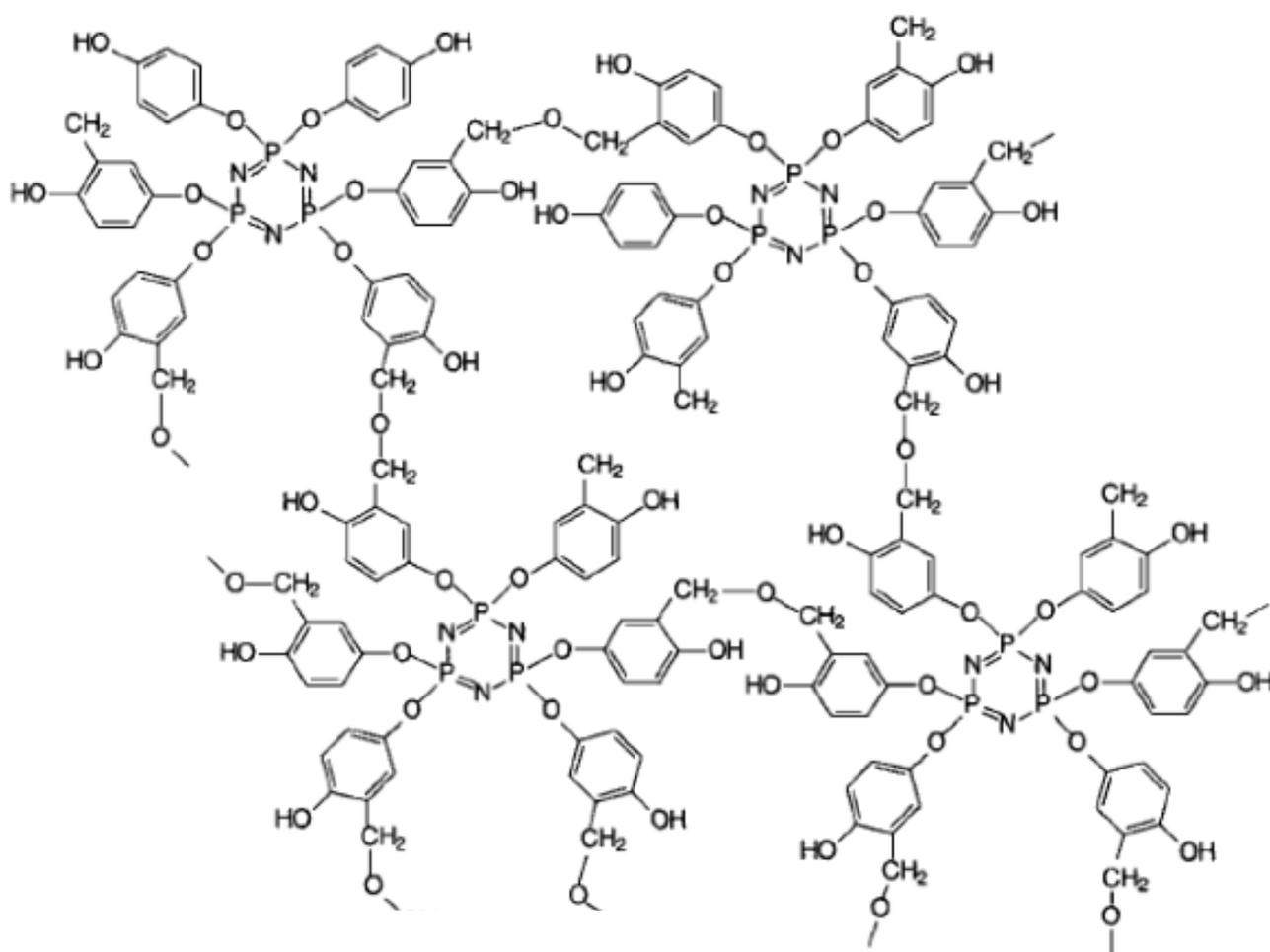
Такие жесткоцепные полиимиды и полиамиды характеризуются высокой термо- и огнестойкостью, повышенной термоокислительной стабильностью и хорошим выходом кокса, препятствующего горению.

Применение аминофеноксидциклофосфазенов в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров [110-113], способствует повышению термостойкости отвержденных композиций на 50-70°C, по сравнению со смолами, отвержденными обычными отвердителями, и препятствует их горению.

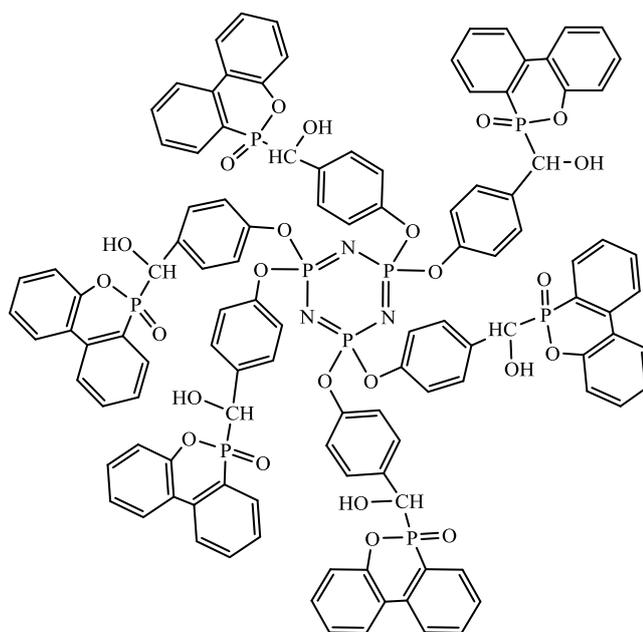
Введение арилоксициклофосфазенов в боковые участки цепей полимеров также способствует проявлению повышенных термических свойств последних [156, 157, 125, 159, 197, 198]. Так, например, полимер, полученный радикальной полимеризацией 2,4,4,6,6-пентахлоро-2-(4'-винил-4-бифенилокси)циклотрифосфазена и его сополимеры с акриловыми мономерами [156, 125] проявляют великолепные термические свойства и обладают повышенной огнестойкостью. В процессе горения при температуре 800°C он образует 53% кокса, что является лучшими показателями среди полимеров, получаемых цепной радикальной полимеризацией. Подобные полимеры нашли применение не только в области термостойких материалов, но и материалов с повышенной стойкостью к атомарному кислороду [197], использующимся в аэрокосмической промышленности, а также как перспективные материалы для создания прямых метанольных топливных элементов [198].

Хорошую огне- и термостойкость проявляют также олигомеры полученные в результате поликонденсации функциональных групп содержащихся в

органических радикалах арилоксициклотрифосфазенов [176-178, 101, 102]. Так гекса-п-гидроксифеноксциклотрифосфазен в результате взаимодействия с формальдегидом в условиях щелочного катализа образует сшитый полимер, который в отличие от фенолформальдегидных смол, теряющих 50% массы уже при температуре порядка 450°C, теряет не более 20% своей массы при 700-750°C [102]:



Аналогичного эффекта удастся добиться и в случае арилоксициклотрифосфазенов, содержащих аминные, эпоксидные или гидроксильные группы; эти олигомеры могут выступать как в качестве исходных мономеров для получения эпоксидных смол, так и являться их отвердителями или аддитивными добавками-модификаторами [103, 126, 128-133, 199]:



Так добавление 20 масс. % 2,2'-бис(4-оксо-пента-глицидол-циклотрифосфазенфенил)пропана в промышленную эпоксидную смолу типа ЭД-22, позволяет при отверждении получить материал с кислородным индексом 29% (по сравнению с 22% у ЭД-22) и степенью негорючести V-0 (тест UL-94, основанный на международном стандарте ASTM D-1356/2002) [128]. В этой же работе отмечено, что степень V-1 достигается уже при введении в композицию 15% фосфазена, а эпоксидный олигомер с добавкой 20% фосфазена при удалении пламени горелки в случае вертикального закрепления испытуемого образца перестает гореть через 7-8 секунд, что свидетельствует о способности к самозатуханию. Как предполагают авторы, данная особенность связана с образованием вспученного слоя кокса на поверхности при горении, что препятствует течению частично-разрушенной и расплавленной эпоксидной смолы. Этот же слой может выступать в качестве защитного изоляционного покрытия для основного материала, препятствуя теплопередачи от пламени к материалу и распространению огня.

Отмечено также улучшение негорючести эпоксидных олигомеров на основе гекса(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазена [129], характеризующихся повышенным коксовым остатком при 600°C. В результате смешения промышленных эпоксидных смол с 50 масс. % бис-(4-гидрокси-фенилсульфонилфенокси)тетрафеноксидциклотрифосфазена и последующего

отверждения образующейся композиции, температура начала интенсивной потери массы повышается на 30°C [130].

Применение фосфазен-содержащих нанотрубок на основе циклотрифосфазена с эпоксидными группами и 4,4'-сульфанилдифенола для модификации эпоксидных олигомеров наряду с улучшением негорючести приводит к существенному улучшению механических характеристик: увеличению ударной вязкости с 30 до 52 кДж/м² и разрушающего напряжения при растяжении с 65 до 85 МПа [133].

Эпоксифосфазены пригодны для модификации и других видов полимеров, например, в работе [134] 2,2-бис-(2-метокси-4-метиленоксифеноксид)-4,4,6,6-бис[спиро(2',2''-диокси-1',1''-дифенил)]циклотрифосфазен был использован в качестве компатибилизатора, способствующего увеличению прочности на растяжение и адгезии между фазами двух полимеров, при создании композиции на основе полибутилентерефталата и полиамида.

Таким образом, функциональные арилоксициклотрифосфазены нашли широкое применение в различных областях науки и техники и являются перспективными материалами. Увеличение количества таких фосфазенов и нахождение более легких путей их получения является важной задачей современной науки.

Как видно из представленного обзора литературных источников по теме диссертации циклические олигомерные и полифосфазены можно рассматривать как второй по значимости класс элементоорганических соединений после силоксанов.

Каждый год выходит более 100 научных статей по синтезу новых олигомеров и полимеров на основе фосфазенов; эти соединения находят применение в супрамолекулярной химии, в медицине, в качестве систем доставки лекарственных систем и веществ, проявляющих антимикробные и антиканцерогенные свойства. Их используют для создания композиционных

материалов и модификации промышленных полимеров с целью придания им негорючести и увеличению термостойкости и механических свойств.

Среди огромного количества фосфазеновых соединений автором в рамках целей представленной работы были выбраны олигоорганоксидотрифосфазены, которые, как следует из представленного обзора, обладают достаточной устойчивостью и что, немаловажно, доступностью, обусловленной разработанностью метода получения исходного ГХФ из PCl_5 и NH_4Cl .

Однако синтез таких соединений сопряжен с рядом трудностей, а именно сложностью получения индивидуальных соединений при использовании бифункциональных радикалов в реакции с ГХФ, или невозможность присоединения радикалов, содержащих функциональные группы, подверженные нуклеофильным атакам. Для решения указанных проблем и оптимизации процесса получения таких соединений необходимо разработать простые методики их получения. Поэтому целью данной работы является получение функциональных оксидотрифосфазенов, содержащих гидроксильные, аминные или эпоксидные группы, способные образовывать химические связи с макромолекулами различных высокомолекулярных соединений и эффективно повышать свойства композиционных материалов на их основе.

Синтез функциональных производных олигоорганоксидотрифосфазенов открывает большие возможности как в области получения на их основе новых полимеров, так и использования их для модификации промышленных высокомолекулярных соединений, среди которых были выбраны акрилаты и эпоксидные смолы, благодаря их большой востребованности и возможности достижения синергизма полезных свойств при их совмещении с фосфазеновыми олигомерами.

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Функционализированные феноксициклотрифосфазены

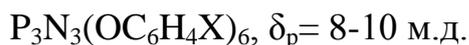
Основные превращения, осуществленные в настоящей части диссертации, представлены на общей схеме (1). Как следует из таблицы 1, практически все соединения I–XII получены с достаточными выходами, кроме гекса-(п-аминофенокси)циклотрифосфазена, который при использовании формильной защитной группы образуется в незначительном количестве; лишь в случае синтеза через бензилиден-4-аминофенол удалось выделить и очистить указанное соединение с выходом 40-50%.

Приведенные в таблице 1 соединения I–X – индивидуальные вещества характеризующиеся синглетным сигналом на ЯМР ^{31}P -спектрах с химическим сдвигом (δ_{p}) в области от 8 до 10 м.д., причем его величина мало зависит от природы функциональных групп X.

Во избежание возможных побочных реакций при синтезе арилоксифосфазенов необходимо, чтобы функциональные группы в феноле, помимо гидроксильной, были инертны по отношению к ГХФ, поэтому гидроксibenзальдегиды наилучшим образом подходят для синтеза соответствующих карбонилфосфазенов и дальнейших их последовательных превращений по альдегидным группам.

Протонные ЯМР-спектры изомерных карбонилфеноксициклотрифосфазенов в области 6,8-8,0 м.д. (рисунок 1) согласуются с изомерным составом этих соединений. Наиболее разрешенным является спектр пара-изомера, характеризующийся наличием дублета-дублетов при 7,86 и 7,99 м.д.; одновременно наблюдаются некоторое различие в положении сигнала протона карбонильной группы 10,14 м.д. для пара-изомера и 9,84 и 9,91 м.д. для мета- и орто-производных II и III, соответственно. На фосфорных ЯМР-спектрах несколько смещён сигнал атома фосфора орто-изомера (III) с $\delta_{\text{p}} = 8.9$ м.д. по сравнению с сигналами тех же атомов в спектрах соединений I и II ($\delta_{\text{p}} = 9.4$ м.д. и $\delta_{\text{p}} = 9.7$ м.д.).

Таблица 1 – Функционализированные циклотрифосфазеновые соединения



Обозначения	X	Выход, %	T _{пл.} , °C	Примечания
I	пара-C(O)H	72	150	Кристаллизуется при охлаждении расплава
II	мета-C(O)H	40	83	При охлаждении не кристаллизуется
III	орто-C(O)H	70	163	То же
IV	пара-COOH	80	320 (с разл.)	–
V	орто-COOH	77	310 (с разл.)	–
VI	мета-COOH	65	–	Разлагается выше 170 °C
VII	пара-CH ₂ OH	65	220	Кристаллизуется при охлаждении расплава
VIII	пара-NHC(O)CH ₃	60	260	Образует соединения включения с молекулами растворителя
IX	пара-NHC(O)H	50	–	–
X	пара-NH ₂	48	160– 162	Мол. масса 784 (MALDI)
XI	-CH ₂ OC(O)CH=CHCOOH + -CH ₂ OH (МПФ)	70	–	Число малеинатных групп может достигать 4 на один фосфазеновый цикл
XII	-C(O)OCH ₂ CH(OH)Met* + -COOH (МКФ)	50	–	Число метакрилат-содержащих радикалов можно регулировать в пределах от 1 до 5

* Met – метакрилатсодержащий радикал $-CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$

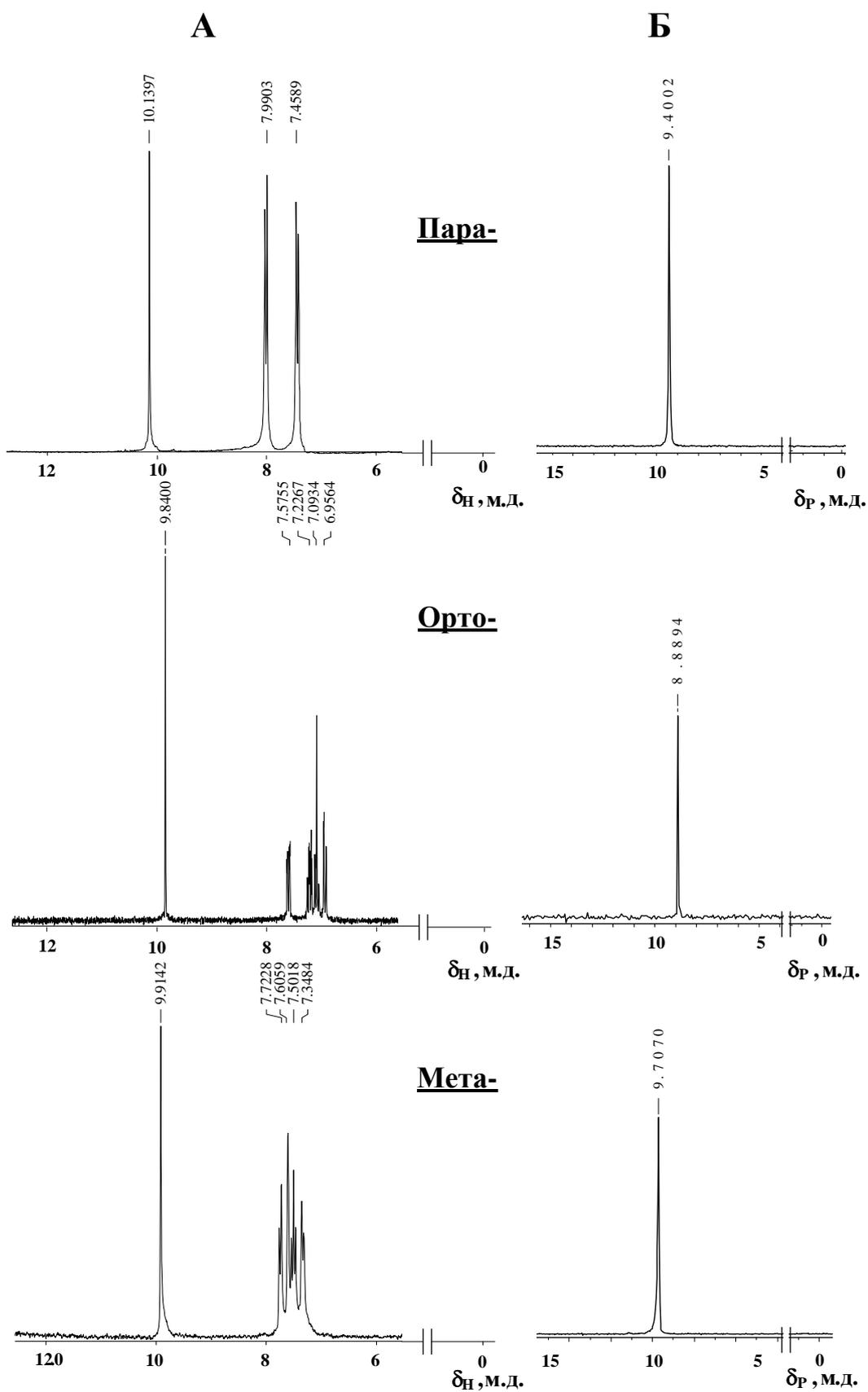


Рисунок 1 – ^1H (А) и ^{31}P (Б) спектры гексакарбонилфеноксциклотрифосфазенов I–III (схема 1).

Рентгенодифракционное исследование гекса-пара- и гекса-орто-карбонилфеноксциклотрифосфазенов выявило деформацию фосфазенового цикла в сравнении с ГХФ. Анализ кристаллической упаковки обоих образцов позволил установить, что в кристаллах молекулы объединяются за счет слабых С-Н...О взаимодействий. В случае пара-производного конформация фосфазенового цикла – полукресло с выходом атомов N(2) и P(2) из плоскости остальных атомов цикла (среднеквадратичное отклонение не превышает 0.01 Å) на 0.15 и 0.19 Å (рисунок 2 А). Следует отметить также наличие в образце специфических взаимодействий С(2)-Н(2)...О(9) с межатомным расстоянием Н...О 3.468 Å.

В случае орто-производного конформация фосфазенового цикла может быть описана как твист-ванна с выходом атомов P(2) и N(1A) на 0.18 Å и псевдоторсионным углом P(1)-N(2)-P(2A) 8.8° (рисунок 2 Б). Необычным в структуре гекса-орто-карбонилфеноксциклотрифосфазена является стекинг-взаимодействие с кратчайшим контактом С...С равным 3.468 Å.

Основные длины связей и валентные углы в молекулах I и III представлены в таблице 2.

Температуры плавления трех изомерных карбонилфеноксциклотрифосфазенов, приведенные в таблице 1, определены по данным ДСК (рисунок 3). Характерным здесь является то, что в отличие от пара-изомера, гексазамещенные орто- и мета-карбонилциклотрифосфазены при охлаждении не кристаллизуются и повторное нагревание образовавшихся стеклообразных тел не приводит к кристаллизации. Следует отметить, что пара- и орто-изомеры стабильны на воздухе, а мета-изомер при хранении постепенно окисляется.

Восстановлением гекса-пара-карбонилфеноксциклотрифосфазена получено кристаллическое соединение п-гексаметилфеноксциклотрифосфазен VII, которое однозначно идентифицировано ЯМР-спектрами ¹H и ³¹P (рисунок 4, а и б).

ИК-спектр соединения VII (рисунок 5) содержит максимумы поглощения соответствующие колебаниям связи O–H (3376 см^{-1}), C–H (ароматические валентные 3074 см^{-1} , алифатические валентные 2924 и 2872 см^{-1}), связей C–C ароматического кольца (1593 и 1505 см^{-1}) и связи P–N фосфазенового цикла в области $1260\text{--}1170\text{ см}^{-1}$.

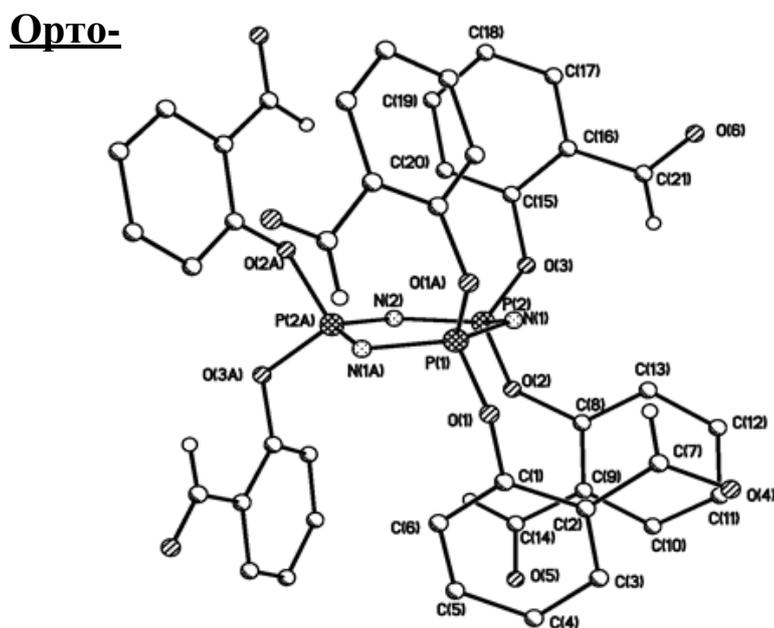
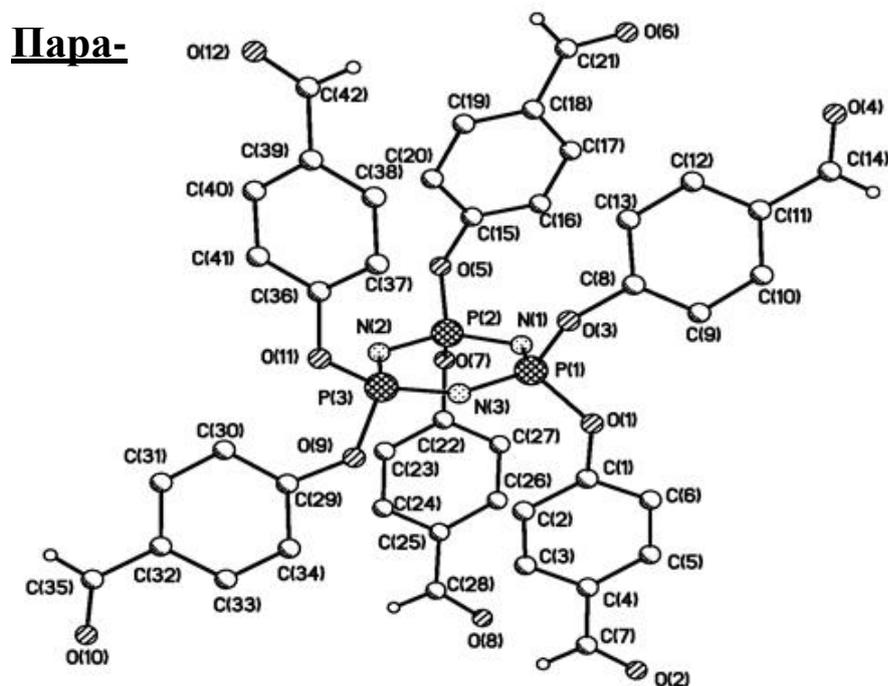


Рисунок 2 – Строение молекул пара- и орто-гексакarbонилфеноксициклотрифосфазенов по данным рентгеноструктурного анализа.

Таблица 2 – Длины связей и валентные углы в трифосфазеновом кольце гексакарбонилфеноксициклотрифосфазенов

Связь	Длина связи, Å		Угол	Величина угла, град	
	пара-изомер	орто-изомер		пара-изомер	орто-изомер
P(1)-N(1)	1.582	1.576	N(1)-P(1)-N(1)	116.54	–
P(1)-O(3)	–	1.576	N(1)-P(1)-O(1A)	111.14	–
P(1)-N(3)	–	1.581	P(1)-N(1)-P(2)	121.41	122.16
P(1)-O(1)	1.584	1.588	P(2A)-N(2)-P(2)	120.16	–
P(2)-O(5)	–	1.581	N(2)-P(2)-N(1)	117.90	117.04
P(2)-O(7)	–	1.583	N(2)-P(2)-O(2)	106.46	–
N(1)-P(2)	1.582	1.584	N(1)-P(2)-O(2)	111.70	–
P(2)-N(2)	1.581	1.583	N(2)-P(2)-O(3)	110.96	–
P(2)-O(2)	1.583	–	N(1)-P(2)-O(3)	109.23	–
P(2)-O(3)	1.590	–	N(1)-P(1)-O(3)	–	113.04
P(3)-N(2)	–	1.578	N(1)-P(1)-N(3)	–	117.96
P(3)-N(3)	–	1.578	N(2)-P(3)-N(3)	–	117.48
P(3)-O(9)	–	1.581	P(3)-N(2)-P(2)	–	122.57
P(3)-O(11)	–	1.581	P(3)-N(3)-P(1)	–	121.92

По данным ДСК метилольное соединение VII имеет температуру плавления 220⁰С, при охлаждении расплава оно кристаллизуется и при повторном нагревании плавится при этой же температуре (рисунок 4, в).

Гексакис-(гидроксиметилфенокси)циклотрифосфазен VII в случае нагревания выше температуры плавления отщепляет преимущественно воду вследствие метилольной конденсации, о чём свидетельствуют кривые динамического ТГА (рисунок 6, б). Потеря массы в интервале 250-400⁰С составляет 8%, что соответствует полному превращению метилольных групп.

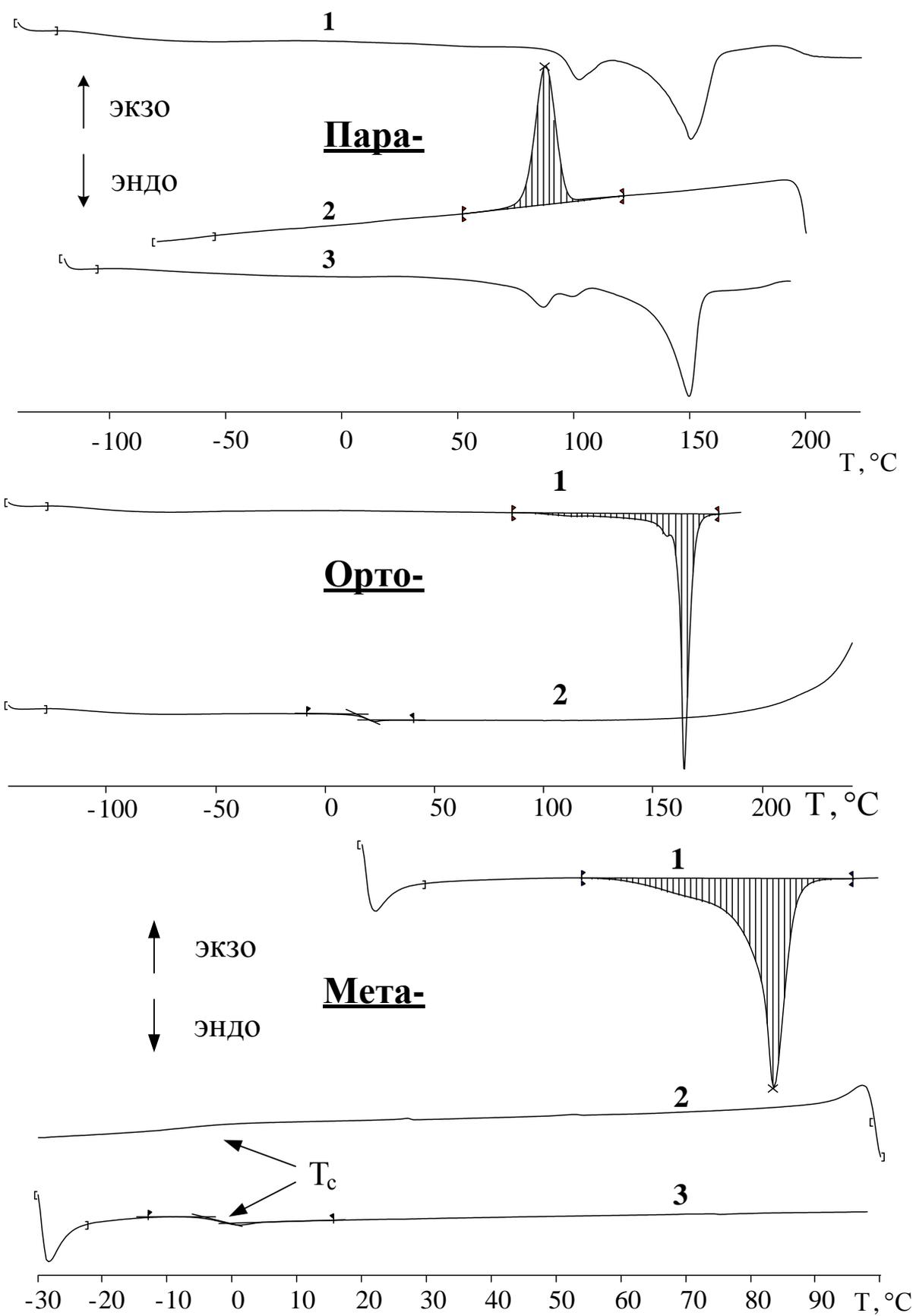


Рисунок 3 – ДСК- термограммы пара-, орто- и мета-гексакарбонил-феноксициклотрифосфазенов.

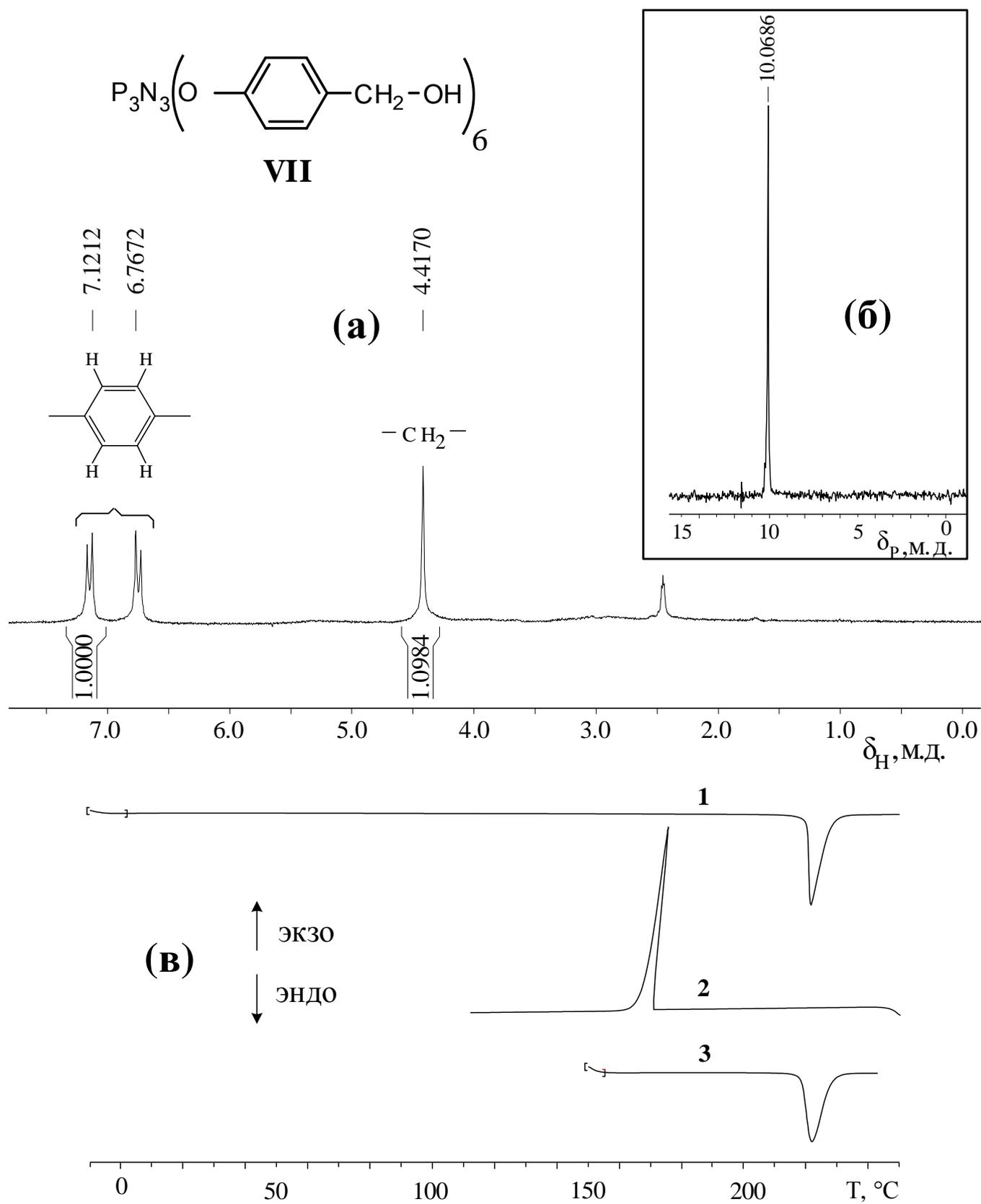


Рисунок 4 – Спектры ЯМР ^1H (а), ^{31}P (б) и кривые ДСК (в) гекса-пара-метиллолфеноксициклотрифосфазена VII

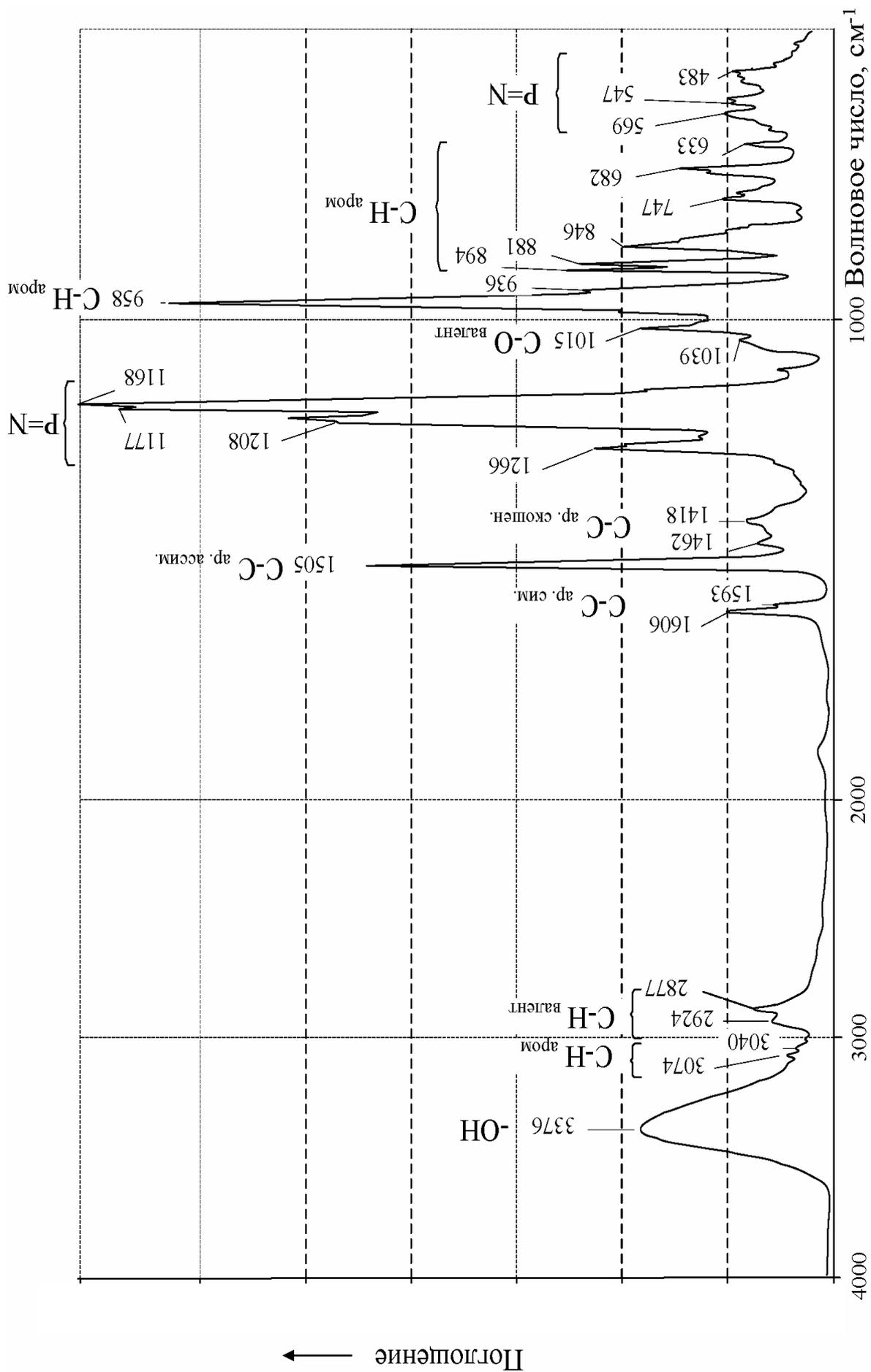


Рисунок 5 – ИК- спектр соединения VII

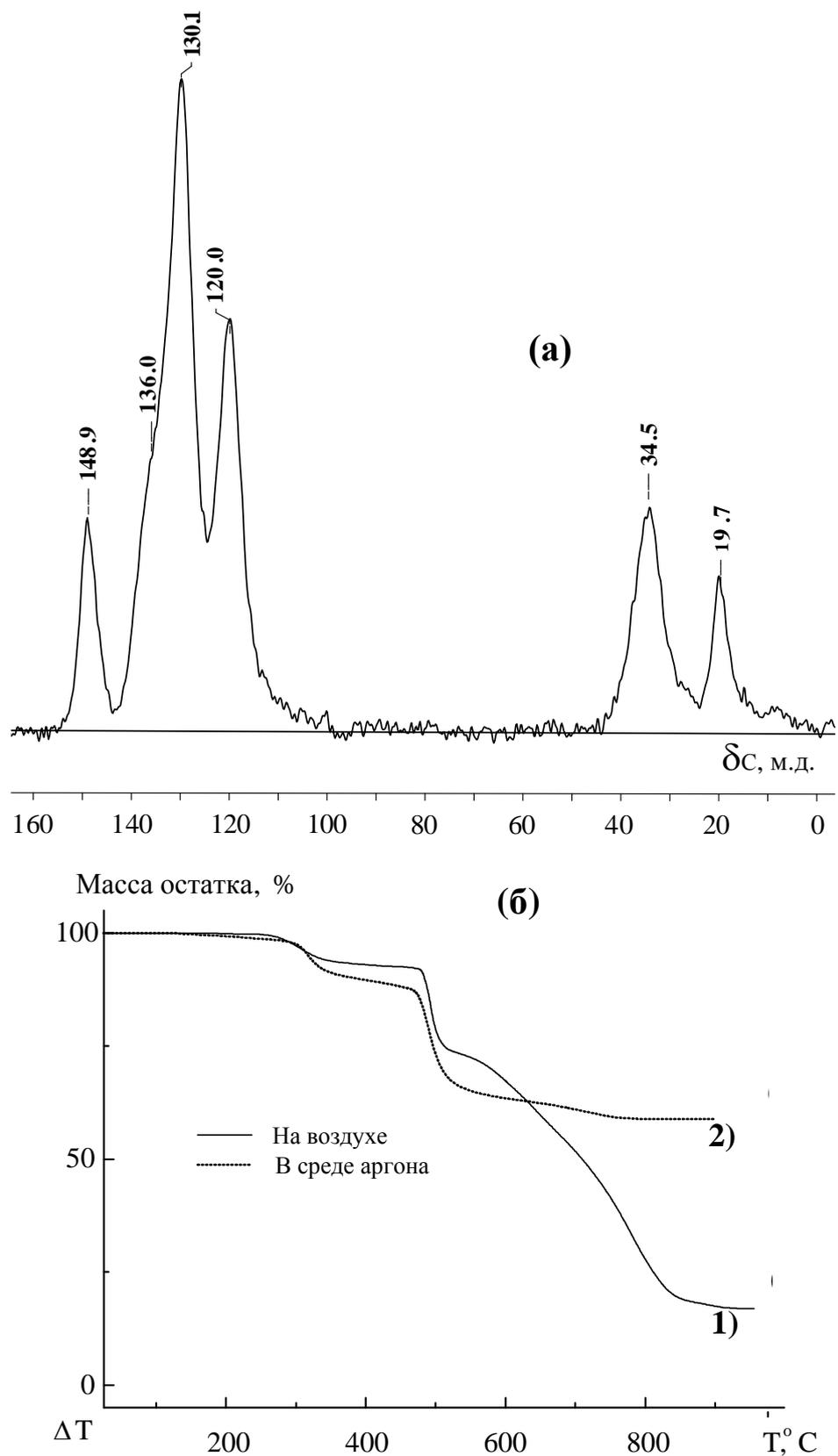


Рисунок 6 – Твердотельный ЯМР ^{13}C спектр прогретого гекса-пара-метилолфеноксициклотрифосфазена VII (а) и его ТГА кривая (б) при нагревании на воздухе (1) и в аргоне (2) со скоростью $5^{\circ}/\text{мин}$.

