

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Панфилова Дарья Викторовна

**Карбоксилсодержащие олигофосфазены и
полимерные композиции на их основе**

05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент Чистяков Е.М.

Москва – 2018 год

СОДЕРЖАНИЕ

1	ВВЕДЕНИЕ.....	4
2	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
2.1	Цикло- и полифосфазены.....	9
2.2	Органофосфазены.....	11
2.3	Функциональные производные фосфазенов.....	15
2.3.1	Карбоксилсодержащие фосфазены.....	16
2.3.2	Производные фосфазенов с кратными связями.....	23
2.3.3	Эпоксифосфазены.....	32
2.4	Участие арилоксифосфазенов в реакциях образования полимеров.....	34
2.5	Применение и модификация арилоксифосфазенов.....	43
3	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	49
3.1	Гексазамещенные карбоксилфосфазены на основе гексакис(п, о, м-формилфенокси)циклотрифосфазенов.....	49
3.2	Смешанные карбоксилсодержащие циклотрифосфазены.....	66
3.2.1	Синтез монокарбоксилсодержащих арилоксициклофосфазенов...	67
3.2.2	Трикарбоксилсодержащие арилоксициклотрифосфазены.....	78
3.2.2.1	Синтез трикарбоксилсодержащих фосфазенов.....	78
3.2.2.2	Композиции на основе смешанных тризамещенных карбоксилфосфазенов.....	85
4	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	95
4.1	Характеристика исходных соединений.....	95
4.2	Методики синтезов.....	98
4.2.1	Синтез гексакис-(о, м, п-формилфенокси)циклотрифосфазенов.....	98
4.2.2	Синтез гексакис[о, м, п-(β-карбокситенилфенокси)]циклотрифосфазена.....	99
4.2.3	Синтез 1,3,5-три-п-бромфенокси-1,3,5-три-п-формилфеноксициклотрифосфазена.....	99

4.2.4	Синтез 1,3,5-три-п-бромфенокси-1,3,5-три-п-(β -карбоксиэтенил-фенокси)циклотрифосфазена.....	99
4.2.5	Синтез 1,3,5-три-п-фенокси-1,3,5-три-п-формилфеноксицикло-трифосфазена.....	99
4.2.6	Синтез 1,3,5-три-п-фенокси-1,3,5-три-п-(β -карбоксиэтенил-фенокси)-циклотрифосфазена.....	100
4.2.7	Синтез 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-хлорцикло-трифосфазена.....	100
4.2.8	Синтез 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-(п-формил-фенокси)циклотрифосфазена.....	101
4.2.9	Синтез 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-(п- β -карб-оксиэтенилфенокси)циклотрифосфазена.....	101
4.2.10	Синтез три(4-аллил-2-метоксифенокси)-три-(п- β -карбоксиэтенил-фенокси)циклотрифосфазена.....	101
4.3	Методы анализа.....	103
5	ВЫВОДЫ.....	106
6	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	108
7	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	109

1 ВВЕДЕНИЕ

В современном мире актуальным направлением исследования является область полимерных материалов, получивших широкое применение в различных областях современной техники, таких как машиностроение, электротехника и электроника, медицина и сельское хозяйство. Растущие потребности высокотехнологичных областей можно удовлетворить путем получения полимерных материалов со специальными свойствами и улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Исследователи все чаще проявляют особый интерес к полимерам органо-неорганической природы, в частности к полифосфазенам. Фосфазены – широко изученный класс соединений, в которых атом фосфора соединен с азотом и различными радикалами, природу этих соединений можно варьировать в широких пределах и изменять, тем самым, свойства конечного полимера или олигомера.

Наиболее доступными объектами исследований являются циклические органооксифосфазены. Исходным мономером для синтеза арилоксициклофосфазенов чаще является гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ) как наиболее универсальный и доступный.

Производные фосфазенов приобретают большое практическое значение, а именно в качестве исходных веществ при синтезе полимеров и олигомеров. Введение фосфорорганических соединений в полимерные композиции значительно повышает их огнестойкость за счет введения фосфора, при этом полученные материалы являются экологически безопасными. За счет образования ковалентных связей, органооксифосфазены хорошо совмещаются со многими известными полимерами, встраиваясь в их матрицу.

Авиационно-космическая промышленность, автомобилестроение, электротехника и другие области нуждаются в материалах стойких к циклическому воздействию агрессивных факторов. Уникальные свойства разнообразных органофосфазенов позволяют в значительной степени

удовлетворить потребности не только приведенных областей, но и значительно повысить уровень современного развития полимеров медицинского назначения.

Функциональные производные фосфазенов улучшают механические свойства композиций, поскольку не склонны к выделению в отдельную фазу, и формируют трехмерную сетку полимера, в узлах которой располагаются фосфазеновые циклы.

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Отрасль полимерных композиционных материалов с каждым годом развивается все интенсивнее в связи с возрастающими потребностями в материалах со специальными свойствами. Олигомерные и полимерные фосфазены обладают органо-неорганической структурой и возможностью введения в боковые цепи различных радикалов, что позволяет получать на их основе полимерные композиты с уникальными эксплуатационными характеристиками.

Ранее на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева были синтезированы и охарактеризованы эффективные фосфазеновые модификаторы и добавки для эпоксидных связующих. Полученные соединения придают композициям огнестойкость и значительную термостойкость. В связи с увеличивающимся объемом выпуска эпоксидных смол актуальной задачей является разработка новых эффективных модификаторов на основе органофосфазенов.

Фотоотверждаемые стоматологические композиции модифицированные олигомерными фосфазенами производят на опытном заводе «ВладМиВа» в Белгороде и с каждым годом они получают все большее распространение не только в России, но и за рубежом.

Целью настоящей диссертации явился синтез карбоксилсодержащих олигомерных фосфазенов конденсацией формилфеноксиклотрифосфазенов с малоновой кислотой (метод Дебнера), позволяющий получить соединения, содержащие кроме карбоксильных групп также и двойные связи.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие задачи:

- выявить возможность использования реакции формилфеноксциклофосфазенов с малоновой кислотой и найти оптимальные условия ее осуществления;

- установить состав и строение образующихся карбоксильных производных циклофосфазенов;

- оценить эффективность полученных соединений в качестве модификаторов, отвердителей и сшивающих агентов для эпоксидных и акриловых композиций.

Научная новизна. Установлена возможность использования реакции Дебнера (конденсация формильных групп малоновой кислотой) для синтеза органофосфазенов с карбоксильными группами (ФКГ) и реакционноспособными двойными связями в связанных с атомами фосфора органических радикалах. Выявлена взаимосвязь между растворимостью ФКГ в органических растворителях и промышленных эпоксидных смолах и смесях бисметакрилатов от соотношения функционализированных и инертных органических радикалов, связанных с атомами фосфора. Установлен состав и строение новых органофосфазенов.

Показана эффективность синтезированных карбоксильных производных органоциклофосфазенов в качестве отвердителей промышленных эпоксидных и метакриловых композиций повышающих их огнестойкость и адгезионные характеристики.

Теоретическая и практическая значимость работы. На основании анализа литературных данных высказано предположение о возможности перенесения реакции Дебнера (взаимодействие альдегидов с малоновой кислотой) на олигомерные фосфазены с альдегидной группой в связанных с атомом фосфора ароматических радикалах.

Успешное осуществление этой реакции на примере пара-, мета- и орто-формилфеноксиклотрифосфазенов позволило синтезировать ранее неизвестные функциональные олигомеры, которые оказались эффективными модификаторами и отвердителями эпоксидных смол, существенно повышающими термическую стабильность и огнестойкость композиций на основе указанных смол. Установлена возможность повышения адгезионных характеристик пломбировочных стоматологических композиций на основе смесей бисметакрилатов введением в состав 5-10 масс. % карбоксиэтильных фосфазеновых олигомеров.

Методология и методы исследования. В работе использованы методы исследований: ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР и ИК спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, метод малоуглового светорассеяния, метод оптического клина, электронная микроскопия. Оценка физико-химических характеристик проведена методами ДСК и ТГА, стойкость к горению исследована в соответствии с ГОСТ 28157-89, адгезия измерена методом сдвига по ГОСТ 14759-69.

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты работы были доложены на VIII, X, XI, XII Международных конгрессах молодых учёных по химии и химической технологии (Москва, «МКХТ-2012, 2014, 2016, 2017»); V международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2015» (Волгоград, Россия, 2015); VII-ой Международной конференции Российского химического Общества им. Д.И. Менделеева (Москва, Россия, 2015); Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2016» (Москва, Россия, 2016); V международной конференции-школе по химической технологии (Волгоград, Россия, 2016), XVI Международной междисциплинарной научной ГЕО-конференции (Альбена, Болгария) «SGEM 2016».

По материалам диссертации опубликовано 12 научных статей, 4 которых входят в перечень ВАК и тезисы 5 докладов на научных конференциях, получен патент РФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения №14.574.21.071 уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57417X0171.

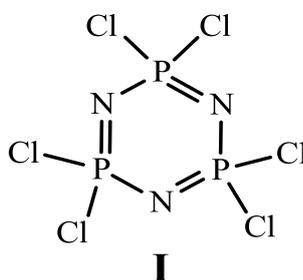
Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 122 стр., содержит 32 рисунка, 8 таблиц и 125 библиографических ссылок.