Этот факт подтверждает твердотельный ЯМР ^{13}C спектр (рисунок 6, а), на котором отсутствуют сигналы атомов углерода указанных групп в области $\delta_{\text{C}} = 60\text{--}70$ м.д. Образующийся в результате цикломатричный трёхмерный полимер является негорючим фосфорсодержащим аналогом фенолоформальдегидных олигомеров и стабилен при нагревании на воздухе до 450°C .

Окислением всех трёх альдегидных феноксициклотрифосфазенов проводили в стандартных условиях, при этом с достаточно высоким выходом (65-80%) были получены соответствующие гексакарбоксилфеноксициклотрифосфазены IV-VI.

Пара-изомер имеет температуру плавления 320°C , а орто-изомер 310°C , выше этих температур происходит процесс декарбоксилирования; гекса-(м-карбоксилфенокси)циклотрифосфазен разлагается при 170°C без плавления.

Соединения IV-VI идентифицированы ЯМР ^1H и ^{31}P спектрами (рисунок 7). Значения кислотных чисел карбоксилсодержащих феноксициклотрифосфазенов соответствуют вычисленным (~ 350 мг КОН/г).

Реакцией избытка Na-фенолята п-ацетамидофенола с гексахлорциклотрифосфазеном синтезирован и с выходом более 60% выделен гекса(п-ацетамидофенокси)циклотрифосфазен VIII, который является кристаллическим соединением с температурой плавления 260°C . Строение этого соединения подтверждено ЯМР ^1H и ^{31}P спектрами (рисунок 8).

Рентгеноструктурный анализ VIII показал, что конформация фосфазенового цикла – полукресло с выходом атомов P(1) и N(2) из плоскости цикла (рисунок 9) на $0,22$ и $0,14$ Å соответственно. В таблице 3 приведены значения основных длин связей и валентных углов в молекуле соединения VIII.

Анализ упаковки молекул VIII в кристалле показал, что они объединяются за счёт достаточно прочных связей $\text{N}\cdots\text{O}$ с расстоянием между донором и акцептором протона в пределах $2,732\text{--}2,965$ Å. Такие связи «сшивают» молекулы в трёхмерный каркас (рисунок 9, Б), в котором можно выделить достаточно большие каналы размером 14×15 Å, направленных вдоль кристаллографической оси *a*. При кристаллизации VIII из раствора в ТГФ эти каналы могут заполняться шестью сольватно-связанными молекулами растворителя (рисунок 9, В).

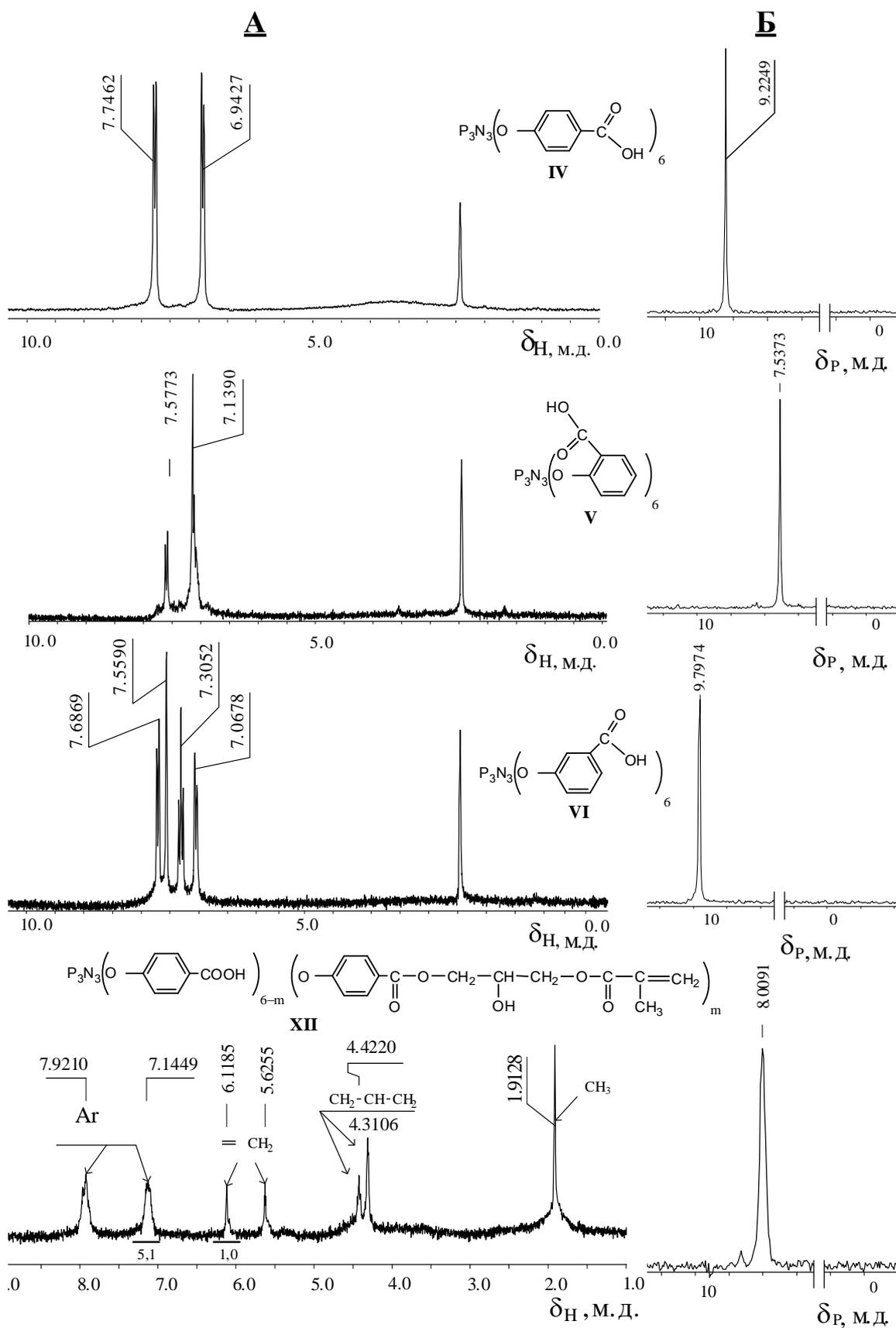


Рисунок 7 – ЯМР ^1H (А) и ^{31}P (Б) спектры пара-, орто-, мета-гексакарбоксилфеноксидтрифосфазенов и метакрилового производного пара-изомера.

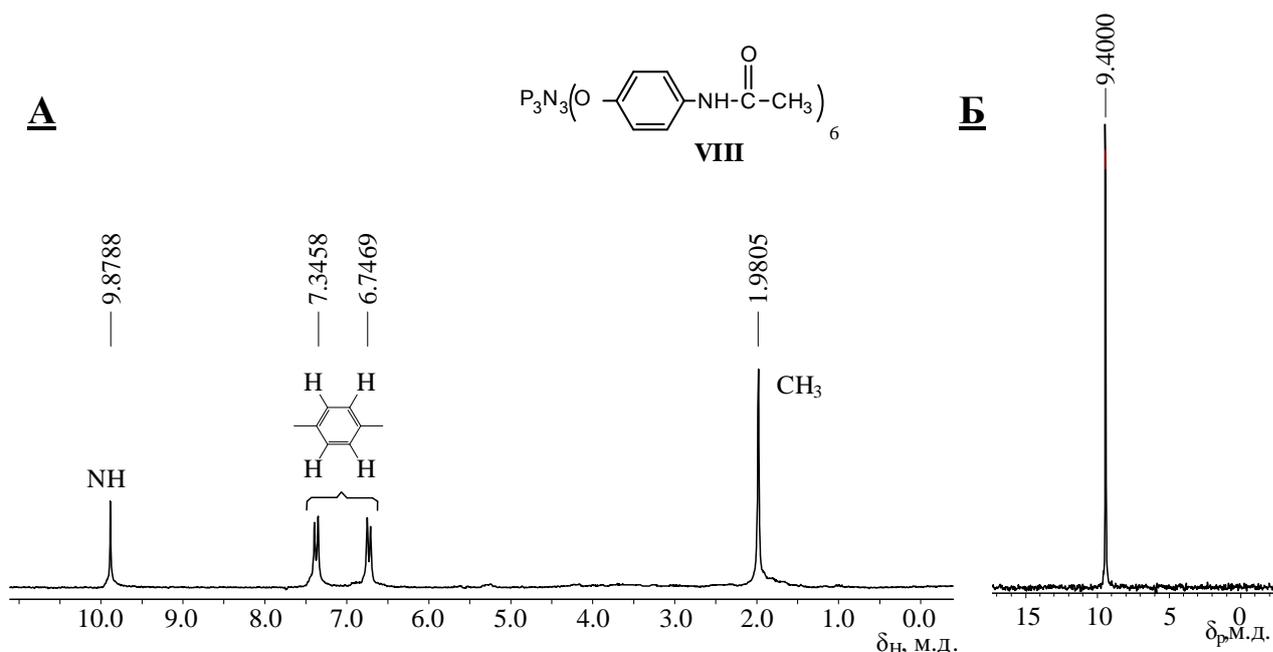


Рисунок 8 – ЯМР ^1H (А) и ^{31}P (Б) спектры гекса-п-ацетидафеноксикллотрифосфазена

Кривая ТГА для перекристаллизованного образца VIII имеет ступенчатый характер (рисунок 10 (а)). Низкотемпературный интервал в области 100 – 125°C, на котором теряется порядка 7% массы образца, очевидно, обусловлен разрушением кристаллосольвата и удалением ТГФ. Таким образом, при перекристаллизации происходит образование довольно прочного кристаллосольвата, образованного между гекса-п-ацетидафеноксикллотрифосфазеном и растворителем. Продукт, образовавшийся после удаления последнего, термически стабилен вплоть до температуры 325°C.

На кривой ДСК перекристаллизованного образца гекса-п-ацетидафеноксикллотрифосфазена при первом нагревании (рисунок 10 (б), кривая 1) последовательно проявляются несколько тепловых эффектов. Первый – эндотермический эффект при 99°C ($\Delta H = 31,6$ Дж/г), соответствует удалению сольватированного растворителя. Второй – экзотермический, расположен в температурном интервале 120-170°C и связан, очевидно, с рекристаллизацией разрушенных фрагментов кристаллической решётки VIII в процессе удаления растворителя ($\Delta H = 18,7$ Дж/г).

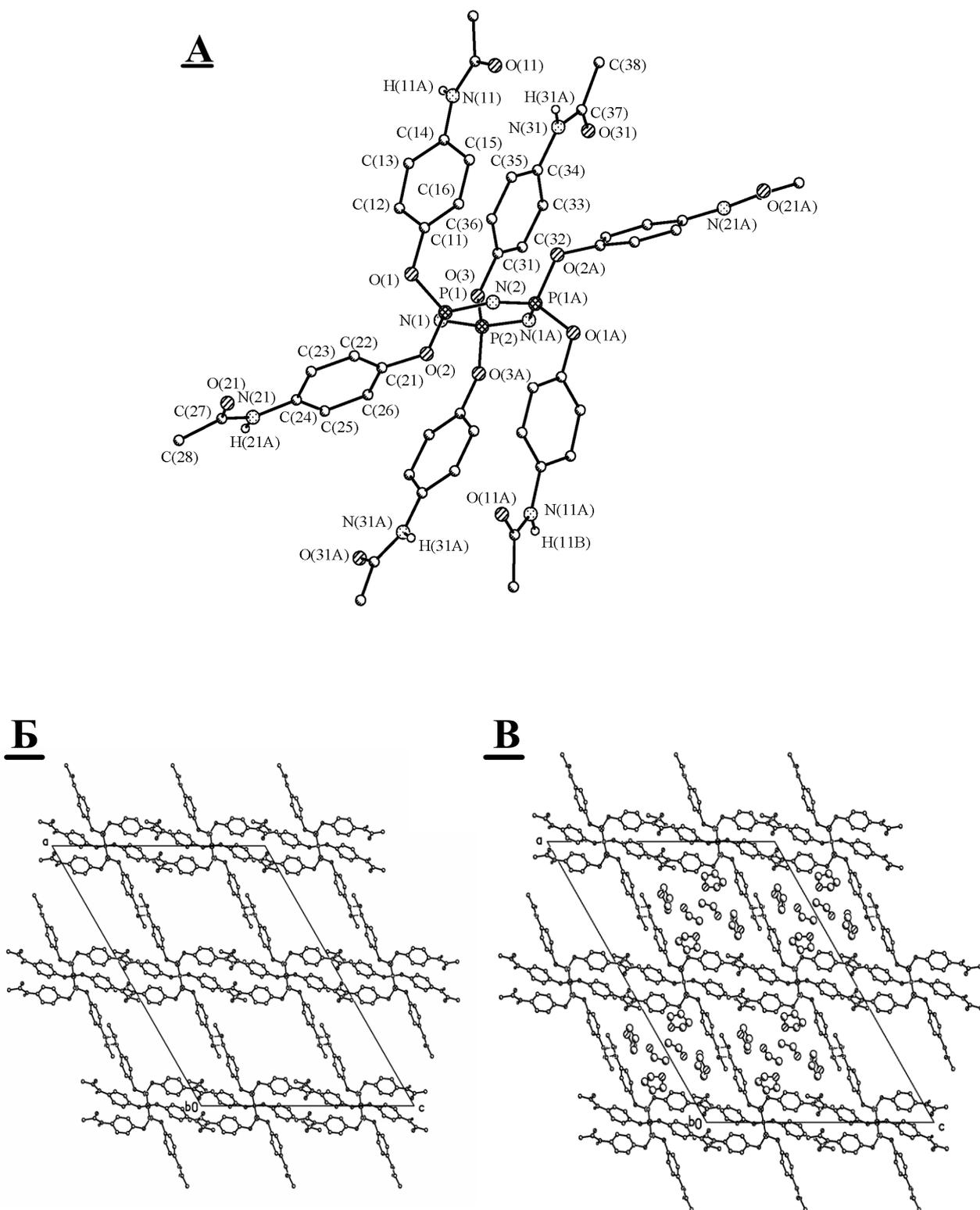


Рисунок 9 – Общий вид молекулы гекса-п-ацетидамофеноксициклотрифосфазена (VIII) по данным рентгеноструктурного анализа (А), и фрагмент его кристаллической упаковки с полостями в соединенном связями N-H.....O каркасе (Б) и этого же фрагмента, заполненного молекулами ТГФ (В).

Таблица 3 – Длины связей и значения некоторых валентных углов в соединении VIII

Связь	Длина связи, Å	Угол	Величина угла, град
P(1)-N(2)	1.577	N(2)-P(1)-O(2)	106.56
P(1)-O(2)	1.581	N(2)-P(1)-N(1)	117.3
P(1)-N(1)	1.580	O(2)-P(1)-N(1)	112.3
P(1)-O(1)	1.583	N(2)-P(1)-O(1)	110.4
P(2)-N(1)	1.577	O(2)-P(1)-O(1)	99.2
P(2)-O(3)	1.589	N(1)-P(1)-O(1)	109.5
		P(1A)-N(2)-P(1)	122.1
		P(2)-N(1)-P(1)	122.6
		O(3)-P(2)-O(3)	94.8

Наконец, третий – эндотермический пик с максимумом при 260°C, отвечает плавлению кристаллической фазы ($\Delta H = 80,6$ Дж/г). При охлаждении со скоростью 20 град/мин образец остается аморфным и на кривой ДСК (рисунок 10 (б), кривая 2) наблюдается лишь изменение теплоемкости образца в области температуры стеклования. На ДСК термограмме повторного нагревания гекса-п-ацетамидофеноксиклотрифосфазена (рисунок 10 (б), кривая 3) присутствует скачок теплоемкости при расстекловывании аморфной фазы ($T_c=113^\circ\text{C}$) и последовательные экзо- и эндо- термические эффекты отвечающие образованию и плавлению кристаллической фазы. Теплоты холодной кристаллизации и плавления VIII при повторном нагревании одинаковы и равны 54,5 Дж/г, а температура плавления (положение максимума эндотермического пика при 257°C) несколько ниже наблюдаемого при первом нагревании этого образца. Таким образом, кристаллизация из расплава в условиях ДСК эксперимента приводит к формированию более дефектной кристаллической фазы, чем при кристаллизации из раствора.

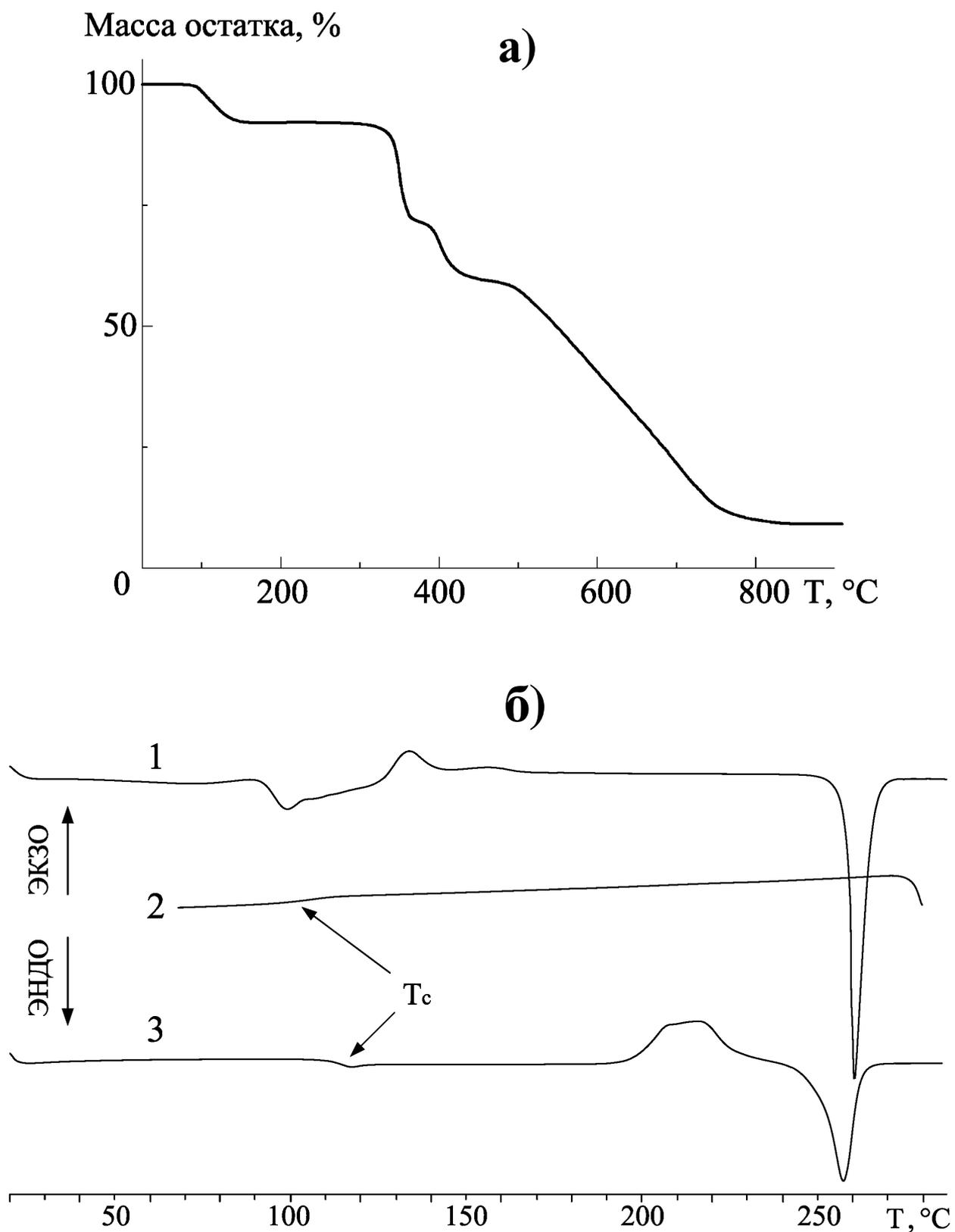
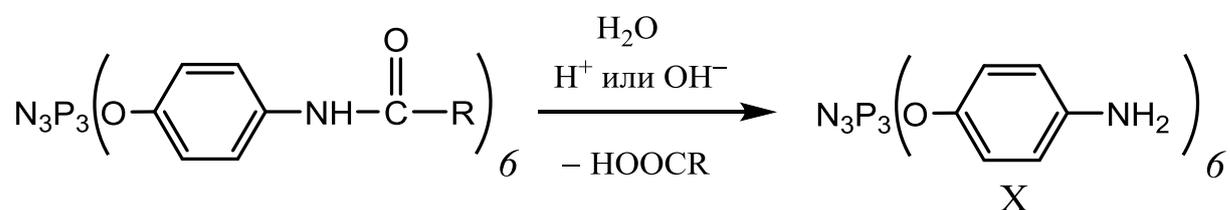


Рисунок 10 – Кривая ТГА (а) и ДСК (б) соединения VIII (1б, 3б – нагревание на воздухе и в атмосфере аргона соответственно, 2б – охлаждение).

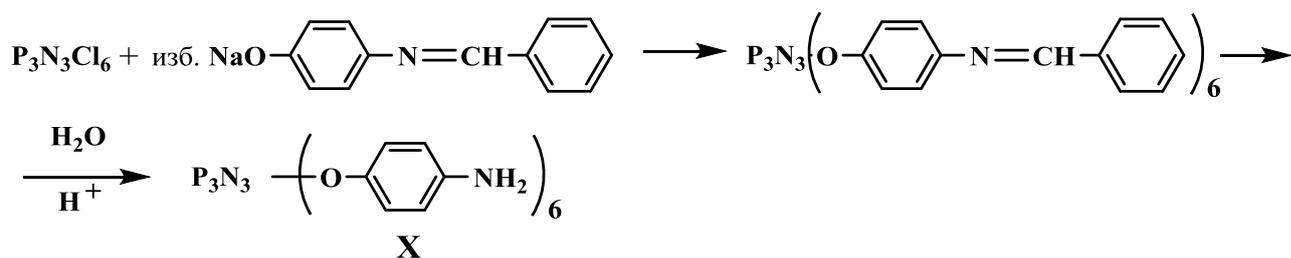
А синтезированное соединение VIII, несомненно представляет интерес в качестве молекул «хозяев» для образования супрамолекулярных ансамблей и получения на их основе полимеров с упорядоченной структурой, а также при удалении ацетильных групп оно является перспективным соединением для синтеза широкого спектра полимеров.

С целью получения гексакис-(*p*-аминофенокси)циклотрифосфазена X был осуществлен гидролиз гекса-(*p*-ацетаминофенокси)-(VIII) и гекса-(*p*-формаминофенокси)циклотрифосфазена (IX) в различных условиях:



где R = H (VIII) или CH₃ (IX)

Однако гидролиз VIII и IX сопровождался побочными превращениями затрагивающими фосфазеновый цикл и не приводящими к образованию искомого продукта X со сколько-нибудь существенным выходом. Поэтому синтез X был осуществлён через стадию шиффового производного ГХФ по схеме:



По этой схеме гекса-(*p*-аминофенокси)циклотрифосфазен X получен с выходом до 70% и охарактеризован ЯМР ¹H и ³¹P-спектроскопией, а его MALDI-масс спектр содержит три характерных сигнала (рисунок 11). Сигнал с *m/z* равный 784 соответствует X, а сигналы с *m/z* = 806 и 822 отвечают его катионизированным натрием и калием формам соответственно.

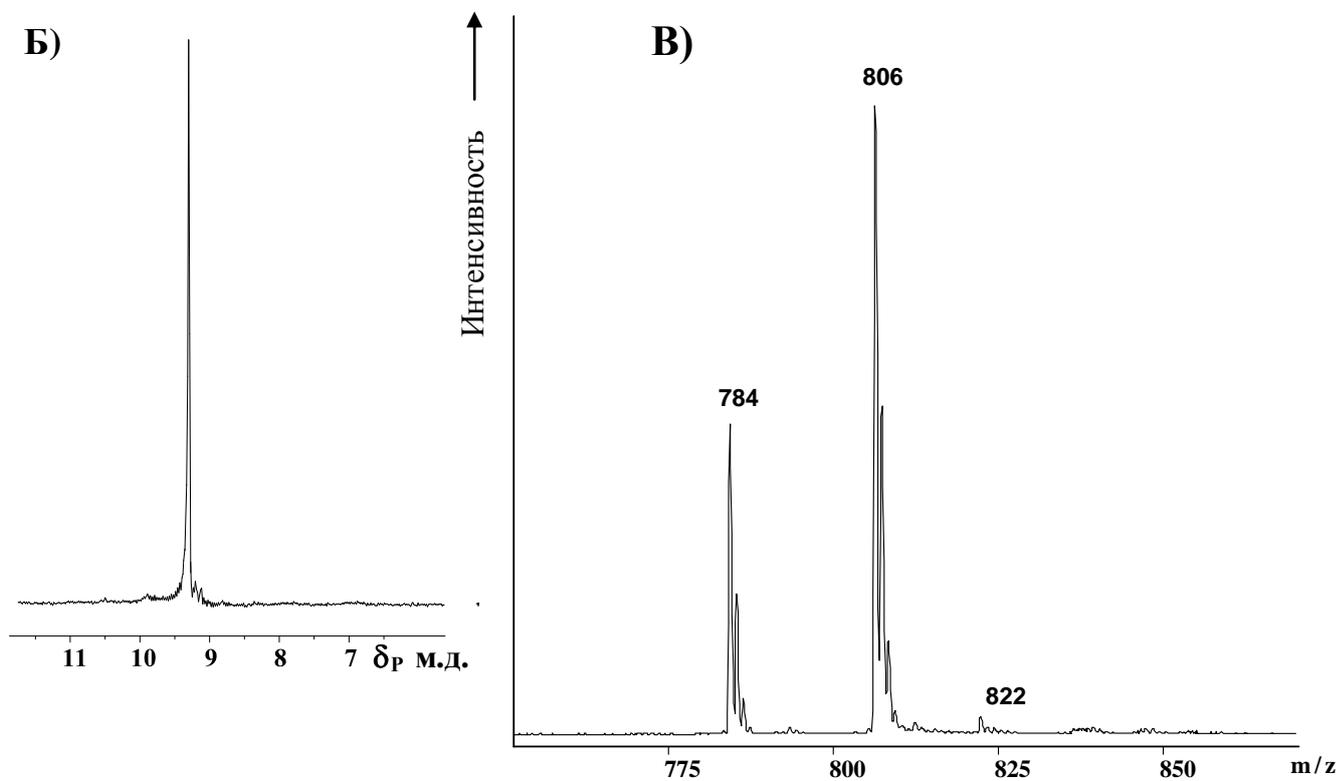
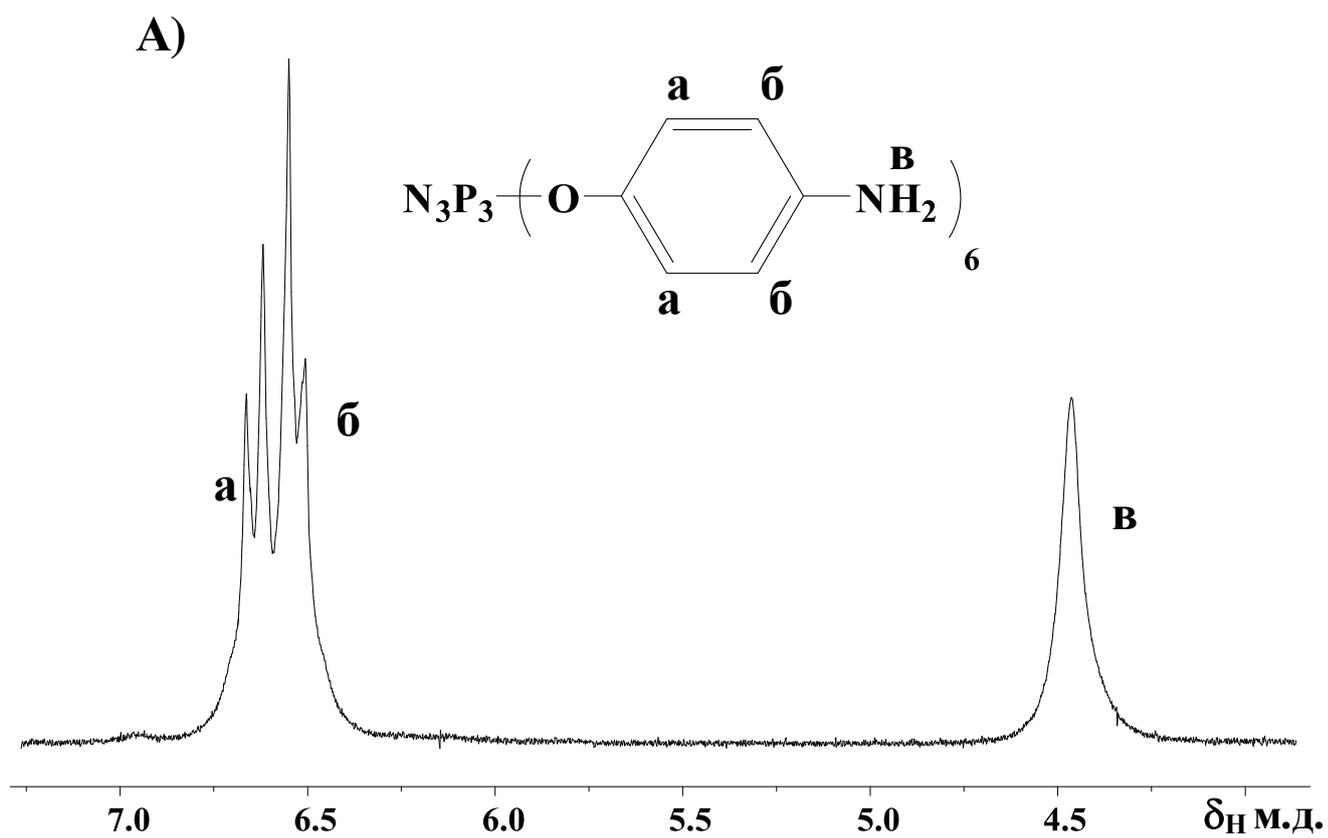


Рисунок – 11 ^1H (А), ^{31}P (Б) и MALDI-TOF (В) спектры гекса-п-аминофеноксиклотрифосфазена X.

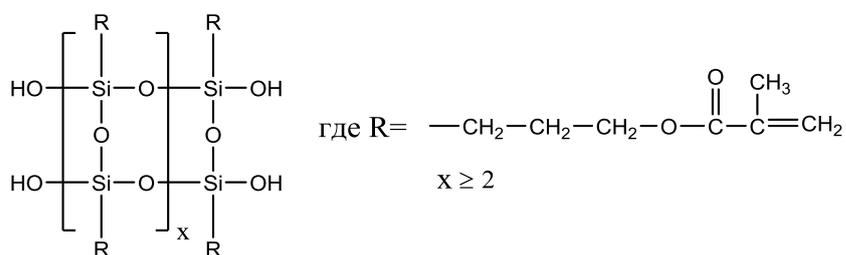
Метилольные и карбоксильные феноксифосфазены VII и IV были использованы для получения их непердельных производных реакциями, соответственно с малеиновым ангидридом или глицидилметакрилатом. Полученные олигомеры XI и XII, не являются индивидуальными, а представляют собой смеси соединений со значениями m и n , указанными на схеме 1 и в таблице 1.

Состав этих смесей, полученных при исходном мольном соотношении циклофосфазен : малеиновый ангидрид (глицидилметакрилат) в пределах 1 : 3 – 1 : 5 включает набор соединений с n и m от 1 до 6, что свидетельствует о статистическом характере как ацилирования, так и алкилирования.

^1H и ^{31}P -ЯМР спектры соединений XI (рисунок 12) и XII (рисунок 7) подтверждают их строение, но по ним невозможно оценить содержание продуктов с различной степенью присоединения реагентов. Это удалось сделать при анализе MALDI-TOF масс-спектров XI и XII, хотя эти спектры существенно различаются (рисунки 12 и 13).

Если в случае малеинатарилоксифосфазенов XI на спектрах проявляются пики со значениями m/z , соответствующим соединениям с 1-4 карбоксильными группами, то на спектре метакрилатсодержащих продуктов XII рядом с каждым пиком индивидуального соединения с 1-5 метакриловым радикалом появляются пики с уменьшенными на 15 единиц значениями m/z , что соответствует частичной потере от одной до нескольких метильных групп.

Для выяснения возможных причин этого необычного явления, протекающего в процессе десорбции-ионизации при анализе методом MALDI, нами гидролитической поликонденсацией γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана были синтезированы олигометакрилоксипропилсилсесквиоксаны (OMCCO) общей формулы:



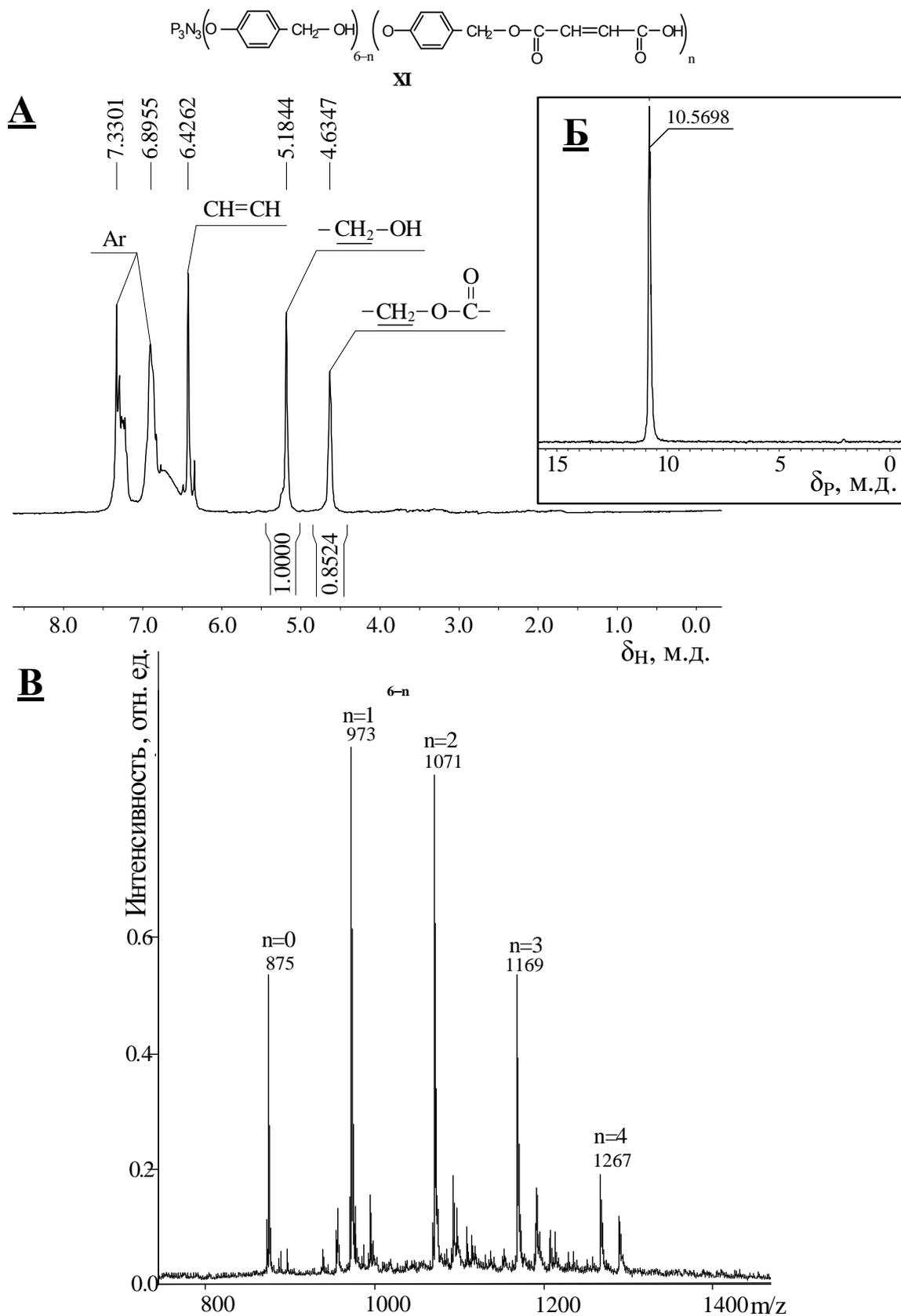


Рисунок 12 – ЯМР ^1H (А) и ^{31}P (Б) и MALDI-TOF (В) спектры продукта XI, полученного ацилированием гекса-пара-метилолфеноксициклотрифосфазена VII малеиновым ангидридом.

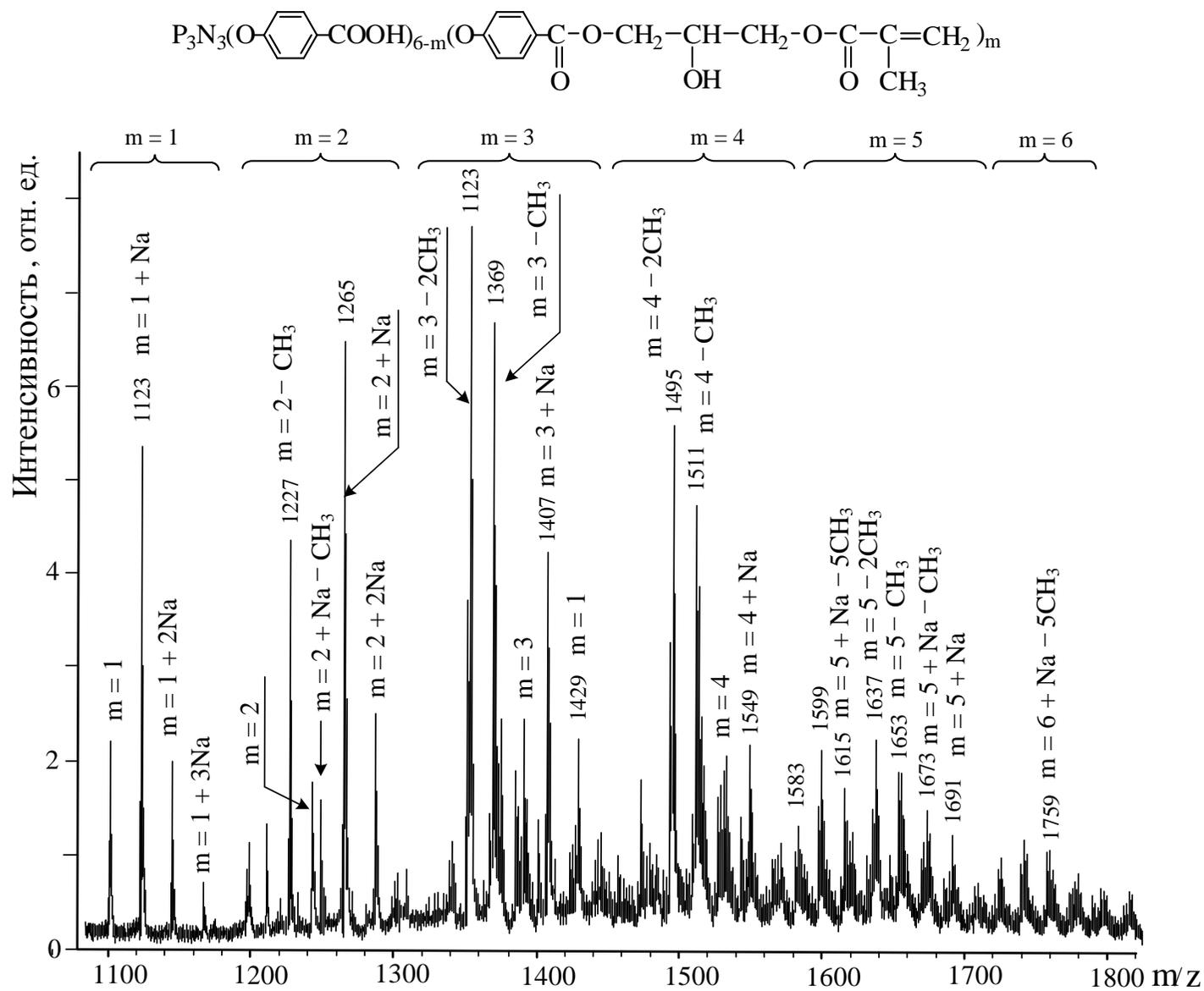


Рисунок 13 – MALDI-TOF масс-спектр соединения XII

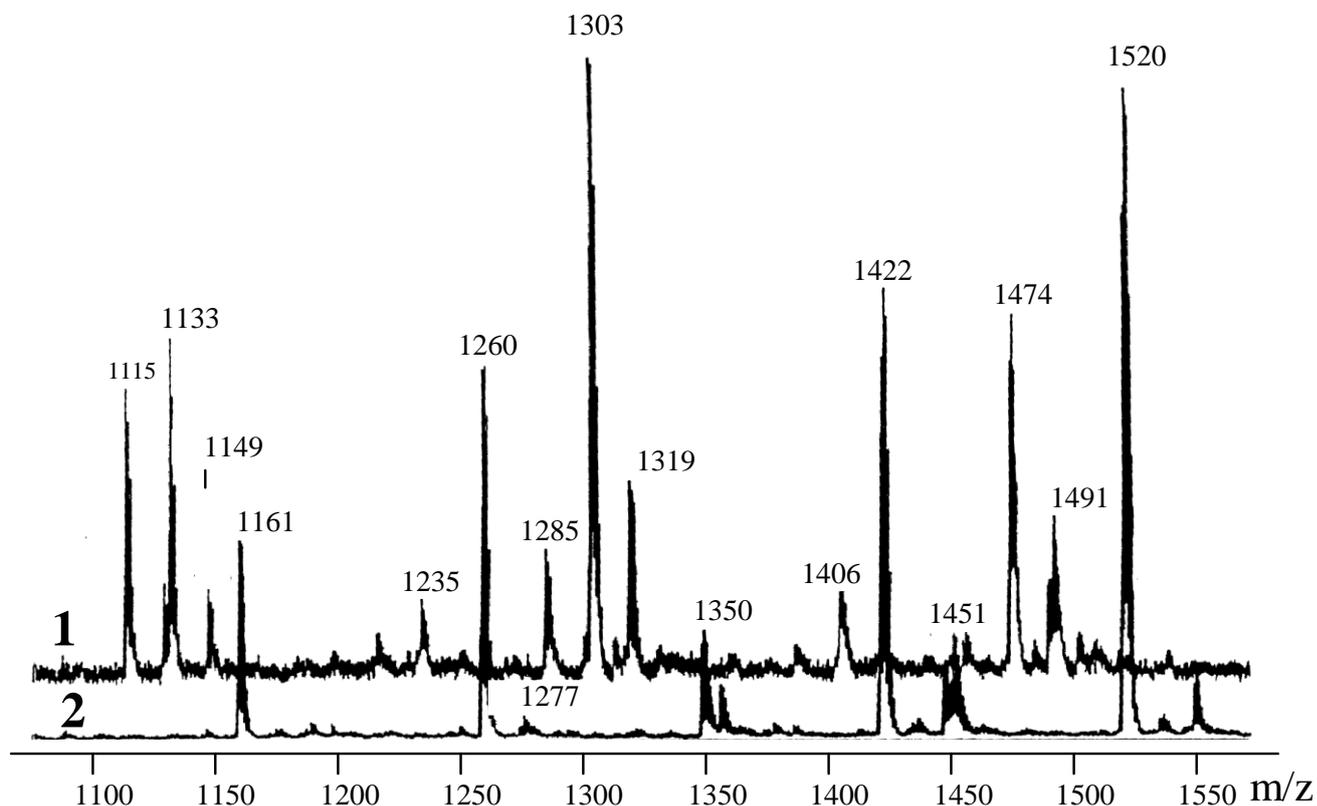
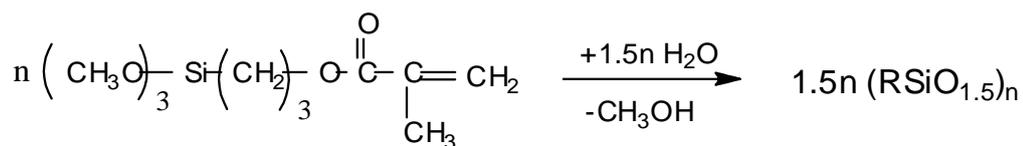
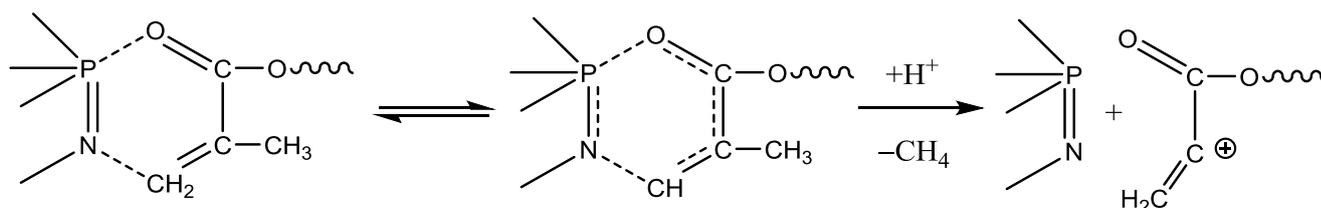


Рисунок 14 – MALDI-T OF масс-спектры олигометакрилоксипропилсилсесквиоксана (1) и продукта его триметилсилирования (2).

MALDI-TOF масс-спектры OMCCO (рисунок 14) содержат пики соединений с m/z от 900 до 1500, соответствующих значениям $x \geq 2$, а также незначительной интенсивности пик кубического октамера T_8 ($m/z=1455$), но сколько-нибудь заметных превращений метакриловых групп, соответствующих отщеплению от них метильных радикалов как в случае XII, на спектрах не фиксируется.

Причина столь необычного для химии метакрилатов и полиметакрилатов явления пока неясна и требует специального исследования, выходящего за рамки настоящей работы. Здесь можно отметить два вероятных фактора. Первый – это

условия десорбционно-ионизационного процесса, в котором в результате кратковременного (~10 нс) воздействия лазерного луча развиваются высокие локальные температуры, способствующие как десорбции – переводу анализируемого вещества в газовую фазу, так и его ионизации. Вторым фактор – возможное облегчение этой ионизации вследствие координации карбонильного атома кислорода сложно-эфирной связи с фрагментами P=N фосфорного цикла по следующей схеме:

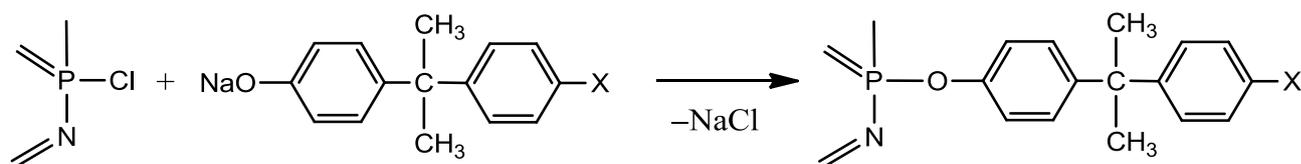


Образование карбокатиона должно способствовать десорбции аналита и его перемещению в детектор ионов.

Следует отметить, что MALDI-TOF-масс-спектр соединения XII (рисунок 13), несмотря на его кажущуюся сложность позволяет довольно точно оценить состав продуктов, образующихся при реакции глицидилметакрилата с гекса-(*p*-карбоксифенокси)циклотрифосфазеном по сумме интенсивностей (высоты) пиков для соединений с конкретным значением *m*, так как в исходных до анализа в масс-спектрометре образцах XII отщепления метильных групп не может быть.

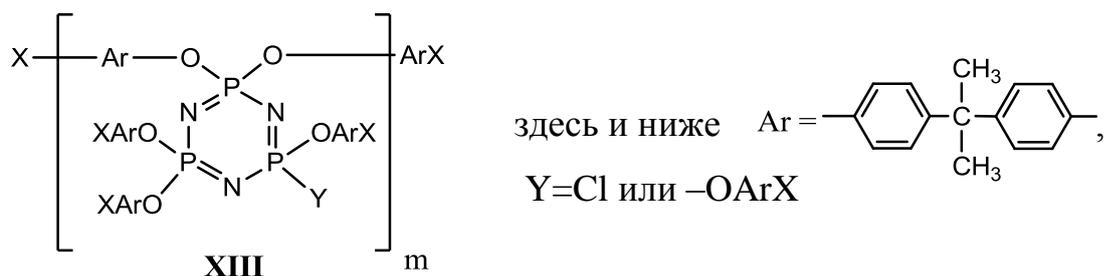
2.2 Функционализированные арилоксициклотрифосфазены на основе 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана (дифенилолпропана)

Использование в реакциях замещения атомов хлора в ГХФ вместо монофенольных производных двухядерного дифенола представляется целесообразным в связи с меньшей подверженностью ароматических ядер побочным превращениям, в частности, окислению и близкой реакционной способностью обеих ОН- групп. Ниже представлена общая схема получения фосфазеновых производных дифенилолпропана:



где X = OH, ONa или $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Специфической особенностью дифенилолпропана является практическая невозможность получения его монофенолятных производных: при реакции с натрием или с NaOH всегда образуется равновесная смесь моно и дифенолятов и исходного дифенола; последний при выбранных условиях с ГХФ не реагирует, а дифенолят при взаимодействии с другими фосфазеновыми циклами будет приводить к образованию олигомерных молекул, содержащих соединенные диоксиароматическими фрагментами замещенные трифосфазеновые циклы:



На примере монофенолята дифенилолпропана установлено, что при мольном соотношении ГХФ:диан = 1:8 добиться полного замещения атомов хлора в ГХФ удастся только при осуществлении процесса в диглиме при 70⁰С; в среде тетрагидрофурана по данным ЯМР ³¹P-спектров (рисунок 15) образуется смесь гекса- (Y=OArX) и пентазамещенных продуктов (Y=Cl) в соотношении 2:1.

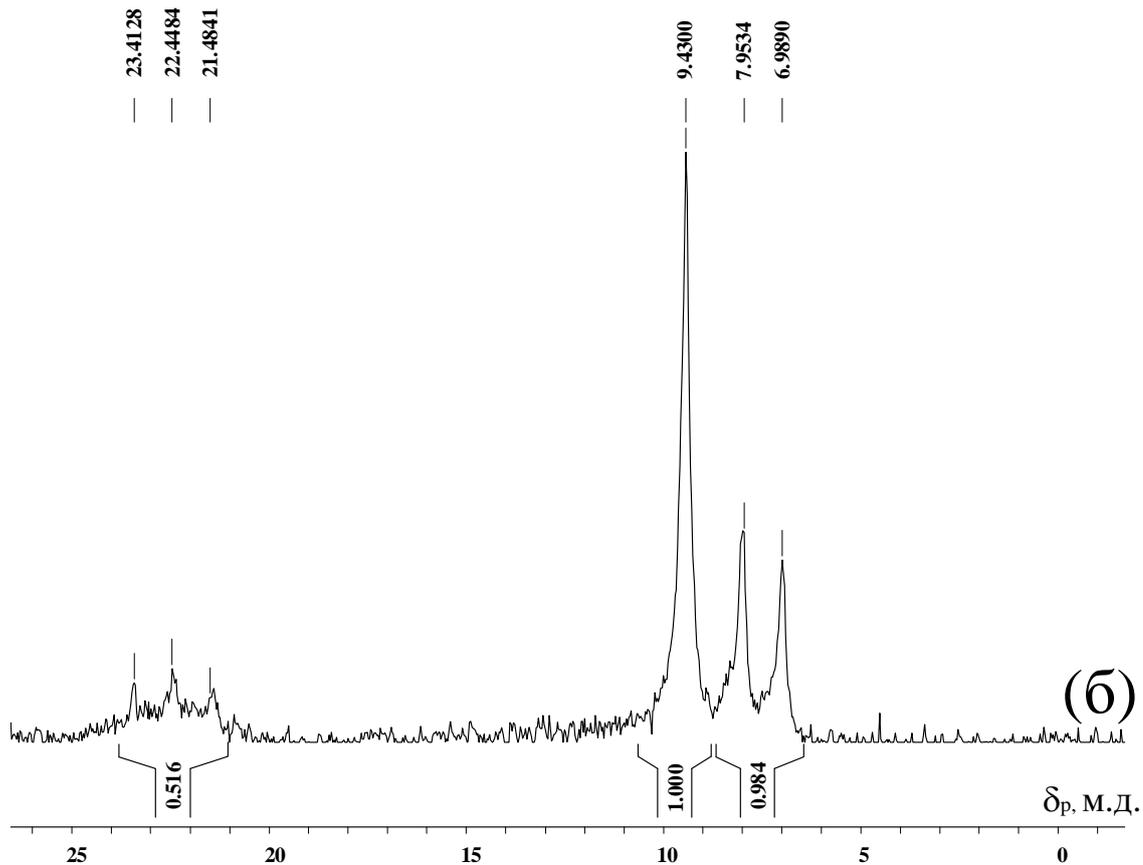
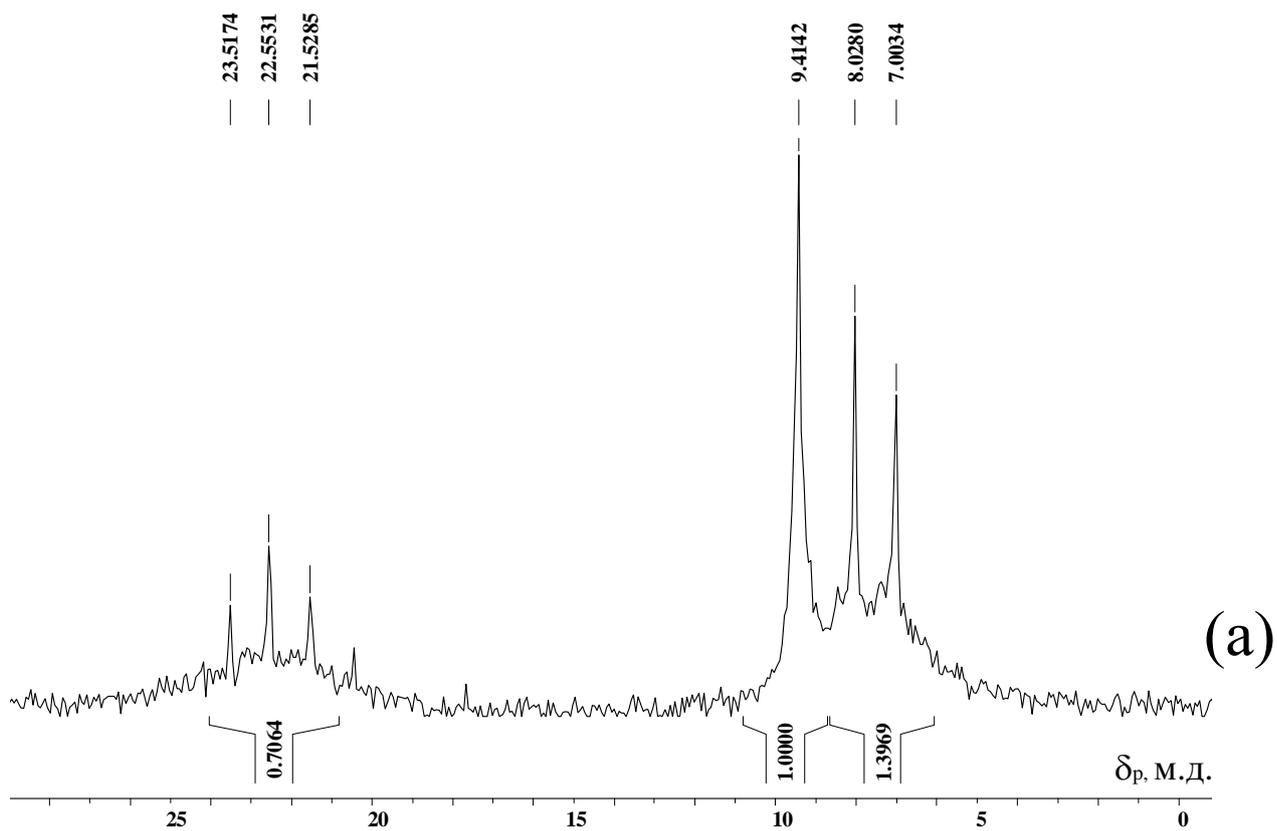


Рисунок 15 – ЯМР ^{31}P -спектры олигомеров XIII

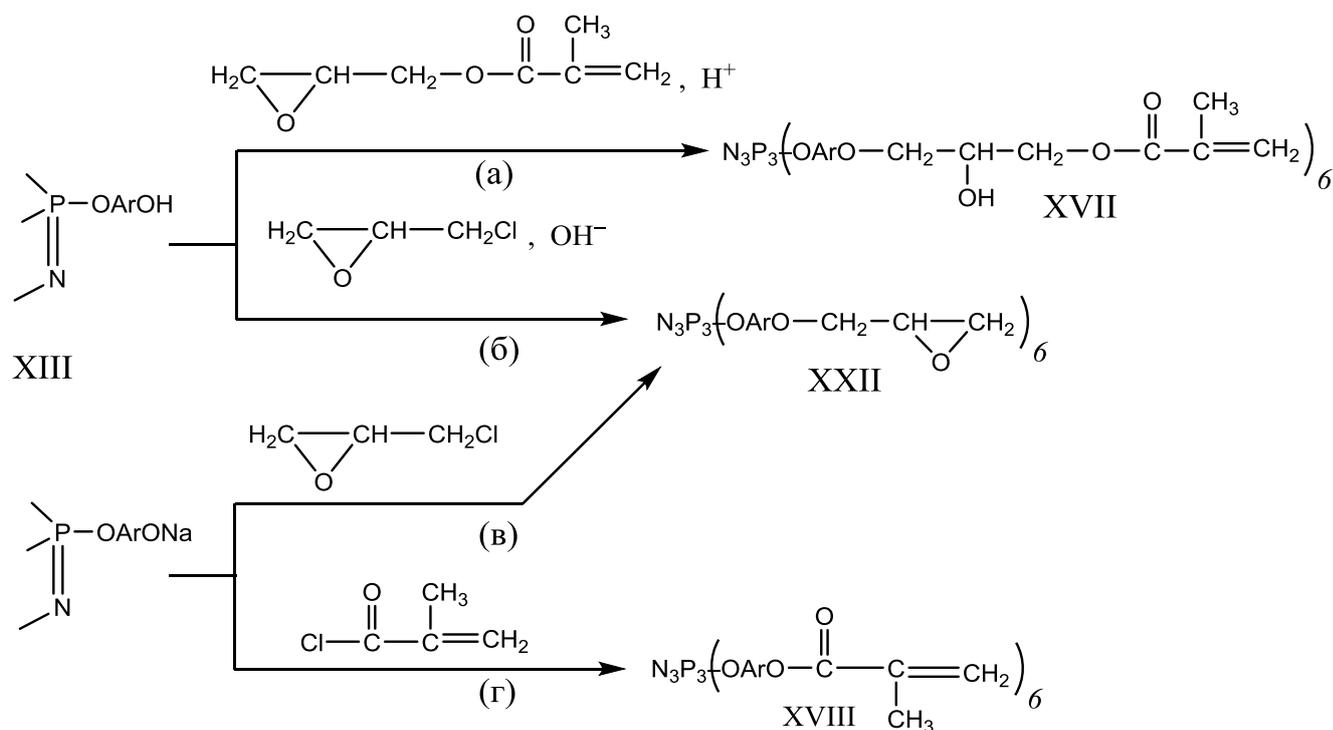
с $\text{X} = -\text{OH}$ (а) и с $\text{X} = -\text{O}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ (б)

Синтезированные в среде ТГФ олигомеры по данным ГПХ имеют молекулярную массу $M_n=9700-11000$, что соответствует среднему значению $m=7-9$, при этом содержание остаточного хлора не превышает 2,5%. Регулировать молекулярную массу олигомеров типа XIII можно соотношением моно- и дифенолятов диана, т.е. количеством исходного натрия или щелочи необходимых для образования фенолятов.

На MALDI-масс-спектрах олигомеров XIII с $X=OH$ проявляются пики только соединений с $m=1-3$, видимо, вследствие затрудненной или невозможной десорбцией-ионизацией более высокомолекулярных соединений.

При мольном соотношении ГХФ: фенолят дифенилолпропана 1:12 в составе образующегося олигомера методом спектроскопии MALDI (рисунок 16) зафиксировано, в основном, гексазамещенное соединение ($m/z=1500$) и его Na-катионизированная форма ($m/z=1522$), а также незначительное количество олигомеров с 2 и 3 фосфазеновыми циклами.

Фенольная и фенолятная формы соединения XIII были использованы для синтеза эпоксидных и метакриловых производных по следующим схемам:



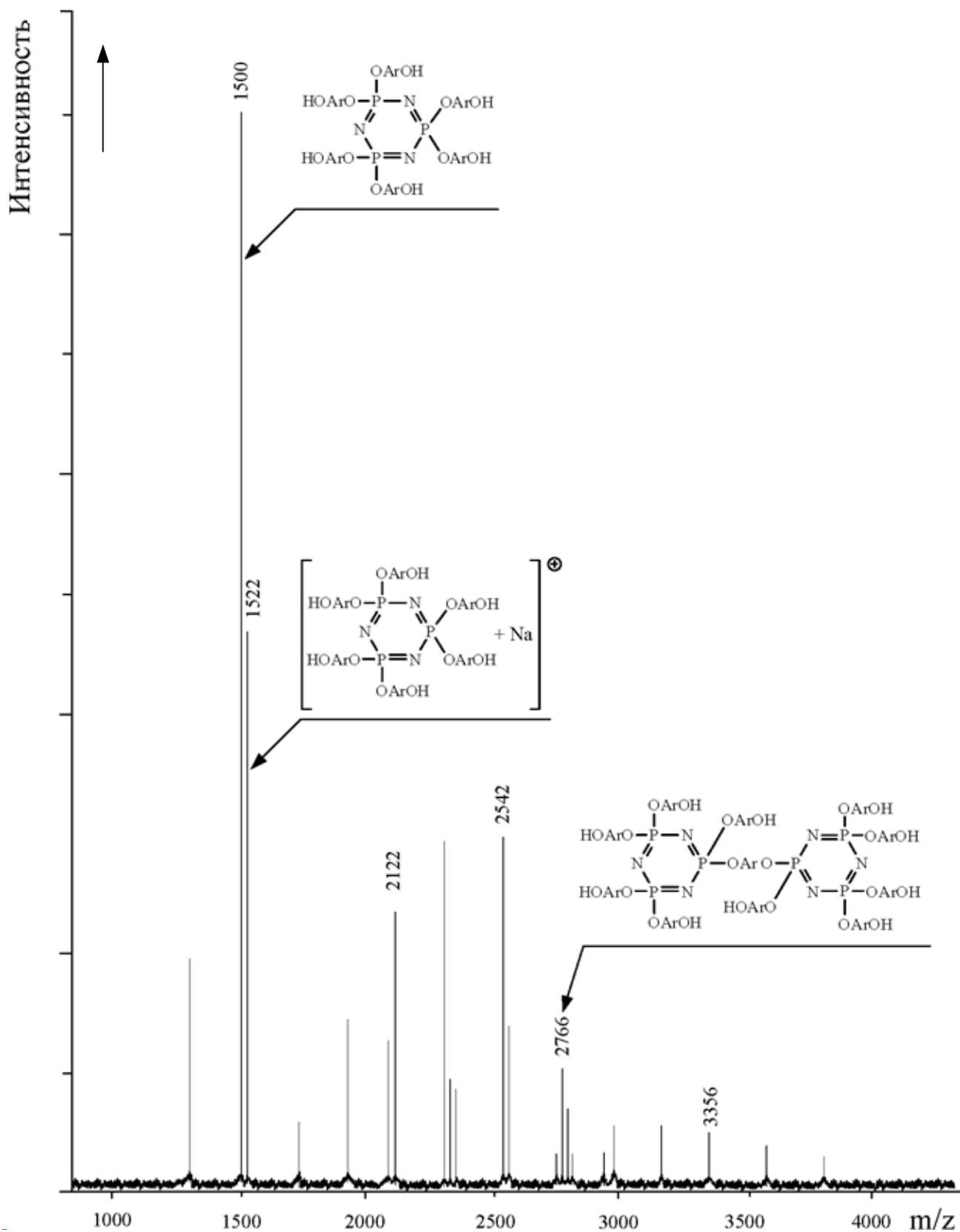


Рисунок 16 – MALDI-TOF масс-спектр олигомера XIII с X=OH, полученного реакцией фенолятов дифенилолпропана с ГХФ в мольном соотношении 12:1.

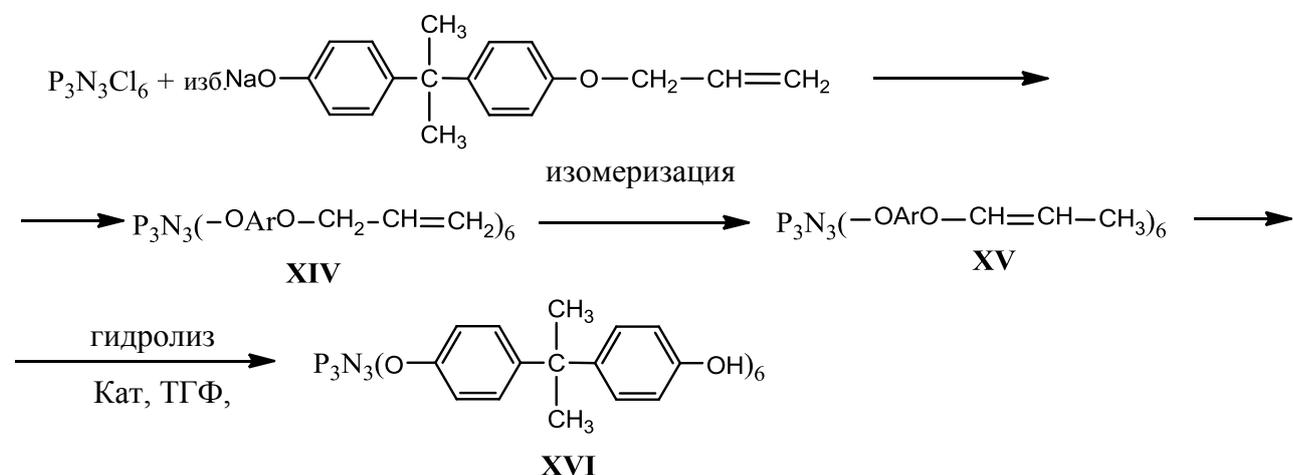
ЯМР ^{31}P -спектры олигомеров XVII, XVIII и XXII характеризуются синглетным сигналом $\delta_{\text{P}} = -8:-10$ м.д., свидетельствующим об отсутствии побочных реакций при осуществлении указанных на схеме превращений.

ЯМР ^1H -спектры (рисунок 17) согласуются с предполагаемым строением и позволяют оценить степень указанных превращений: наиболее полно протекают реакции с участием фенолятных форм соединения XIII.

При осуществлении реакций с метакрилоилхлоридом по данным ГПХ наблюдается некоторое увеличение молекулярной массы олигомеров, видимо, вследствие межмолекулярного взаимодействия фенолятной формы XIII с остаточными связями P–Cl других фосфазеновых циклов.

Указанный факт подтверждён сопоставлением ЯМР ^{31}P -спектров исходного и конечного олигомеров: в случае последнего наблюдается уменьшение интенсивности сигналов пентазамещенного фосфазенового цикла (рисунок 15, б).

Для минимизации и полного исключения межмолекулярных реакций конденсации и получения XIII с $m=1$ в реакции с ГХФ был использован моноаллиловый эфир дифенилолпропана и осуществлены превращения по схеме:



Строение промежуточного гекса-(п-аллилоксифенокси)циклотрифосфазена XIV было подтверждено ЯМР и MALDI-TOF-спектрами (рисунок 18). Изомеризация XIV в пропенное производное XV в присутствии трет-бутоксид калия протекает полностью при 70°C за 3 ч, в отличие от также использованного палладия на углеводе, когда изомеризация протекает лишь частично.

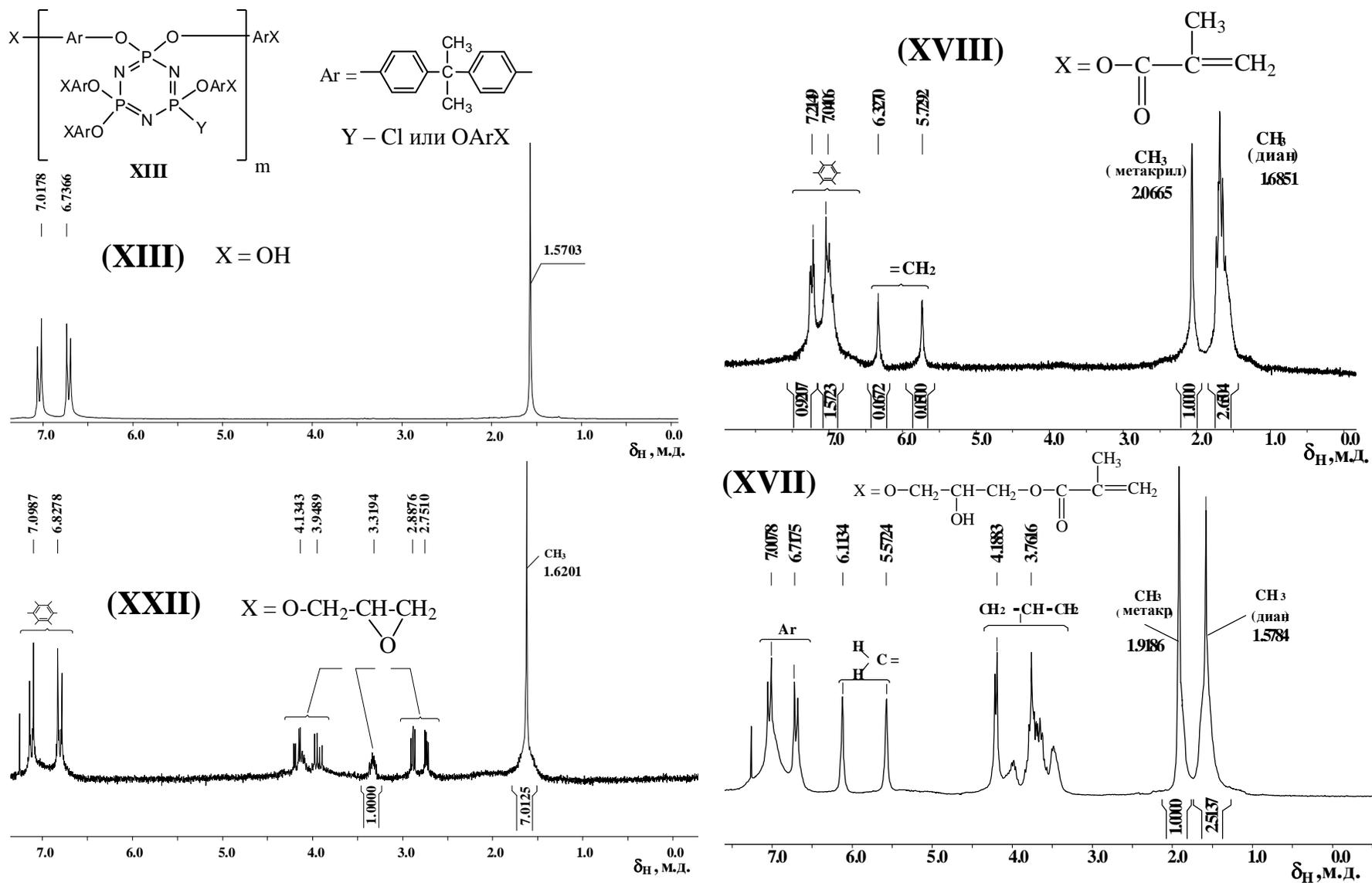


Рисунок 17 – ЯМР ^1H спектры олигоарилоксициклотрифосфазенов XIII с различными заместителями

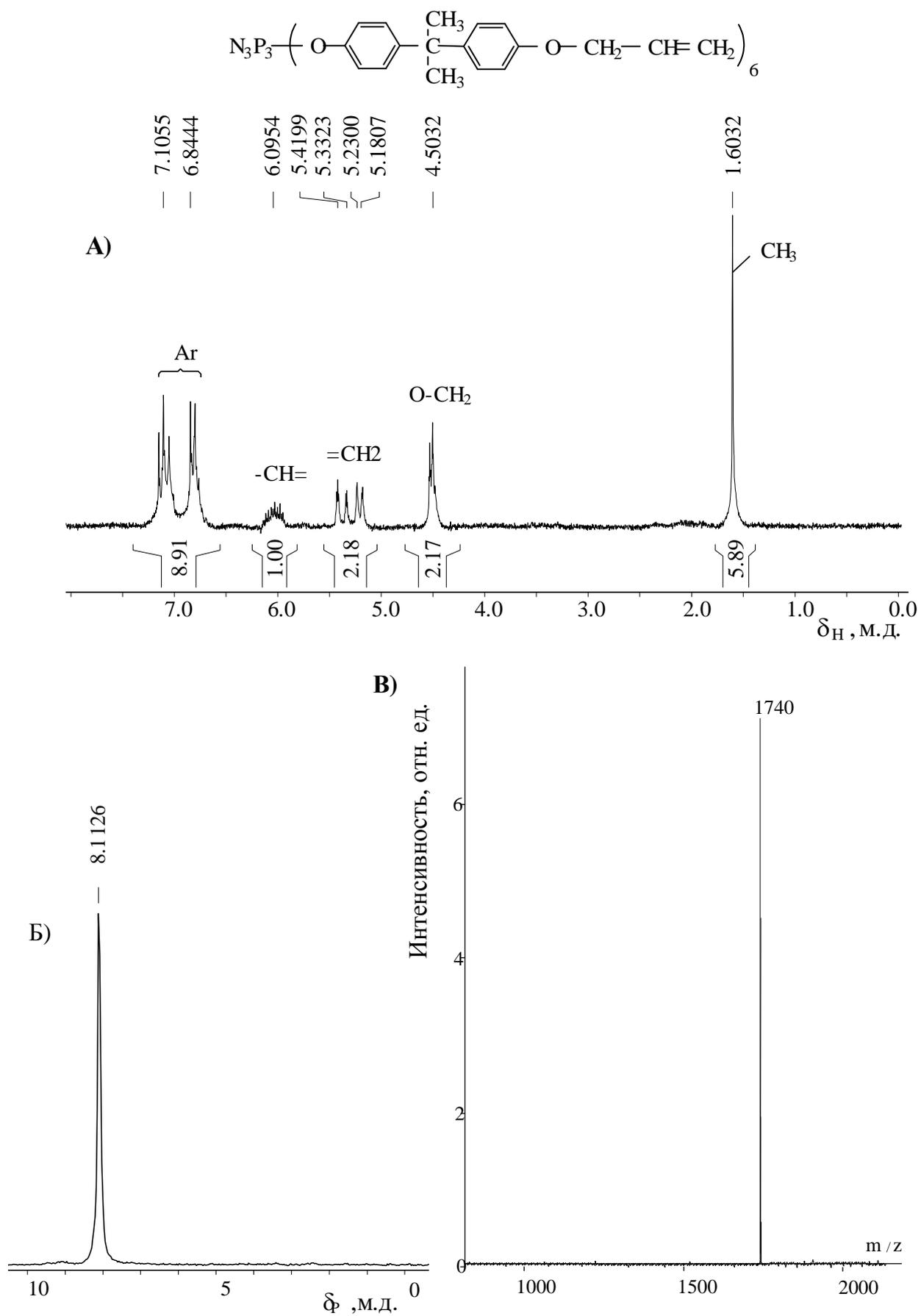
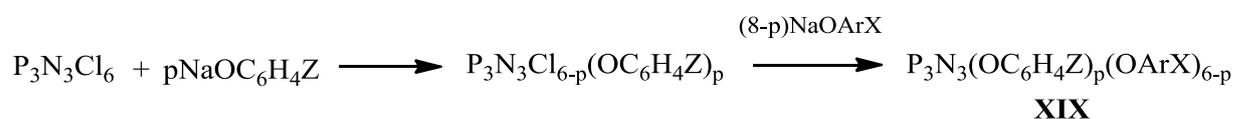


Рисунок 18 – ^1H (А), ^{31}P (Б), и MALDI-TOF (В) спектры соединения XIV

При использовании в качестве катализатора соляной кислоты за 3 часа при 50⁰С удалось количественно отщепить все защитные группы XV и получить XVI в виде белого аморфного порошка с выходом 87% и содержанием по данным потенциометрического титрования 6,75% фенольных групп (вычислено 6,81%).

MALDI-TOF-масс-спектр соединения XVI, в отличие от спектра XIII содержит только два сигнала с $m/z=1500$ и 1522 , соответствующих молекулярной и катионизированной натрием формам. К сожалению получить XVI в кристаллической форме не удалось.

В связи с намечаемым использованием соединений XIII-XVIII для получения новых полимеров и модификации существующих представлялось целесообразным синтезировать их аналоги с регулируемым содержанием функциональных групп X. С этой целью было использовано предварительное частичное замещение атомов хлора в ГХФ на инертные к последующим превращениям радикалы, в качестве которых были выбраны фенокси- и галогенфенокси- группы:



где X = OH или ONa, Z = H, Cl, Br.

Синтез смешанных арилоксициклотрифосфазенов XIX осуществляли, регулируя количество функциональных групп X соотношением исходных фенолятов. Исследование реакции проводили на примере п-хлорфенола, используя на первой стадии мольное соотношение ГХФ:фенолят п-хлорфенола 1:4, 1:3 и 1:2, затем вводили в реакционную смесь избыток монофенолята дифенилолпропана и осуществляли процесс до полного замещения атомов хлора в фосфазеновом цикле.

При указанных выше соотношениях исходных веществ, судя по MALDI масс-спектрам продуктов замещения, процесс носит статистический характер: они содержат набор веществ с 2-4 хлорфенокси группами, причем интенсивность пиков индивидуальных соединений (m/z 1000, 1100 и 1198) определяется

соотношением исходных фенолятов монофенола- и дифенилолпропана (рисунок 19).

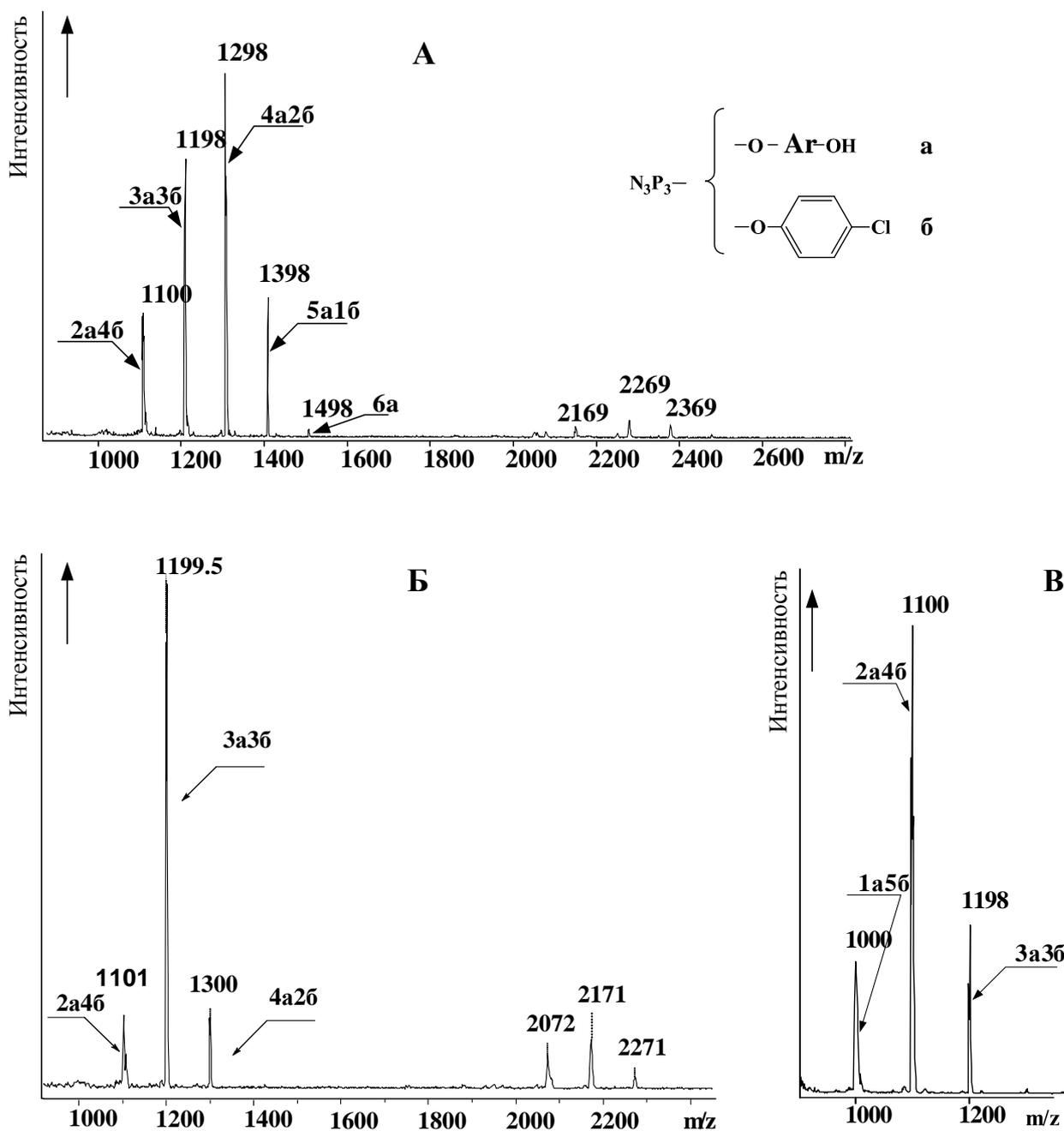


Рисунок 19 – MALDI-TOF масс-спектр олигомеров XIX, синтезированных при соотношении ГХФ : фенолят п-хлорфенола = 1:2 (А), 1:3 (Б) и 1:4 (В).

Как следует из рисунка 19, во всех случаях образующийся продукт содержит три соединения: основное, отвечающее выбранному соотношению реагентов, и два с большим и меньшим соотношением замещающих фенолов. Указанная закономерность соблюдается и при использовании обычного фенола и п-бромфенола. Строение соединения XIX подтверждено их ЯМР ^1H и ^{31}P -спектрами (рисунок 20).