2 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

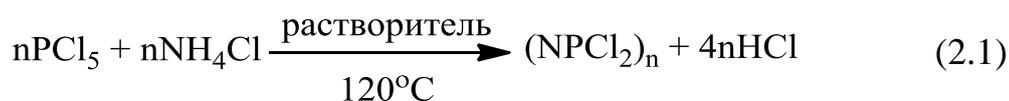
2.1 Циклофосфазены и полифосфазены

Фосфазены – класс соединений, в молекулах которых чередуются атомы фосфора и азота, связанные между собой формальной двойной связью. Они могут иметь линейное, циклическое или полимерное строение. При этом атом фосфора имеет два заместителя различной природы.

Наиболее известным и хорошо изученным соединением для синтеза большинства фосфазенов является ГХФ (I):



Впервые хлорфосфазены были синтезированы при взаимодействии хлорида фосфора (V) с аммиаком. Эту реакцию впервые осуществили Либих и Вёлер в 1834 году [1]. В работе Шенка и Рёмера метод получения циклических фосфазенов основан на реакции хлористого аммония с пентахлоридом фосфора (2.1), которая легла в основу промышленного получения хлорфосфазенов [2-9].



Сегодня, получение тримера опирается на оригинальную реакцию, описанную Стоксом. Он также обнаружил, что тример при нагревании в ампуле выше 200 °С полимеризуется в поли(дихлорфосфазен).

В 60-х годах XX века началось подробное изучение этой реакции [7-15]. Несмотря на быстро развитие химии фосфазенов в это время, механизм данной реакции получения был описан сравнительно недавно М. Бекке-Гёринг [3].

Циклофосфазены – неорганические гетероциклические кольца [1, 16], состоящие из валентно ненасыщенного скелета, который содержит звено ($N=PR_2$).

Известно три типа полимеров на основе фосфазеновых соединений: линейные полимеры, циклолинейные полимеры и сшитые циклические матричные полимеры [1].

Линейные полифосфазены получают путем термической или каталитической полимеризации циклических олигомеров, в ряде случаев с последующим замещением галогенов на органические группы.

Путем сшивки бифункциональными реагентами циклических олигомеров можно синтезировать циклолинейные полифосфазены. Типичная структура циклолинейного полимера показана на рисунке 1. Простейший метод получения полифосфазенов этого типа – реакция негеминального дихлортетраорганотрифосфазена с динатриевыми производным диола или диамина.

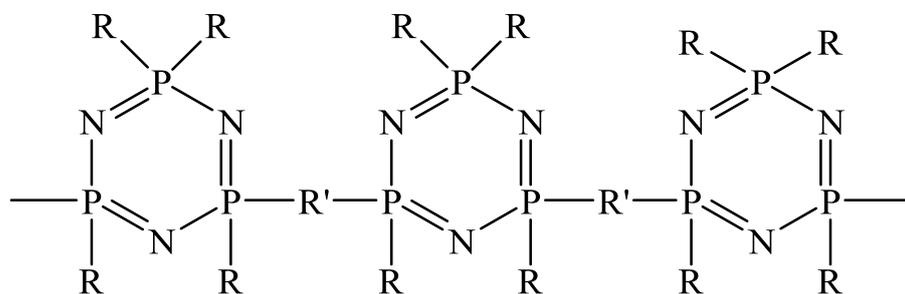


Рисунок 1 – Структура циклолинейного полимера, где R и R'- органические радикалы

Трехмерные циклические матричные полимеры получают путем взаимодействия ГХФ с диолами или диаминами, что приводит к образованию сшитых полимеров, имеющих жесткую трехмерную структуру (рисунок 2). Степень сшивания понижается, если некоторые из атомов галогена предварительно заместить инертными радикалами.

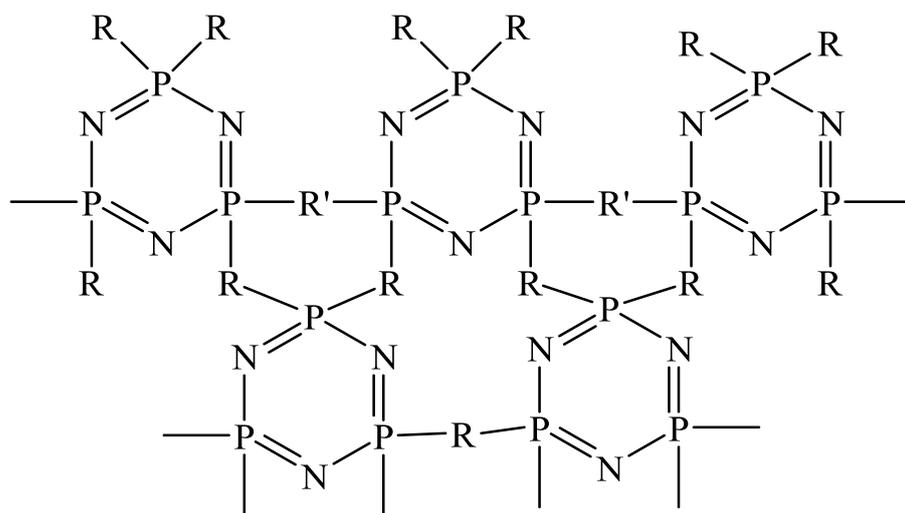


Рисунок 2 – Структура сшитого цикло-матричного полимера, где R и R'- органические радикалы

Большинство фосфазеновых полимеров, как разветвленных так и линейных, способно растворяться в органических веществах. Слабосшитые полимеры набухают в воде и растворителях, но не растворяются в них.

2.2 Органофосфазены

Большинство галогенфосфазенов гидролитически не устойчивы, поэтому самыми доступными и удобными объектами исследований этого класса соединений являются их арилокси- или алкоксипроизводные, которые образуются при реакции нуклеофильного замещения атомов хлора в хлорциклофосфазенах. Они протекают однозначно и сопровождаются лишь небольшим числом побочных реакций [1].

Реакции нуклеофильного замещения приводят к образованию разнообразных органозамещенных циклофосфазенов [12]. Путь протекания реакции замещения зависит от природы нуклеофильного агента, участвующего в реакции. Так, присоединение вторичных аминов происходит негеминально с образованием 2,4,6-трихлор-2,4,6-триаминоциклотрифосфазена. Для тиоспиртов, тиофенолов и др. реакция замещения происходит с образованием геминальных производных. Первичные амины, способны к образованию как геминальных, так и негеминальных производных.

Эти реакции достаточно хорошо идут с первичными, вторичными и даже ароматическими аминами, хотя проявляются индивидуальные различия в реакционной способности.

Вступая в реакцию замещения с бифункциональными веществами, циклофосфазены способны образовывать различные виды замещенных соединений. Продукты, которые образуются в реакциях хлорциклофосфазенов с бифункциональными реагентами, отличаются от продуктов реакций хлорциклофосфазенов с монофункциональными соединениями. Таким образом, реакции различных бифункциональных реагентов с $N_3P_3Cl_6$ могут давать четыре типа соединений (рисунок 3) [12].