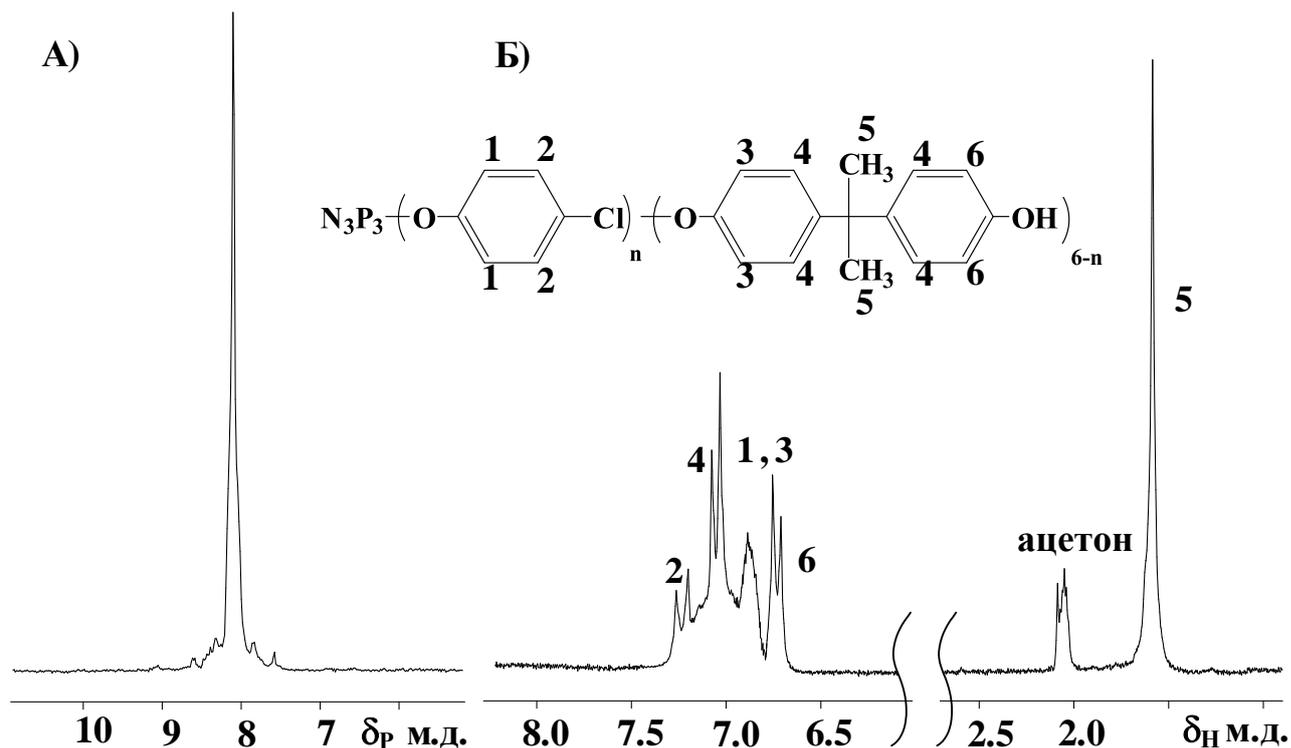
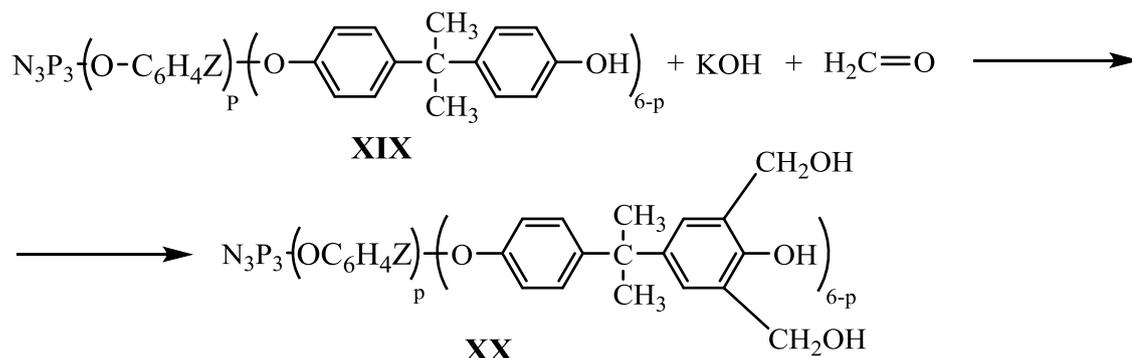


Рисунок 20 – ^{31}P (А) и ^1H (Б) спектры соединений XIX со средним значением $n=3$

Олигомеры XIX реагируют в мягких условиях с формальдегидом в среде бутанола или пропанола в присутствии щелочи и за 7 ч при 55°C образуют соответствующие метилольные производные:



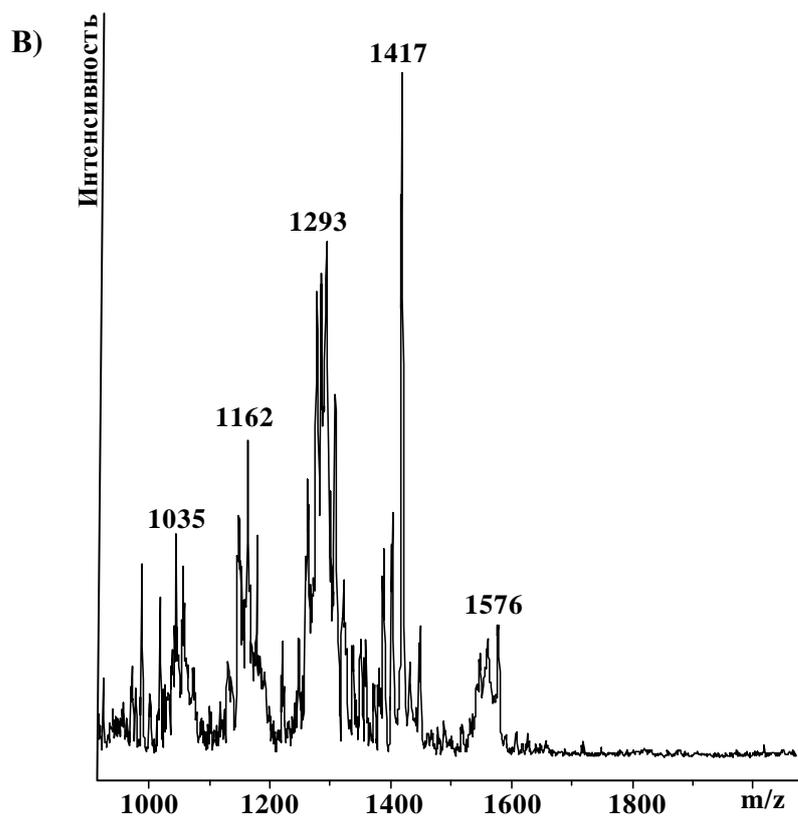
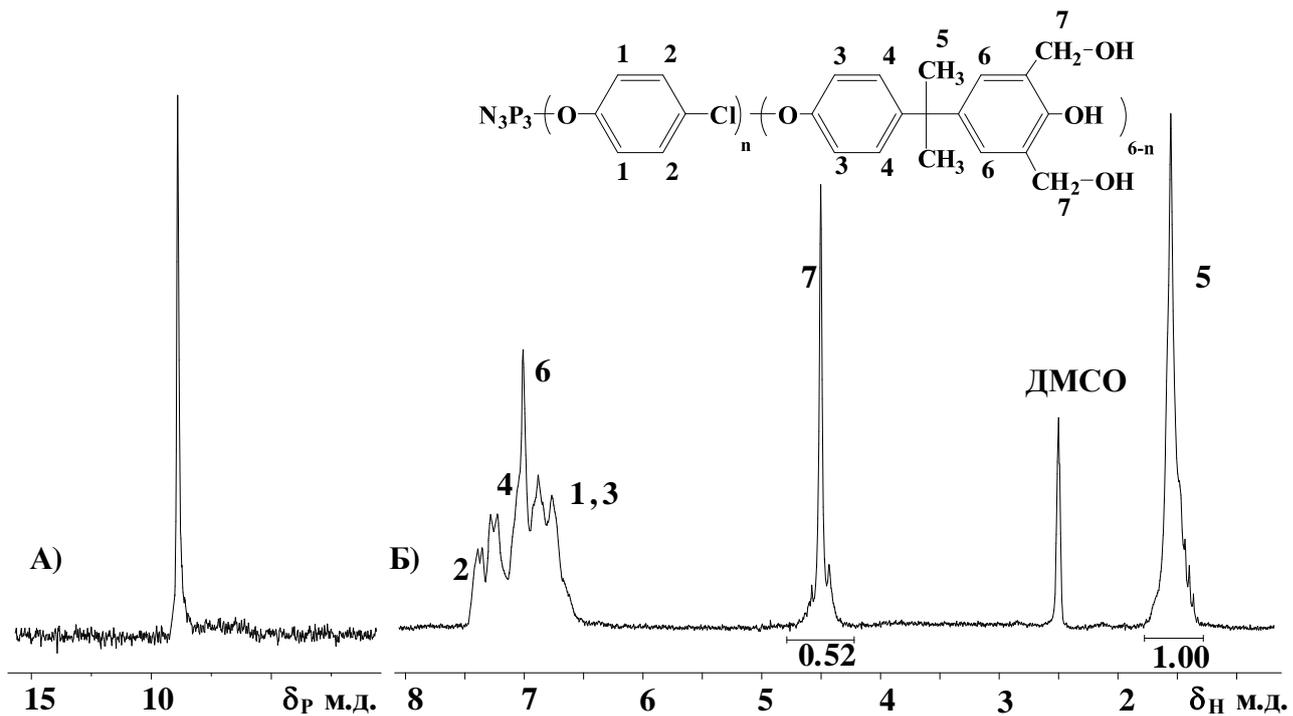
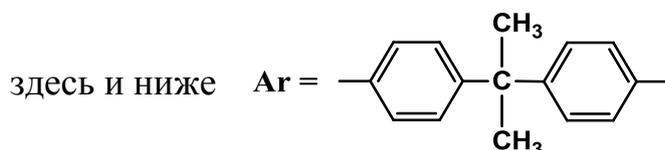
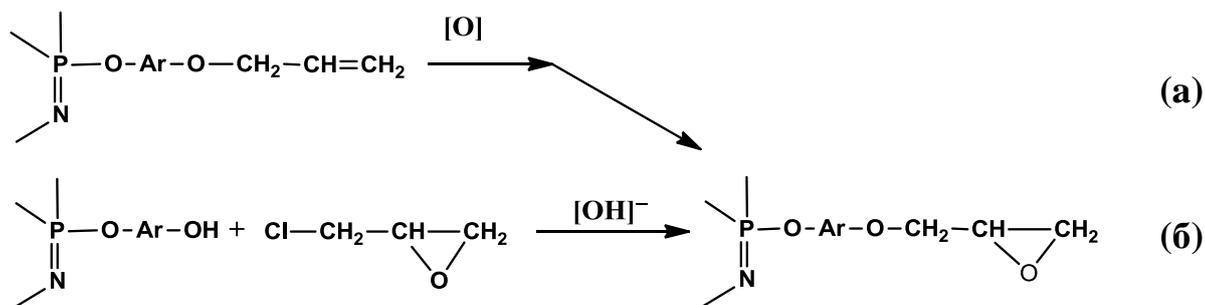


Рисунок 21 – ^{31}P (А), 1H (Б) и MALDI-TOF (В) спектры олигомеров XX с Z=Cl и n=3

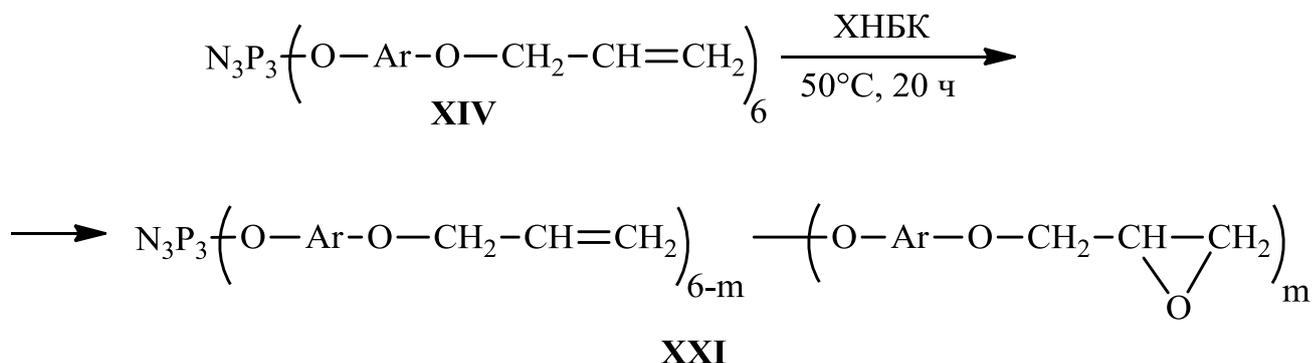
По интегральным интенсивностям сигналов протонов метилольных и метильных групп на ЯМР ^1H спектрах (рисунок 21) установлено, что при проведении реакции в пропанолу к олигомеру XIX ($\text{X}=\text{OH}$, $\text{Z}=\text{Cl}$, $p=3$) присоединяются в среднем 5,5 метилольных групп из шести возможных, а при реакции в бутаноле 3,3 группы. Это заключение частично подтверждают MALDI-TOF масс-спектры (рисунок 21), хотя их интерпретация затруднена, так как при проведении эксперимента вещества подвергаются фрагментации. Тем не менее на спектре можно выделить молекулярный ион искомого вещества с присоединившимся из матрицы ионом калия ($m/z = 1417$, $[\text{M}+\text{K}^+]$). Кроме того на спектре присутствуют пики соединений с $n=4$ ($m/z = 1258$, $[\text{M}+\text{K}^+]$) и $n=2$ ($m/z = 1576$, $[\text{M}+\text{K}^+]$). Все эти пики соответствуют соединениям с максимально возможным количеством метилольных групп – две на каждый радикал дифенилолпропана. Пики ионов с m/z 1293, 1162 и 1035, видимо, соответствуют фрагментам основного вещества с частично удаленными метилольными и хлорфенольными группами.

2.3 Эпоксидциклотрифосфазеновые олигомеры

Для синтеза эпоксифосфазеновых олигомеров были использованы два метода: окисление олефиновых связей в ароматических радикалах арилоксифосфазенов и рассмотренная выше реакция гидроксильных групп в соединениях типа XIII с эпихлоргидрином:



Для осуществления реакции (а) был использован гекса(п-аллилоксиарилокси)циклотрифосфазен XIV, окисление которого проводили м-хлорнадбензойной кислотой (ХНБК):



Анализ протонных ЯМР-спектров XXI (рисунок 22) показал, что эпоксидирование проходит не полностью: в одной молекуле исходного фосфазена XIV окисляется в среднем не более 5 аллилокси-групп, а эпоксидное число оказалось равным 13% при расчетном для гексазамещенного соединения ($m=6$) 15,7%. На MALDI масс-спектре олигомера XXI (рисунок 22) присутствуют пики молекулярных ионов с 4, 5 и 6 эпоксидными группами – m/z 1802, 1818 и 1834

[M+H]⁺ соответственно, причем интенсивность указанных пиков увеличивается в этом же ряду.

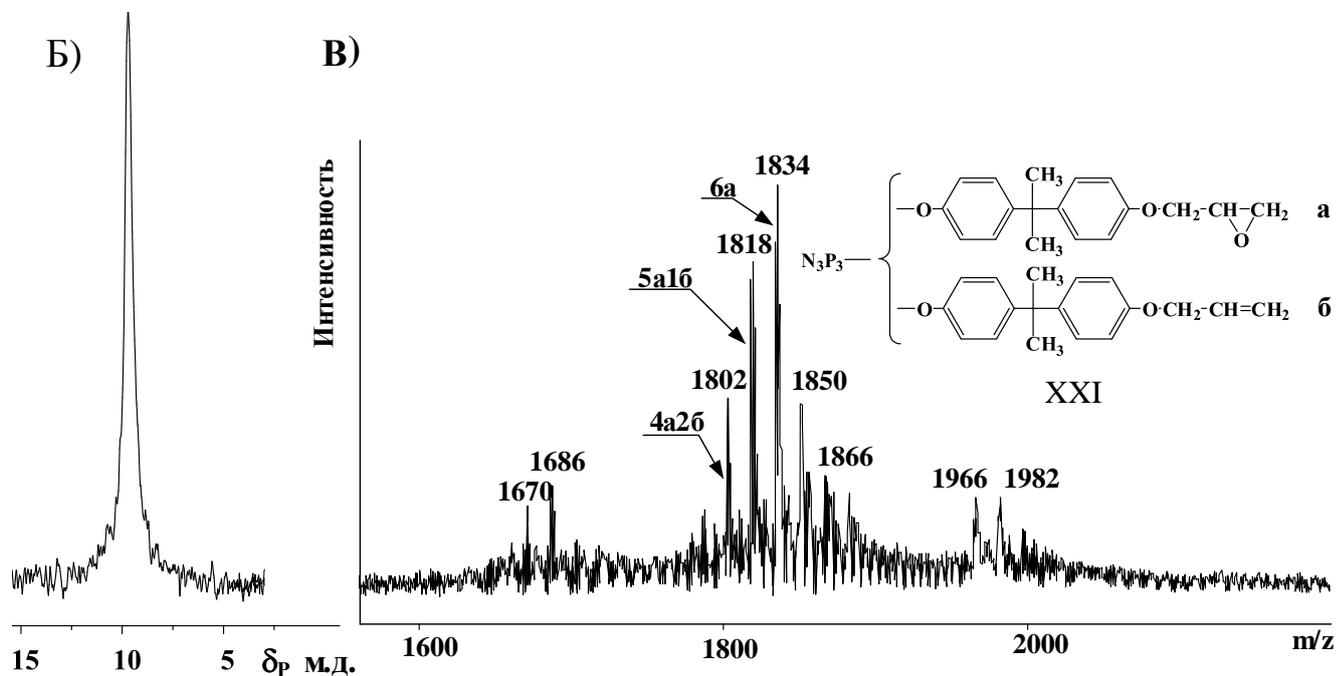
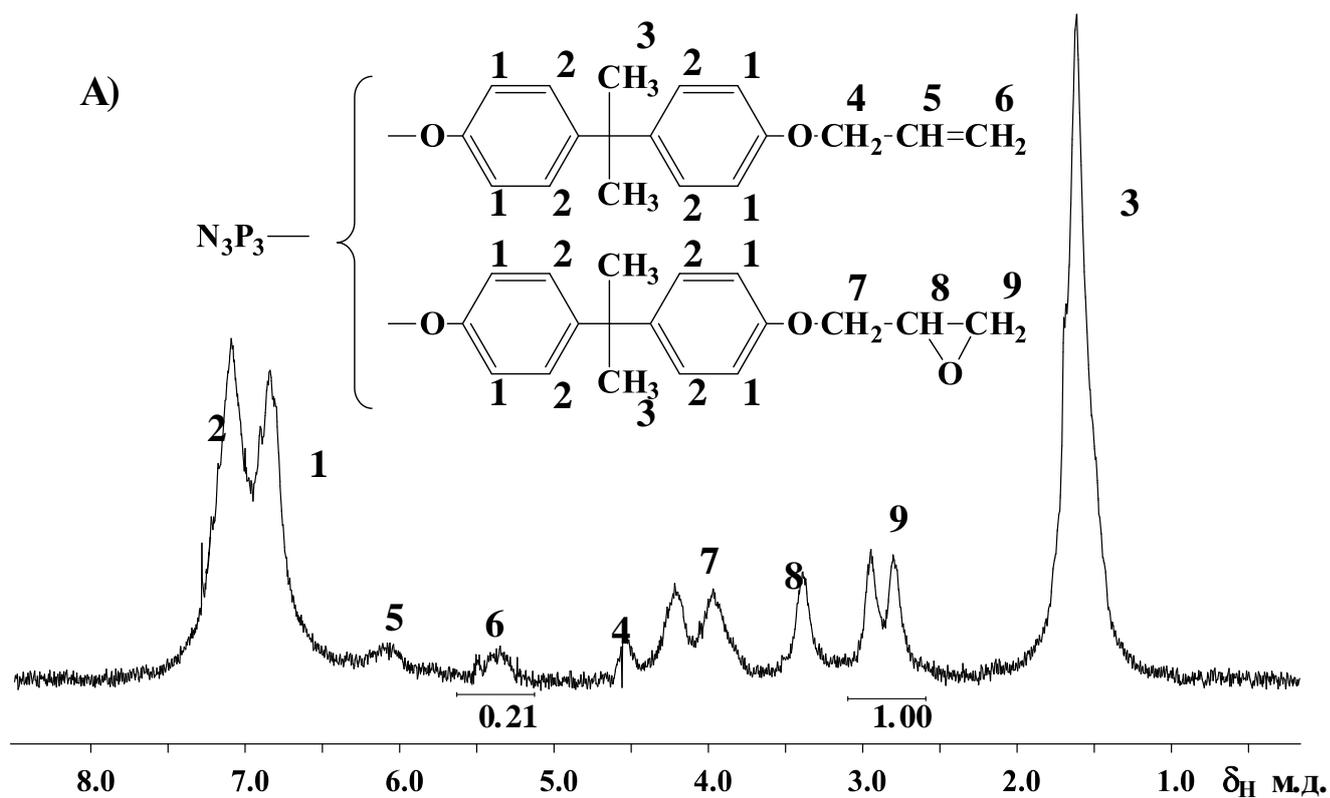


Рисунок 22 – ³¹P (А), ¹H (Б) и MALDI-TOF (В) спектры соединений общей формулы XXI

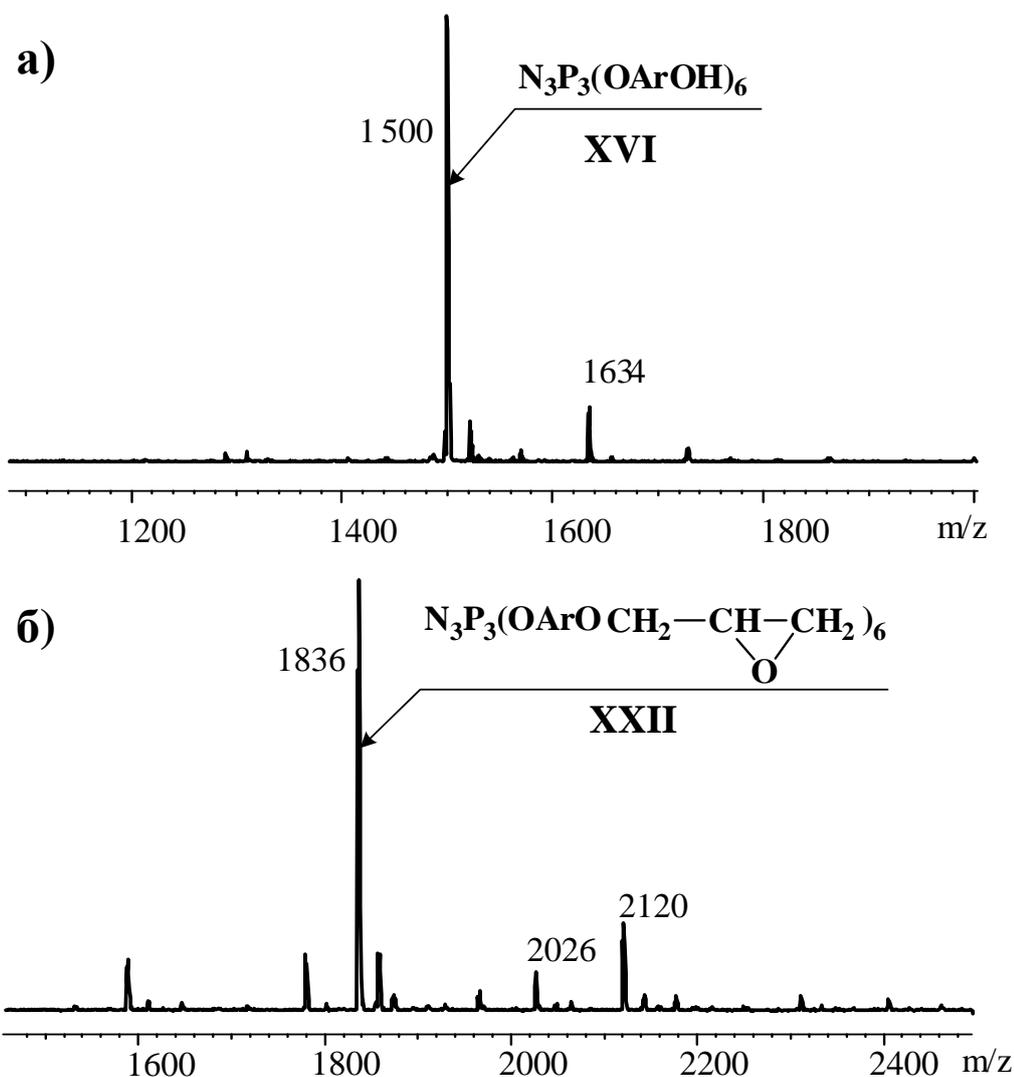


Рисунок 23 – MALDI-TOF масс-спектры исходного гидроксиарилоксифосфазена XVI (а) и продуктов его эпексидирования XXII (б)

При проведении реакции (б) для взаимодействия с эпихлоргидрином были использованы олигомеры XIII с $X=ONa$ или OH . В случае фенолятной формы XIII процесс протекал гетерогенно и сопровождался увеличением молекулярной массы продукта реакции за счёт межмолекулярного взаимодействия оксиановых циклов с гидроксильными группами.

В случае использования для реакции с эпихлоргидрином, соединение XVI с $X=OH$, полученного взаимодействием ГХФ с дианом в среде хлорбензола при $110^{\circ}C$ в присутствии пиридина, по данным спектров MALDI-TOF (рисунок 23а) образуется преимущественно $P_3N_3(OArOH)_6$ ($m/z=1500$).

Эпексидирование олигомера XVI по схеме (б) (стр. 116) избытком эпихлоргидрина в присутствии $K_2(CO)_3$ даёт реакцию смесь, в составе

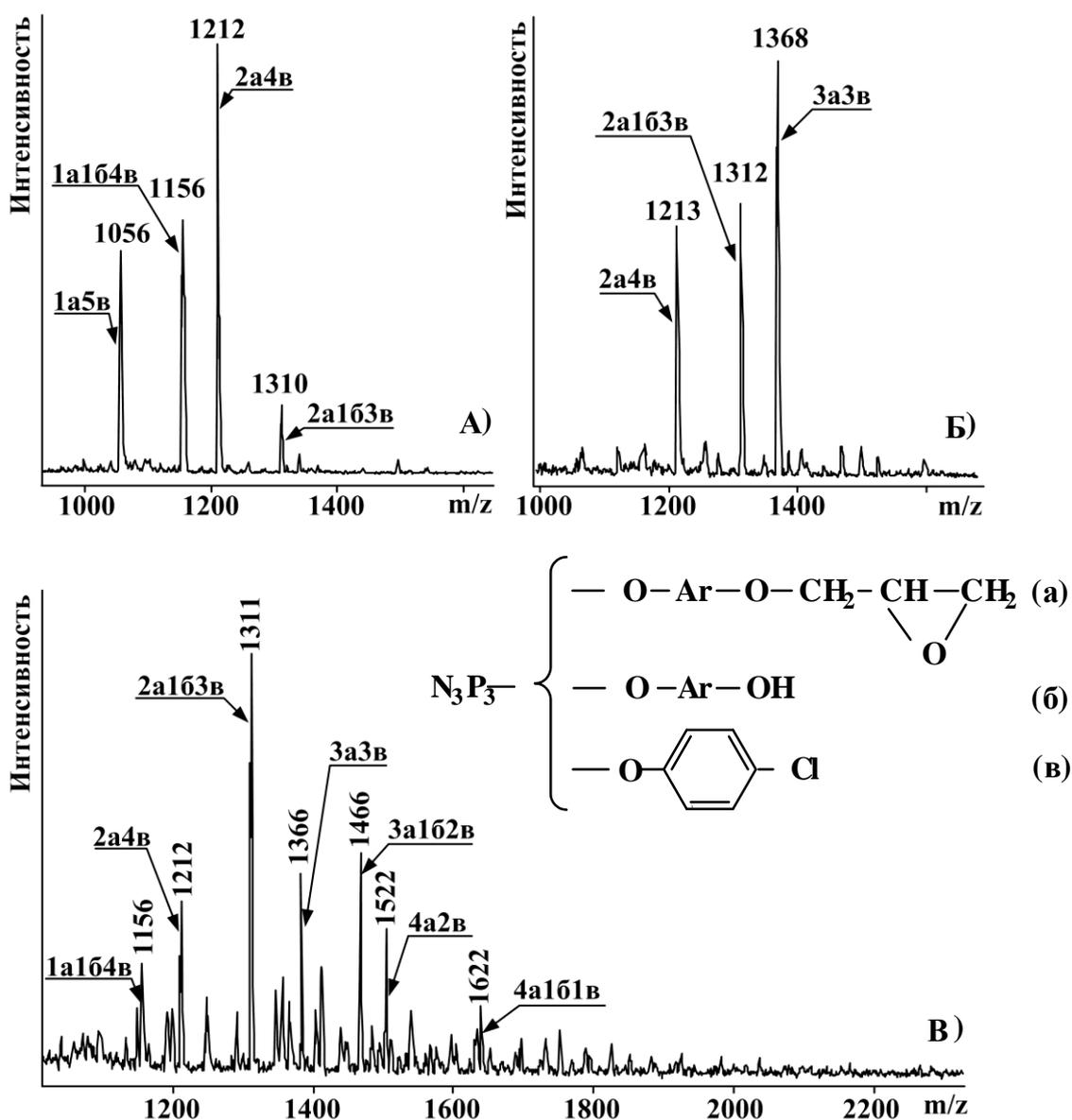


Рисунок 24 – MALDI-TOF масс-спектры эпокисодержащих олигомеров XXIII, синтезированных при соотношении ГХФ : фенолят п-хлорфенола: 1: 4 (А), 1:3 (Б) и 1:2 (В).

Из анализа лазерных масс-спектров следует, что основными соединениями в реакционной смеси являются ди-, три- и тетраэпоксиды, количество которых определяется содержанием остаточных гидроксиарильных радикалов в подвергаемых эпоксированию исходных фосфазенах:

Значения р		2	3	4
Эпоксидное число, %	найдено	7,6-7,8	7,0-7,4	5,4-5,8
	вычислено	11,3	9,4	7,1

Для реализации второго метода понижения средней функциональности фосфазенсодержащих олигомеров осуществляли как непосредственное их смешение с обычным эпоксидом, так и разработанный ранее на кафедре пластмасс¹ однореакторный, одностадийный синтез указанной смеси в среде эпихлоргидрина как реагента и растворителя.

В последнем случае в реакции использовали дифенилолпропан, количество которого рассчитывали таким образом, чтобы в дальнейшем после взаимодействия с ГХФ из его избытка образовывался в необходимом количестве обычный эпоксиолигомер типа ЭД-20 или ЭД-22.

Ниже в качестве примера приведены соотношения ГХФ : п-хлорфенол : дифенилолпропан при синтезе XXIII:

Мольное соотношение ГХФ : п-хлорфенол : дифенилолпропан		1 : 3 : 10	1 : 3 : 6	1 : 3 : 4
Содержание эпоксифосфазенов в смеси олигомеров, масс. %		25	50	75
Содержание в смеси, масс. %:	фосфора	3,0	5,3	6,2
	хлора	4,5	6,7	8,5
	эпоксидных групп	16,9	13,7	10,6

Полученные фосфазенсодержащие эпоксиолигомеры представляют собой однородные, прозрачные, вязкие жидкости, не мутнеющие при длительном хранении, что свидетельствует о термодинамической совместимости компонентов, при этом вязкость смеси возрастает с увеличением доли эпоксифосфазена, оставаясь при этом ниже 100 МПа·с (при 40⁰С). Необходимо отметить, что при 70⁰С вязкость смесей понижается до уровня вязкости органического олигомера и составляет 1-5МПа·с.

Смесевые эпоксиолигомеры отверждаются обычными отвердителями – диаминами при комнатной температуре и изометилтетрагидрофталевым ангидридом при нагревании.

¹ Патент РФ 2537403

2.4 Свойства и применение функционализированных олигоциклотрифосфазенов

2.4.1 Метакрилат- и карбоксилсодержащие олигоциклотрифосфазены

Соединения XI и XII с карбоксильными и ненасыщенными (малеинатная или метакриловая) группами были использованы для модификации стоматологических пломбировочных композиций на основе промышленных бисакрилатов – диметакрилатов триэтиленгликоля (ТГМ-3) и дифенилолпропана (бис-ГМА).

Основной целью модификации было увеличение адгезии композиции к тканям зуба (гидроксиапатит) и металлам за счёт включения в состав образующейся пространственной сетки карбоксильных групп сополимеризующихся с базовыми бисакрилатами олигомеров XI и XII.

Из сопоставления механических свойств модифицированных добавками олигомеров XI и XII и отвержденных стоматологических композиций следует, что обе добавки повышают разрушающее напряжение при сжатии по сравнению с базовыми немодифицированным составом (рисунок 25), однако, композиция с XII на 20-30% превосходит по указанному параметру композицию, модифицированную XI.

Другие механические характеристики модифицированных композиций такие как микротвёрдость и разрушающее напряжение при изгибе находятся на одном уровне с базовой композицией, в то же время закономерно за счёт введения в состав пространственной сетки гидрофильных гидроксильных и карбоксильных групп понижается водостойкость и водопоглощение, оставаясь, однако, ниже требований ГОСТ Р 51202-98 (таблица 4).

Как и следовало ожидать наличие в составе модификаторов XI и XII карбоксильных групп в 5-7 раз повышает адгезию композиции к тканям зуба и металлам, что делает указанные добавки несомненно перспективными для практического использования.

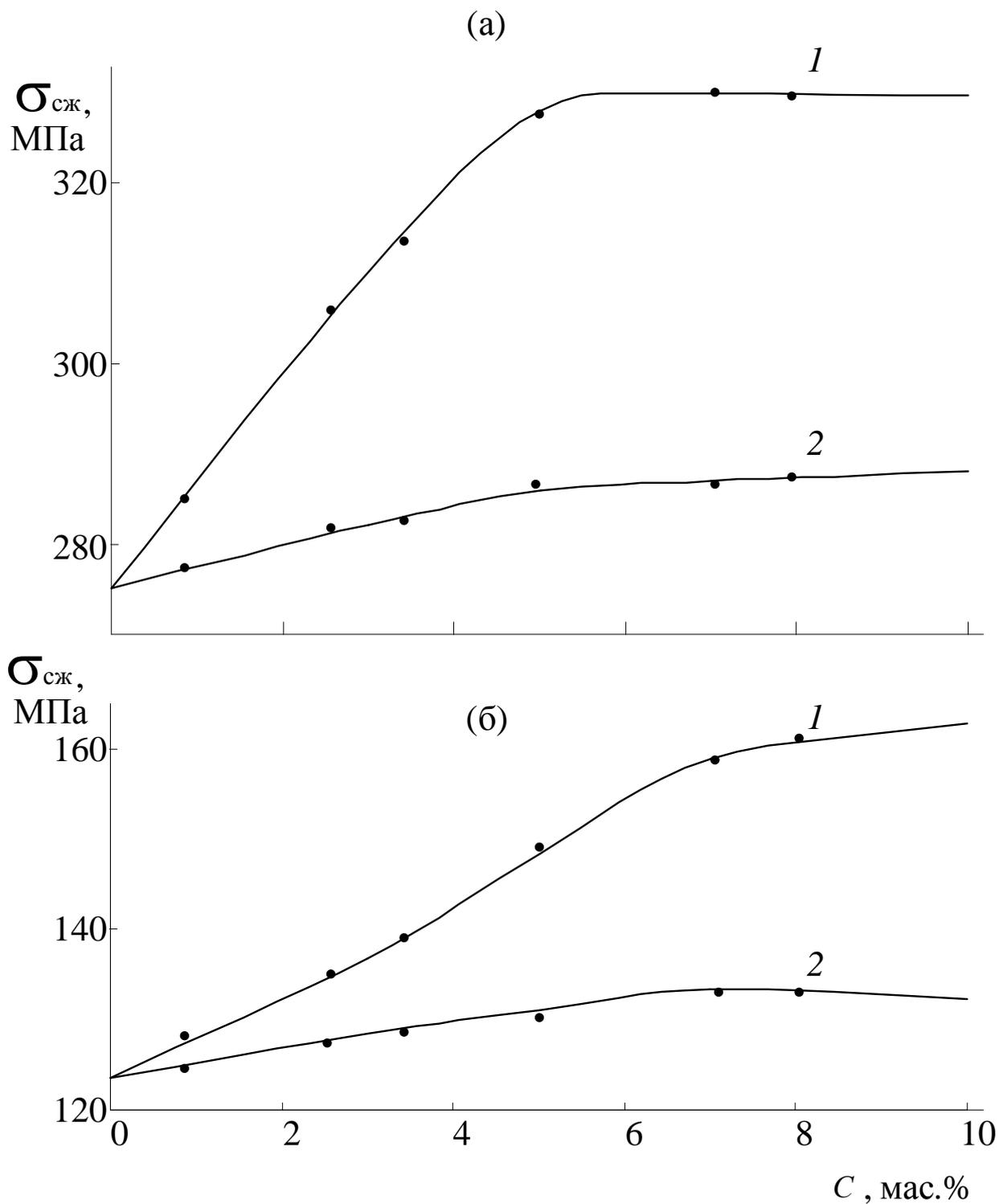


Рисунок 25 – Зависимость разрушающего напряжения при сжатии $\sigma_{сж}$ от содержания модификаторов С XII (1) или XI (2) в наполненных (а) и ненаполненных (б) композициях

Таблица 4 – Некоторые характеристики отвержденных стоматологических композиций, модифицированных добавками XI (числитель) и XII (знаменатель)²

Количество модификатора, % от массы связующего	Адгезия, МПа		Водопоглощение мкг/мм ³	Водорастворимость мкг/мм ³	Разрушающее напряжение при изгибе МПа	Микротвёрдость кг/мм ²
	к тканям зуба	к стали				
Незаполненные композиции						
–	3.8	2.8	47.5	6.4	67	59
5	<u>11.9</u>	<u>6.8</u>	<u>50.6</u>	<u>6.9</u>	<u>66.5</u>	<u>59.4</u>
	8.3	7.2	52.1	7.1	64.3	61.3
10	<u>19.3</u>	<u>12.4</u>	<u>55.4</u>	<u>8.4</u>	<u>67.3</u>	<u>59.1</u>
	18.7	10.9	59.4	7.9	66.8	61.9
Заполненные композиции ³						
–	2.5	1.7	18.4	4.9	104.2	98.4
5	<u>11.2</u>	<u>6.6</u>	<u>30.4</u>	<u>3.7</u>	<u>97.6</u>	<u>97.5</u>
	10.8	7.0	16.4	3.0	110.0	100.0
10	<u>17.9</u>	<u>10.9</u>	<u>41.4</u>	<u>5.1</u>	<u>98.9</u>	<u>98.8</u>
	18.9	9.8	17.0	3.4	113.4	100.9

² Испытания проведены в ЗАО «ВладМиВа» В.Ф. Посоховой и А.И. Четвериковой

³ Композиции заполнены силанизированным тонкодисперсным кварцевым порошком в количестве 77 масс. %

2.4.2 Эпоксидные циклотрифосфазеновые олигомеры

Одними из важнейших характеристик, связанных с практическим применением эпоксидов, является их способность к отверждению и вязкостные параметры как в чистом виде, так и в комбинации с отвердителями.

Поскольку эпоксициклотрифосфазеновые олигомеры отверждаются известными для эпоксидов отвердителями, нами были оценены вязкостные свойства как исходных олигомеров так и их смесей с отвердителями аминного (триэтилентетраамин – ТЭТА) и ангидридного типа (изометилтетрагидрофталевого ангидрида – МТГФА).

Реологические и реокинетические характеристики эпоксидных фосфазенсодержащих олигомеров

Оценку реологических и реокинетических свойств указанных олигомеров проводили на примере продуктов одностадийного синтеза в системе ГХФ + дифенилолпропан + твёрдый КОН + избыток эпихлоргидрина. Ниже приведены некоторые показатели использованных олигомеров, представляющих собой гомогенные смеси эпоксидов типа ЭД-20 и эпоксифосфазена:

Обозначение	ФЭО-1	ФЭО-2
Содержание фосфазенового компонента, мас. %	30	40
Эпоксидное число смеси, мас. %	18.3	16.9
Содержание остаточного хлора, %	< 3	

В качестве отвердителя использовали эквивалентное количество ТЭТА или МТГФА.

Исходные ФЭО-1 и ФЭО-2 имеют начальную вязкость при 40⁰С 130 и 220 Па·с; с повышением температуры до 70⁰С их вязкость понижается примерно в 100 раз и при этой температуре практически не различается, составляя 2-3 Па·с при скорости сдвига 4с⁻¹.

Введение в ФЭО указанных отвердителей понижает начальную вязкость композиций, особенно сильно в случае МТГФА: при 70⁰С вязкость композиций

ФЭО + МТГФА не превышает 0,15 Па·с, что имеет важное значение при возможном использовании их в качестве пропиточных составов.

Отверждение композиций с помощью ТЭТА исследовали в интервале температур 45-55⁰С. Как видно из таблицы 5 время начала отверждения ($t_{нт}$) при 45⁰С для обоих олигомеров одинаково, а время полного гелеобразования (t_r) несколько выше для ФЭО-2, однако, это различие нивелируется в ходе отверждения обеих систем при 55⁰С.

Таблица 5 – Параметры отверждения ФЭО-1 (числитель) и ФЭО-2 (знаменатель) триэтилентетраамином (ТЭТА).

Температура отверждения, ⁰ С	Время, мин	
	начала гелеобразования $t_{нт}$	полного гелеобразования t_r
45	5/5	17/27
50	4/4	11/17
55	2/2	6/6

Изменение относительной вязкости во времени отверждения систем ФЭО + МТГФА при 90⁰С полностью идентично для обоих олигомеров, а параметры гелеобразования при указанной температуре равны $t_{нт}=140$ и $t_r=475$ мин. Это свидетельствует о значительном технологическом времени жизни композиции, что может существенно улучшать процессы формования армированных изделий методом мокрой намотки.

Огнестойкость эпоксидных фосфазенсодержащих композиций

Эпоксидциклотрифосфазеновые олигомеры и модифицированные ими обычные органические эпоксины содержат до 5-7% фосфора и априори могут иметь пониженную горючесть. Так отвержденные ТЭТА безгалогенные циклотрифосфазеновые олигомеры XXII и XXIII при Z=H не поддерживают горения при горизонтальном и вертикальном способах закрепления образцов, не образуют горячих капель, поджигающих вату, и относятся к высшей категории стойкости к горению ПВ-0 по ГОСТ 28157-89.

Известно, что введение галоген-содержащих соединений в состав полимерных композиций обычно повышает огнестойкость последних. Нами эта концепция проверена на примере олигоэпоксифосфазенов XXIII с Z = H, Cl и Br.