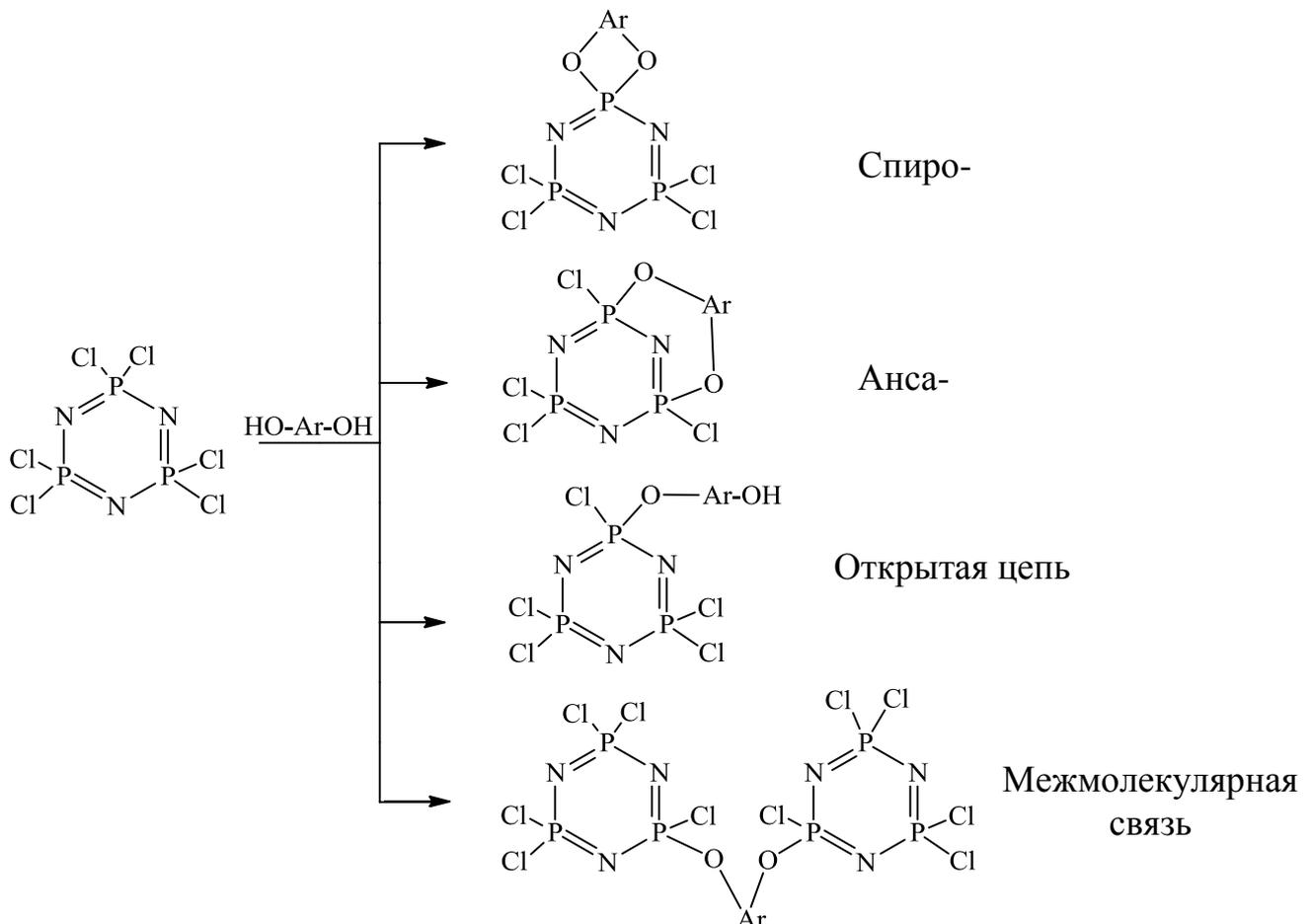


Рисунок 3 – Различный вид замещенных ГХФ

Схема реакции фосфазенов с гидроксилсодержащими соединениями (2.2) представлена следующим уравнением:



где R – различные алкильные или арильные группы, в качестве ROH возможно использовать почти все устойчивые спирты, некоторые диолы, а также различные производные фенолов.

Для получения аминопроизводных фосфазенов возможно использовать аналогичную реакцию по схеме:

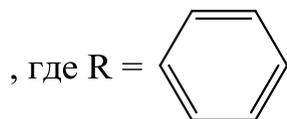
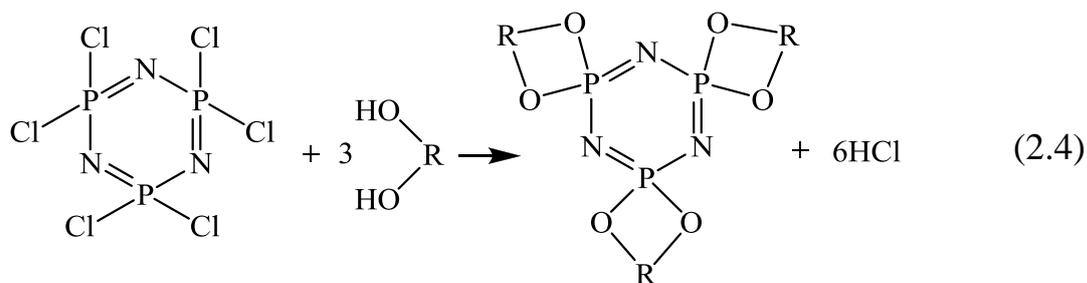


где R – H, алкильная или арильная группа.

Вместо реакции со спиртами или фенолами (2.2) возможно проведение реакции с их солями щелочных металлов, обычно натрия или калия. В этом случае в качестве побочного продукта образуется соль данного металла. При проведении реакции непосредственно со спиртом, фенолом или амином, необходимо удалять образующийся галогенводород введением в реакционную среду акцептора (триэтиламина, карбоната калия, щелочей или гидроксида натрия).

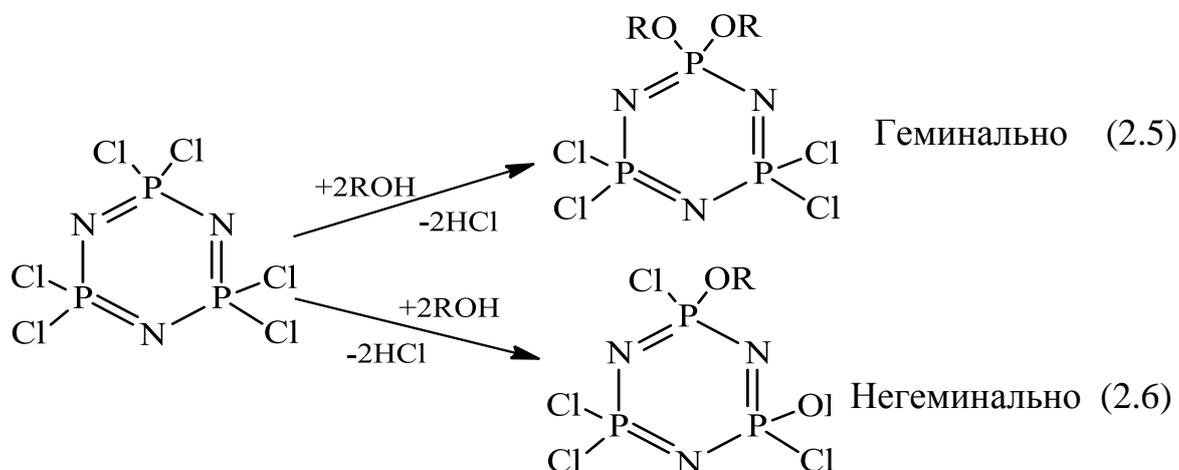
В качестве акцептора хлористого водорода можно применять третичные амины, такие как триэтиламин или пиридин. Для проведения указанных реакций используют практически любой инертный органический растворитель, но особенно удобны алифатические эфиры, такие как диэтиловый эфир или тетрагидрофуран.

Взаимодействие хлорфосфазенов с арилоксидами приводит к образованию производных, в которых у каждого атома фосфора находятся два одинаковых или различных заместителя. Однако при взаимодействии хлорфосфазенов с рядом нуклеофилов, например, с орто-дифенолами, могут образовываться спиросоединения:



Столь большое значение реакции нуклеофильного замещения для синтеза органофосфазенов требует тщательного ее рассмотрения. Реакция замещения атомов хлора в циклофосфазенах определяется разными факторами, однако наиболее важным является тип применяемого нуклеофила.

Тип нуклеофила также влияет и на характер замещения атомов хлора в хлорциклофосфазенах. Известно, что замещение у фосфора может протекать геминально (парно) (2.5) или негеминально (непарно) (2.6).



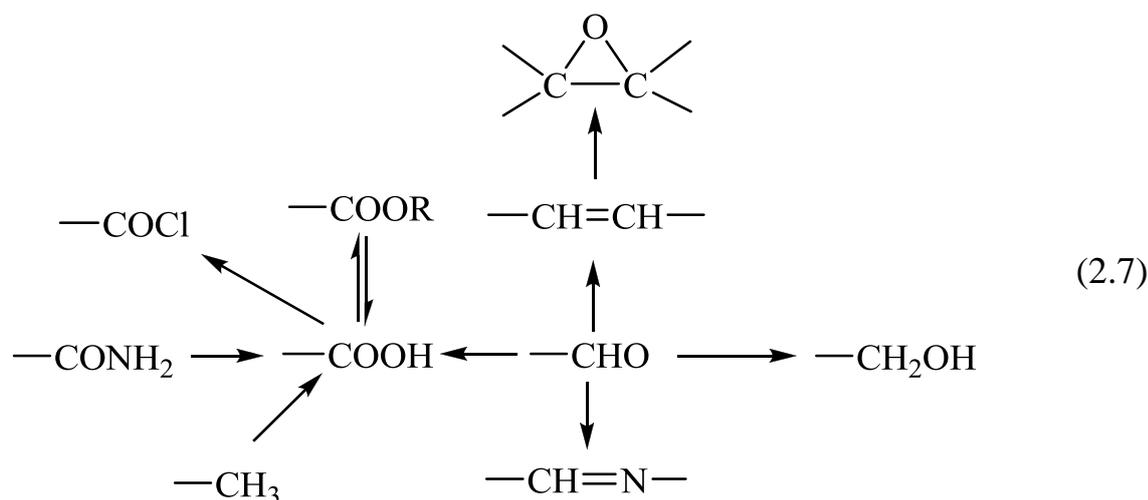
Исследование, проведенное в 1966 году показало, что при замещении на фторалкокси- и арилокси группы атомов галогена в фосфазеновых кольцах образуются только геминально замещенные производные фосфазенов.

Алкокси- и арилокси замещенные полимеры используются в качестве эластомеров или гибких пленок. В некоторых случаях материалы не теряют своих эластичных свойств до температур ниже -80°C [1].