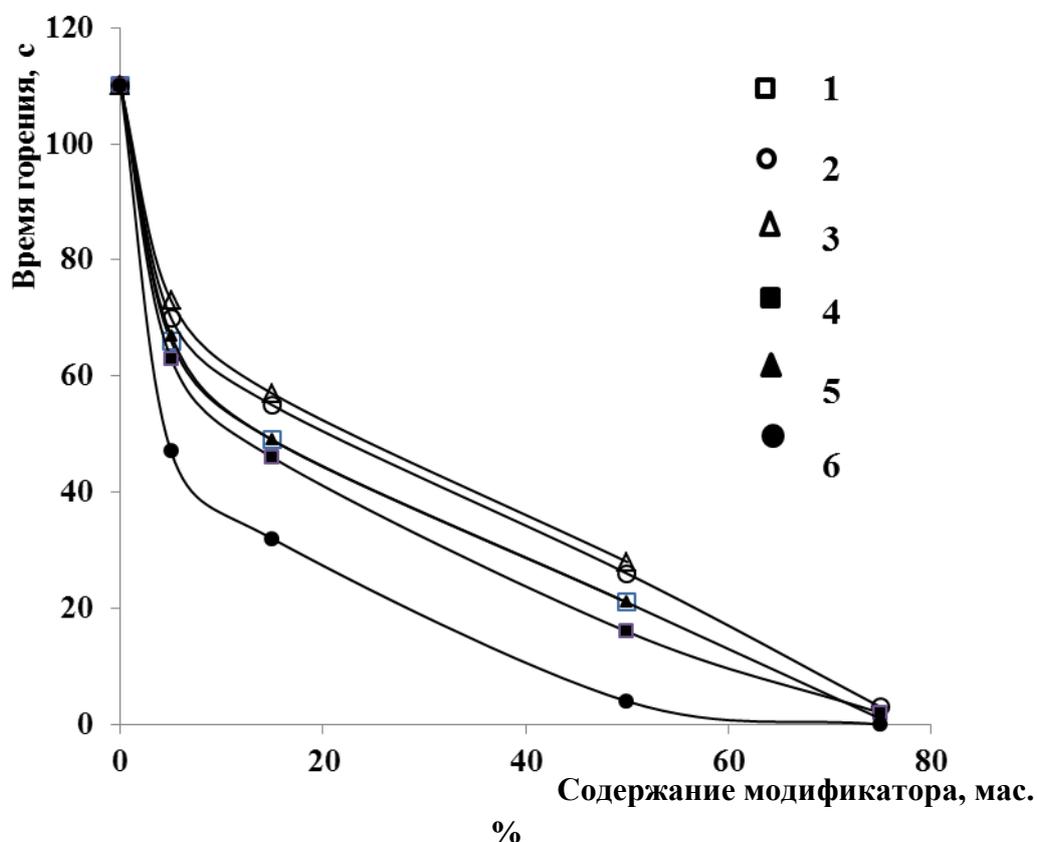


Рисунок 26 – Зависимость времени горения горизонтально закрепленных образцов отвержденных композиций на основе эпоксидных смол ЭД-20 (1-5) и ЭХД (6) от содержания эпоксифосфазеновых олигомеров XXIII (1,2,3,6–Z=Cl; 4 – Z=Br; 5 – Z=H).

Как видно из рисунка 26 горючесть композиций ЭД-20 с добавками безгалогенных и галогенсодержащих олигофосфазенов уменьшается примерно в одинаковой степени с увеличением количества эпоксифосфазена.

Так, если введение 5-15 мас. % каждого из трех типов XXIII лишь уменьшает скорость горения, то при 20-50%-ном их содержании вертикально закрепленные образцы горят не более 60-70с, а горизонтальные при двукратном приложении пламени сгорают не полностью и не образуют поджигающих вату горящих капель. Отвержденные композиции, содержащие 75 масс. % олигомеров XXIII, относятся уже к высшей категории стойкости к горению ПВ-0, что подтверждают

значения кислородных индексов (КИ). Для композиций с 30, 50 и 75%-ным содержанием XXIII ($Z=Cl$) КИ составляют 25, 28 и 32 соответственно. Следовательно, олигомеры с более чем 50%-ным содержанием эпокси фосфазенов XXIII в стандартных условиях не поддерживают горения или вовсе не горят.

Аналогичное понижение горючести наблюдается и при введении в эпоксидные смолы гидроксифеноксифосфазенов XIII и их эпоксидных производных XXII. Из полученных результатов следует, что огнестойкость фосфазенсодержащих эпоксидных композиций в основном определяется содержанием фосфор-азотной компоненты, способствующей формированию более плотного кокса и уменьшающей выделение летучих в газовую фазу.

Диэлектрические и адгезионные свойства эпокси фосфазенсодержащих композиций

Сравнительную оценку диэлектрических свойств композиций, содержащих эпокси фосфазеновые олигомеры, проводили по стандартным методикам (ГОСТ 6433.1-71), с использованием образцов, приведенных в таблице 6.

Из рисунка 26 следует, что при увеличении количества олигоэпокси фосфазена в смеси с ЭД-22 заметных изменений в значениях объемного электрического сопротивления, тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости по сравнению с промышленной эпоксидной смолой не происходит.

Таблица 6 – Составы отвержденных композиций на основе ЭД-22 и эпокси фосфазена XXIII ($Z=Cl, p=3$).

Образец №	Содержание XXIII в смеси, масс. %		Количество МТГФА, масс. % от смеси ЭД-22 и XXIII	Эпоксидное число исходной смеси ЭД-22 и XXIII
	до введения МТГФА	в отвержденной композиции		
1	0	0	85	22
2	50	35	43	11
3	75	50	40	8

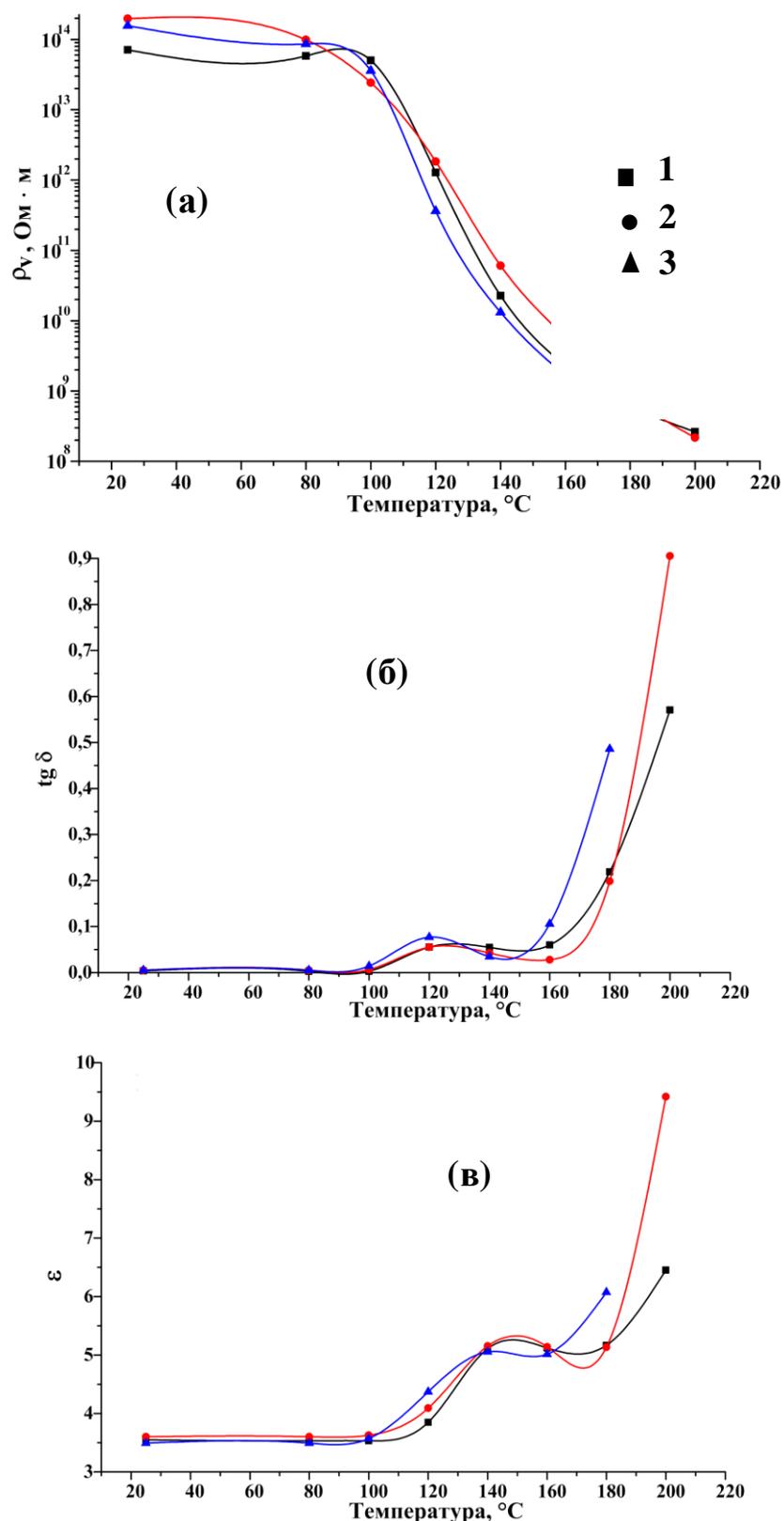


Рисунок 27 – Температурная зависимость удельного объемного электрического сопротивления (а), тангенса угла диэлектрических потерь (б) и диэлектрической проницаемости (в) отвержденных с помощью МТГФА олигомеров. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 6.

Электрическая прочность отвержденных композиций составляет 29 и 28 кВ/мм для образцов 2 и 3 соответственно, усадка при отверждении 1,0 и 0,9% и потеря массы после 2-часовой выдержки при 200⁰С 1,4 и 1,2%.

Измерение удельной ударной вязкости по ГОСТ 14235-69 не показало существенных изменений этой характеристики от содержания эпоксифосфазена в смеси с ЭД-22.

При оценке адгезии модифицированных композиций к листовой стали методом сдвига по ГОСТ 14759-69 был выявлен когезионный разрыв, при этом когезионная прочность составила 8,62, 9,20 и 9,34 МПа для образцов 1, 2 и 3 соответственно.

Как видно, модифицированные эпоксифосфазенами композиции не уступают по основным характеристикам исходному олигомеру ЭД-22, но имеют существенное преимущество в огнестойкости.

Другие возможные направления использования функционализированных олигофосфазенов

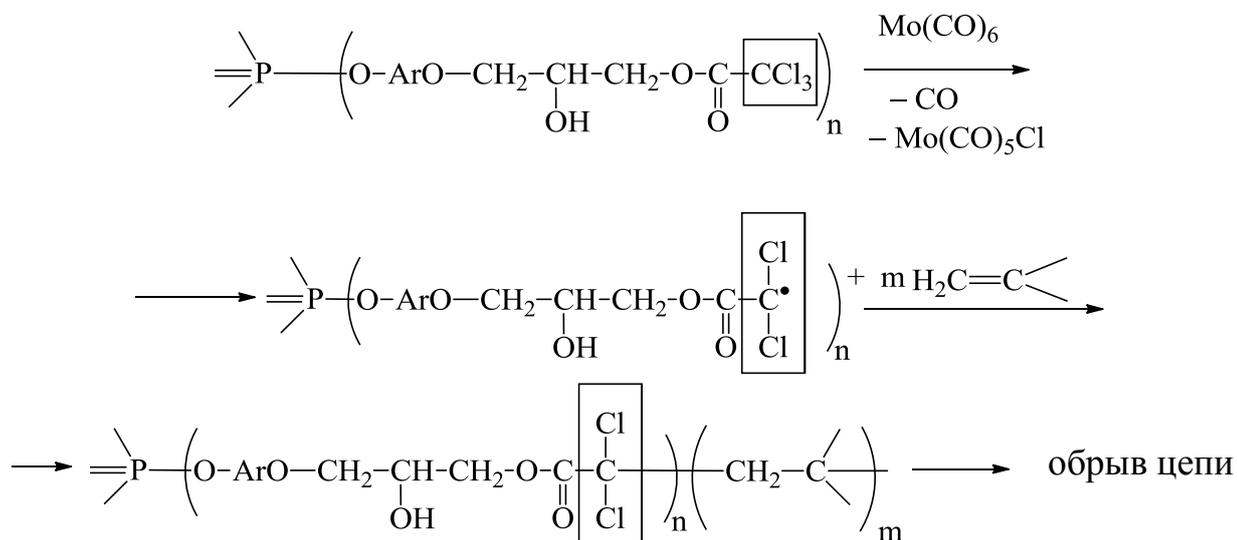
Рассмотренные выше свойства отвержденных фосфазенсодержащих олигоэпоксидов позволяют рекомендовать использовать их в качестве связующих для армированных пластиков, клеев, диэлектрических покрытий и заливочных компаундов. В работе были выявлены также и другие возможности их применения.

Так гекса-(п-аминофеноксид)циклотрифосфазен (соединение X таблица 1) использован для отверждения промышленной эпоксидной смолы ЭД-20: совмещение X со смолой ЭД-20 хорошо протекает при 80-90⁰С, а отверждение (ТЭТА) – при 130⁰С за 2 часа с выходом гель-фракции > 95%. Отвержденная композиция относится к одной из высших категорий стойкости к горению (ПВ-1 по ГОСТ 28157-89) и имеет температуру начала потери массы 350⁰С (динамический ТГА, азот, ΔТ=10 град/мин) по сравнению с 290⁰С для отвержденных триэтилентетраамином эпоксидиановых олигомеров.

Олигомеры XIX (Z=Cl, X=OH, p=2-4) хорошо совместимы с фенольными новолачными смолами и отверждаются уротропином с 97%-ным образованием гель-фракции. Так отвержденная смесь новолачной смолы с 15 мас. % XIX по

данным ТГА ($\Delta T=20$ град/мин, аргон) обнаруживает 30%-ную потерю массы при 580°C в сравнении с 525°C у немодифицированной смолы. Метилольная конденсация XX приводит к формированию фосфазенсодержащего аналога резина с коксовым остатком при 700°C более 50%.

Установлена возможность модификации полимеров виниловых мономеров путем использования в полимеризации иницирующих систем карбонил переходного металла + галогенсодержащее соединение. В качестве последнего были использованы продукты взаимодействия эпокси фосфазенового олигомера XXIII с трихлоруксусной кислотой, которые, реагируя с карбонил молибдена, образуют фосфазенсодержащие радикалы, иницирующие полимеризацию винилового мономера:



где $n=1-4$.

Варьируемая полифункциональность эпокси фосфазенов позволяет, с одной стороны, регулировать молекулярную массу образующегося полимера, получать разветвленные, звездообразные макромолекулы, а, с другой, включать в их состав циклофосфазеновые структуры, повышающие термоокислительную устойчивость и понижающих хрупкость и способность к деструкции, в частности, к деполимеризации.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Характеристика исходных соединений

Аллилбромид – продукт фирмы «Acros Organics»: $M = 121$ г/моль; $t_{\text{кип}} = 70^{\circ}\text{C}$.

Аллилхлорид – продукт фирмы «Acros Organics»: $M = 76,5$ г/моль; $t_{\text{кип}} = 45,1^{\circ}\text{C}$;
 $\rho = 938$ г/см³.

п-ацетаминофенол (парацетамол) – продукт фирмы «Acros Organics»: $M = 151,2$ г/моль; т. пл. 168°C .

п-аминофенол – продукт фирмы «Acros Organics»: $M = 109$ г/моль; $t_{\text{пл}} = 190^{\circ}\text{C}$;
 $t_{\text{кип}} = 284^{\circ}\text{C}$.

Ацетон (диметилкетон) – продукт фирмы «Компонент-реактив» категории ХЧ:
 $\rho = 0,8045$ г/см³; $t_{\text{пл}} = -95,35^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 56,24^{\circ}\text{C}$.

Бензальдегид – продукт фирмы «Acros Organics»: $M = 106$ г/моль;
 $\rho = 1,0477$ г/см³; $t_{\text{пл}} = -26^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 179^{\circ}\text{C}$.

Бензол – продукт марки ХЧ: $\rho = 0,8786$ г/см³; $t_{\text{пл}} = 5,53^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 80,1^{\circ}\text{C}$.

Дифенолпропан – (4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан, бисфенол А, дифенилолпропан, ДФП), продукт марки Ч: $t_{\text{пл}} = 156\text{--}157^{\circ}\text{C}$; $M = 228,29$ г/моль.

п-бромфенол – продукт фирмы «Вектон» категории ХЧ: $M = 173$ г/моль;
 $t_{\text{пл}} = 66^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 236^{\circ}\text{C}$.

Гексахлорциклотрифосфазен (тример, ГХФ) – получали аммонолизом PCl_5 в среде хлорбензола [31], очищали перекристаллизацией из гексана, химическая формула $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$, кристаллическое вещество белого цвета: $M = 348$ г/моль;
 $\rho = 1,98$ г/см³; $t_{\text{пл}} = 114^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 255^{\circ}\text{C}$.

Гексакарбонил молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ – кристаллический порошок от белого до светло-желтого цвета, нерастворимый в воде: $M = 264$ г/моль; $\rho = 2,65$ г/см³;
 $t_{\text{пл}} = 148^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 155^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{исп.}} = 40^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{разл.}} = 130\text{--}140^{\circ}\text{C}$. Очищали возгонкой [200].

Гидроксид калия – продукт фирмы «Химмед» категории ЧДА: $M = 56$ г/моль;
 $t_{\text{пл}} = 405^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 1325^{\circ}\text{C}$.

Глицидилетакрилат – продукт фирмы «Acros Organics»: $M = 142,16$ г/моль;
 $t_{\text{пл}} = -65^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 41,5^{\circ}\text{C}/1$ мм рт. ст.

п-гидроксибензальдегид – продукт фирмы «Acros Organics»: $M = 122,12$ г/моль;

$t_{пл} = 117-118,5^{\circ}\text{C}$.

о-гидроксibenзальдегид (салициловый альдегид) – продукт фирмы «Acros Organics»: $M = 122,12$ г/моль; $t_{пл} = -7^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 197^{\circ}\text{C}$.

м-гидроксibenзальдегид – продукт фирмы «Acros Organics»: $M = 122,12$; $t_{пл} = 108^{\circ}\text{C}$.

Диметилсульфоксид (ДМСО) – продукт фирмы «Компонент-реактив» категории ХЧ: $t_{пл} = 18,5^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = 189^{\circ}\text{C}$ (с разложением).

Диоксан – продукт фирмы «Химмед» категории ЧДА: $t_{пл} = 13^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = 101,7^{\circ}\text{C}$; $\rho = 1,0338$ г/см³.

Дихлорметан – продукт фирмы «Химмед» категории ЧДА: $t_{пл} = 96,7^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = -40^{\circ}\text{C}$.

Диэтиловый эфир – продукт фирмы «Химмед» категории ЧДА: $t_{пл} = 116,3^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = 34,6^{\circ}\text{C}$.

Бутанол-1 (н-бутанол) – продукт категории ХЧ: $M = 74$ г/моль; $\rho = 0,81$ г/см³; $t_{пл} = -90,2^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = 117,4^{\circ}\text{C}$.

Йод – продукт фирмы «Химмед» категории ЧДА: $M = 127$ г/моль; $t_{пл} = 113,5^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = 184,4^{\circ}\text{C}$.

Калий (мет.) – продукт марки ХЧ: $M = 39$ г/моль; $t_{пл} = 63,51^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = 761^{\circ}\text{C}$.

Калия перманганат – продукт фирмы «Лаверна», категории ч: $M = 158,03$ г/моль; $\rho = 2,703$ г/см³; $t_{разл.} = 240^{\circ}\text{C}$.

Муравьиная кислота – продукт фирмы «Компонент-реактив» категории ХЧ: $M = 46,03$ г/моль; $t_{пл} = 8,4^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = 100,7^{\circ}\text{C}$; $\rho = 1,220$ г/см³.

Метилметакрилат – бесцветная жидкость с резким запахом: $M = 100,12$ г/моль; $\rho = 0,946$ г/см³; $t_{пл} = -30,6^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = 100^{\circ}\text{C}$. Очищали промывкой 2-3 раза 5 %-ным раствором соды (на 4 объема мономера применяли 1 объем раствора соды), затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Промытый эфир сушили сульфатом магния в течение суток и дважды перегоняли из колбы с елочным дефлегматором при слабом вакууме [201].

Натрий (мет.) – Na, продукт марки ХЧ: $M = 23$ г/моль; $t_{пл} = 97,86^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = 883,15^{\circ}\text{C}$.

Нитрат ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ – бесцветные расплывающиеся кристаллы:
 $M = 333,61$ г/моль; $t_{\text{пл}} = 145^\circ\text{C}$.

Оксид ртути – продукт марки ХЧ: $M = 216,59$ г/моль; $\rho = 10$ г/см³; $t_{\text{разл.}} = 500^\circ\text{C}$.

Пентахлорид фосфора – продукт фирмы «Acros Organics»: $M = 208$ г/моль;
 $t_{\text{пл}} = 166,8^\circ\text{C}$.

Перекись водорода – H_2O_2 , 80% масс.: $M = 34,01$ г/моль.

Пропанол-1 (н-пропанол) – продукта фирмы «Компонент-реактив» категории ХЧ: $M = 60,09$ г/моль; $\rho = 0,81$ г/см³; $t_{\text{пл}} = -127^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 97,4^\circ\text{C}$.

Соляная кислота – продукт марки ХЧ: $M = 36$ г/моль; $t_{\text{пл}} = -30^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 61^\circ\text{C}$.

Тetraгидрофуран (ТГФ) – продукт фирмы «Химмед» категории ХЧ:
 $\rho = 0,889$ г/см³; $t_{\text{пл}} = -108,5^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 65,6^\circ\text{C}$.

Тетрахлорметан – продукт фирмы «Компонент-реактив» категории ХЧ:
 $\rho = 1,5954$ г/см³; $t_{\text{пл}} = -22,87^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 76,75^\circ\text{C}$.

Трет-бутиловый спирт – продукт фирмы «Компонент-реактив» категории ХЧ:
 $M = 74$ г/моль; $t_{\text{пл}} = 25,4^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 82,2^\circ\text{C}$.

Трихлоруксусная кислота – продукт фирмы «Acros Organics»:
 $M = 163,39$ г/моль; $\rho = 1,588$ г/см³; $t_{\text{пл}} = 57,5^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 197,5^\circ\text{C}$.

Формалин – продукт категории ХЧ, водный раствор формальдегида (37-40% масс.): $\rho = 1,1109-1,0764$ (18 °C); $\text{pH} = 2,8-4,0$.

Фталевый ангидрид – продукт категории ХЧ: $M = 148$ г/моль; $t_{\text{пл}} = 130,8^\circ\text{C}$;
 $t_{\text{кип}} = 284,5^\circ\text{C}$.

Хлорбензол – продукт фирмы «Химмед» категории ХЧ: $\rho = 1,1063$ г/см³;
 $t_{\text{пл}} = -45,58^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 131,68^\circ\text{C}$.

Хлорид аммония – продукт фирмы «Химмед» категории ХЧ: $M = 53,5$ г/моль;
 $\rho = 1,527$ г/см³; $t_{\text{пл}} = 337,6^\circ\text{C}$.

Хлорид ртути (II) – продукт категории ХЧ, химическая формула HgCl_2 :
 $M = 119$ г/моль; $\rho = 5,44$ г/см³; $t_{\text{пл}} = 277^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 304^\circ\text{C}$.

м-хлорнадбензойная кислота (м-ХНБК, 3-хлорпербензойная кислота) – продукт фирмы «Acros Organics»: $t_{\text{пл}} = 92-94^\circ\text{C}$; $M = 172,5$ г/моль.

п-хлорфенол – продукт фирмы «Вектон» категории ХЧ: $M = 128,5$ г/моль; $t_{пл} = 43^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = 217^{\circ}\text{C}$.

Хлороформ – продукт фирмы «Химмед» категории ХЧ: $\rho = 1,4832$ г/см³; $t_{пл} = -63,5^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = 61,1^{\circ}\text{C}$.

Хлорангидрид метакриловой кислоты (метакрилоилхлорид, МАХ) – продукт фирмы «Acros Organics»: $M = 104,54$ г/моль; $\rho = 1,0971$ г/см³; $t_{кип} = 95-96^{\circ}\text{C}$.

Эпихлоргидрин – продукт фирмы «Acros Organics»: $M = 92,5$ г/моль; $\rho = 1,18$ г/см³; $t_{пл} = -57,0^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = 116,11^{\circ}\text{C}$.

Этанол – продукт марки ХЧ: $M = 46$ г/моль; $\rho = 0,78927$ г/см³; $t_{пл} = -114,15^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = 78,39^{\circ}\text{C}$.

Эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) – вязкая прозрачная жидкость без видимых механических включений и следов воды:

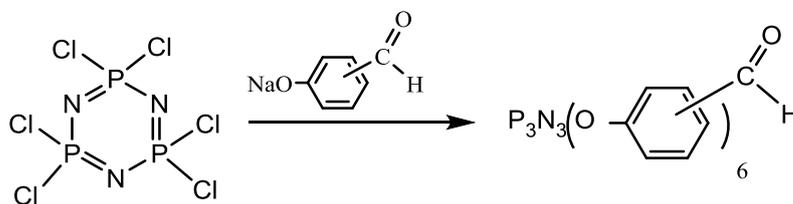
Наименование показателя	Норма для сорта	
	Высший	Первый
Сорт		
Цвет по железокобальтовой шкале, не более	3	8
Массовая доля эпоксидных групп, %	20.0 – 22.5	
Массовая доля хлорид-иона (Cl^-), % не более	0.001	0.005
Массовая доля омыляемого хлора, % не более	0.3	0.8
Массовая доля гидроксильных групп, % не более	1.7	–
Массовая доля летучих веществ, % не более	0.2	0.8
Динамическая вязкость, Па·с, при $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$	13-20	12-25
Время желатинизации, ч, не менее	8.0	4.0

Чистоту покупного продукта проверяли по содержанию эпоксидных групп.

Все растворители, высушенные по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителей отвечали данным, приведенным в работе [202, 203].

3.2 Методики синтезов

*Синтез гекса-(*n*-,*o*-,*m*-)карбонилфеноксциклоотрифосфазенов (соединения I, II, III)*



Получение натриевой соли гидроксibenзальдегидов

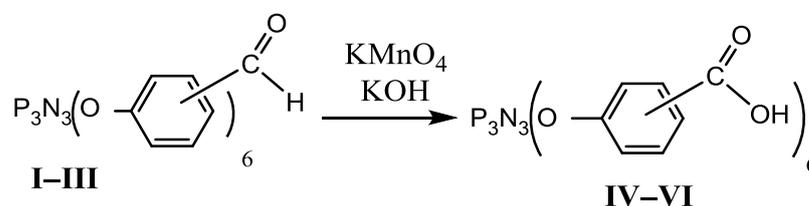
В 3-х горлую колбу на 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 7.32 г (0.06 моля) гидроксibenзальдегида и добавляют 30 мл этилового спирта. После полного растворения гидроксibenзальдегида в колбу приливают при перемешивании отдельно приготовленный спиртовой раствор этилата натрия (получен растворением 1.15 г (0.05 моля) натрия в 20 мл этилового спирта в плоскодонной колбе ёмкостью 50 мл снабжённой хлоркальциевой трубкой). Реакцию ведут 10 мин, после чего этанол отгоняют на вакуумно-роторном испарителе, а полученный фенолят помещают в вакуумный сушильный шкаф для удаления остаточного растворителя. Выход количественный.

Получение гексазамещенных карбонилфеноксциклоотрифосфазенов

В 3-х горлую колбу на 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 8.64 г фенолята (0.06 моля) и добавляют 40 мл тетрагидрофурана. Отдельно в стакане на 50 мл готовят раствор 2.61 г (0.0075 моля) гексахлорциклоотрифосфазена в 20 мл тетрагидрофурана, который приливают в колбу при перемешивании. Реакцию ведут в течение 9 часов при температуре кипения растворителя (в случае *m*- изомера синтез ведут в инертной атмосфере). После завершения процесса, реакцию смесь отфильтровывают на складчатом фильтре от осадка. Фильтрат отгоняют на роторном испарителе от

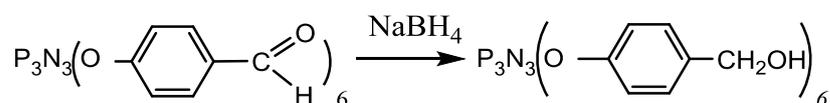
тетрагидрофурана. Полученную массу кипятят в хлороформе для удаления остаточного фенолята, отфильтровывают в круглодонную колбу и частично упаривают. Упаренный раствор, в случае *p*- и *o*- бензальдегидов, переливают в стакан, приливают этиловый спирт до помутнения и оставляют на воздухе до образования кристаллов продукта. Выход *p*- и *o*- производных - 70%. В случае *m*-производного хлороформ упаривают полностью, а продукт перекристаллизовывают из диэтилового эфира. Выход - 40%.

Получение гекса-(*p*-, *o*-, *m*-)карбоксилфеноксциклотрифосфазенов (соединения IV-VI)



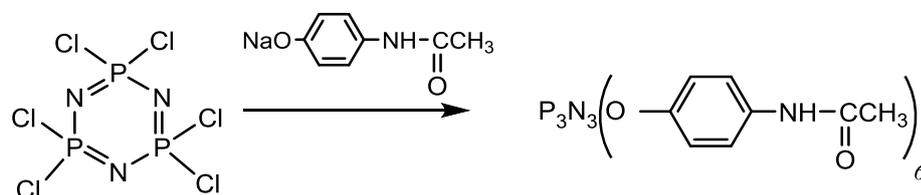
В плоскодонной колбе, снабженной магнитной мешалкой, помещают 4.6 г (0.0054 моля) гекса(карбонилфенокси)циклотрифосфазена, 3.7 г (0.0234 моля) перманганата калия, 1.95 г (0.035 моля) гидроксида калия и 15 мл воды. Реакцию ведут при перемешивании 30 часов. По окончании процесса в реакционную смесь по каплям добавляют этиловый спирт до обесцвечивания раствора. Осадок MnO₂ отфильтровывают. Продукт из водного раствора осаждают 6 мл концентрированной соляной кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают большим количеством воды и высушивают под вакуумом при 60°C. Выход продукта 80%.

Синтез гекса-*p*-(гидроксиметил)-феноксциклотрифосфазена (соединение VII)



В 3-х горлой колбе на 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, готовят суспензию из 2.3 г боргидрида натрия (0,06 моля) в 100 мл этанола. Отдельно в стакане готовят раствор 5.2 г (0.006 моля) гекса-п-карбонилфеноксциклотрифосфазена в 20 мл тетрагидрофурана, который приливают в колбу при интенсивном перемешивании. Реакцию ведут без нагревания 9 часов. После завершения процесса реакцию смесь отфильтровывают на складчатом фильтре от осадка. Полученный раствор упаривают на роторном испарителе от растворителей. Осадок с фильтра переносят в колбу к упаренному продукту и кипятят в воде с постепенным добавлением соляной кислоты. Доведя pH среды до нейтральной реакции (по универсальному индикатору), продукт отфильтровывают на воронке Бюхнера и помещают в вакуумный сушильный шкаф для удаления влаги. Гекса-п-(гидроксиметил)феноксциклотрифосфазен перекристаллизовывают из этилового спирта. Выход продукта 70%.

Синтез гекса-п-ацетидафеноксциклотрифосфазена (соединение VIII):



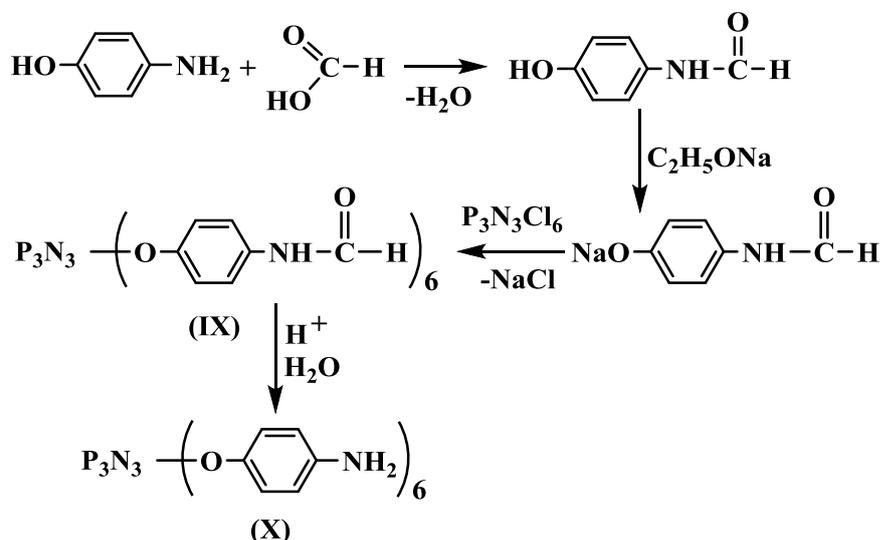
Получение натриевой соли п-ацетидафенола

В 3-х горлую колбу на 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 9.07 г (0.06 моля) п-ацетидафенола и добавляют 30 мл этилового спирта. После полного растворения п-ацетидафенола в колбу, добавляют при перемешивании отдельно приготовленный этилат натрия (получен растворением 1.15 г (0.05 моля) натрия в 20 мл этилового спирта в плоскодонной колбе ёмкостью 50 мл снабжённой хлоркальциевой трубкой). Реакцию ведут 10 мин, после чего этанол отгоняют на вакуумно-роторном испарителе, а полученный фенолят помещают в вакуумный сушильный шкаф для удаления остаточного растворителя. Выход количественный.

Получение гексазамещенного арилоксициклотрифосфазена

В 3-х горлую колбу на 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 10,38 г (0,06 моля) фенолята парацетамола и 40 мл диглима. Параллельно в стакане на 50 мл готовят раствор 2,61 г (0,0075 моля) гексахлорциклотрифосфазена в 20 мл диглима, который приливают в реакционную колбу при перемешивании. Реакцию ведут в течение 9 часов при температуре 120°C на масляной бане. После завершения процесса, реакционную смесь отфильтруют на складчатом фильтре от осадка. Полученный раствор при перемешивании выливают в бензол, при этом выпадает продукт реакции в виде хлопьев. Продукт отфильтровывают на воронке Бюхнера. Гекса(п-ацетаминофенокси)циклотрифосфазен перекристаллизовывают из смеси этилового спирта и тетрагидрофурана. Выход продукта 60%.

Синтез аминоксодержащих арилоксициклотрифосфазенов (соединения IX и X) на основе ГХФ и п-формаминофенола



Получение п-формаминофенола

В круглодонную колбу с магнитной мешалкой и обратным холодильником, наливали 25 мл диоксана и 6 мл (0,159 моль) муравьиной кислоты. Смесь нагревали до температуры 100 °С, после чего в колбу засыпали 3 г осушителя (MgSO₄) и 2,7 г (0,0248 моль) п-аминофенола. Реакцию проводили при перемешивании в инертной атмосфере в течение 3 часов. Затем осушитель

отфильтровывали, отгоняли растворитель и продукт досушивали в вакуум-сушильном шкафу при 70 °С до постоянной массы. Выход 3,27 г (80%), состоит из смеси N,N-диформил-4-гидроксианилина и п-формаминофенола.

¹H ЯМР (ацетон-d₆): 8,24 (с., 1H, СН амида); 8,09 (с., 2H, СН имида); 7,50-7,32 (д., 2H, арил); 7,18-7,03 (д., 2H, арил); 6,82-6,56 (д., 2H, арил) м.д.

Получение фенолята п-формаминофенола

В одnogорлой колбе с мешалкой растворяли 14,2 г смеси N,N-диформил-4-гидроксианилина и п-формаминофенола в 100 мл этилового спирта, затем к нему добавляли раствор этилата натрия (5,85 г, 0,086 моль) в этиловом спирте (50 мл). После перемешивания в течение 20 минут этанол отгоняли на ротормном испарителе, а полученный фенолят сушили в вакууме при 50°С. Выход количественный.

Получение гексакис(4-диформилимидофенокси) циклотрифосфазена (соединения IX)

В круглодонную колбу, оборудованную мешалкой и обратным холодильником, загружали 3,27 г (0,02 моль) фенолята N,N-диформил-4-гидроксианилина и 0,8 г (0,0023 моль) ГХФ. Реакцию проводили в диглиме (30 мл) при температуре 100 °С в течение 10 часов. По истечении времени реакционную смесь высаждали в дистиллированную воду. Выпавший продукт тщательно промывали водой и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 70 °С. Выход продукта 1,28 г (50%).

¹H ЯМР (ацетон-d₆): 8,18 (с., 1H, СН амида); 8,04 (с., 2H, СН имида); 7,44-7,17 (д. ш., 2H, арил); 6,72-6,38 (д. ш., 2H, арил) м.д.. ³¹P ЯМР (ацетон-d₆): с., 8,72 м.д.

Получение п-аминофеноксикиклотрифосфазена

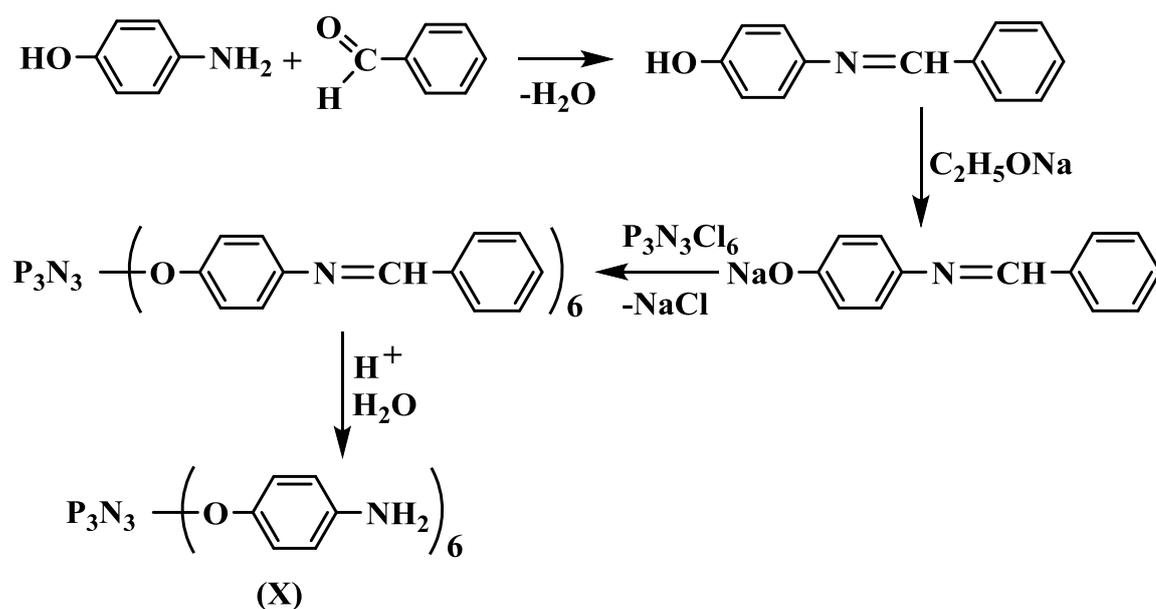
В круглодонной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником растворяли 1,5 г (0,00134 моль) гексакис(4-диформилимидофенокси)

циклотрифосфазена в 25 мл ТГФ, после чего к смеси добавляли 1 мл концентрированной (35% масс.) соляной кислоты и 2 мл воды. Синтез вели при комнатной температуре в течение 4 часов, после чего растворитель отгоняли, а полученную соль растворяли в дистиллированной воде, кипятили с активированным углем, отфильтровывали и обрабатывали в течение 8 часов подщелоченной водой для полного удаления HCl. Полученную суспензию центрифугировали, продукт сушили в течение 12 часов при 60 °С в вакуум-сушильном шкафу. Выход продукта 0,44 г (42%).

¹H ЯМР (ацетон-d6): 6,68-6,34 (д.д. ш., 24H, арил); 4,53 (с. ш., 12H, NH₂) м.д.
³¹P ЯМР (ацетон-d6): с. расщ. 9,24 м.д.

Синтез п-аминофеноксциклотрифосфазена с использованием оснований

Шиффа



Синтез бензильден-4-аминофенола

В 3-горлой колбе с обратным холодильником и магнитной мешалкой растворяли 10 г (0,092 моль) п-аминофенола в 100 мл этанола, после чего приливали 9,34 мл (0,092 моль) бензальдегида. Реакцию вели при температуре кипения растворителя и перемешивании 2 часа, после чего, смесь охлаждали до 0 °С, выпавший осадок продукта отделяли фильтрованием, перекристалizовывали

из этанола и сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы. Выход 17 г (94%), $T_{пл}$ 182-184 °C.

1H ЯМР (ацетон-d₆): 8,52 (с., 1H, CH); 8,45 (с., 1H, OH); 7,96-7,89 (м., 2H, арил); 7,55-7,40 (т., 3H, арил); 7,25-7,15 (д., 2H, арил); 6,94-6,84 (д., 2H, арил) м.д. ИК (см⁻¹, KBr): 3438 (O–H), 3062 (C–H), 3032 (C_{арил}-H), 1623 (C=N), 1605, 1588, 1508, 1452 (C_{арил}=C_{арил}), 1276 (C_{арил}-N), 1233 (C_{арил}-O).

Получение фенолята натрия бензилиден-4-аминофенола

В одnogорлой колбе с мешалкой растворяли 17 г (0,086 моль) бензилиден-4-аминофенола (или 14,2 г смеси N,N-диформил-4-гидроксианилина и п-формамидофенола) в 100 мл этилового спирта, затем к нему добавляли раствор этилата натрия (5,85 г, 0,086 моль) в этиловом спирте (50 мл). После перемешивания в течение 20 минут этанол отгоняли на роторном испарителе, а полученный фенолят сушили в вакууме при 50°C. Выход количественный.

Синтез производного бензилиден-4-аминофенола и ГХФ

В 3-горлой колбе с обратным холодильником, мешалкой и устройством подачи аргона растворяли 18,83 г (0,086 моль) бензилиден-4-аминофенолята натрия в 100 мл ТГФ, затем к нему по каплям добавляли раствор 3,74 г (0,011 моль) ГХФ в 50 мл ТГФ. Перемешивание продолжали при температуре кипения растворителя 10 часов, после чего отфильтровывали осадок и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Продукт очищали переосаждением из раствора в хлороформе в этанол и сушили в вакууме при 50 °C. Выход 11,6 г (82%), $T_{пл}$ = 172-175 °C.