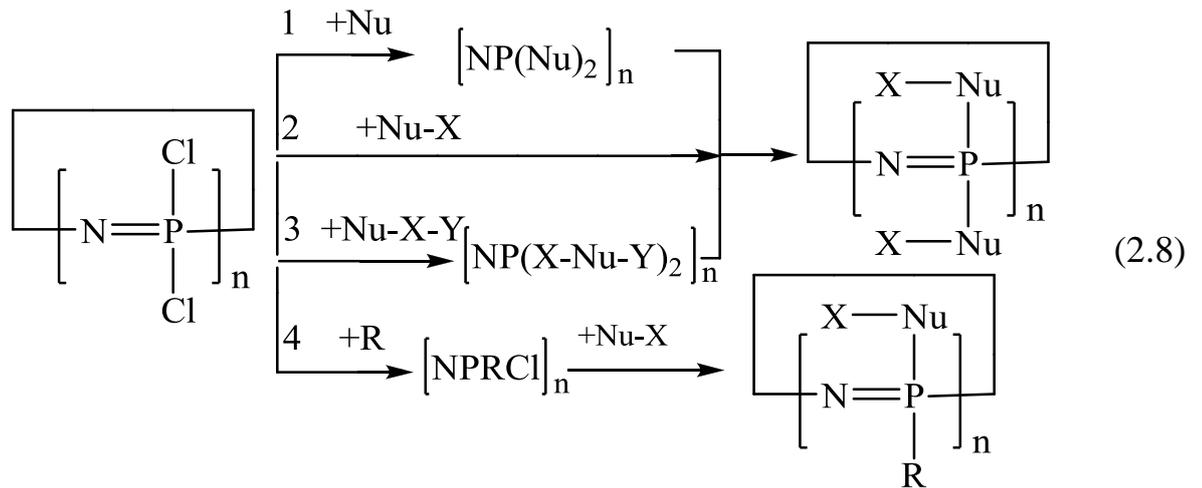
2.3 Функциональные производные фосфазенов

Важная задача химии фосфазенов – введение функциональных групп в циклические фосфазены для получения наноразмерных структур, дендримеров и полимеров с различными химическими свойствами. На основе органических производных фосфазенов получены гибридные полиуретаны, поли(мет)акрилаты и другие соединения, обладающие пониженной горючестью и термостойкостью [13-21], органо-неорганические аналоги фенолформальдегидных полимеров [22], флуоресцентные комплексы [23,24], упорядоченные полиамиды [25] и мембраны для очистки воды [26].

Основные превращения функциональных групп, применяемых для функционализации фосфазенов, представлены на схеме (2.7).



Для получения функциональных арилоксициклофосфазенов разработано несколько методов (2.8).



По первому методу (2.8 (1)) функциональная группа в фосфазене образуется взаимодействием галогенфосфазена с нуклеофилом Nu с дальнейшей модификацией введением функциональной группы X.

Би- и монофункциональные соединения способны вступать с галогенфосфазенами в реакции нуклеофильного замещения по второму методу (2.8 (2)), по которому группа X остается неизменной до конца процесса.

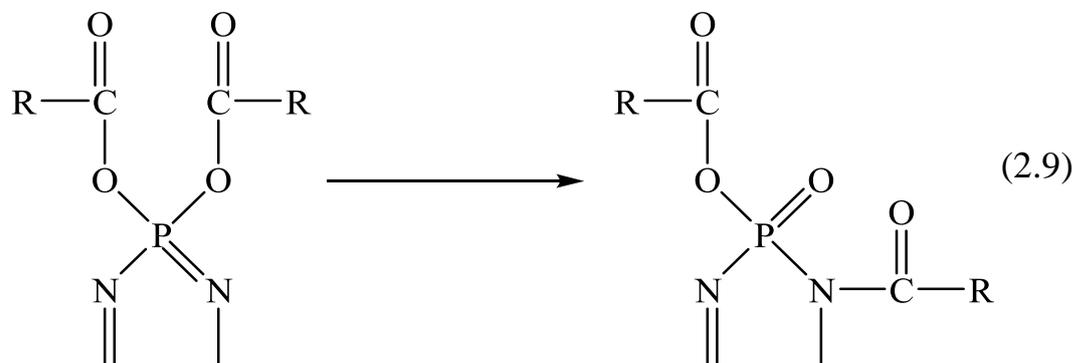
Третий метод (2.8 (3)) или метод защитной группы основан на взаимодействии галогенфосфазенов с нуклеофильным реагентом с функциональной группой, маскируемой защитной группой Y, которая удаляется после реакции реагента с фосфазеном.

Четвертый метод (2.8 (4)) используют для получения фосфазенов пониженной функциональности. Часть атомов галогена на первой стадии замещаются на радикал R. Остальные на ди- или полифункциональный радикал Nu-X. В результате использования данного метода образуется смесь фосфазенов с различным содержанием функциональных групп.

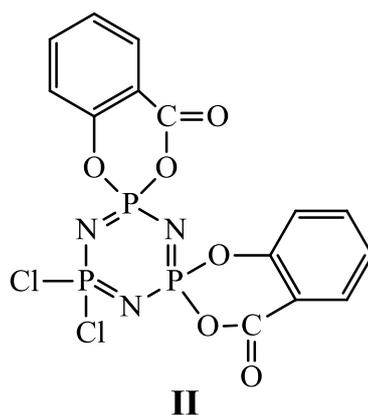
2.3.1. Карбоксилсодержащие фосфазены

Карбоксилсодержащие фосфазены представляют интерес в качестве основы для синтеза и модификации акриловых и эпоксидных композиций, а также для получения звездообразных полилактоидов [27].

При взаимодействии хлорфосфазенов с функциональными соединениями, такими как спирты или амины, содержащими в составе свободную карбоксильную группу, протекает побочная реакция ацидолиза, представленная на схеме (2.9) [1, 28, 29]:



Ароматические кислоты в реакции с ГХФ (в среде пиридина) образуют соли пиридония, с последующей перегруппировкой в сложные эфиры. При взаимодействии *p*-аминобензойной кислоты с ГХФ наблюдается деструкция фосфазенового цикла [30]. Однако если использовать соли салициловой кислоты для реакции с ГХФ, фосфазеновый цикл не разрушается, а также не происходит ацидолиза, благодаря наличию в полученном продукте спироциклических фрагментов (II) [31].

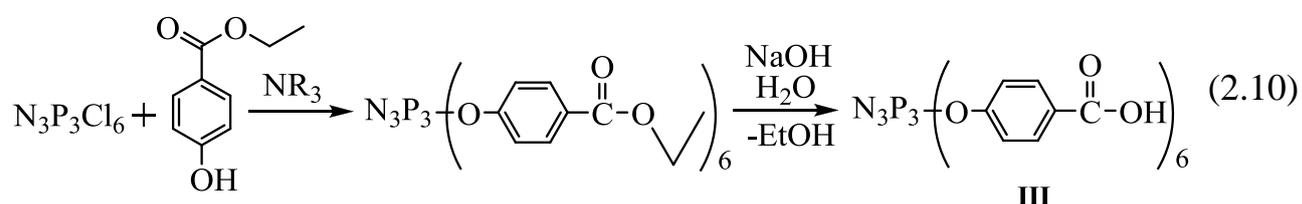


Полидихлорфосфазен реагирует с натриевой солью метакриловой кислоты при комнатной температуре, не подвергаясь перегруппировке, однако

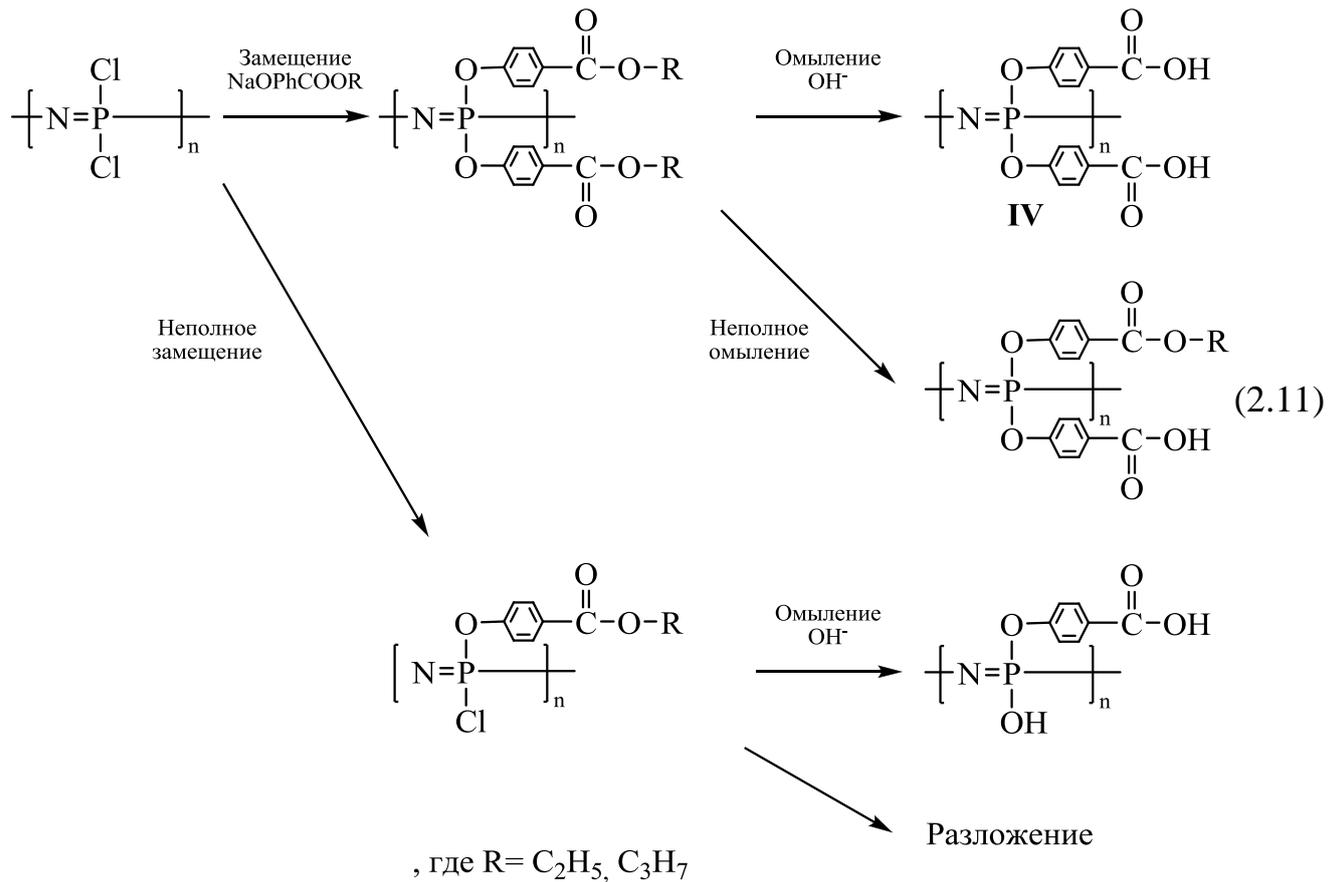
повышение температуры и добавление влаги приводит к сшивке с образованием безвредных для человека гидрогелей [32].