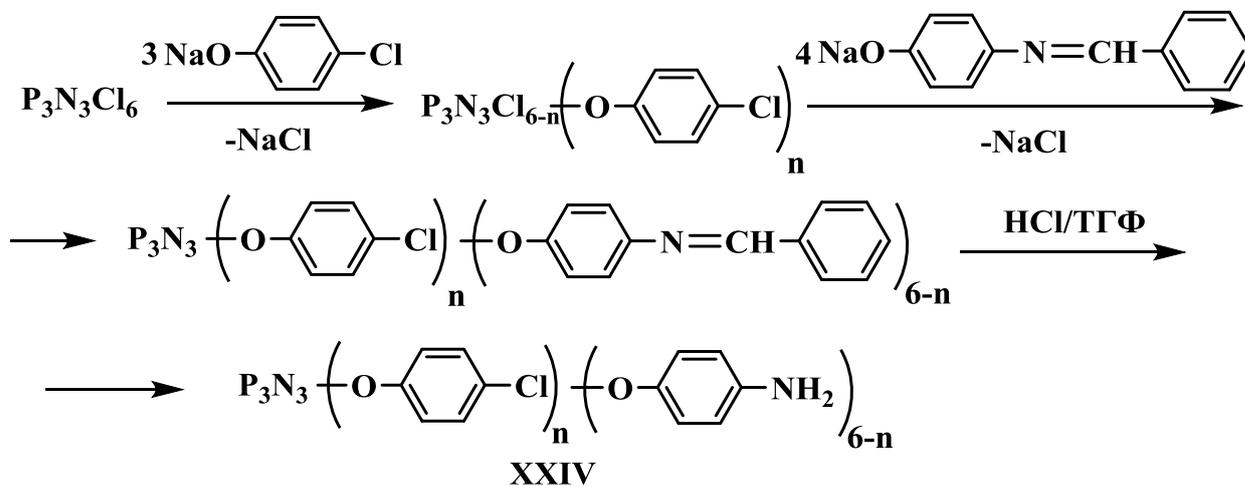
1H ЯМР (ацетон-d₆): 8,54 (с., 6H, CH); 8,00-7,75 (м. ш., 12H, арил); 7,61-7,35 (м. ш., 18H, арил); 7,30-7,15 (д. ш., 12H, арил); 7,14-6,98 (д. ш., 12H, арил) м.д. ^{31}P ЯМР (ацетон-d₆): с., 8,67 м.д. ИК (см⁻¹, KBr): 3059 (C–H), 3034 (C_{арил}-H), 1627 (C=N), 1601, 1577, 1497, 1451 (C_{арил}=C_{арил}), 1266 (C_{арил}-N), 1235 (C_{арил}-O), 1203, 1185, 1173 (P=N), 955 (P-O-C).

Получение *n*-аминофеноксциклоотрифосфазена

В круглодонной колбе, на холоду, при перемешивании, к раствору 11,6 г производного бензилиден-4-аминофенола и ГХФ (0,01 моль) в 30 мл ТГФ прикапывали 30 мл 10%-ного водного раствора HCl и продолжали перемешивание ещё 2 часа, после чего, растворители отгоняли на ротормном испарителе. Остаток растворяли в 30 мл воды и к нему по каплям добавляли 40 мл 10%-го водного раствора NaOH. Выпавший осадок отфильтровывали, последовательно промывали водой, этанолом, гексаном и сушили 10 часов в вакууме при 60 °С. Выход 5,0 г (72%), $T_{пл} = 156-159^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (ацетон- d_6): 6,70-6,35 (д.д. ш., 24H, арил); 4,45 (с. ш., 12H, NH_2) м.д..
 ^{31}P ЯМР (ацетон- d_6): с. 9,30 м.д.. ИК (cm^{-1} , KBr): 3346 (N-H), 3044 ($\text{C}_{\text{арил}}\text{-H}$), 1615, 1507, 1437 ($\text{C}_{\text{арил}}=\text{C}_{\text{арил}}$), 1264 ($\text{C}_{\text{арил}}\text{-N}$), 1228 ($\text{C}_{\text{арил}}\text{-O}$), 1194, 1175, 1167 (P=N), 963 (P-O-C). MS (MALDI-TOF) m/z : 784,4 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (расч.: 783,6).

Синтез смешанного олигоаминоарилоксициклоотрифосфазена



Получение аминопроизводного олигофосфазена на основе ГХФ, *n*-хлорфенола и натриевой соли бензилиден-4-аминофенола

В круглодонной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, растворяли 1 г (0,0028 моль) гексахлорциклоотрифосфазена в 50 мл ТГФ, затем к раствору приливали раствор фенолята соответствующего галогенфенола (0,0084

моль) в 50 мл ТГФ. Реакцию проводили 40 минут без нагревания, после чего к смеси приливали раствор натриевой соли бензилиден-4-аминофенола (2,52 г; 0,0128 моль) в 25 мл ТГФ и перемешивали при 65 °С в течение 8 часов. Полученный раствор отфильтровывали от хлорида натрия и отгоняли ТГФ, остаток растворяли в хлороформе и высаждали в изопропиловый спирт. Продукт отфильтровывали и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 50 °С в течение 5 часов. Выход 60%.

¹Н ЯМР продукта на основе п-хлорфенола (ацетон-d₆): 8,63-8,51 (т. ш. 1Н, СН); 8,08-7,81 (м. ш. 6Н, арил); 7,59-7,40 (м. ш. 12Н, арил); 7,40-7,25 (д. ш., 6Н, арил); 7,25-7,12 (д. ш., 6Н, арил); 7,12-6,92 (д. ш., 6Н, арил) м.д. ³¹Р ЯМР (ацетон-d₆): с. ш. расщ. 10,2 м.д.

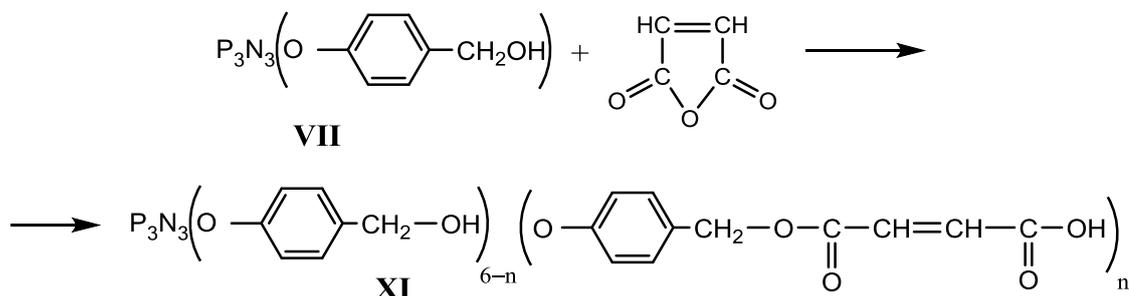
Получение олигоаминоциклофосфазена XXIV

В круглодонной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, растворяли 3 г (0,0028 моль) аминопроизводного олигомера на основе ГХФ и хлорфенола в 50 мл ТГФ, после чего к смеси добавляли 5 мл 10%-ой (масс.) соляной кислоты. Реакцию вели при перемешивании 2 часа при 50 °С, затем растворитель отгоняли, образовавшийся продукт измельчали и нейтрализовали от остатков HCl 50 мл 10%-го водного раствора NaOH при 50 °С в течение 5 часов при перемешивании. Смесь центрифугировали и продукт сушили в течение 8 часов при 60 °С в вакуум-сушильном шкафу. Выход продукта 1,42 г (60%).

¹Н ЯМР производного на основе п-хлорфенола (ацетон-d₆): 7,40-7,22 (д. ш. 12Н, арил); 6,84-6,68 (д. ш. 12Н, арил); 6,54 (с. ш., 6Н, NH₂) м.д. ³¹Р ЯМР (ацетон-d₆): с. ш. расщ. 8,52 м.д.

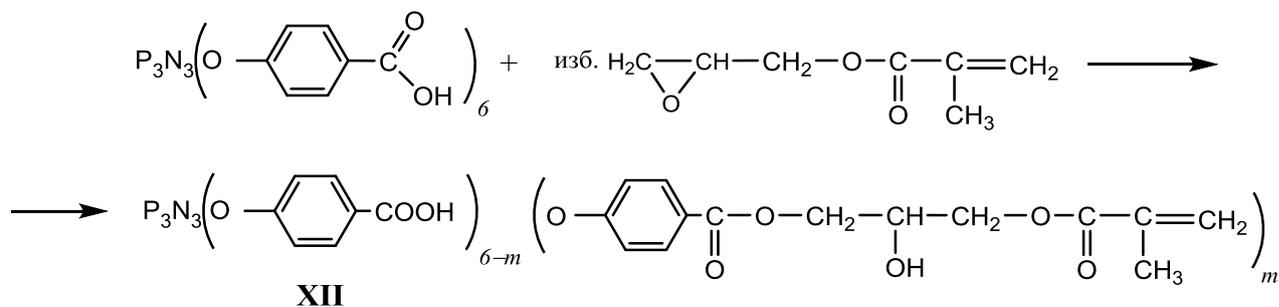
MALDI-TOF масс-спектрометр полученного соединения содержит сигналы характерные олигомерам с n равным 2, 3 и 4 (m/z ([M+H]⁺) 822, 841 и 860 соответственно).

***O*-ацилирование гекса-*n*-(гидроксиметил)-феноксциклотрифосфазена
малеиновым ангидридом (синтез соединения XI)**



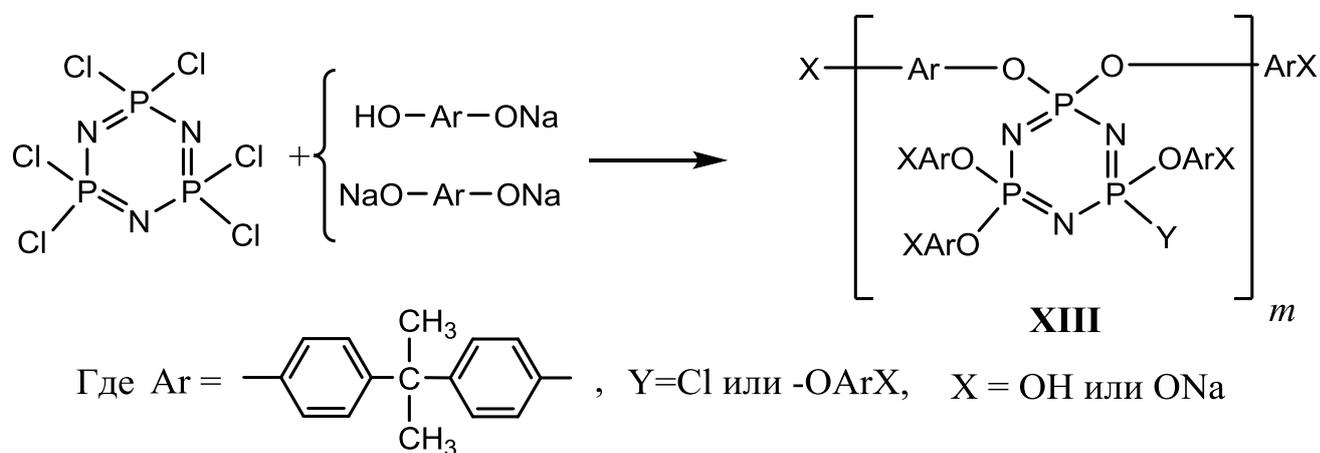
В 3-х горлую колбу на 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 5.24 г (0,006 моля) гекса-*n*-(гидроксиметил)-феноксциклотрифосфазена, приливают 30 мл диглима и эмульсию интенсивно перемешивают. Отдельно, в герметичном бюксе, готовят раствор 4.7 г (0.048 моля) малеинового ангидрида в 20 мл диглима и приливают в колбу. Реакцию ведут 10 часов при 120°С на масляной бане. После завершения процесса реакционную смесь выливают при перемешивании в 100 мл бензола, при этом выпадает в осадок продукта реакции в виде маслообразного вещества янтарного цвета. Полученный продукт промывают водой для удаления избыточного малеинового ангидрида и помещают в вакуумный шкаф. Выход - 70%.

Получение метакрилового производного на основе гекса-*n*-карбоксилфеноксциклотрифосфазена и глицидилметакрилата (соединение XII)



В круглодонную колбу на 20 мл, снабженную магнитной мешалкой, загружают 1 г (0.001 моля) гекса-п-карбоксилфеноксциклотрифосфазена приливают 5 мл диметилсульфоксида и перемешивают до полного растворения, после чего в раствор вводят 0.42 мл (0.003 моля) глицидилметакрилата. Синтез ведут при 100°C в течение 24 часов. По окончании процесса продукт при перемешивании выливают в 50 мл изопропилового спирта. Маточник отделяют декантацией. Продукт представляет собой вязкую массу, которую окончательно досушивают в вакуумном шкафу. Выход 50%.

Синтез олигомеров на основе ГХФ и диана (олигомер XIII)



Синтез фенолятов натрия:

В 3х-горлой колбе, снабжённой мешалкой и обратным холодильником, растворяют 13.68 г (0.06 моля) дифенилолпропана в 50 мл диоксана. При перемешивании и достижении температуры кипения небольшими порциями прибавляют 0.92 г (0.04 моля) металлического натрия, нарезанного тонкими пластинами. В процессе реакции феноляты выпадают в отдельную фазу в виде мелкодисперсного порошка. Осадок отфильтровывают на нутч-филт্রে. Так как в реакции использовали избыток диана, для его удаления осадок многократно кипятят в ацетоне, после чего вторично отфильтровывают. Выход 90%.

Синтез олигомерных продуктов (ОАрФ):

В 3х-горлую колбу, снабжённую мешалкой и обратным холодильником, присыпают 5 г смеси фенолятов и приливают 40 мл тетрагидрофурана. Отдельно готовят раствор 0.58 г (0.00167 моля) гексахлорциклотрифосфазена в 5мл тетрагидрофурана, после чего его приливают в 3х-горлую колбу. Реакцию ведут 9 часов при температуре 60°C. После завершения процесса реакционную смесь отфильтровывают от NaCl на фильтре Шотта. Растворитель удаляют испарением в вакууме. Выход 85%.

Характеристика олигомеров XIII

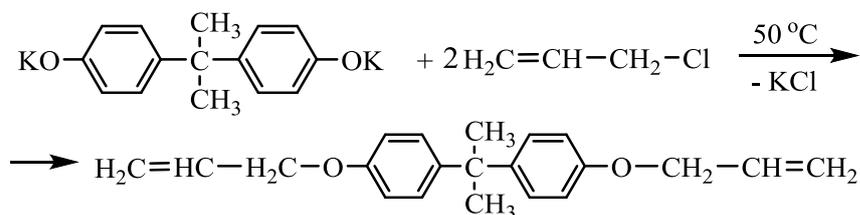
Методика	Выход, %	M _w	M _n	Содержание Cl, %
1*	85	282500	11600	1.92
2**	80	153800	9700	2.20

* феноляты получены взаимодействием диана с металлическим натрием;

** феноляты получены по реакции переалкоголиза.

Синтез гексазамещенного арилоксициклофосфазена, содержащего шесть гидроксильных групп (олигомеры XIV, XV, XVI)

Получение диаллилового эфира дифенолпропана

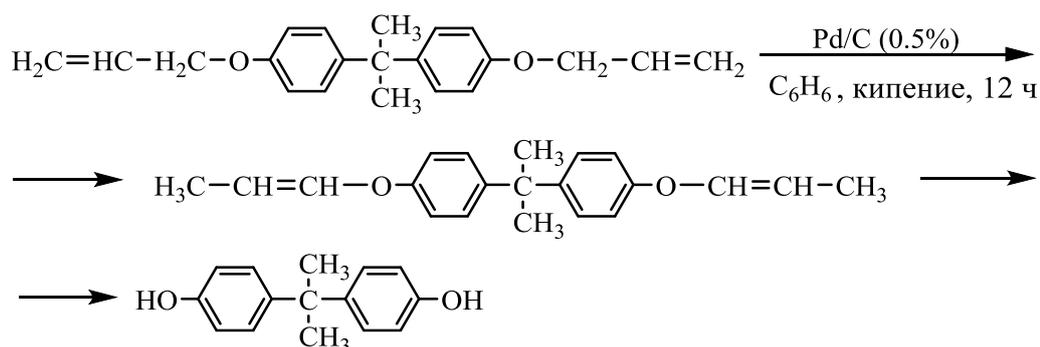


В круглодонной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, растворяли 5,4 г (0,096 моль) гидроксида калия в 30 мл этилового спирта, добавляли к раствору 10 г (0,044 моль) ДФП и смесь перемешивали до полного растворения. После этого в колбу приливали 8,6 мл (0,105 моль) аллилхлорида и реакционную смесь нагревали до 50 °С. Синтез вели в течение 5 часов при

перемешивании. Реакционную смесь отделяли от хлорида калия фильтрованием и отгоняли растворитель. Продукт растворяли в четыреххлористом углероде и промывали щелочной водой для очистки от моноаллильного замещенного и непрореагировавшего дифенолпропана. Очищенный раствор промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, органический слой отделяли и сушили прокаленным сульфатом магния. Растворитель отгоняли на вакуумно-ротаторном испарителе, продукт досушивали в вакуум-сушильном шкафу при 60 °С. Выход продукта 8,25 г (61%).

¹H ЯМР (ацетон-d6): 7,41-7,20 (д., 4H, арил); 6,81-6,70 (д., 4H, арил); 6,18-5,95 (м. ш., 2H, =CH-); 5,48-5,23 (м. ш., 4H, CH₂=); 4,52-4,43 (д., 4H, -CH₂-); 1,67 (с., 6H, CH₃) м.д.

Снятие защитной аллильной группы с использованием катализатора Pd/C



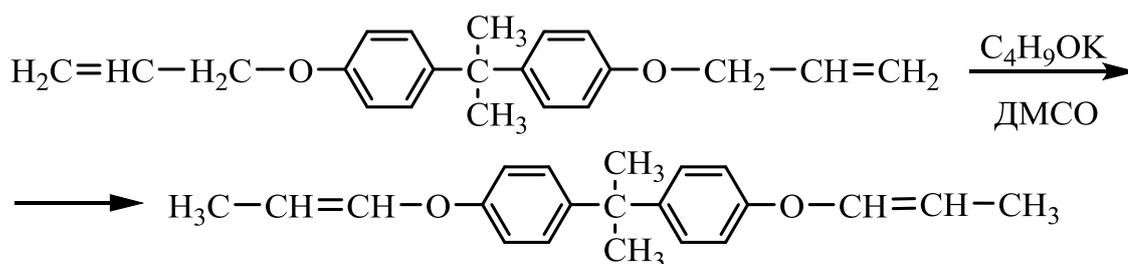
В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 0,4 г (0,00129 моль) диаллилового эфира ДФП, 0,1 г 5%-ого Pd/C, выступающего в роли катализатора, и отдельно приготовленный раствор 10% гидроксида калия в спирте (избыток). Реакцию вели при комнатной температуре в течение 25 часов. Полученную смесь отфильтровывали от катализатора, отгоняли растворитель на роторно-вакуумном испарителе и к кубовому остатку добавляли дистиллированную воду. Органические побочные продукты и непрореагировавший аллиловый эфир экстрагировали диэтиловым. Отделенный водный слой промывали 1М соляной кислотой и выделившийся продукт экстрагировали эфиром. Органический экстракт промывали дистиллированной водой и высушивали. Растворитель выпаривали на роторно-вакуумном испарителе, а продукт

досушивали в вакуум-сушильном шкафу. Реакция протекала на 5% относительно аллильных групп.

Получение трет-бутоксидка калия

В круглодонную колбу загружали 20 мл т-бутилового спирта, затем небольшими порциями к нему добавляли 1 г (0,0256 моль) металлического калия. Для более полного протекания реакцию вели при 50 °С при перемешивании с обратным холодильником. Избыток т-бутилового спирта отгоняли на роторном испарителе, полученный твердый трет-бутоксид калия сушили в вакуум-сушильном шкафу при 60 °С. Выход продукта количественный.

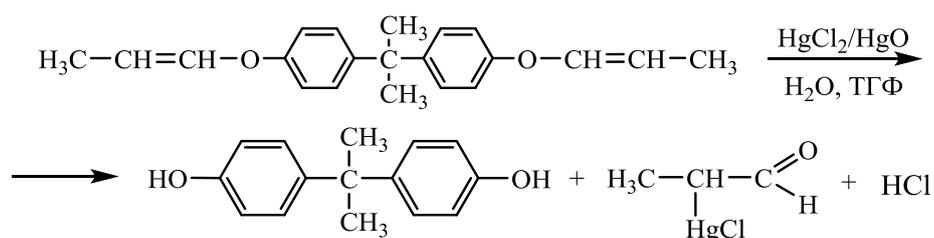
Изомеризация двойной связи в диаллиловом эфире дифенолпропана



В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, заливали ранее приготовленный 0,5 М раствор т-бутоксидка калия в сухом ДМСО (1,92 г (0,0246 моль) т-бутоксидка калия в 34 мл ДМСО). После полного растворения т-бутоксидка калия к раствору добавляли 2,91 г (0,0095 моль) диаллилового эфираДФП и реакцию вели при перемешивании при комнатной температуре в течение 3 часов. Полученный раствор высаждали в дистиллированную воду. Продукт отделяли от воды декантацией и сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 24 часов. Выход продукта 2,04 г (70%).

¹Н ЯМР (ацетон-d₆): 7,27-7,12 (д., 4Н, арил); 6,98-6,72 (д., 4Н, арил); 6,58-6,42 (д. 2Н, =СН-О); 4,90-4,77 (м. ш., 2Н, С-СН=); 1,71 (с., 6Н, СН₃); 1,67 (с., 6Н, СН₃ уДФП) м.д.

Снятие изомеризованной защитной группы с использованием $HgCl_2$



В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 0,5 г (0,00162 моль) изомеризованного производного диаллилового эфираДФП и 10 мл ТГФ. Затем к раствору добавляли 0,88 г (0,0325 моль) $HgCl_2$, 0,07 г (0,00032 моль) HgO и 0,5 мл H_2O . Реакцию вели при 50 °С в течение 7 часов, после чего растворитель отгоняли на роторном испарителе, продукт растворяли в ацетоне и отфильтровывали от непрореагировавшей соли ртути. После отгонки ацетона соединение перекристалizовывали из хлорбензола и сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 24 часов. Выход продукта 0,266 г (72%).

1H ЯМР (ацетон- d_6): 7,25-7,11 (д., 4H, арил); 6,96-6,68 (д., 4H, арил); 1,67 (с., 6H, CH_3) м.д.

Снятие изомеризованной защитной группы с использованием I_2

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 0,5 г (0,00162 моль) изомеризованного диаллилового эфираДФП и растворяли в 5 мл ТГФ. Затем к раствору добавляли 1 мл воды и 0,82 г (0,00323 моль) кристаллического йода. Реакционную массу перемешивали в течение 60 минут при 30 °С, после чего высаждали в 50 мл водного раствора тиосульфата натрия (10%). Полученный продукт отфильтровывали, растворяли в ацетоне и к раствору добавляли активированный уголь. После тщательного перемешивания с углем для очистки от примесей раствор фильтровали, отгоняли растворитель и продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу. Выход продукта 0,24 г (65%).

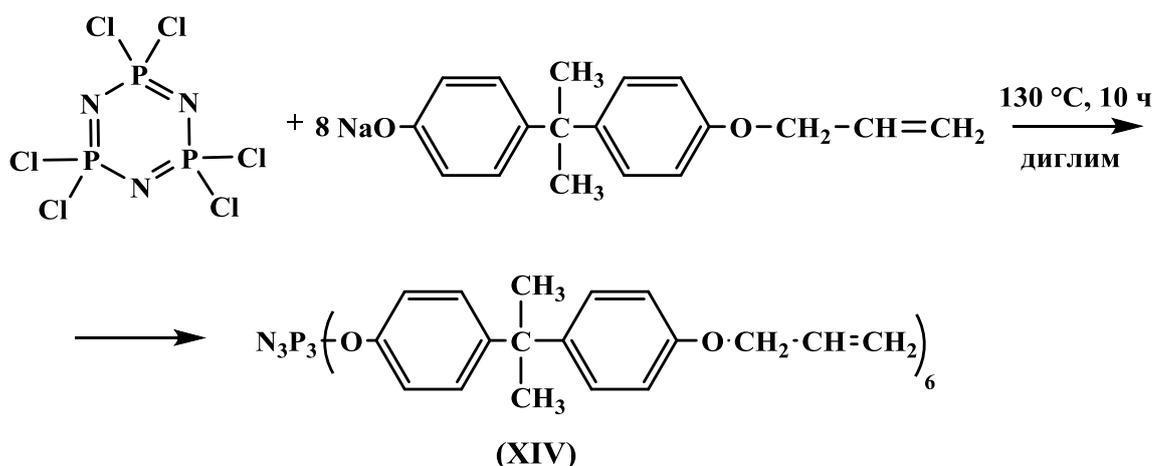
1H ЯМР (ацетон- d_6): 7,24-7,13 (д., 4H, арил); 7,01-6,72 (д., 4H, арил); 1,72 (с., 6H, CH_3) м.д.

Получение моноаллилового эфира дифенолпропана

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, приливали раствор 7,4 г (0,132 моль) гидроксида калия в 100 мл этилового спирта, засыпали 30 г (0,132 моль) ДФП и после полного растворения приливали 8,6 мл (0,105 моль) аллилхлорида. Синтез вели при 50°C в течение 5 часов при перемешивании. Реакционную смесь отфильтровывали от выпавшего бромида калия и отгоняли растворитель. Сухой остаток растворяли в четыреххлористом углероде и экстрагировали подщелоченной водой для очистки от диаллильного производного ДФП. Затем в отделенную на делительной воронке водную часть по каплям добавляли соляную кислоту до нейтральной или слабокислой реакции среды и выделившийся продукт экстрагировали в новую порцию четыреххлористого углерода. Многократным вымораживанием смесь очищали от непрореагировавшего дифенолпропана. Растворитель отгоняли, продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу. Выход продукта 15,87 г (45%).

¹H ЯМР (ацетон-d₆): 7,41-7,23 (м. ш., 4H, арил); 6,92-6,84 (д., 2H, арил); 6,68-6,52 (д., 2H, арил); 6,18-6,95 (м. ш., 2H, =CH); 5,48-5,23 (м. ш., 4H, CH₂=); 4,52-4,43 (д., 4H, -CH₂-); 1,67 (с., 6H, CH₃) м.д.

Синтез производного монофенолята дифенолпропана и ГХФ (олигомера XIV)



В круглодонной колбе с магнитной мешалкой и обратным холодильником готовили раствор 27,84 г (0,096 моль) фенолята монозамещенного аллильного

производного дифенолпропана в 180 мл диглима. Затем в колбу загружали 4,2 г (0,012 моль) ГХФ, растворенного в 20 мл диглима. Реакцию вели при 110 °С в течение 10 часов. Реакционную массу высаждали в воду и центрифугировали. После декантации к осадку добавляли этиловый спирт (100мл) и нагревали до 60 °С для экстракции в него побочных продуктов. Осадок очищали декантацией и сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 24 часов. Выход продукта 12,58 г (60%).

¹H ЯМР (ацетон-d6): 7,21-6,83 (д. ш., 24H, арил); 6,83-6,54 (д. ш., 24H, арил); 6,18-6,95 (м. ш., 6H, =CH-); 5,49-5,21 (м. ш., 12H, CH₂=); 4,54-4,42 (д. ш., 12H, -CH₂-); 1,68 (с., 36H, CH₃) м.д. ³¹P ЯМР (ацетон-d6): с. 8,85 м.д. MS (MALDI-TOF) m/z: 1738 [M+H]⁺ (расч.: 1737).

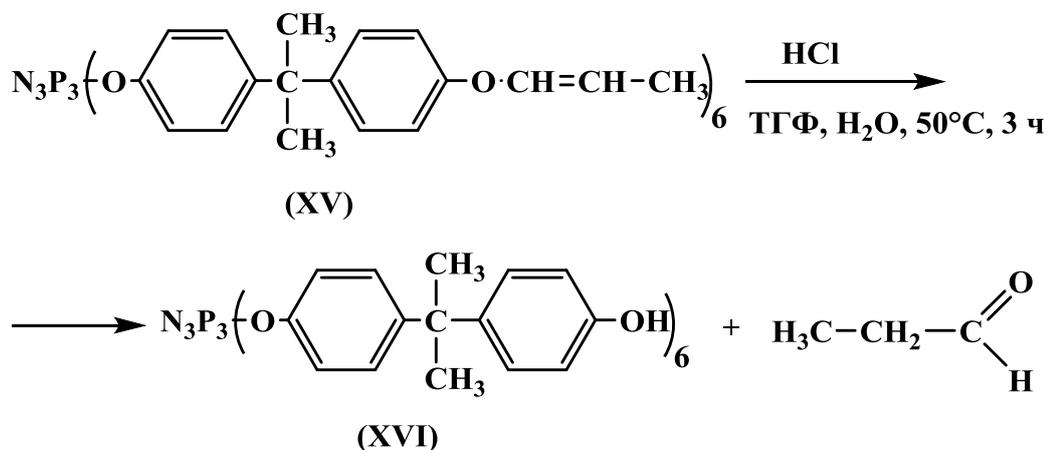
Изомеризация двойных связей производного XIV (получение олигомера XV)

В круглодонной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником готовили 0,5 М раствор трет-бутоксидка калия в ДМСО (0,69 г (0,0062 моль) т-бутоксидка калия в 12,5 мл ДМСО). Затем к нему приливали отдельно приготовленный раствор 1 г (0,00058 моль) производного XIV в 12,5 мл ДМСО. Реакцию вели при 70 °С в течение 6 часов при перемешивании. Полученный раствор высаждали в дистиллированную воду, выпавший продукт промывали водой и кипятили в этиловом спирте для экстракции побочных продуктов и оставшегося ДМСО, после чего продукт декантировали и сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 24 часов. Выход продукта 0,82 г (82%).

¹H ЯМР (ацетон-d6): 7,17-7,05 (д. ш., 16H, арил); 6,92-6,80 (д. ш., 16H, арил); 6,49-6,38 (д., 6H, O-CH=C); 4,92-4,74 (м. ш., 6H, C=CH-C); 1,68-1,62 (д., 18H, CH₃); 1,60 (с., 36H, CH₃ у дифенолпропана) м.д. ³¹P ЯМР (ацетон-d6): с., 7,92 м.д. MS (MALDI-TOF) m/z: 1738 [M+H]⁺ (расч.: 1737).

Снятие защитной группы в изомеризованном производном XV с использованием

HCl (получение олигомера XVI)



Снятие изомеризованных защитных групп с помощью хлорида ртути или кристаллического йода производили по описанным выше методикам.

В круглодонной колбе с магнитной мешалкой и обратным холодильником готовили раствор 0,7 г (0,0004 моль) изомеризованного производного монофенолятаДФП иГХФ в 10 мл ТГФ. Затем к раствору добавляли 4 мл 10%-ой соляной кислоты, нагревали его до 65 °С и вели реакцию при перемешивании в течение 4 часов. После этого растворители отгоняли на роторном испарителе, а полученный продукт растворяли в подщелоченной воде (10%), перемешивали с активированным углем, отфильтровывали и высаждали в подкисленную воду. Осадок отфильтровывали, промывали его водой до нейтральной реакции и сушили в течение 12 часов при 60 °С в вакуум-сушильном шкафу. Выход продукта 0,52 г (87%).

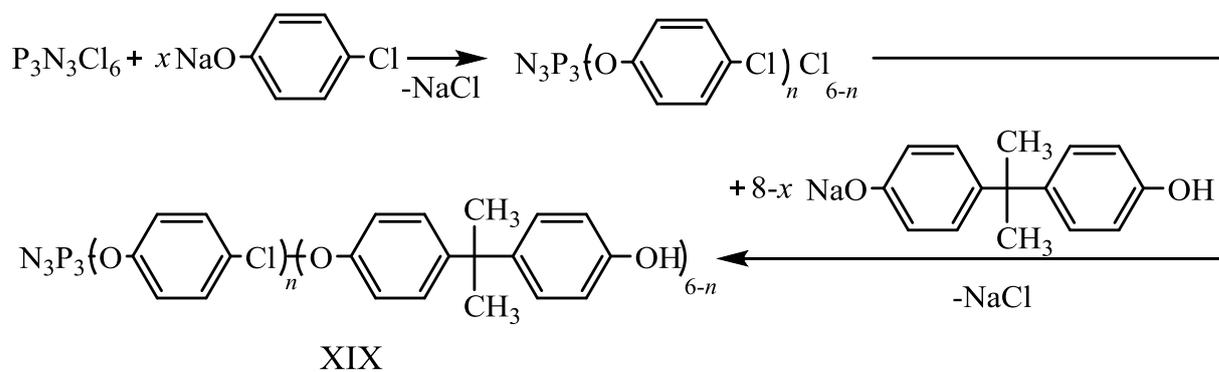
¹Н ЯМР (ацетон-d₆): 7,11-6,97 (д. д., 16H, арил); 6,87-6,77 (д., 8H, арил); 6,76-6,66 (д., 8H, арил); 1,57 (с., 36H, CH₃) м.д. ³¹Р ЯМР (ацетон-d₆): с., 7,88 м.д. MS (MALDI-TOF) m/z: 1500 [M+H]⁺ (расч.: 1497).

Метакрилирование производных:

В 3х-горлую колбу, снабжённую мешалкой и обратным холодильником, засыпают 7.44 г олигомера, предварительно обработанного щелочью, и приливают 40 мл тетрагидрофурана. К образовавшейся взвеси по каплям добавляют 2.47 мл метакрилоилхлорида. Реакцию ведут в течение получаса. Раствор продукта декантируют, и растворитель отгоняют на роторно-вакуумном испарителе. Для удаления NaCl продукт растворяют в хлороформе, а затем промывают водой в делительной воронке. Раствор продукта в хлороформе сушат Na_2SO_4 или CaCl_2 . Затем раствор отфильтровывают и удаляют растворитель под вакуумом. Выход 78%.

Синтез гидрокси- и эпоксисодержащих арилоксициклофосфазенов с регулируемым количеством функциональных групп

Синтез арилоксициклотрифосфазенов, содержащих 3 гидроксильные группы (на примере хлорфенола и дифенолпропана)

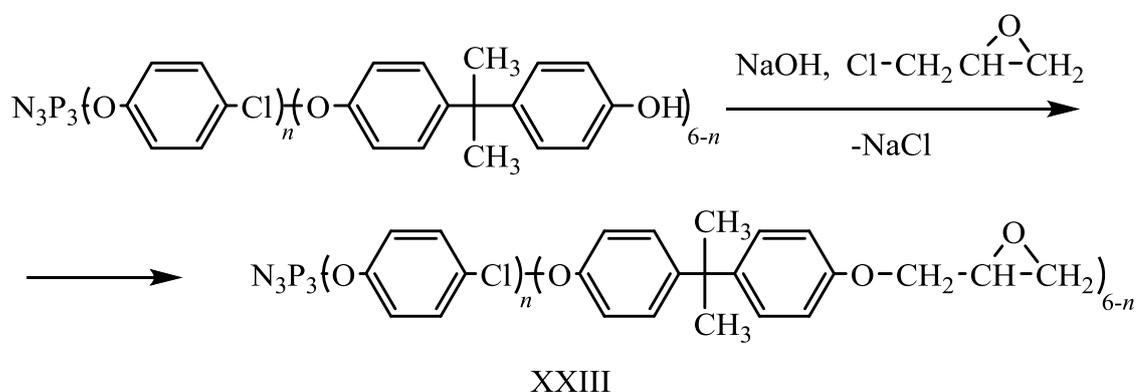


В 3-горлой колбе с магнитной мешалкой, обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой и термометром растворяли 1 г (0,00287 моль) ГХФ в 15 мл ТГФ, после чего прикапывали раствор 1,29 г (0,0086 моль) фенолята натрия хлорфенола в 30 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 1 час при комнатной температуре, а затем в колбу приливали суспензию 2,87 г (0,0115 моль) фенолята дифенолпропана в 15 мл ТГФ и продолжали реакцию при температуре кипения растворителя ещё 12 часов. За ходом реакции следили с помощью ^{31}P ЯМР

спектроскопии. По окончании реакцию смесь отфильтровали, отгоняли растворитель и сушили остаток в вакууме 5 часов при 60 °С. Сухой остаток растворяли в хлорбензоле и вымораживали при -10 °С в течение 2 часов, после чего фильтровали от выпавшего избытка дифенолпропана и его фенолята. После упаривания хлорбензола на роторном испарителе продукт сушили в вакууме при 80 °С в течение 5 ч. Выход 3 г (87%).

¹H ЯМР спектр хлорсодержащего гидроксарилоксифосфазена (DMCO-d6), м.д.: 7,40-7,20 (д., широкий, 6H, ароматическое кольцо хлорфенольного радикала); 6,94 (д., 12H, ароматическое кольцо ДФП радикала); 6,84-6,70 (м., широкий, 12H, ароматические кольца ДФП и хлорфенольных радикалов); 6,61 (д., 6H, ароматическое кольцо ДФП радикала); 1,57 (с., 18H, CH₃-группа) м.д. ³¹P ЯМР (DMCO-d6): с., 10,08 м.д. MS (MALDI-TOF) m/z: 1101, 1199,5 (основной) и 1299 [M+H]⁺.

Синтез арилоксициклотрифосфазенов, содержащих 3 эпоксидные группы (на примере производного ГХФ, хлорфенола и дифенолпропана; олигомер XXIII)



В 3-горлой колбе с обратным холодильником и магнитной мешалкой растворяли 3 г (0,0025 моль) производного XIX в 20 мл ТГФ, после чего к смеси приливали раствор 0,3 г (0,0075 моль) гидроксида натрия в 30 мл этанола. Через 20 мин к реакционной смеси прикапывали 1,156 г (0,0125 моль) эпихлоргидрина и перемешивали на холоду в течение 1 час, а затем нагревали до 50 °С и продолжали перемешивание еще 6 часов. По окончании реакции смесь фильтровали, растворители и остаточный эпихлоргидрин отгоняли на роторном

испарителе, остаток растворяли в хлороформе и промывали водой до нейтральной реакции по лакмусу. Органический слой отделяли, сушили хлористым кальцием и отгоняли хлороформ, полученный продукт сушили в вакууме при 50 °С в течение 5 часов. Выход 2,84 г (83%).

¹H ЯМР спектр хлорфенольного эпоксидного олигомера (ацетон-d6) содержит следующие сигналы, м.д.: 7,40-7,20 (д., широкий, 6H, ароматическое кольцо хлорфенольного радикала); 6,94 (д., 12H, ароматическое кольцоДФП радикала); 6,84-6,70 (м., широкий, 12H, ароматические кольцаДФП и хлорфенольных радикалов); 6,61 (д., 6H, ароматическое кольцоДФП радикала); 4,31-3,98 (д.м., 6H, CH₂); 3,31-3,21 (м., 3H, CH), 2,82-2,60 (д.м., 6H, CH₂ у эпоксидной группы); 1,57 (с., 18H, CH₃) м.д. ³¹P ЯМР (DMCO-d6): с., 8,24 м.д. MS (MALDI-TOF) m/z основные: 1213, 1311,5 и 1367,5 [M+H]⁺.

Аналогично получали эпоксисодержащие производные других гидроксиарилоксициклотрифосфазенов.

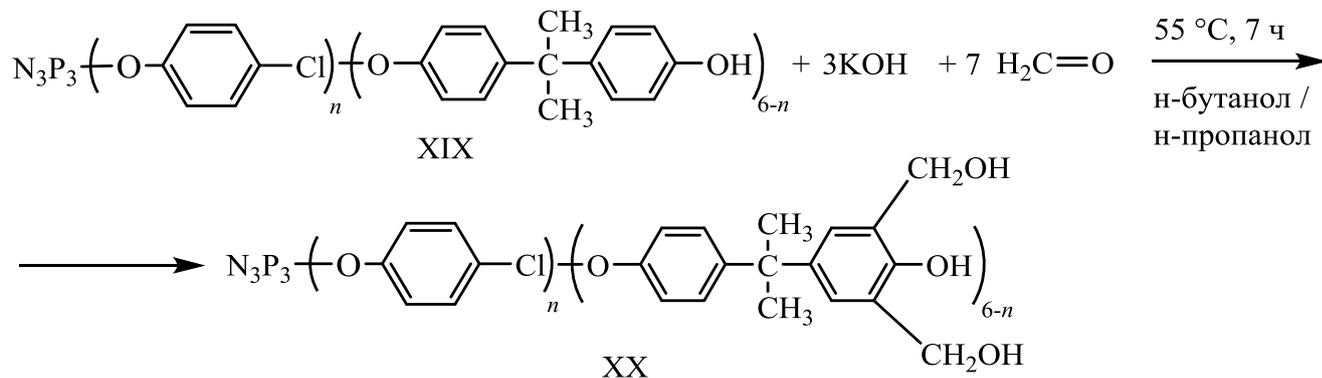
Одностадийный синтез смеси обычных (ЭД-20) и эпоксифосфазеновых олигомеров при содержании последних 80 масс %

К раствору 10 г (0,0287 моль) гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) в 50 мл ТГФ приливали при перемешивании раствор фенолята хлорфенола (12,96 г, 0,0861 моль) в ТГФ (50 мл). Реакционную смесь перемешивали 2 часа, после чего к ней приливали суспензию монофенолята дифенолпропана (28,7 г, 0,1148 моль) в ТГФ (100 мл) и вели реакцию при температуре кипения растворителя еще 9 часов. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, приливали к ней раствор NaOH (4,59 г, 0,1148 моль) в этиловом спирте (75 мл) и избыток эпихлоргидрина (26,55 г, 0,287 моль) и вели синтез 2 часа при комнатной температуре и 5 часов при 60 °С. После этого реакционную смесь охлаждали, отфильтровывали от образовавшегося осадка, отгоняли растворители и избыток эпихлоргидрина, и сушили полученный остаток в вакуум-сушильном шкафу при 60 °С в течение 5 часов. Выход 40,22 г (82%), продукт состоит из 80%

арилокциклолотрифосфазена, содержащего в среднем 3 атома хлора и 3 эпоксидные группы, и 20% связующего типа ЭД-20.

Синтез циклофосфазенов с метилольными группами

Получение олигомера XX



В круглодонной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, растворяли 0,15 г (0,00268 моль) KOH в 20 мл бутилового (или н-пропилового) спирта. К полученному раствору добавляли 1 г (0,00089 моль) производного XIX и 0,5 мл формалина (35%, 0,0063 моль формальдегида). Полученную смесь перемешивали в течение 7 часов при температуре 55 °С, после чего реакционную смесь высаждали в слегка подкисленную уксусной кислотой воду, промывали дистиллированной водой и сушили в вакуум-сушильном шкафу. Выход 0,86 г (70%).