В работе [29] описано получение амфифильных карбоксилсодержащих фосфазенов путем взаимодействия тризамещенных эфиров ГХФ с различными аминокислотами, однако при этом протекают побочные реакции, приводящие к разрушению фосфазенового цикла.

Использование сложных эфиров карбоновых кислот для получения гекса-(4- карбоксифенокси)циклотрифосфазена **III** позволяет избежать реакции ацидолиза [30, 33], в соответствии со схемой (2.10) протекает омыление сложноэфирной группы. Использование триэтиламина в качестве акцептора хлороводорода обусловлен тем, что он позволяет исключить преждевременное удаление сложноэфирной группы. Процесс гидролиза сопровождается побочными реакциями, которые затрагивают фосфазеновый цикл [34], а также происходит разрушение связей P-O.

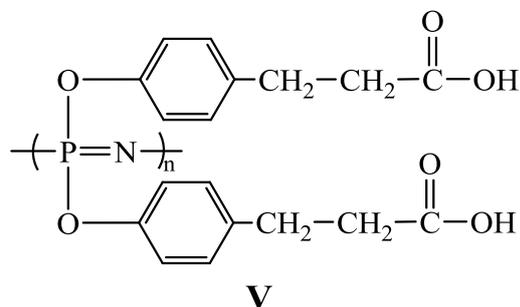


Однако в статье [35] при омылении этиловых эфиров при комнатной температуре в течение 24 часов разрушение фосфазеновых фрагментов не наблюдали. Метилловые эфиры в смеси метанола и тетрагидрофурана [36], метанола и ДМФА [37, 38] или в растворе NaOH в метаноле при 80°C в течение 12 часов [24] подвергаются полному гидролизу. При использовании водных растворов щелочей, а также при замене этиловых эфиров на пропиловые омыление происходит полностью (2.11), при этом фосфазеновый цикл сохраняется [39, 40]:

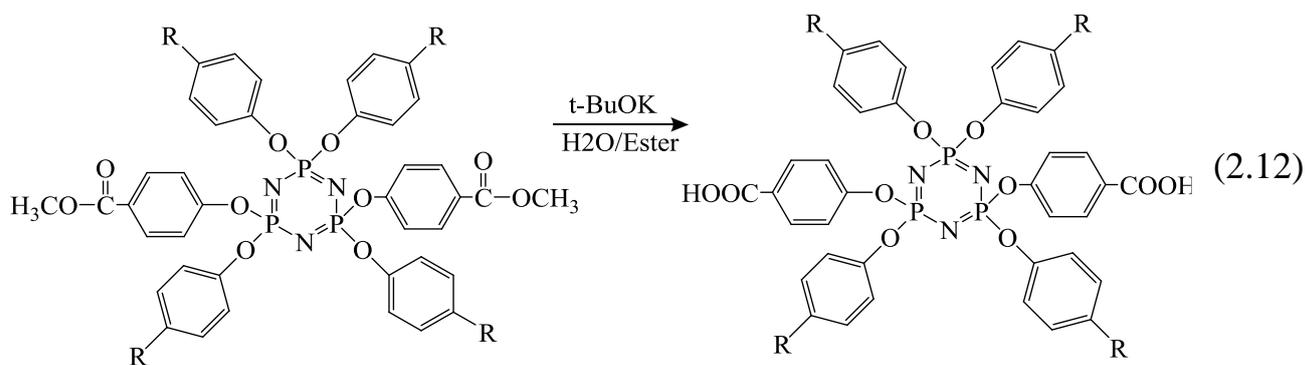


При использовании в качестве щелочного агента трет-бутоксид калия происходит полное удаление сложноэфирных групп [34, 41-44]. Этот метод используют для получения поли(ди(4-карбоксилатофенокси)фосфазена) (IV) [45-58].

Широкое применение в медицине находит поли(ди(4-карбоксилатоэтилфенокси)фосфазен) V [40], синтез которого происходит аналогично.

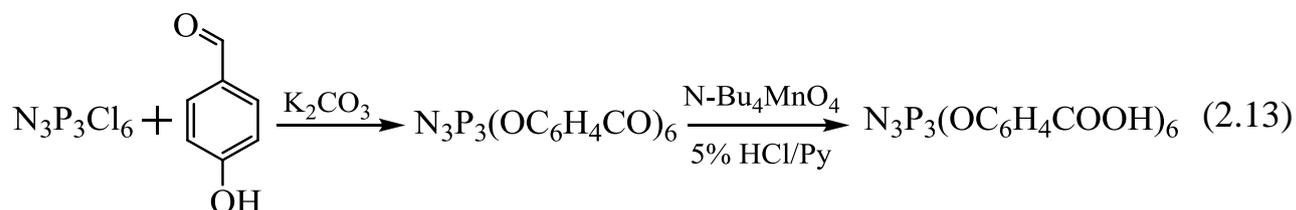


Для получения термостабильных полимеров были синтезированы цис- и транс-(2,4-дикарбоксифенокси-2,4,6,6-тетрафенокси)-циклотрифосфазены в результате реакции (2.12), описанной в работе [59, 60].

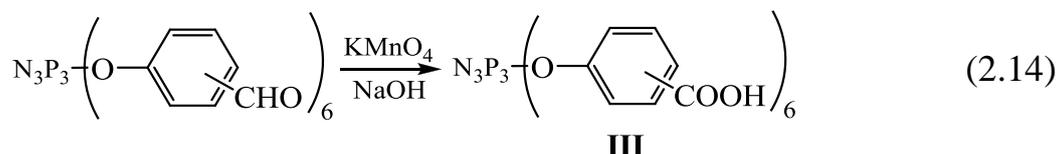


,где R=H или F.

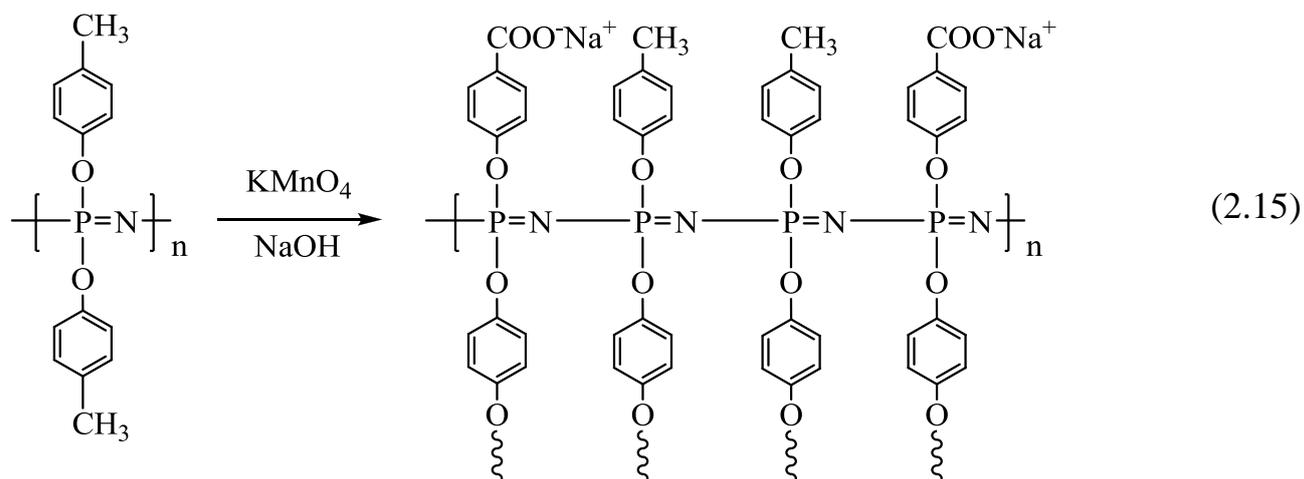
Окисление альдегидных групп соответствующих фосфазеновых производных также является одним из основных способов получения карбоксилфосфазенов [61-63]. В работе [61] был использован перманганат тетрабутиламмония в качестве окислителя (2.13). Реакцию вели в пиридине 5 часов, однако целевой продукт так и не удалось извлечь. Механическое измельчение, попытки сменить растворитель и проводить реакцию более длительное время также не помогли. К недостаткам данного метода можно отнести также использование взрывоопасного окислителя.



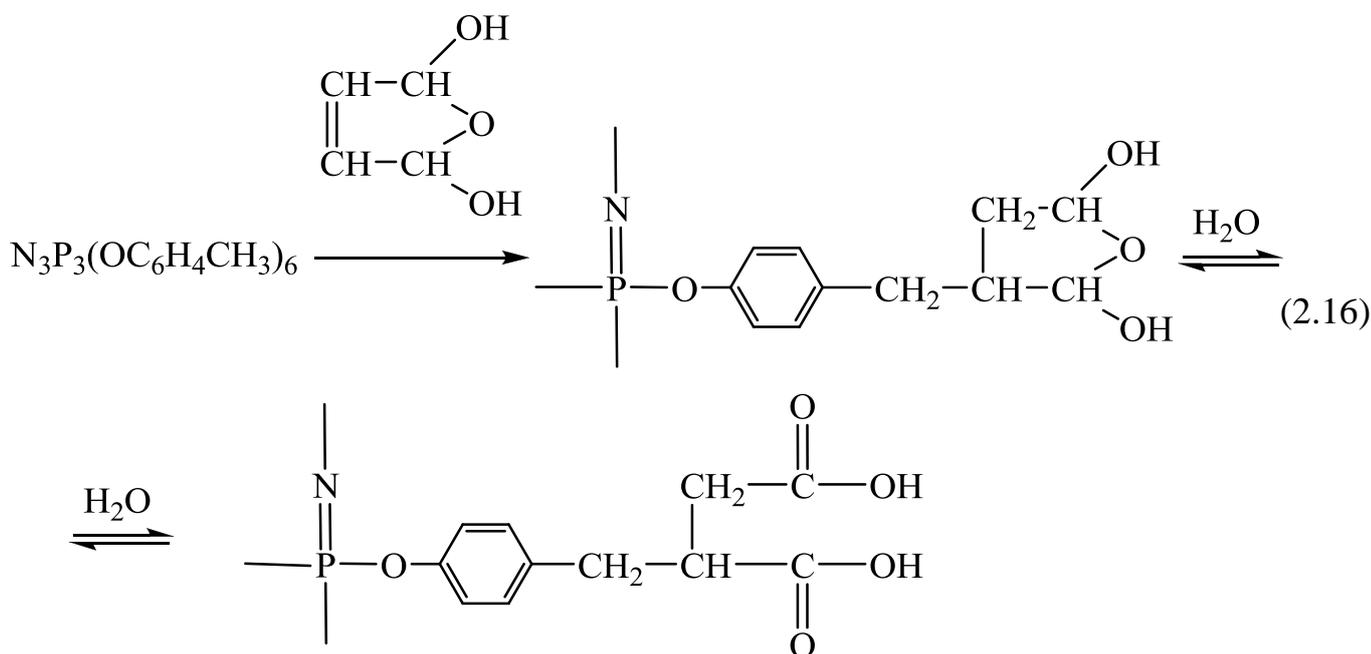
В работах [62, 63] реакцию проводят в присутствии перманганата калия в щелочной среде (2.14).



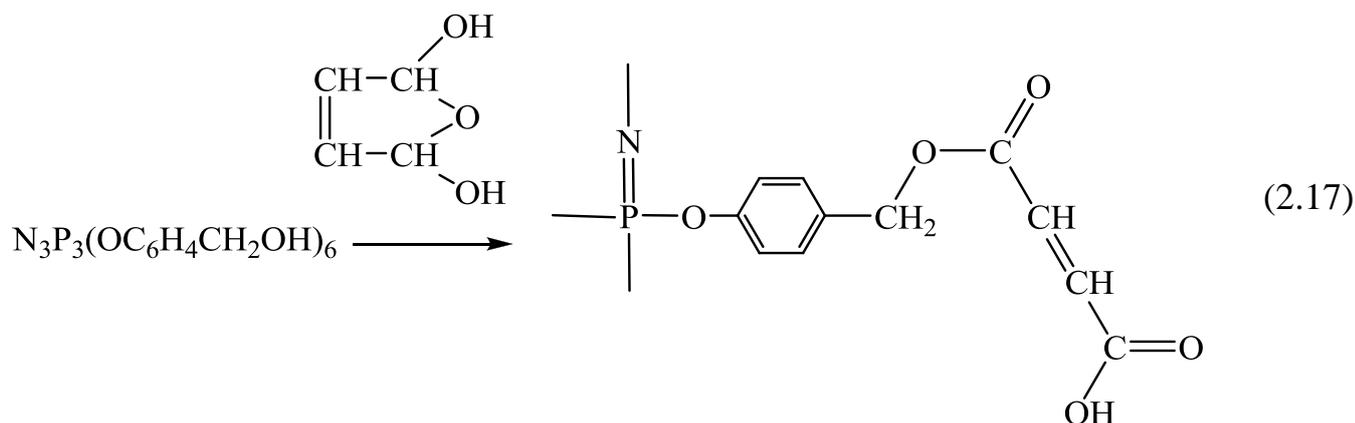
Возможно использование метильной группы вместо альдегидной (2.15), как показано в работе [64].



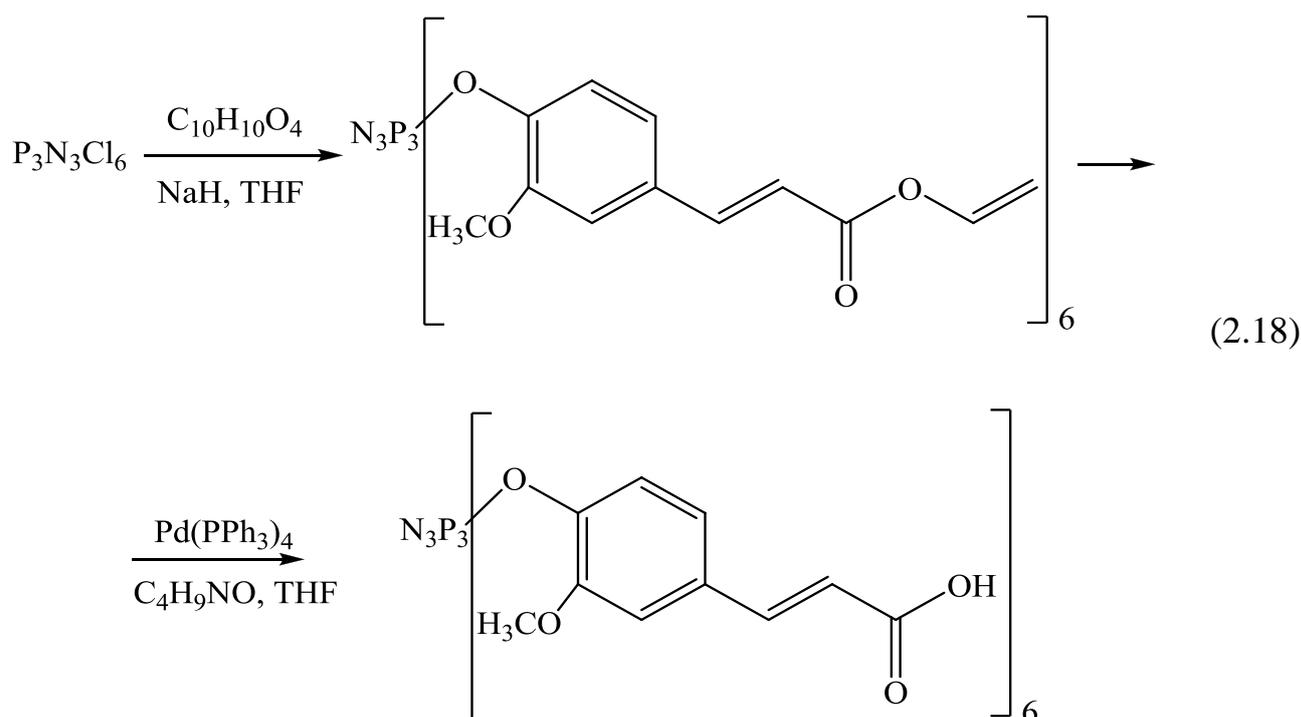
В результате взаимодействия фосфазеновых производных с поликислотами, такими как полиметакриловая кислота, могут быть получены соответствующие карбоксильные производные арилоксифосазенов [65, 66]. При взаимодействии ангидридов с метильными группами арилоксифосазенов (2.16) также образуются карбоксилфосфазены [43]:



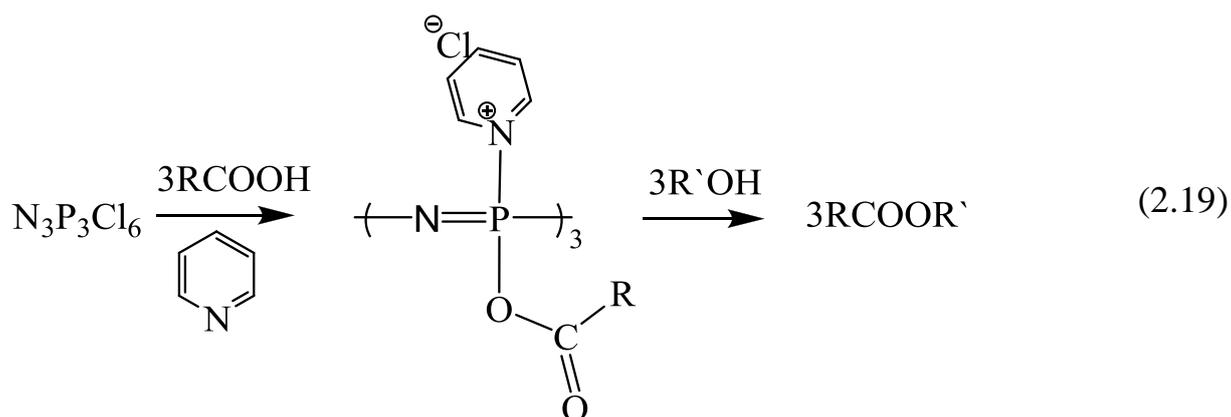
В случае метилольной группы происходит реакция этерификации (2.17) [67] с образованием олигофосфазена, содержащего карбоксильные группы и способные к сополимеризации двойные связи.