^1H ЯМР (d-DMCO): 7,47-7,13 (м. ш., 12H, арил); 7,05 (с. ш., 6H, арил); 6,97-6,57 (м. ш., 12H, арил); 4,5 (с., 12H, CH₂OH); 1,67 (с., 18H, CH₃) м.д. ^{31}P ЯМР (d-DMCO): с., 8,67 м.д.

Получение эпокисодержащих фосфазеновых олигомеров

*Эпоксидирование диаллилового эфираДФП надмуравьиной кислотой, полученной *in situ**

В круглодонную колбу, объемом 150 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, добавляли 1 г (0,00324 моль) диаллилового эфираДФП, и растворяли его в 50 мл хлороформа. Затем в колбу приливали 0,0734 мл (0,0019 моль) муравьиной кислоты. Реакционную смесь нагревали до требуемой температуры (30-50 °С) и при перемешивании к смеси прикапывали 0,224 мл 75% перекиси водорода. Эпоксидирование вели при интенсивном перемешивании в течение 6-18 часов. По завершению реакции, реакционную смесь промывали раствором карбоната натрия (5%) и несколько раз водой до нейтральной реакции. Полученный раствор сушили от воды прокаленным сульфатом магния, затем отфильтровывали, отгоняли растворитель на роторном испарителе и продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу при 40°С в течение 5 часов.

Эпоксидирование диаллилового эфираДФП другими надкислотами

В круглодонной трехгорлой колбе, объемом 150 мл, с обратным холодильником и магнитной мешалкой, готовили раствор 1 г (0,0032 моль) диаллилового эфираДФП в 50 мл хлороформа. Затем в колбу добавляли 1,22 г (0,0071 моль) м-хлорнадбензойной кислоты (м-ХНБК) (при использовании мононадфталевой кислоты (НФК) – 1,29 г, надуксусной кислоты – 0,54 г). Реакционную смесь нагревали до требуемой температуры (20-50 °С) при перемешивании и вели реакцию в течение 6-18 часов. По завершению реакции, реакционную смесь охлаждали, отфильтровывали от выпавшей кислоты (для м-ХНБК и НФК), промывали 5%-ным раствором карбоната натрия и затем несколько раз водой до нейтральной реакции. Раствор сушили от воды прокаленным сульфатом магния, затем отфильтровывали, отгоняли растворитель на роторном испарителе и продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу при 40 °С в течение 5 часов.

Таблица 7 – Влияние соотношения эпоксидирующий агент (ЭА) : С=С на эпоксидное число продуктов эпоксидирования диаллилового эфира дифенолпропана, T=40 °С, время реакции 6 часов.

Соотношение ЭА : С=С	Эпоксидное число при использовании различных ЭА, %*			
	Надмуравьиная кислота	НФК	м-ХНБК	Надуксусная кислота
1,1 : 1,0	1,2	6,3	8,2	6,1
2,0 : 1,0	3,2	6,5	11,9	7,0
3,0 : 1,0	5,4	9,1	13,9	11,0

* Расчетное значение ЭЧ для диаллилового эфира 28,2%.

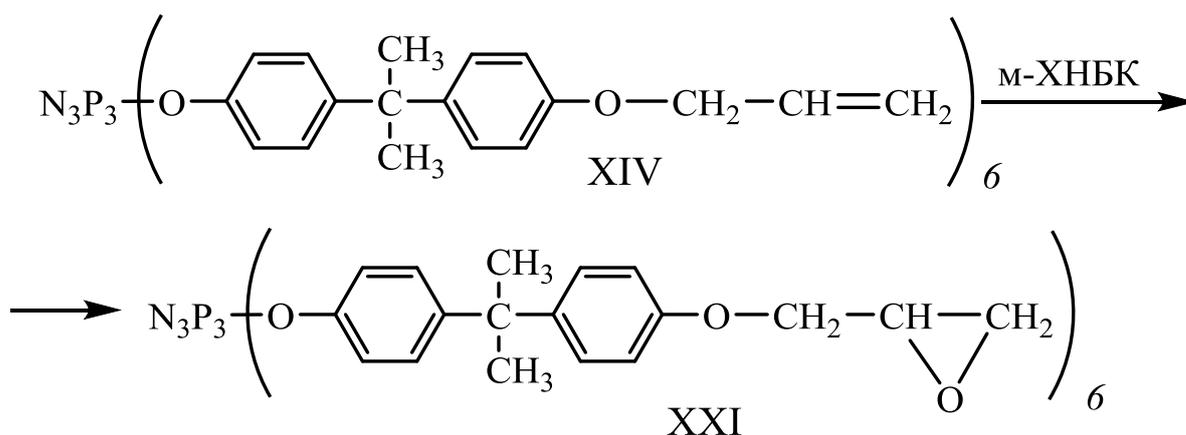
Таблица 8 – Влияние времени реакции на эпоксидное число продуктов эпоксидирования диаллилового эфира дифенолпропана, T=40 °С, соотношение ЭА: С=С равно 1: 2

Время реакции, ч	Эпоксидное число при использовании различных ЭА, %			
	Надмуравьиная кислота	НФК	м-ХНБК	Надуксусная кислота
6	3,2	6,5	11,9	7,0
12	3,5	13,9	15,2	7,6
18	4	14,0	24,6	11,7

Таблица 9 – Влияние температуры реакции на эпоксидное число продуктов эпоксидирования диаллилового эфира дифенолпропана, время реакции 6 часов, соотношение ЭА: С=С равно 1: 2

Температура реакции, °С	Эпоксидное число при использовании различных ЭА, %			
	Надмуравьиная кислота	НФК	м-ХНБК	Надуксусная кислота
30	2,2	3,6	10,4	3,7
40	3,2	6,5	11,9	7,0
50	13,8	5,8	13,9	13,8

Эпоксидирование соединения XIV (получение олигомера XXI)



В круглодонную колбу, объемом 150 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, добавляли 1,5 г (0,00086 моль) соединения XIV и растворяли его в 50 мл хлороформа. Затем в колбу добавляли 2,67 г (0,0155 моль) м-ХНБК. Реакционную смесь нагревали до 50°C при перемешивании и вели реакцию в течение 20 часов. По завершении, реакционную смесь охлаждали, отфильтровывали от выпавшей кислоты, промывали раствором карбоната натрия (5%) и затем несколько раз водой до нейтральной реакции. Полученный раствор сушили от воды прокаленным сульфатом магния, затем отфильтровывали, отгоняли растворитель на ротаторном испарителе и продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу при 40 °С в течение 5 часов. Выход продукта 1,3 г (82%).

¹H ЯМР (ацетон-d₆): 7,42-7,09 (д. ш., 24H, арил); 6,97-6,61 (д. ш., 24H, арил); 6,42-5,96 (м. ш., 1H, -CH=); 5,57-5,24 (м. ш., 2H, =CH₂); 4,62-4,47 (м. ш., 2H, -CH₂-); 4,42-3,71 (д. ш., 10H, -CH₂-); 3,44 (с. ш., 5H, -CHO-); 3,08-2,61 (д. ш., 10H, -CH₂-O-) м.д. ³¹P ЯМР (ацетон-d₆): с., 9,88 м.д.

Синтез эпоксидных олигоарилоксифосфазенов с использованием аллилбромида

Алкилирование дифенилолпропана аллилбромидом

В круглодонной колбе объемом 250 мл растворяют 20 г (0.088 моль) дифенилолпропана в 40 мл этилового спирта. Параллельно с этим, в стакане объемом 200 мл небольшими порциями растворяют 2.22 г (0.097 моля) металлического натрия в 50 мл этилового спирта, после чего содержимое стакана приливают в колбу с раствором диана и перемешивают в течение 20 мин. Затем в реакционную смесь добавляют 9.1 мл (0.106 моля) аллилбромида.

Раствор нагревают при перемешивании до 70°C в течение 20 ч. Реакционную смесь отфильтровывают от NaBr и упаривают растворитель на роторном испарителе. Продукт представляет собой вязкое светло-жёлтое масло. Выход 75%.

Синтез Na-моноаллилфенолята дифенилолпропана

В круглодонной колбе объемом 250 мл при перемешивании растворяют 8.78 г (0.033 моля) 2,2-(4-аллилоксифенил-4-гидроксифенил)пропана в 20 мл этилового спирта. Одновременно в химическом стакане объемом 200 мл в 50 мл этилового спирта, добавляя небольшими порциями, растворяют 0.644 г (0,028 моля) металлического натрия, нарезанного тонкими пластинами. Затем раствор этилата натрия приливают к раствору 2,2-(4-аллилоксифенил-4-гидроксифенил)пропана и перемешивают на магнитной мешалке в течение 30 мин при комнатной температуре. После завершения процесса растворитель удаляют на роторном испарителе, полученный продукт досушивают под вакуумом. Получают 9.23 г фенолята.

Синтез гексааллилбисфеноксциклтрифосфазена

В круглодонной колбе объемом 250 мл, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой растворяют при перемешивании 9.23 г фенолята 2,2-(4-аллилоксифенил-4-гидроксифенил)пропана в 30 мл диглима. Параллельно в химическом стакане объемом 100 мл растворяют 1.14 г (0.0033 моля) гексахлорциклотрифосфазена в 50 мл диглима. После полного растворения фенолята в колбу приливают раствор гексахлорциклотрифосфазена и перемешивают на магнитной мешалке в течение 10 часов при 130°C. После завершения процесса смесь остужают и центрифугируют для удаления осадка. Раствор высаждают в дистиллированную воду, выпавший маслообразный продукт отделяют декантацией и высушивают в вакууме. Выход – 83%.

Эпоксидирование гексааллилбисфеноксциклтрифосфазена

В плоскодонной колбе растворяют 1.56 г (0.0009 моля) гексааллилбисфеноксциклтрифосфазена в 20 мл хлористого метилена. Отдельно, в делительной воронке на 50 мл, готовят раствор 1.86 г (0.01 моля) м-хлорнадбензойной кислоты в 20 мл хлористого метилена, после чего медленно прикапывают его в колбу с фосфазеном. Смесь тщательно перемешивают и оставляют на 72 ч при комнатной температуре, после чего раствор отфильтровывают от образовавшихся кристаллов м-хлорбензойной кислоты и последовательно промывают сульфитом натрия (до нейтральной реакции по йод-крахмальной бумаге), водным раствором щёлочи (0.56 г (0,1 моля) КОН на 20 мл воды) и дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Раствор продукта в хлористом метилене отделяют на делительной воронке и сушат над сульфатом натрия, после чего растворитель отгоняют, а продукт досушивают под вакуумом. Выход – 84%.

3.3 Отверждение эпокси фосфазенсодержащих олигомеров

Образцы для отверждения готовили из эпоксидной смолы ЭД-20 и различных количеств фосфазеновых добавок, либо полученных однореакторным методом модифицированных эпоксидных олигомеров, в качестве отвердителей использовали этилендиамин, изометилтетрагидрофталеый ангидрид и олигомер X.

ЭД-20 и фосфазеновые добавки в заданных соотношениях были тщательно гомогенизированы при 30°C, после чего к смеси добавляли отвердитель. Количество этилендиамина (у, масс.%) рассчитывали по формуле:

$$y = 1.2 \frac{E_{\text{eq}} M}{43 \cdot n}$$

где E_{eq} – содержание эпоксидных групп, масс. %; M – молекулярный вес амина; n – число атомов водорода в аминогруппах (4); 43 – молекулярный вес эпоксидной группы; 1.2 – коэффициент.

Смесь тщательно перемешивали, разливали по формам, выдерживали 12 ч при комнатной температуре, а затем ещё 2 часа при 150°C.

Количество ИМТГФА (у, масс.%) рассчитывали по формуле:

$$y = \frac{E_{\text{eq}} M}{43}$$

где M – молекулярный вес ангидрида.

Совместно с ангидридом использовали в качестве ускорителя отверждения 0.1 масс.% 2,4,6 -трис(диметиламинометил)фенола.

Смесь перемешивали до полной гомогенизации при 50°C, разливали по формам, выдерживали 2 ч при 50-70°C, а затем ещё 3 часа при 150°C. Отвердители использовали из расчета образования 95% гель-фракции.

Отверждение олигомером X проводили при температуре 80-90°C, при которой отвердителей хорошо совместим с эпоксидным олигомером.

Количество отвердителя рассчитывали аналогично процедуре приведенной выше.

Для образования гель-фракции с выходом >95% необходимо 39 масс. % олигомера X от массы связующего при отверждении в течение 2 ч и 130⁰С (рисунок 28).

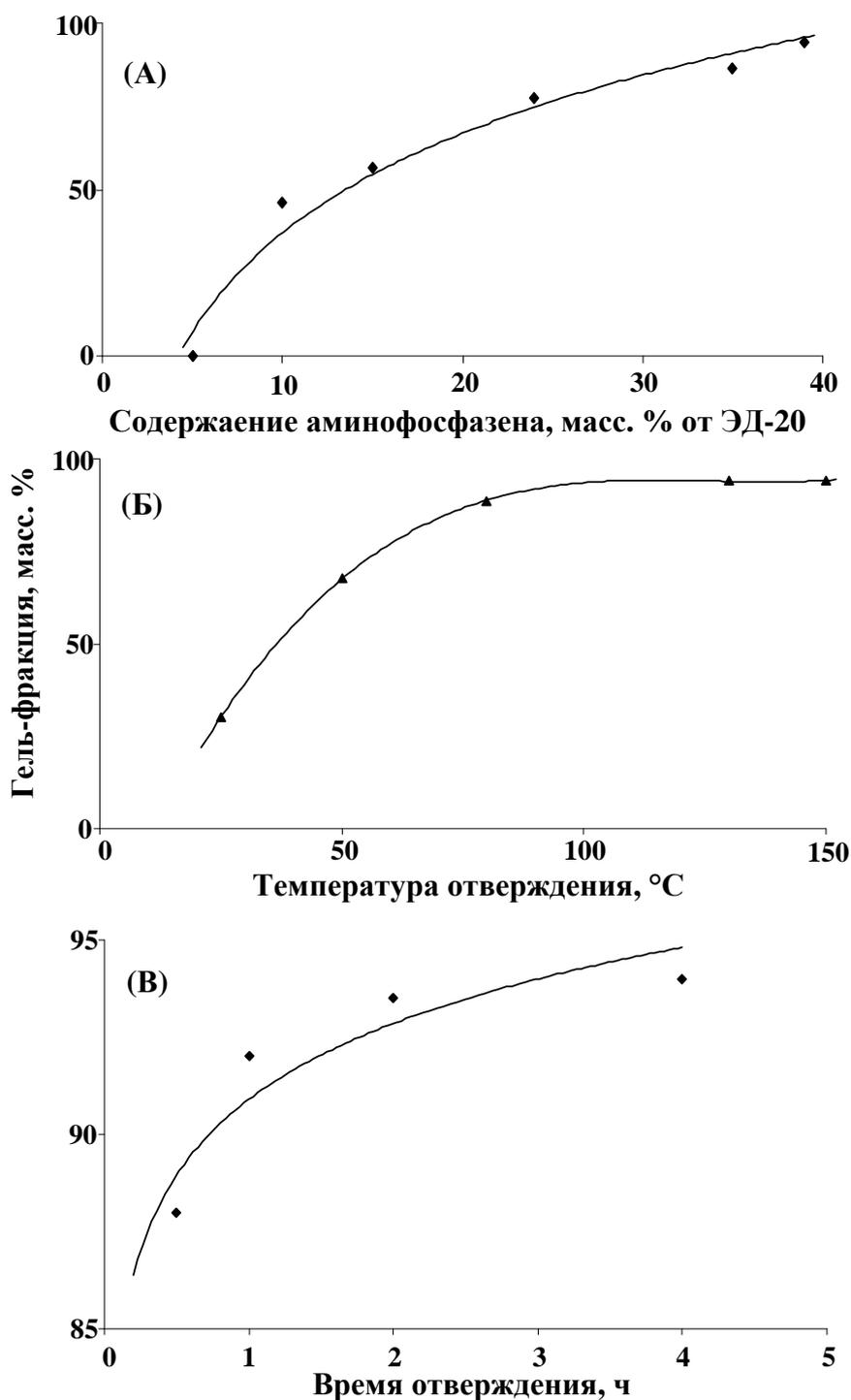


Рисунок 28 – Изменение содержания гель-фракции при отверждении ЭД-20 от количества соединения X (А), от температуры (Б) и от продолжительности (В) отверждения (А – время отверждения 2 ч при 130⁰С, Б – время отверждения 2 ч, X – 39 масс. %, В – температура отверждения 130⁰С, X – 39 масс. %)

3.4 Методы исследования

Общие методы исследования полученных веществ

Для исследований структурных характеристик получаемых веществ использовали ЯМР ^1H , ^{31}P и ИК-спектроскопии.

^{31}P и ^1H ЯМР спектры регистрировали на спектрометре Bruker СХР-200 при 81 и 200 МГц соответственно. В качестве внутренних стандартов использовали сигналы дейтерированных растворителей: хлороформа, ацетона и ДМСО. Химические сдвиги сигналов рассчитывали относительно эталонов – тетраметилсилана (^1H) и фосфорной кислоты (^{31}P). Твердотельный ЯМР ^{13}C снимали на частоте 12.5 кГц. Обработку спектров проводили с помощью компьютерной программы «MestReNova Lab».

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Thermo Scientific Nicolet 380 с использованием таблеток KBr. Обработку спектров производили на компьютерной программе «Omnis».

Температуры плавления были определены на дифференциально-сканирующем калориметре Mettler Toledo DSC-822e при скорости нагревания $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ в токе аргона.

Термостойкость полимеров определяли методом динамического термогравиметрического анализа в токе аргона при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ на дериватографе системы Ф. Паулик, Ж. Паулик и Л. Эрден фирмы «МОМ» (ВНР) в лаборатории физики полимеров института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Масс-спектры MALDI-TOF (matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry time of flight, матрично-активированная лазерная десорбционно/ионизационная масс-спектрометрия с времяпролётным детектором) были получены на спектрометре Bruker Auto Flex II (выполнено Борисовым Р.С. в ИНХС РАН им. А.В. Топчиева).

Хроматографические исследования молекулярно-массовых характеристик образцов выполнены на хроматографе «Waters 1500», снабжённом колонкой «Ultrastayragel» с размером пор 10^3 , 10^4 и 10^5 Å и длиной 30 см, а также УФ ($\lambda = 267$ 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.%, объём вводимой пробы 100 мкл., температура 40°C, элюэнт – ТГФ. Универсальную калибровку осуществляли по полистирольным стандартам.

Рентгенодифракционные исследования соединений проводили на дифрактометре SMART APEX II CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении по F^2_{hkl} . Все расчёты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS.

Количественное определение эпоксидных групп

Определение % содержания эпоксидных групп осуществляли обратным титрованием ионов хлора нитратом ртути.

Реактивы: 0,2 Н раствор нитрата ртути, 0,2 Н HCl в диоксане (1,7г мл HCl в 100 мл диоксана).

Титрованием определяли содержание ионов хлора в холостой пробе. Затем к навеске 0,1-0,2 г эпоксидного производного добавляли 10 мл раствора HCl в диоксане. Для полноты завершения реакции раскрытия оксирановых циклов, пробы оставляли на 2 часа в плотно закрытых приемниках. Избыток хлорид ионов оттитровывали раствором нитрата ртути в присутствии дифенилкарбозона в качестве индикатора, до образования фиолетовой окраски. Содержание эпоксидных групп вычисляли формуле:

$$\text{ЭЧ\%} = \frac{0.0086 \cdot K \cdot (V_1 - V_2) \cdot 100}{g}$$

где V_1 – объём раствора нитрата ртути, пошедшего на титрование холостой пробы, мл; V_2 – объём раствора нитрата ртути пошедшего на титрование пробы с

навеской вещества, мл; g – навеска вещества, г; 0,0086 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,2 Н раствора нитрата ртути, K – поправочный коэффициент к 0,2 Н раствору нитрата ртути.

Определение кислотного числа

Кислотное число определяли титрованием растворённой навески исследуемого вещества щёлочью. В качестве растворителя использовали воду.

Реактивы: вода, КОН, 0.1N водный раствор, фенолфталеин (1% спиртовой раствор).

В колбу помещают 0.3 – 1.0 г исследуемого вещества, взвешенного с точностью до 0.0002 г, добавляют 15 – 30 мл воды и титруют из микробюретки 0.1N раствором щёлочи в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски, которая не исчезает в течение 20 минут. Анализируют две пробы, параллельно проводят холостой опыт с тем же количеством растворителя. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Кислотное число рассчитывают по формуле:

$$KЧ=(1/g) \cdot (V_1 - V_2) \cdot 0,00561 \cdot F \cdot 1000$$

где V_1 – объём 0.1N раствора щёлочи, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл; V_2 – объём 0.1N раствора щёлочи, израсходованного на титрование холостой пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1N раствора щёлочи; 0,00561 – титр 0,1N раствора КОН г/мл; g – навеска вещества, г.

Кондуктометрическое титрование

Определение количества фенольных групп осуществляли обратным кондуктометрическим титрованием. Реактивы: 0,1 Н раствор NaOH и 0,1 Н раствор HCl.

Навеску 0,1 г анализируемого соединения растворяли в 25 мл 70% этилового спирта, после чего отбирали аликвотную часть (5 мл) в ячейку для титрования, добавляли к пробе 10 мл раствора щелочи и погружали в нее электрод. В ячейку

добавляли 70% раствор этилового спирта таким образом, чтобы электрод был полностью погружен в анализируемый раствор. Полученную смесь оттитровывали раствором соляной кислоты. По показаниям прибора строили график в координатах электропроводность – V_{HCl} , по которому определяли количество соляной кислоты, израсходованное на титрование Na-фенолята. Содержание гидроксильных групп X вычисляли по формуле:

$$X \% = \frac{0.1 \cdot M \cdot (V_2 - V_1)}{1000 \cdot g} \cdot \frac{V_k}{V_a}$$

где V_1 – объем раствора HCl, пошедшего на титрование избытка NaOH, мл; V_2 – объем раствора HCl, пошедшего на титрование Na-фенолята и избытка NaOH, мл; g – навеска вещества, г; M – молекулярная масса гидроксильной группы, 0,1 – нормальность раствора HCl.

Определение огнестойких, диэлектрических и механических характеристик

Определение стойкости к горению по ГОСТ 28157-89 [204]

Для определения стойкости к горению готовили образцы, имеющие форму брусков длиной 125, шириной 10 и толщиной 5 мм. Для этого промышленную эпоксидную смолу ЭД-20 (либо полученную одностадийным методом смесь эпоксисодержащих фосфазенов и смолы, аналогичной ЭД-22) тщательно перемешивали с фосфазеновыми добавками и отвердителем до полной гомогенизации, разливали по формам, выдерживали 12 ч при комнатной температуре, а затем ещё 2 часа при 150°C. Количество отвердителей подбиралось таким образом, чтобы получить гель-фракцию 95%. В качестве отвердителей использовался этилендиамин, аминифеноксиклотрифосфазен или их смеси друг с другом.

Полученные таким образом образцы подготавливали к испытаниям согласно условиям ГОСТ и испытывали на стойкость к горению по методу А и Б. Так как все образцы, включая промышленную эпоксидную смолу ЭД-20, успешно проходят испытания по методу А, при определении стойкости к горению по

данному методу определялись и сравнивались времена горения и тления горизонтально закрепленных образцов. При испытании по методу Б определялись и сравнивались времена горения и тления вертикально закрепленных образцов.

Таблица 10 – Огнестойкость отвержденных композиций на основе смолы ЭД-20 с добавками эпоксиэфосфазеновых олигомеров ХХІІІ по ГОСТ 28157-89. Отвердитель этилендиамин, время отверждения 24 часа, 95% гель-фракции.

Содержание модификатора в композиции, мас.%	Время горения горизонтально закрепленного образца, с (метод А)	Время горения вертикально закрепленного образца после первого / второго приложения пламени, сек (метод Б)	Наличие горящих капель, поджигающих вату (метод Б)
<i>Без добавок</i>			
0	110	Сгорает полностью	Да
<i>Добавка ХХІІІ (А) (см. рисунок 24)</i>			
5	66	Сгорает полностью	Да
15	49	То же	Нет
50	21	27 / 65	Нет
<i>Добавка ХХІІІ (Б) (см. рисунок 24)</i>			
5	70	Сгорает полностью	Да
15	55	То же	Нет
50	26	29 / 67	Нет
75	3	4 / 1	Нет
<i>Добавка ХХІІІ (В) (см. рисунок 24)</i>			
5	73	Сгорает полностью	Да
15	57	То же	Нет
50	28	34 / 72	Нет

Продолжение таблицы 10.

<i>Добавка XXIII (Б) (см. рисунок 24)*</i>			
5	63	Сгорает полностью	Да
15	46	То же	Нет
50	16	21 / 55	Нет
75	2	3 / 1	Нет
<i>Добавка XXIII (Б) (см. рисунок 24)**</i>			
5	67	Сгорает полностью	Да
15	49	То же	Нет
50	21	То же	Нет
75	1	1/2	Нет
<i>Добавка XXIII (Б) (см. рисунок 24)***</i>			
5	47	Сгорает полностью	Да
15	32	То же	Нет
50	4	6 / 40	Нет
75	0	0 / 0	Нет

Таблица 11 – Состав и свойства отвержденной с помощью олигомера X и его смесями с этилендиамином смолы ЭД-20 (гель-фракция 95%)

Опыт №	Отвердители, масс %		Время горения горизонтально закрепленного образца, с (метод А)	Наличие горящих капель, поджигающих вату (метод Б)	Категория стойкости к горению
	X	Этилен-диамин			
1	0	8,4	110	Да	ПГ
2	5	7,2	73	Нет	ПГ
3	15	5	41	Нет	ПГ
4	39	0	4	Нет	ПВ-1****

* при синтезе фосфазенового модификатора вместо п-хлорфенола использовали п-бромфенол;

** при синтезе фосфазенового модификатора вместо п-хлорфенола использовали фенол;

*** вместо ЭД-20 использовали ЭХД;

**** Время горения вертикально закрепленного образца 7 с, после второго приложения пламени 28 с.

По данным динамического ТГА ($\Delta T=10$ град/мин, аргон), представленного на рисунке 29, у образца 2 (таблица 11) температура начала разложения повышается с 290°C (для образца 1) до 330°C , а при использовании для отверждения только олигомера X (образец 4) температура начала разложения увеличивается до 350°C .

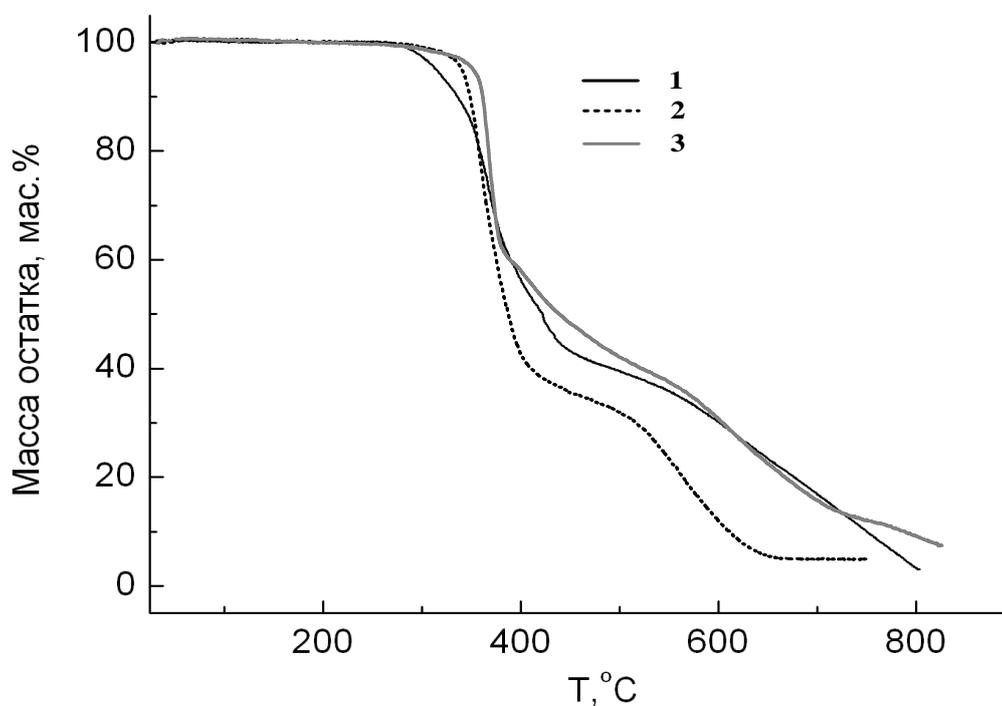


Рисунок 29 – Кривые ТГА смолы ЭД-20, отвержденной с использованием этилендиамина (1), этилендиамина с добавлением 5% масс. АЦФ (2) и чистого АЦФ (3)

Определение кислородного индекса по ГОСТ 12.1.044-99 [205]

Сущность метода определения кислородного индекса заключается в нахождении минимальной концентрации кислорода в потоке кислородно-азотной смеси, при которой наблюдается самостоятельное горение вертикально расположенного образца, зажигаемого сверху. Для этого готовили образцы, имеющие форму брусков с размерами 100x5x5 мм. Образцы готовили по методике, описанной в разделе «Определение стойкости к горению», в качестве отвердителей использовали этилендиамин или изометилтетрагидрофталевый ангидрид. Испытания проводили в институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

Определение диэлектрических свойств отвержденных композиций

Определение диэлектрических свойств отвержденных композиций проводили согласно ГОСТ 6433.1.-71 [206], 6433.2.-71 [207], 6433.3.-71 [208] и 6433.4.-71 [209] в ООО «НПФ Диэлектрик». Электрическую прочность определяли по ГОСТ 6433.3-71 при плавном подъеме переменного (частотой 50 Гц) напряжения. Испытаниям подвергали отвержденный компаунд. Образцы – диски диаметром 100 мм, толщиной 1 мм. Режимы отверждения: 150°C – 2 часа, 200°C – 2 часа.

Условия окружающей среды по ГОСТ 6433.1-71 (для всех исследования раздела) при нормализации, кондиционировании и испытании образцов:

- испытания при комнатной температуре: 6-24 ч (15-35 °C) 45-75 %; М (15-35 °C) 45-75 %,
- испытания при повышенной температуре: 6-24 ч (15-35 °C) 45-75 % + 0,25 ч (200 °C) кремнийорганическая жидкость; М (200 °C) кремнийорганическая жидкость. Применяли латунные цилиндрические электроды. Диаметр электрода напряжения – 25 мм, диаметр нижнего электрода – 75 мм.

Удельное объемное электрическое сопротивление определяли при постоянном напряжении по ГОСТ 6433.2-71 на аналогичных образцах.

Применяли электроды из отожженной алюминиевой фольги толщиной 20 мкм. Притирали электроды с помощью тонкого слоя кремнийорганического вазелина. Диаметр измерительного электрода – 50 мм. Испытательное напряжение – 100 В.

Тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическую проницаемость определяли по ГОСТ 6433.4-71 на аналогичных образцах. Применяли электроды из отожженной алюминиевой фольги толщиной 20 мкм. Притирали электроды с помощью тонкого слоя кремнийорганического вазелина. Диаметр измерительного электрода – 50 мм. Испытательное напряжение – 100 В.

Усадку определяли по изменению диаметра диска отвержденного образца компаунда по отношению к диаметру формы.

Определение адгезии и ударной прочности отвержденных композиций

Адгезию полученных композиций к листовому металлу (сталь 3) определяли методом сдвига по ГОСТ 14759-69 [210]. Измерение ударной прочности отвержденных олигомеров проводилось по ГОСТ 14235-69 [211] (прибор типа Динстат). Измерения проводили на кафедре технологии переработки пластических масс Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Нуклеофильным замещением атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене (ГХФ) реакциями с фенолятами фенолов, дифенолов и их производных, а также химическими превращениями соединенных с атомами фосфора арилокси-радикалов синтезировано и охарактеризовано 10 типов новых олигоарилоксифосфазенов, в составе которых идентифицировано более 50 ранее не описанных индивидуальных соединений. Установлены оптимальные условия синтеза указанных олигомеров и возможности их использования для получения термо- и огнестойких полимеров, а также для модификации органических полимеров и материалов на их основе. Совокупность полученных результатов представляет собой значительный вклад в химию олигофосфазенов и полифосфазенов.
2. Взаимодействием ГХФ с замещенными фенолами синтезированы и охарактеризованы гексафеноксидциклотрифосфазены $P_3N_3(OC_6H_4X)_6$:

- реакцией ГХФ с изомерными Na-гидроксibenзальдегидами ($X = -C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$) получены соответствующие гексапроизводные $P_3N_3(OC_6H_4C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array})_6$, последующим окислением конвертированные в карбоксильные ($X = -COOH$), а восстановлением – в метилольные соединения ($X = -CH_2OH$);
- смешанные олигомеры с регулируемым соотношением различных групп X синтезированы взаимодействием карбоксилсодержащих фосфазенов с глицидилметакрилатом, а метилольных – с малеиновым ангидридом;
- гекса-п-аминофеноксидциклотрифосфазен ($X = NH_2$) получен замещением атомов хлора в ГХФ бензилиден-4-аминофенолятом натрия и последующим кислотным гидролизом образующегося азометинового гексапроизводного с $X = -N=CHC_6H_5$;
- синтезирован и охарактеризован не описанный ранее гекса-п-ацетамидофеноксидциклотрифосфазен ($X = -NHCOCH_3$), в

кристаллической структуре которого методом рентгеноструктурного анализа обнаружены полости, способные заполняться молекулами растворителя с образованием соединений включения (клатратов).

3. Проведено комплексное изучение взаимодействия ГХФ с 4,4'-диоксифенил-2,2-пропаном (дианом) и его производными, в результате которого установлено, что:

- при реакции ГХФ с избытком монофенолята диана наряду с гекса(гидроксиарилоксициклотрифосфазеном) $P_3N_3[OC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OH]_6$ (ГАрФ) из-за наличия в монофеноляте равновесного количества дифенолята образуются олигомеры (молекулярная масса до 15000), молекулы которых состоят из соединенных диоксиароматическими радикалами нескольких замещенных фосфазеновых циклов;
- предложен и реализован альтернативный метод получения ГАрФ взаимодействием ГХФ с фенолятом п-аллилоксидиана, изомеризацией аллильных заместителей в образующемся гексаарилоксифосфазене в пропен-1-енильные и кислотным гидролизом последних;
- обработкой формальдегидом в присутствии кислот синтезированы и охарактеризованы ранее не описанные метилольные производные ГАрФ;
- реакцией Na-фенолятов ГАрФ с эпихлоргидрином или метакрилоилхлоридом получены соответствующие эпоксидные и метакриловые олигофосфазены, причем аналоги последних синтезированы также обработкой ГАрФ глицидилметакрилатом.

4. При сопоставлении методов синтеза олигомерных эпоксифосфазенов найдено, что:

- эпоксидирование аллилсодержащих арилоксициклофосфазенов надкислотами протекает неполностью с формированием олигомеров с эпоксидным числом до 13% в отличие от эпоксидирования ГАрФ избытком эпихлоргидрина в присутствии щелочи, при котором почти все гидроксильные группы ГАрФ могут быть замещены эпоксидными;

- регулирование свойств олигоэпоксиарилоксифосфазенов возможно при использовании циклофосфазенов с варьируемым соотношением арилоксиостатков монофенолов и диана; в результате эпоксидирования смешанных гидроксиарилокси- и галогенфеноксидциклофосфазенов получены олигомеры с эпоксидным числом до 8%, содержанием фосфора 6-7% и галогенов до 11%;
 - отвержденные безгалогенные и галогенсодержащие олигоэпоксифосфазены являются негорючими, а их композиции с обычными эпоксидными олигомерами – огнестойкими.
5. Выявлены следующие направления практического использования функциональных олигофосфазенов:
- в качестве отвердителей промышленных эпоксидных смол успешно использованы амино- и карбоксилсодержащие олигофосфазены, применение которых существенно повышает огнестойкость отвержденных композиций;
 - эпоксифосфазеновые олигомеры и модифицированные ими обычные эпоксидные смолы имеют оптимальные вязкостные свойства и могут быть переработаны существующими методами, а после отверждения образуют композиции с температурой стеклования до 200⁰С;
 - метакрилатсодержащие олигофосфазены оказались эффективными модификаторами стоматологических пломбировочных материалов, существенно улучшающими механические и физико-химические характеристики последних; эти олигомеры прошли успешные испытания и рекомендованы к промышленному использованию.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Jaeger R. De., Gleria M. Phosphazenes: A Worldwide Insight. New York: Nova Science Publishers, 2011. 2nd Quarter. 1047 p.
2. Rose H. Ueber eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff // Annalen der Pharmacie. 1834. Vol. 11, Iss. 2. P. 129–139.
3. Stokes H.N. On the chloronitrides of phosphorus // American Chemical Journal. 1895. Vol. 17. P.275
4. Stokes H.N. // American Chemical Journal. 1897. Vol. 19. P.782
5. Allcock H. R., Best R. J. The Mechanism of Phosphonitrilic Chloride Polymerization. Capacitance, Conductance, and Electron-Spin Resonance Studies // Can. J. Chem. 1964. Vol. 42. P. 447–455.
6. Emsley J., Udy P. B. Polymerization of hexachlorotriphosphonitrile, $(NPCI_2)_3$ // Polymer 1972. Vol. 13, Iss. 12 P. 593–594.
7. Allcock H. R., Kugel R. L., Valan K. J. Synthesis of high polymeric alkoxy and aryloxyphosphonitriles. // J. Am. Chem. Soc. 1965. Vol. 87. P. 4216–4217.
8. Allcock H. R., Ring-Opening Polymerization in Phosphazene Chemistry, Ch. 7 in Ring- Opening Polymerization (D. Brunelle ed.): Munich. Germany.: Hanser Publishers, 1993. P. 217–237.
9. Hombaker E.D., Li. H.M. Process for preparing low molecular weight linear phosphonitrilic chloride oligomers: пат. 4198381 США № US 05/935,629; заявл. 21.08.1978; опубли. 15.04.1980.
10. Hergenrother W.L., Oziomek J. Process for the production of linear polyphosphazenes: пат. 4806322 США № US 07/122,311; заявл. 16.11.1987; опубли. 21.02.1989.
11. M. Helioui, R. De jaeger, E. Puskaric, J. Heubel Nouvelle préparation de polychlorophosphazènes linéaires // Die Makromolekulare Chemie. 1982. Vol. 183. Iss. 5. P. 1137–1143.
12. De Jaeger R., Helioui M., Puskaric E. Novel polychlorophosphazenes and process for their preparation: пат. 4377558 США № US 06/187,184; заявл. 15.09.1980; опубли. 22.03.1983.

13. Allen C.W., Hneihen A.S. New Aspects of the Preparation and Polymerization of $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$ // Phosphorus, Sulfur and Silicon. 1999. Vol. 144–146. P. 213–2016.
14. Allen C.W., Hneihen A.S., Peterson E.S. Solid state synthesis of poly(dichlorophosphazene): пат. 2000004074 A1 WO № PCT/US1999/015921; заявл. 14.07.1999; опубли. 27.01.2000.
15. Honeyman C.H., Manners I., Morrissey C.T., Allcock H.R. Ambient temperature synthesis of poly(dichlorophosphazene) with molecular weight control // J. Am. Chem. Soc. 1995. Vol. 117. Iss. 26. P. 7035–7036.
16. Allcock H.R., Crane C.A., Morrissey C.T., Nelson J.M., Reeves S.D., Honeyman C.H., Manners L. Living' cationic polymerization of phosphoranimines as an ambient temperature route to polyphosphazenes with controlled molecular weights // Macromolecules. 1996. Vol. 29. Iss. 24. P. 7740–7747.
17. Gleria M., De Jaeger R. Aspects of phosphazene research // J. Inorg. Organomet. Polym. 2001. Vol. 11 (1). P. 1–45.
18. Schenck R., Romer G. Über die phosphornitrilchloride und ihre umsetzungen (I.) // Berich. chemi. gesells. 1924. Vol. 57 (8). P. 1343–1355.
19. Becke-Goehring M., Fluck E. Phosphonitrilic chlorides from phosphorus pentachloride // Angew. Chem. Int. Ed. 1962. Vol. 1 (6). P. 281–285.
20. Becke-Goehring M., Lehr W. Über phosphor-stickstoff-verbindungen. XVI. Die synthese der phosphornitrid-dichloride // Anorg. Allg. Z. Chem. 1964. Vol. 327. P. 128–138.
21. Becke-Goehring M. Nitrogen-phosphorus polymers. Technical report AFML-TR-64-417 (Part 3), Air Force Materials Laboratory (U.S.). 1970. 50 p.
22. Emsley J., Udy P.B. Elucidation of the reaction of phosphorus pentachloride and ammonium chloride by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. 1970. P. 3025–3029.