Одной из перспективных областей применения карбоксильных циклофосфазенов является скаффолд-технология. Были синтезированы полифосфазены, которые содержали в качестве антиоксиданта феруловую кислоту и эфиры аминокислот в качестве со-заместителей. Известно, что феруловая кислота благодаря своим стерическим характеристикам позволяет получать полимерные материалы с высокой механической прочностью для твердых тканей организма человека. Реакцию замещения в полидихлорфосфазене проводили с использованием аллилового эфира феруловой кислоты для предотвращения побочных реакций (2.18). Затем винильную защитную группу удаляли в мягких условиях. [68]



В статье [28] рассмотрен метод синтеза полиэфиров, в котором полученные карбоксилциклофосфазены используют в качестве промежуточного продукта. В результате реакции ГХФ с различными ароматическими карбоновыми кислотами образуется соль пиридония (2.19), которая участвует в образовании полиэфиров различного строения.



Интерес к карбоксильным производным фосфазенов постоянно возрастает, что обусловлено их возможным применением в различных областях промышленности и техники. Таким образом, перспективным направлением исследований является разработка новых методов синтеза карбоксилфосфазенов, а также оптимизация ранее известных.

2.3.2. Производные фосфазенов с кратными связями

На основе фосфазенов с ненасыщенными связями можно получить различные соединения, а также полимеризовать их по кратным связям, что приводит к включению фосфазена в полимерную цепь. Это придает полученным продуктам повышенную термостойкость и негорючесть.

Винилсодержащие циклотрифосфазены (рисунок 4) способны к гомополимеризации, но могут быть и сополимеризованы с другими органическими мономерами, такими как стирол или акрилаты. Полученные сополимеры термически более стабильны, чем гомополимеры [69].

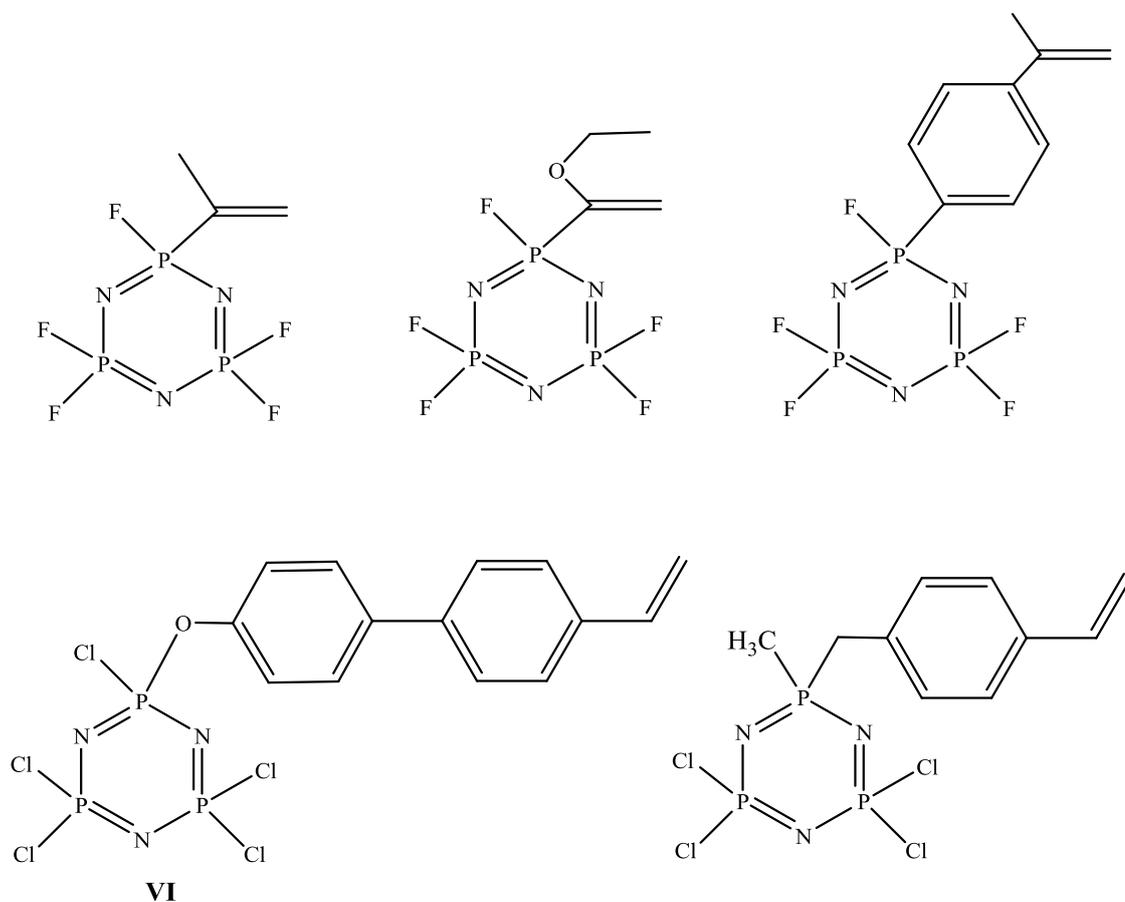


Рисунок 4 – Винилсодержащие циклофосфазены

На основе акриловых производных ГХФ (рисунок 5) получены термостабильные гомополимеры, которые могут также быть сополимеризованы с известными мономерами для синтеза полимеров с высокой молекулярной массой [69].