23. Allcock H.R., Crane C.A., Morrissey C.T., Olshavsky M.A. A New Route to the Phosphazene Polymerization Precursors, $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$ and $(\text{NPCl}_2)_3$ // *Inorganic Chemistry*. 1998. Vol. 38. Iss. 2. P. 280–283.
24. Способ получения фосфонитрилхлоридов: а.с. 242165 СССР. МКИЗ С07 F 26/01. № 1211317/23-4; заявл. 15.1.1968; опубл. 25.4.1969. Бюл. № 15. 2 с.
25. Живухин С.М., Киреев В.В., Колесников Г.С., Попилин В.П., Филиппов Е.А. Синтез фосфонитрилхлоридов в присутствии катализаторов // *Журнал неорганической химии*. 1969. Т. 14. С. 1051–1056.
26. Allcock H.R. et al. Pyridine phosphonitrilic halide trimer process: пат. 4656017 США № US 06/756,799; заявл. 19.07.1985; опубл. 1.04.1987.
27. Живухин С.М., Киреев В.В., Попилин В.П., Колесников Г.С. Аммонолиз пятихлористого фосфора хлористым аммонием в присутствии пиридина // *Ж. неорган. химии*. 1970. Т. 15. № 5. С. 1229–1233.
28. Патент 2397058 Англия, IC-7 C01B 21/098. Method for producing cyclic chlorophosphazene oligomers. № 0330035.7; заявл. 24.12.2003; опубл. 14.07.2004.
29. Yuan F., Zhu Y., Zhao J., Zhang B., Jiang D. A Modified Method for Preparation of a Pure Octachlorocyclotetraphosphazene // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2001. V. 176. Iss. 1. P. 77–81.
30. Sułkowski W., Makarucha B., Sułkowska A., Kireev V.V. Synthesis and spectroscopic studies of cyclo- and polyphosphazenes // *European Polymer Journal*. 2000. V. 36. № 7. P. 1519–1524.
31. Sirotin I.S., Bilichenko Y.V., Suraeva O.V., Solodukhin A.N. and Kireev V.V. Synthesis of oligomeric chlorophosphazenes in the presence of ZnCl_2 // *Polymer Science - Series B*. 2013. Vol. 55(1-2), P. 63–68.
32. Allcock H.R. Chemistry and applications of polyphosphazenes. New York.: John Wiley & Sons. 2003. 725 p.
33. Allen C.W. Regio- and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes // *Chemical Reviews*. 1991. Vol. 91. Iss. 2. P. 119–135.
34. Das R.N., Shaw R.A., Barry C. Smith B.C., Woods M. The reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with ethylamine: comparisons with isopropylamine

and t-butylamine // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1973. Iss. 7. P. 709–715.

35. Allen C.W., MacKay J.A. Reactions of 2-Substituted Ethylamines with Hexachlorocyclotriphosphazane // *Inorg. Chem.* 1986. Vol. 25. P. 4628–4632.

36. Ganapathiappan S., Krishnamurthy S.S. Studies of Phosphazenes. Part 31. Kinetic Studies of the Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazene with Aromatic Primary Amines: Evidence for the Intermediacy of a Reactive Three-co-ordinated Phosphorus(V) Species // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987. P. 585–590.

37. Allcock H. R. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry // *Chem. Rev.* 1972. Vol. 72. Iss. 4. P. 315–356.

38. Fitzsimmons B.W., Shaw R.A. Phosphorus-nitrogen compounds. Part VII. Alkoxy- and aryloxy-cyclophosphazenes // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1964. P. 1735–1741.

39. Carroll A.P., Shaw R.A. Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part XXI. Alkylthio- and Phenylthio-cyclotriphosphazatrienes // *J. Chem. Soc. Part A*. 1966. P. 914–921.

40. Allcock H.R., Siegel L.A. Phosphonitrilic Compounds. III.1 Molecular Inclusion Compounds of Tris(o-phenylenedioxy)phosphonitrile Trimer // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. Vol. 86. Iss.23. P. 5140–5144.

41. Allcock H.R., Levin M.L., Whittle R.R. Tris(o-phenylenedioxy)cyclotriphosphazene: the clathration-induced monoclinic to hexagonal solid-state transition // *Inorg. Chem.* 1986. Vol. 25. P. 41–47.

42. Allcock H.R., Primrose A.P., Silverberg E.N, Visscher K.B. Synthesis and Crystal Structure of Tris(9,10-phenanthrenedioxy)cyclotriphosphazene. A New Clathration System // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12. Iss. 9. P. 2530–2536.

43. Comotti A., Simonutti R., Stramare S., Sozzani P. ¹³C and ³¹P MAS NMR investigations of spirocyclotriphosphazene nanotubes // *Nanotechnology*. 1999. Vol. 10. Iss. 1. P.70.

44. Allcock H.R., Silverberg E.N., Dudley G.K. Inclusion polymerization within a tris(2,3-naphthylenedioxy)cyclotriphosphazene clathrate // *Macromol.* 1994. Vol. 27. P. 7550–7555.
45. Allcock H.R., Sunderland N.J. Separation of Polymers and Small Molecules by Crystalline Host Systems // *Macromolecules.* 2001. Vol. 34. Iss. 9. P. 3069–3076.
46. Shin Y.J., Ham Y.R., Kim S.H. etc. Application of cyclophosphazene derivatives as flame retardants for ABS // *Journ. Ind. Engin. Chem.* 2010. Vol. 16. P. 364–367.
47. Hurd C.D., Greengard H., Pilgrim F.D. The behavior of allyl derivatives of catechol and resorcinol toward heat // *J. Am. Chem. Soc.* 1930. Vol. 52. Iss. 4. P. 1700–1706.
48. Chandrasekhar V. *Inorganic and Organometallic Polymers*: Berlin: Springer-Verlag. 2005. 339 p.
49. Elmas G., Okumuş A., Kılıç Z., Hökelek T., Açık L., Dal H., Ramazanoğlu N., Koç L.Y. Phosphorus–Nitrogen Compounds. Part 24. Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic and Stereogenic Properties, Biological Activities, and DNA Interactions of Novel Spiro-ansa-spiro- and Ansa-spiro-ansa-cyclotetraphosphazenes // *Inorganic Chemistry.* 2012. Vol. 51. Iss. 23. P. 12841-12856.
50. Hayes R.F., Allen C.W. Polymerization of Cyclophosphazenes with Spirocyclic Methacrylate Containing Substituents // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.* 2010. Vol. 20. Iss. 3. P. 528–533.
51. Jian Sun J, Xiaodong Wang, and Dezhen Wu Novel Spirocyclic Phosphazene-Based Epoxy Resin for Halogen-Free Fire Resistance: Synthesis, Curing Behaviors, and Flammability Characteristics // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. Vol.4. Iss.8. P. 4047–4061.
52. Jiang X., Yu G., Li Z., Chu S., Wang S. Synthesis and characterisation of phosphazene derivatives containing dioxybiphenyl and 4-sulfanylquinazoline groups // *Journal of Chemical Research.* 2015. Vol. 39. Iss. 3. P. 162–165.

53. Narayanan R.S., Chandrasekhar V. Molecular, 1D and 2D assemblies from hexakis(3-pyridyloxy)cyclophosphazene containing 20-membered metallamacrocyclic motifs // Dalton Trans. 2016. Vol. 45. P. 2273–2283.

54. Çıralı D.E., Dayan O., Özdemir N., Hacıoğlu N. A new phosphazene derivative, spiro-N₃P₃[(O₂C₁₂H₈)₂(OC₆H₆N-3)₂], and its Ru(II) complex: Syntheses, crystal structure, catalytic activity and antimicrobial activity studies // Polyhedron. 2015. Vol. 88. P. 170–175.

55. Görgülü A.O., Koran K., Özen F., Tekin S., SANDAL S. Synthesis, structural characterization and anti-carcinogenic activity of new cyclotriphosphazenes containing dioxybiphenyl and chalcone groups // Journal of Molecular Structure. 2015. Vol. 1087. P. 1-10.

56. Koçak S.B., Koçoğlu S., Okumus A., Kiliç Z., Öztürk A., Hökelek T., Öner Y., Açıık, L. Syntheses, spectroscopic properties, crystal structures, biological activities, and DNA interactions of heterocyclic amine substituted spiro-ansa-spiro- and spiro-bino-spiro-phosphazenes // 2013. Inorganica Chimica Acta. Vol. 406. P. 160–170.

57. Çiftçi G.Y., Şenkuytu E., Incir E.S., Durmuş M., Yuksel F. Fluorescence properties of fluorenylidene bridged cyclotriphosphazenes bearing aryloxy groups // Polyhedron. 2015. Vol. 102. P. 741–749.

58. Киреев В.В., Митропольская Г.И., Зинович З.К. Полифосфазены // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 2. С. 266–284.

59. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. М. : Мир, 1976. 560 С.

60. Gabler D.G., Haw J.F. Hydrolysis chemistry of the chlorophosphazene cyclic trimer // Inorganic Chemistry. 1990. Vol. 29. № 20. P. 4018–4021.

61. Vapirov V.V., Zaitsev D.O. Kinetic relationships of hexachlorocyclotriphosphazatriene hydrolysis in aqueous acetonitrile in the presence of triethylamine // Russian Journal of General Chemistry. 2006. Vol. 76. № 8. P. 1232–1235.

62. Panzner M.J., Youngs W.J., Tessier C.A. A crystallographically isolated dimeric hydrolyzed chlorophosphazene dianion // Acta Crystallographica Section E. 2009. Vol. 65. Iss. 1. P. 105.

63. Hayes R.F., Allen C.W. The mechanism of a phosphazene-phosphazane rearrangement // Dalton Transactions. 2016. Vol. 45. Iss. 5. P. 2060–2068.
64. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Borisov R.S., Prudskov B.M. Synthesis and modification of oligo(aryloxycyclotriphosphazenes) based on 4,4'-dihydroxydiphenyl-2,2-propane // Polym. Sci., Ser. B. 2011. Vol. 53 № (7-8). P. 412–419.
65. Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P. Organic chemistry. Oxford: Oxford University Press, 2000. 1512 p.
66. Pralus M., Lecoq J.C., Schirmann J.P. Chapter: New ways in the catalytic epoxidation of olefins by hydrogen peroxide. Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. Vol. 3. New York: Plenum press, New York and London. 1979. P. 327–343.
67. Glamkowski E.J., Gal G., Purick R., Davidson A.J., Sletzing M. A New Synthesis of the Antibiotic Phosphonomycin // J. Ore. Chem. 1970. Vol. 35. P. 3510.
68. Lu X., Liu Y., Sun B., Cindric B., Deng L., Catalytic enantioselective peroxidation of α,β -unsaturated ketones // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 8134–8135.
69. Makosza M., Sienkiewicz K. Hydroxylation of nitroarenes with alkyl hydroperoxide anions via vicarious nucleophilic substitution of hydrogen // J. Org. Chem. 1998. Vol. 63. P. 4199–4208.
70. Prileshaev N. Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde // Chem. Ber. 1909. Vol. 42. P. 4811–4815.
71. Р. Адамс. Органические реакции, Т.7. Москва: Издательство иностранной литературы. 1956. 552 с.
72. Campanella A., Fontanini C., Baltanás M.A. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ // Chem. Eng. Jour. 2008. Vol. 144. P. 466–475.
73. Greene T.W., Wuts P.G.M. Protective groups in organic chemistry; 3rd ed. New York: John Wiley & Sons. 1999. 747 p.

74. Yang J.H., Zhang X., Liu W.Y. Efficient and green tetrahydropyranylation and deprotection of alcohols and phenols by using activated carbon supported sulfuric acid // *Chin. Chem. Lett.* 2007. Vol. 19. P. 893–896.
75. Prabhavathi Devi B.L.A., Gangadhar K.N., Siva Kumar K.L.N., Shiva Shanker K., Prasad R.B.N., Sai Prasad P.S. Synthesis of sulfonic acid functionalized carbon catalyst from glycerol pitch and its application for tetrahydropyranyl protection/deprotection of alcohols and phenols // *J. Catal.* 2011. Vol. 345. P. 96–100.
76. Carato P., Laconde G., Ladjel G., Depreux P., Hénichart, J.P. A new mild and rapid deprotecting method for aryl cyclohex-2-en-1-yl ethers to phenols // *Tetrahedron Lett.* 2002. Vol. 43. P. 6533–6535.
77. Villedieu E., Lopin-Bon C., Berteina-Raboin S. A simple and selective method for the O-AcCl removal using sodium borohydride // *Tetrahedron Lett.* 2010. Vol. 51. P. 2115–2118.
78. Shirini F., Sakhaei A., Abedini M. $V(HSO_4)_3$ catalyzed chemoselectivity acetylation of alcohols and phenols in solution and under solvent-free conditions // *Chin. Chem. Lett.* 2009. Vol. 20. P. 439–443.
79. Guibe F. Allylic protecting groups and their use in a complex environment. Part I: Allylic protection of alcohols // *Tetrahedron.* 1997. Vol. 53. P. 13509–13556.
80. Cunningham J., Gigg R., Warren C.D. The allyl ether as a protection group in carbohydrate chemistry // *Tetrahedron Lett.* 1964. Vol. 5. P. 1191–1196.
81. Kadam S.M., Nayak S.K., Banerji A. Low-valent titanium: a new approach to deprotection of allyl and benzyl groups // *Tetrahedron Lett.* 1992. Vol. 33. P. 5129–5132.
82. Espanet B., Dunach E., Perichon J. $SmCl_3$ -catalyzed electrochemical cleavage of allyl ethers // *Tetrahedron Lett.* 1992. Vol. 33. P. 2485–2488.
83. Thomas R.M., Reddy G.S., Iyengar D.S. An efficient and selective deprotection of allyl ethers by a $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ -NaI // *Tetrahedron Lett.* 1999. Vol. 40. P. 7293–7294.
84. Thomas R.M., Mohan G.H., Iyengar D.S. A novel, mild and facile reductive cleavage of allyl ethers by $NaBH_4/I_2$ // *Tetrahedron Lett.* 1997. Vol. 38. P. 4721–4724.

85. Dahlen A., Sundgren A., Lahmann M., Oscarson S., Hilmersson G. SmI₂/Water/Amine mediates cleavage of allyl ether protected alcohols: application in carbohydrate synthesis and mechanistic considerations // *Org. Lett.* 2003. Vol. 5. P. 4085–4088.
86. Ishizaki M., Yamada M., Watanabe S., Hoshino O., Nishitani K., Hayashida M., Tanaka A., Hara H. Palladium charcoal-catalyzed deprotection of O-allylphenols // *Tetrahedron.* 2004. Vol. 60. P. 7973–7981.
87. Gigg R., Warren C.D. The allyl ether as a protecting group in carbohydrate chemistry // *Tetrahedron Lett.* 1967. Vol. 8. P. 1683–1684.
88. Дж. МакОми. Защитные группы в органической химии. Москва: Мир. 1976. 386 с.
89. Rebstock M.C., Crooks H.M., Controulis J., Bartz Q.R. Chloramphenicol (chloromycetin): IV. Chemical studies // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. Vol.71. P. 2458–2462.
90. Medici A., Fantin G., Pedrini P., Gleria M., Minto F. Functionalization of phosphazenes. 1. Synthesis of phosphazene materials containing hydroxyl groups // *Macromol.* 1992. Vol. 25. Iss. 10. P. 2569–2574.
91. Alekperov D., Shirosaki T., Sahurai T., Popova G., Kireev V., Ihara H. Synthesis and Conformational Characterization of Oligopeptide - Cyclotriphosphazene Hybrids // *Polym. J.* 2003. Vol. 35. Iss. 5. P. 417–421.
92. Lu S.Y., Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers // *Prog. Polym. Sci.* 2002. Vol. 27. P. 1661–1712.
93. Reed N.N., Janda K.D. Stealth star polymers: a new high-loading scaffold for liquid-phase organic synthesis // *Org. Lett.* 2000. Vol. Iss.9. P. 1311–1313.
94. Allcock H.R., Cameron C.G. Synthesis and characterization of photo-cross-linkable small-molecule and high-polymeric phosphazenes bearing cinnamate groups // *Macromol.* 1994. Vol. 27. P. 3125–3130.
95. Allcock H.R., Cameron C.G., Smith D.E. Photocrosslinkable polyphosphazenes and their use as microencapsulation materials: пат. 5464932 США № US 08/228,574; заявл. 15.04.1994; опубл. 7.11.1995. 24 p.

96. Allcock H.R., Kwon S. Glyceryl polyphosphazenes: synthesis, properties, and hydrolysis // *Macromol.* 1988. Vol. 21. Iss. 7. P. 1980–1985.
97. Inoue K., Negayama S., Itaya T., Sugiyama M. Synthesis of well-defined polystyrene with multi-functional end groups utilizing cyclotriphosphazene // *Macromol. Rapid Commun.* 1997. Vol. 18. P. 225–231.
98. Chang J.Y., Ji H.J., Han M.J. Preparation of Star-Branched Polymers with Cyclotriphosphazene Cores // *Macromol.* 1994. Iss. 6. Vol. 27. P. 1376–1380.
99. Yuan W., Tang X., Huang X., Zheng S. Synthesis, characterization and thermal properties of hexarmed star-shaped poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(D,L-lactide-co-glycolide) initiated with hydroxyl-terminated cyclotriphosphazenes // *Polymer.* 2005. Vol. 46. P. 1701–1707.
100. Stewart F.F., Harrup M.K. Phosphazene Monomers from the regiospecific reaction of tert-butylhydroquinone with hexachlorocyclotriphosphazene: a new composite material precursor // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. Vol. 72. P. 1085–1090.
101. Mathew D., Nair C.P.R., Ninan K.N. Phosphazene–triazine cyclomatrix network polymers: some aspects of synthesis, thermal and flame-retardant characteristics // *Polym. Int.* 2000. Vol. 49. P. 48–56.
102. Facchin G., Guarino L., Modesti M., Minto F., Gleria M. Thermosetting resins and azo dyes based on phosphazenes // *J. Inorg. Organomet. Polymer.* 1999. Vol. 9 Iss. 3. P. 133–150.
103. Fantin G., Medici A., Fogagnolo M., Pedrini P., Gleria M., Bertani R., Facchin G. Functionalization of poly(organophosphazenes) – III. Synthesis of phosphazene materials containing carbon-carbon double bonds and epoxide groups // *Eur. Polym. J.* 1993. Vol. 29. Iss. 12. P. 1571–1579.
104. Facchin G., Gleria M., Minto F., Bertani R., Guglielmi M., Brusatin G. Poly(organophosphazenes) containing azo dyes // *Macromol. Rapid Commun.* 1995. Vol. 16. P. 211–217.
105. Allcock H.R., Taylor J.R. Phosphorylation of phosphazenes: пат. 6093758 США № US 09/334,246; заявл. 16.01.1999; опубл. 25.07.2000. 9 p.

106. Allcock H.R., Pucher S.R., Fitzpatrick R.J., Rashid K. Antibacterial activity and mutagenicity studies of water-soluble phosphazene high polymers // *Biomaterials*. 1992. Vol. 13. Iss. 12. P. 857–862.
107. Kober E.H., Lederle H.F., Ottmann G.F. Oxyalkylates cyclic polymeric bis(hydroxyphenoxy)phosphonitriles: пат. 3462518 США № 507679; заявл. 15.11.1965; опубли. 19.08.1969. 3 p.
108. Sirotin I.S., Bilichenko Y.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Suraeva O.V. and Borisov R.S. Oligomeric hydroxy-aryloxy phosphazene based on cyclic chlorophosphazenes // 2013. *Russian Journal of Applied Chemistry*. Vol. 86 №12. P. 1903–1912.
109. Levchik S.V., Camino G., Luda M.P., Costa L., Lindsay A., Stevenson D. Thermal decomposition of cyclotriphosphazenes. I. Alkyl–aminoaryl ethers // *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. Vol. 67. P. 461–472.
110. Gu X., Wei H., Huang X., Tang X. Synthesis and characterization of a novel curing agent for epoxy resin based on phosphazene derivatives // *J. Macromol. Sci., Part A*. 2010. Vol. 47. Iss. 8. P. 828–832.
111. Bezoari M. D. Aminophenoxyphosphazenes and a process for producing same: пат. 4745206 США № US 06/868,972; заявл. 30.05.1986; опубли. 17.05.1988. 8 p.
112. Kumar D., Fohlen G.M., Parker J.A. Aminophenoxy cyclotriphosphazene cured epoxy resins and the composites, laminates, adhesives and structures thereof: пат. 4668589 США № US 06/806,572; заявл. 21.11.1985; опубли. 26.05.1987. 9 p.
113. Kumar D., Fohlen G.M., Parker J.A. The curing of epoxy resins with aminophenoxy cyclotriphosphazenes // *J. Polym. Sci., Part A*. 1986. Vol. 24. Iss. 10. P. 2415–2424.
114. Kumar D., Fohlen G.M., Parker J.A. High-strength fire- and heat-resistant imide resins containing cyclotriphosphazene and hexafluoroisopropylidene groups // *J. Polym. Sci., Part A*. 1984. Vol. 22. Iss. 4. P. 927–943.

115. Kumar D., Fohlen G.M., Parker J.A. Bis-, tris-, and tetrakis-maleimidophenoxy-triphenoxycyclotriphosphazene resins for fire- and heat-resistant applications // *J. Polym. Sci., Part A*. 1983. Vol. 21. Iss. 11. P. 3155–3167.

116. Alexander Lukacs, III. Thermoset polymer from nadimido-substituted cyclophosphazenes: пат. 4806606 США № US 07/155,673; заявл. 16.02.1988; опубли. 21.02.1989. 12 p.

117. Kumar D., Fohlen G.M., Parker J.A. Fire- and heat-resistant polymer based on maleimido-substituted 2,2-bis(anilino)-4,4,6,6-tetrakis-(4-aminophenoxy)-cyclotriphosphazene // *J. Polym. Sci., Part A*. 1984. Vol. 22. Iss. 5. P. 1141–1151.

118. Chen-Yang Y.W., Chuang Y.H. Synthesis and Thermal Properties of Cyclotriphosphazene Containing Polyamides // *Phosph. Sulf. Sil. Rel. Elem.* 1993. Vol. 76. P. 261–264.

119. Chen-Yang Y.W., Lee H.F., Chen S.F., Li C.Y., Chiu Y.S. A study of synthesis and thermal properties of cyclotriphosphazene-containing polyimides // *Phosph. Sulf. Sil. Rel. Elem.* 1996. Vol. 110. P. 75–78.

120. Попова Г.В, Алекперов Д.А., Sakurai T., Ihara H., Киреев В.В. Синтез функциональных полиаминокислот на циклофосфазеновых темплатах // *ВМС. Сер. Б*. 2006. Т. 48(8). С. 1514–1518.

121. Kumar D., Gupta A. D. Aromatic cycloliner phosphazene polyimides based on a novel bis-spiro-substituted cyclotriphosphazene diamine // *Macromol.* 1995. Vol. 28. Iss. 18. P. 6323–6329.

122. Kober E., Lederle H., Ottmann G. Reactions of phosphonitrilic chloride with p-nitrophenol // *Inorg. Chem.* 1966. Vol. 5. Iss. 12. P. 2239–2240.

123. Ottmann G., Lederle H., Hooks H., Kober E. Aminophenoxy- and isocyanatophenoxyphosphonitriles // *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6. Iss. 2. P. 394–395.

124. Inoue K., Kaneyuki S., Tanigaki T. Polymerisation of 2-(4-methacryloyloxy)pentachlorotriphosphazene // *J. Polym. Sci., Part A*. 1992. Vol. 30. Iss. 1. P. 145–148.

125. Selvaraj I.I., Chandrasekhar V. Copolymerization of 2-(4'-vinyl-4-biphenyloxy)pentachlorocyclotriphosphazene with acrylate and methacrylate monomers // *Polymer*. 1997. Vol. 38. Iss. 14. P. 3617–3623.

126. Kireev V.V., Bredov N.S., Bilichenko Y.V., Lysenko K.A., Borisov R.S. and Chuev V.P., 2008. Epoxy oligomers based on eugenol cyclotriphosphazene derivatives // *Polymer Science. Series A*. 2008 . Vol. 50(6). P. 609–615.

127. Kireev V.V., Bredov N.S., Prudskov B.M., MU J., Borisov R.S., Sokol'skaya I.B. and Chuev V.P. Oligo- and polysiloxanephosphazenes based on eugenol cyclotriphosphazene derivatives // *Polymer Science. Series B*. Vol. 2011. 53(1-2). P. 64–72.

128. Liu H., Wang X., Wu D. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy // *Polym. Deg. Stab.* 2014. Vol. 103. Iss. 1. P. 96–112.

129. Liu R., Wang X. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin // *Polym. Deg. Stab.* 2009. Vol. 94. Iss. 4. P. 617–624.

130. Liu F., Wei H., Huang X., Zhang J., Zhou Y., Tang X. Preparation and properties of novel inherent flame-retardant cyclotriphosphazene-containing epoxy Resins // *Jour. Macromol. Sci., Part B*. Vol. 49. Iss. 5. P. 1002–1011.

131. El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S. E., Rafik M., El Harfi A. Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin // *Polym. Deg. Stab.* 2009. Vol. 94. Iss. 11. P. 2101–2106.

132. El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S.E., Ziraoui R., Rafik M., El Harfi A. A phosphazene compound multipurpose application – composite material precursor and reactive flame retardant for epoxy resin materials // *J. Mater. Environ. Sci.* 2011. Vol. 2. Iss. 4. P. 319–334.

133. Gu X., Huang X., Wei H., Tang X. Synthesis of novel epoxy-group modified phosphazene-containing nanotube and its reinforcing effect in epoxy resin // *Europ. Polym. Jour.* 2011. Vol. 47. P. 903–910.

134. Scaffaro R., Botta L., La Mantia F.P., Magagnini P., Acierno D., Gleria M., Bertani R. Effect of adding new phosphazene compounds to poly(butylene terephthalate)/polyamide blends. I: Preliminary study in a batch mixer // *Polymer Degradation and Stability*. 2005. Vol. 90. Iss. 2. P. 234–243.

135. Bertani R., Boscolo-Boscoletto A., Dintcheva N., Ghedini E., Gleria M., La Mantia F., Pace G., Pannocchia P., Sassi A., Scaffaro R., Venzo A. New phosphazene-based chain extenders containing allyl and epoxide groups // *Designed Monomers and Polymers*. 2003. Vol. 6. Iss. 3. P. 245–266.

136. Sirotin, I.S. Bilichenko Y.V., Solodukhin A.N., Kireev V.V., Buzin M.I. and Borisov, R.S. Eugenol derivatives of higher chlorocyclophosphazenes and related epoxy oligomers // *Polymer Science. Series B*. 2013. Vol. 55(5-6). P. 241–251.

137. Sirotin I.S., Bilichenko Y.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Prudskov B.M. and Borisov R.S. Single-stage synthesis of phosphazene-containing epoxy oligomers // *Polymer Science. Series B*. 2014. Vol. 56(4). P. 471–476.

138. Allen D.W., Loakes D., Tebby J.C. *Organophosphorus Chemistry*: Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44. Chapter 9. P. 397–430.

139. Gleria M., De Jaeger R. Polyphosphazenes: A Review: New Aspects in Phosphorus Chemistry V. In Majoral J.P. (editor). Springer Berlin Heidelberg, 2005. Vol. 250. P. 165–251.

140. Allcock H.R. A Perspective of Polyphosphazene Research // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2006. Vol. 16. Iss. 4. P. 277–294.

141. Zhao Z.P., Guo Q., Li X., Sun J.L., Nie Z.J. Synthesis and thermal degradation characterization of novel poly(phosphazene-aryl amides) // *eXPRESS Polymer Letters*. 2012. Vol. 6. Iss. 5. P. 308–317.

142. Miyata K., Muraoka K., Itaya T., Tanigaki T., Inoue K. Synthesis and thermal properties of polyesters from cyclotriphosphazene // *Eur. Polym. J.* 1996. Vol. 32. Iss. 11. P. 1257–1261.

143. Bilbo A.J., Douglas C.M., Fetter N.R., Herring D.L. Synthesis and thermogravimetric analysis of diol-linked tetrameric hexaphenyldichlorophosphonitrile polymers // *J. Polym. Sci., Part A-I*. 1968. Vol. 6. Iss. 6. P. 1671–1685.

144. Tunca U., Erdogmus A., Hizal G. Synthesis and characterization of aromatic cycloliner phosphazene polyetherketones containing bis-Spiro-substituted

cyclotriphosphazene unit // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2001. Vol. 39. Iss. 17. P. 2993–2997.

145. Kajiwara M., Saito H. Synthesis of inorganic-organic oligomers including cyclotriphosphazenes and the adhesive properties of the products // *J. Macromol. Sci., Part A*. 1981. Vol. 16. Iss. 4. P. 873–879.

146. Modesti M., Zanella L., Lorenzetti A., Bertani R., Gleria M. Thermally stable hybrid foams based on cyclophosphazenes and polyurethanes // *Polymer Degradation and Stability*. 2005. Vol. 87. Iss. 2. P. 287–292.

147. Gleria M., Bertani R., Po' R., Giannotta G., Fiocca L., Fambri L., Mantia F.P.L., Scaffaro R., Resnati G. Cyclophosphazenes as versatile substrates in polymer chemistry // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2004. Vol. 179. № 4. P. 827–830.

148. Kumar D., Singh J., Elias A.J. Chiral multidentate oxazoline ligands based on cyclophosphazene cores: Synthesis, characterization and complexation studies // *Dalton Transactions* 2014. Vol. 43. Iss. 37. P. 13899–13912.

149. Zhang T., Cai Q., Wu Z., Jin R. Synthesis and Characterization of a Novel Cyclomatrix Phosphazene Polymer // *Frontiers of Chemistry in China*. 2006. Vol. 1. Iss. 1. P. 71–76.

150. Zhang T., Cai Q., Wu D., Jin R. Phosphazene cyclomatrix network polymers: Some aspects of the synthesis, characterization, and flame-retardant mechanisms of polymer // *Journal of Applied Polymer Science*. 2005. Vol. 95. Iss. 4. P. 880–889.

151. Zhu L., Zhu Y., Pan Y., Huang Y., Huang X., Tang X. Fully Crosslinked Poly[cyclotriphosphazene-co-(4,4'-sulfonyldiphenol)] Microspheres via Precipitation Polymerization and Their Superior Thermal Properties // *Macromolecular Reaction Engineering*. 2007. Vol. 1. Iss. 1. P. 45–52.

152. Lu Z., Weizhong Y., Yang P., Xiaozhen T., Xiaobin H. Preparation and characterization of novel poly[cyclotriphosphazene-co-(4,4'-sulfonyldiphenol)] nanofiber matrices // *Polymer International*. 2006. Vol. 55. Iss. 12. P. 1357–1360.

153. Carter K.R., Allen C.W. Mixed substituent poly[(vinylxy)cyclotriphosphazenes] // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 2013. Vol. 51. Iss. 10. P. 2288–2293.

154. Brown D.E., Allen C.W. Homo- and copolymerization of (methacryloyl ethenedioxy)pentachlorocyclotriphosphazene // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1991. Vol. 1. Iss. 2. P. 189–198.

155. Allen C.W., Shaw J.C., Brown D.E. Organophosphazenes. 22. Copolymerization of ((α -methylethenyl)phenyl)pentafluorocyclotriphosphazenes with styrene and methyl methacrylate // *Macromol.* 1988. Vol. 21. Iss. 9. P. 2653–2657.

156. Inoue K., Nakano M., Takagi M., Tanigaki T. Radical polymerization of vinyl monomers containing cyclotriphosphazene and thermal behavior of their polymers // *Macromol.* 1989. Vol. 22. Iss. 4. P. 1530–1533.

157. Dez I., De Jaeger R. Synthesis and radical polymerization of methacrylate monomers containing cyclotriphosphazene. Thin-layer grafts of their polymers on a poly(vinyl alcohol) surface // *Macromol.* 1997. Vol. 30. Iss. 26. P. 8262–8269.

158. Bosscher C., Van de Grampel J.C. Synthesis and polymerization of gem-methyl-(vinylbenzyl)tetrachlorocyclotriphosphazene // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1995. Vol. 5. Iss. 3. P. 209–216.

159. Dez I., De Jaeger R. Organic-inorganic polymers: synthesis and characterization of cyclophosphazene-substituted polyurethanes // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1996. Vol. 6. Iss. 2. P. 111–121.

160. Puyenbroek R., Jekel A.P., van de Grampel J.C. Synthesis of phosphazene-substituted polysiloxanes // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1991. Vol 1. Iss. 1. P. 105–30.

161. Van de Grampel J.C., Van de Grampel R.D., Hendriks R.H.J., Jekel A.P., Meetsma A., Veldman E.G.M. and Wübbels J.H. Silicon-containing polymers derived from mono and disubstituted cyclophosphazenes// *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 1994. Vol. 93. Iss. (1-4). P. 273-276.

162. Van De Grampel J.C., Jekel A.P., Puyenbroek R., Arling T.J., Faber M.C., Fransen W., Meetsma A., Wobbels J.H. Novel phosphazene-substituted siloxanes and

silanes. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 1993. Vol 76. P. 215–218.

163. Allcock H.R., Kuharcik S.E. Hybrid phosphazene-organosilicon polymers: II. High-polymer and materials synthesis and properties // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers. 1996. Vol. 6. Iss. 1. P. 1–41.

164. Gorur M. Doganci E., Yilmaz F., Isci U. Synthesis, characterization, and Pb²⁺ ion sensing application of hexa-armed dansyl end-capped poly(ϵ -caprolactone) star polymer with phosphazene core // Journal of Applied Polymer Science. 2015. Vol 132 Iss.32. Article number 42380. P.1–8.

165. Gorur M., Yilmaz F., Kilic A., Demirci A., Ozdemir Y., Kosemen A., San S.E. Synthesis, Characterization, Electrochromic Properties, and Electrochromic Device Application of a Novel Star Polymer Consisting of Thiophene End-Capped Poly(ϵ -Caprolactone) Arms Emanating from a Hexafunctional Cyclotriphosphazene Core // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 2010. Vol. 48. P. 3668–3682.

166. Yuan W., Zhu L., Huang X., Zheng S., Tang X. Synthesis, characterization and degradation of hexa-armed star-shaped poly(L-lactide)s and poly(D,L-lactide)s initiated with hydroxyl-terminated cyclotriphosphazene // Polym. Deg. Stab. 2005. Vol. 87. P. 503–509.

167. Yuan W., Yuan J., Huang X, Tang X. Synthesis, Characterization, and In Vitro Degradation of Star-Shaped P(ϵ -caprolactone)-b-Poly(L-lactide)-b-Poly(D,L-lactide-co-glycolide) from Hexakis[p-(hydroxymethyl)phenoxy]cyclotriphosphazene Initiator // Journal of Applied Polymer Science. 2007. Vol. 104. Iss. 4. P. 2310–2317.

168. Inoue K. Itaya T. Synthesis and functionality of cyclophosphazene-based polymers // Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 74. Iss. 8. P. 1381–1395.

169. BaiChun B., Bin L. Synthesis, thermal property and hydrolytic degradation of a novel star-shaped hexa[p-(carbonylglycinomethyl-ester)phenoxy]cyclotriphosphazene // Sci China Ser B-Chem. 2009. Vol. 52. Iss. 12 . P. 2186–2194.

170. Wang C., Hu F., Yang K., Hu T., Wang W., Deng R., Jiang Q., Zhang H. Synthesis and properties of star-branched nylon 6 with hexafunctional cyclotriphosphazene core // 2015. RSC Advances. Vol. 5. Iss. 107. P. 88382–88391.

171. Diaz C., Barbosa M., Godoy Z. Monobranched and hyperbranched dendrimers based on cyclophosphazene containing nitrile and phosphine donors and their Fe and Ru organometallic derivatives // Polyhedron. 2004. Vol. 23. P. 1027–1035.

172. Bolink H., Barea E., Costa R., Coronado E., Sudhakar S., Zhen C., Sellinger A. Efficient blue emitting organic light emitting diodes based on fluorescent solution processable cyclic phosphazenes // Organic Electronics: physics, materials, applications. 2008. Vol. 9. Iss. 2. P. 155–163.

173. Hou S., Taton D., Saule M., Logan J., Chaikof E., Gnanou Y. Synthesis of functionalized multiarm poly(ethylene oxide) stars // Polymer. 2003. V. 44. Iss. 18. P. 5067–5074.

174. Дендиримерная структура на основе ГХФ и ГМдиамина Liu C., Yan H., Feng S., Li T., Zhang M. Hyperbranched cyclotriphosphazene polymer-grafted graphene with amphipathicity // Chemistry Letters. 2014. Vol. 43. Iss. 8. P. 1263–1265.

175. Popova G., Kireev V., Spitsyn A., Ihara H., Scherbina M., Chvalun S. Inorganic-Organic Hybrids Based on Cyclotetraphosphazenes // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2002. Vol. 390. № 1. P. 91–96.

176. Vantsyan M.A., Bobrov M.F., Popova G.V., Kireev V.V., Tzirel'son V.G. Computer simulation and structure analysis of polypeptide derivatives of cyclotriphosphazene // Polymer Science Series A. 2007. Vol. 49. № 3. P. 355–362.

177. Sengupta S. A ferrocene dendrimer based on a cyclotriphosphazene core // Tetrahedron Letters. 2003. Vol. 44. Iss. 39. P. 7281–7284.

178. Çoşut B., Hacıvelioğlu F., Durmuş M., Kılıç A., Yeşilot S. The synthesis, thermal and photophysical properties of phenoxy cyclotriphosphazene-substituted cyclic and polymeric phosphazenes // Polyhedron. 2009. Vol. 28. Iss. 12. P. 2510–2516.

179. Çoşut B., Durmuş M., Kılıç A., Yeşilot S. Synthesis, thermal and photophysical properties of phenoxy-substituted dendrimeric cyclic phosphazenes // *Inorganica Chimica Acta*. 2011. Vol. 366. Iss. 1. P. 161–172.
180. Critchley J.P., Knight G.J., Wright M.M. *Heat-Resistant Polymers*. New York: Plenum Press, 1983. Chapter 8. P. 389.
181. Allen C. W. The Use of Phosphazenes as Fire Resistant Materials // *J. Fire Sci.* 1993. Vol 11. Iss. 4. P. 320–328.
182. Andrianov A.K. *Polyphosphazenes for biomedical applications*. New Jersey: Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009. 462 P.
183. Singler R. E., Willingham R. A., Noel C., Friedrich C., Bosio L., Atkins E. Thermotropic liquid crystalline poly(organophosphazene) // *Macromolecules*. 1991. Vol. 24. Iss. 2. P 510–516.
184. Allcock H. R., Dembek A. A., Kim C., Devine R. L. S., Shi Y., Steier W. H., Spangler C. W. Second-order nonlinear optical poly(organophosphazenes): synthesis and nonlinear optical characterization // *Macromolecules*. 1991. Vol. 24. Iss. 5. P. 1000–1010.
185. Allcock H. R., Kim C. Photochromic polyphosphazenes with spiropyran units // *Macromolecules*. 1991. Vol. 24. Iss. 10. P. 2846–2851.
186. Valter B., Masar B., Janout V., Hrudkova H., Cefelin P., Tur D. R., Vinogradova C. V. Polymers with sulfinyl and oxyethylene constitutional units as catalysts of nucleophilic substitution reactions // *Makromol. Chem.* 1991. Vol. 192, Iss. 7. P. 1549–1554.
187. Chandrasekhar. V. *Polymer Solid Electrolytes: Synthesis and Structure* // *Adv. Polym. Sci.* 1998. Vol. 135. P. 139–205.
188. Kulkarni A. R. Engineering polymer electrolytes with enhanced ionic conduction // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 136-137. P. 549–558.
189. Guglielmi M, Brusatin G, Facchin G., Gleria M., De Jaeger R., Musiani M.J. Hybrid materials based on metal-oxides and poly(organophosphazenes) // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1996. Vol 6. Iss. 3. P. 221–236.

190. Guglielmi M., Brusatin G., Facchin G., Gleria M. Poly(organophosphazene)s and the sol-gel technique // *Appl. Organometallic Chem.* 1999. Vol. 13. Iss. 5. P. 339–351.
191. Mitjaville J., Caminade A.M., Majoral J.P. Facile syntheses of phosphorus containing multisite receptors // *Tetrahed. Lett.* 1994. Vol. 35. Iss.37. P. 6865–6866.
192. Okutan E., Çosut B., Kayıran S. B., Durmus M., Kılıç A., Yesilot S. Synthesis of a dendrimeric phenoxy-substituted cyclotetraphosphazene and its non-covalent interactions with multiwalled carbon nanotubes // *Polyhedron.* 2014. Vol. 67. P. 344–350.
193. J. Barbera, Jimenez J., Laguna A., Oriol L., Perez S., Serrano J. L. Cyclotriphosphazene as a dendritic core for the preparation of columnar supermolecular liquid crystals // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 5437–5445.
194. Inoue K., Sakai H., Ochi S., Itaya T., Tanigaki T. Preparation and conformation of hexarmed star poly(β -benzyl-L-aspartates) utilizing hexakis(4-aminophenoxy)cyclotriphosphazenes // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116. P. 10783–10784.
195. Omotowa B.A., Phillips B.S., Zabinski J.S., Shreeve J.M. Phosphazene-based ionic liquids: synthesis, temperature-dependent viscosity, and effect as additives in water lubrication of silicon nitride ceramics // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43. P. 5466–5471.
196. Bertani R., Chaux F., Gleria M., Metrangolo P., Milani R., Pilati T., Resnati G., Sansotera M., Venzo A. Supramolecular rods via halogen bonding-based self-assembly of fluorinated phosphazene nanopillars // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. Vol. 360. P. 1191–1199.
197. Devapal D., Packirisamy S., Reghunadhan Nair C.P., Ninan K.N. Phosphazene-based polymers as atomic oxygen resistant materials // *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41. P. 5764–5766.
198. Fei S.-T., Wood R.M., Lee D.K., Stone D.A., Chang, H.-L. Allcock H.R. Inorganic–organic hybrid polymers with pendent sulfonated cyclic phosphazene side

groups as potential proton conductive materials for direct methanol fuel cells // *Jour. Memb. Sci.* 2008. Vol. 320. P. 206–214.

199. Qian L., Ye L., Qiu Y., Qu S. Thermal degradation behavior of the compound containing phosphaphenanthrene and phosphazene groups and its flame retardant mechanism on epoxy resin // *Polymer*. 2011. V. 52. P. 5486-5493.

200. Сыркин В.Г. Карбонилы металлов. М.: Химия, 1983. 200с.

201. Торопцева А.А. и др. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 414с.

202. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

203. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 540с.

204. ГОСТ 28157-89. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению. М., 1989. 10 с.

205. ГОСТ 12.1.044-99. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М., 1999. 96 с.

206. ГОСТ 6433.1.-71. Материалы электроизоляционные твердые. Условия окружающей среды при подготовке образцов и испытаний. М., 1971. 8 с.

207. ГОСТ 6433.2.-71. Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении. М., 1971. 23 с.

208. ГОСТ 6433.3.-71. Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрической прочности при переменном (частоты 50 Гц) и постоянном напряжении. М., 1971. 21 с.

209. ГОСТ 6433.4.-71. Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости при частоте 50 Гц. М., 1971. 18 с.

210. ГОСТ 14759-69. Клеи. Метод определения прочности при сдвиге. М., 1969. 14 с.

211. ГОСТ 14235-69. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости на приборе типа Динстат. М., 1969.