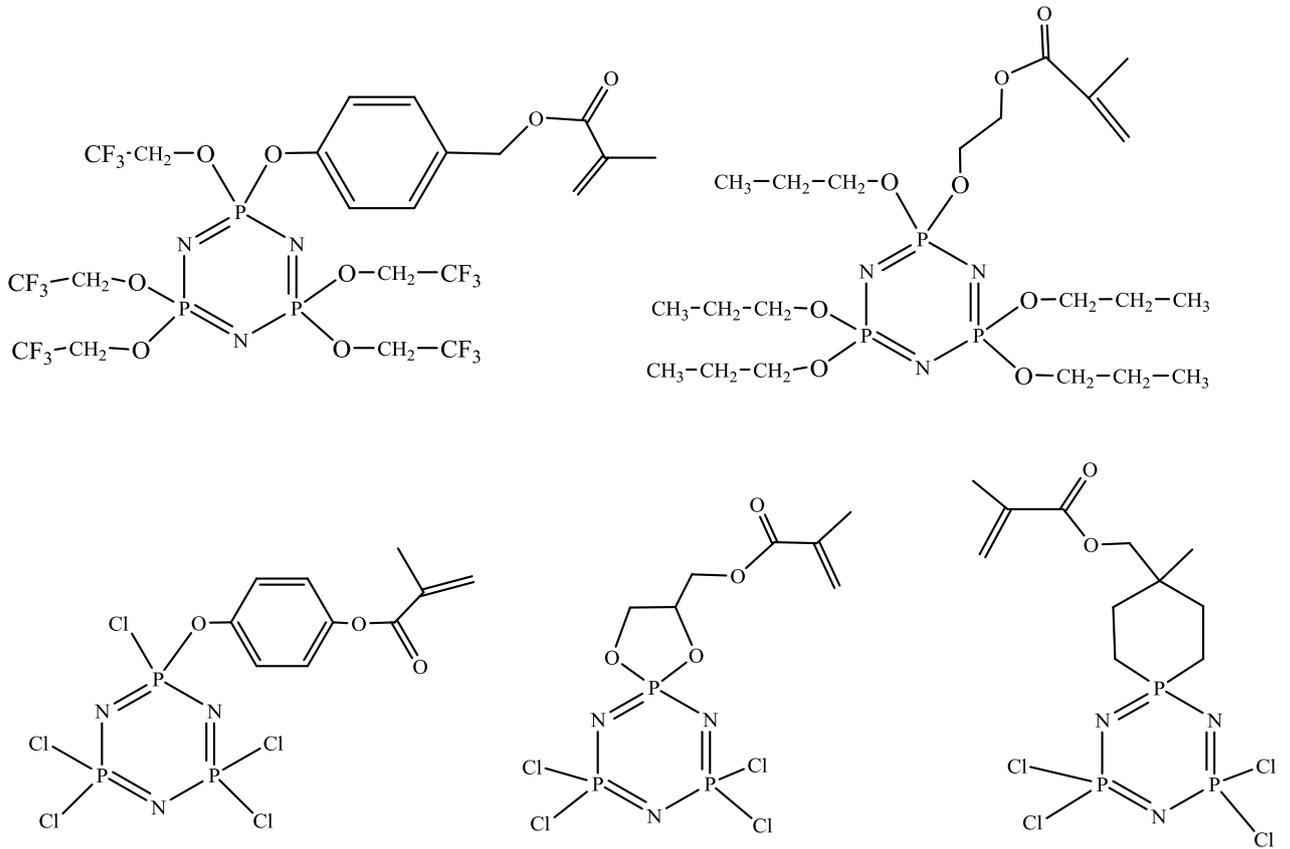
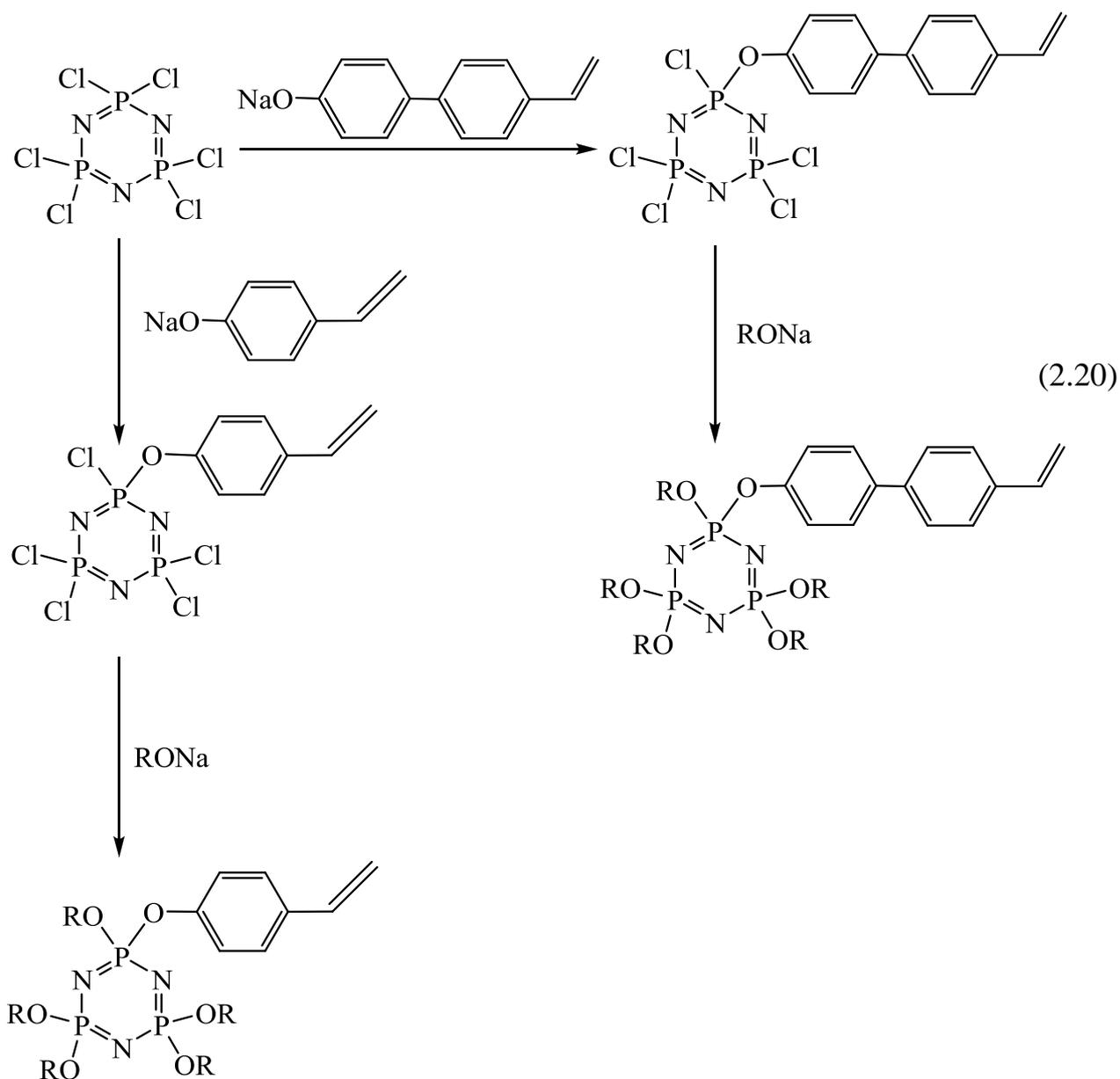


Рисунок 5 –Акриловые производные ГХФ

В работе [70] описан синтез виниловых циклотрифосфазенов, которые также способны к полимеризации (2.20).

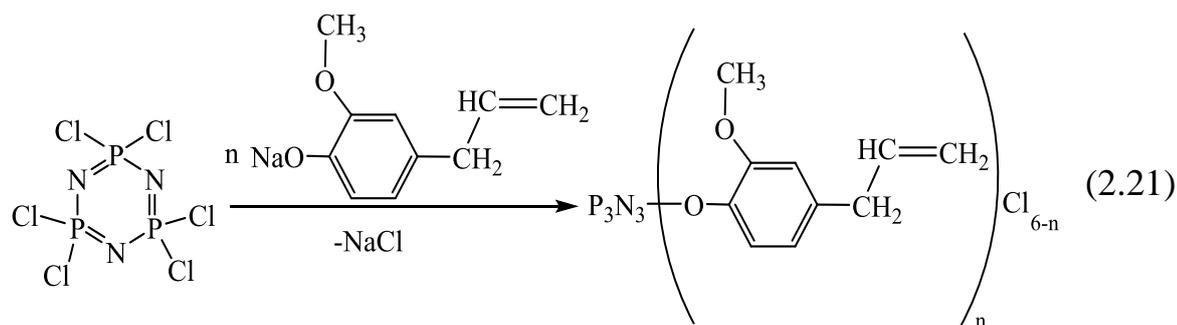


В работе [71] доказано, что при гомополимеризации пентахлорциклотрифосфазена получается термостабильный полимер, а при сополимеризации 2-(4'-винил-4-бифенилокси)пентахлорциклотрифосфазена со стиролом или акриловыми мономерами образуются негорючие полимеры [72].

Эвгенольные производные фосфазенов – хорошо изученные соединения. Наличие эвгенольных заместителей придает актуальность соединениям, так как указанные группы обладают антисептическими свойствами. Кроме того, исследования, посвященные сополимеризации аллильных групп в эвгенольных производных циклофосфазенов, набирают все большую популярность. В работе [73, 74] получены отвержденные термостойкие смолы на основе

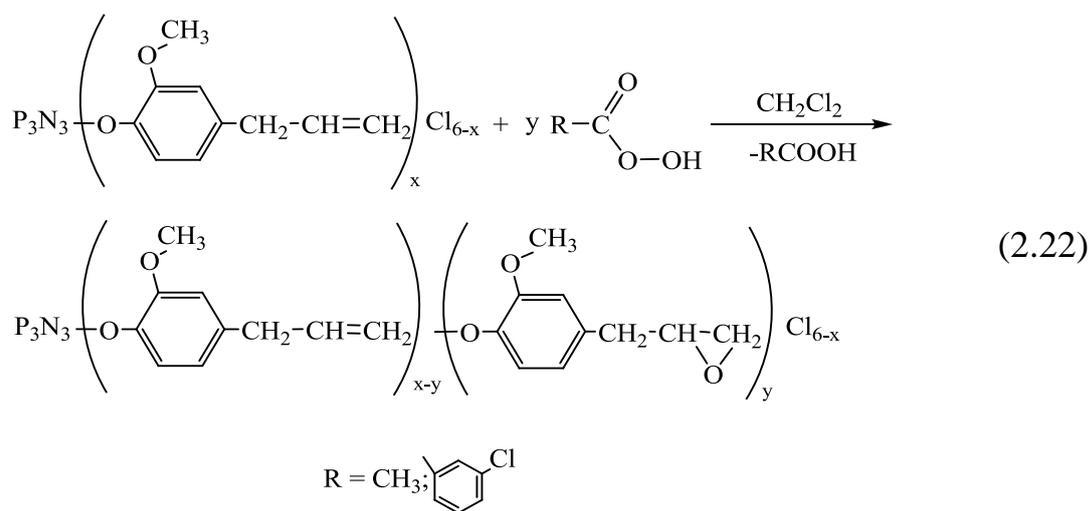
гексаэвгенольного производного фосфазена, сополимеризованного с бисмалеимидом. Модифицированный фосфазен показал улучшенную термостойкость, лучшие механические свойства и возможность использования в качестве антипирена.

В работе [75] синтезированы фосфазеновые производные на основе циклофосфазенов и эвгенола по схеме (2.21):



Было установлено, что при любом значении n (от 1 до 6) всегда образуется смесь арилоксипроизводных с различными степенями замещения.

Гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси) циклотрифосфазен и ряд смесей различных эвгенольных производных ГХФ эпоксидировали m -хлорнадбензойной кислотой и надуксусной кислотой (2.22) [75-77].

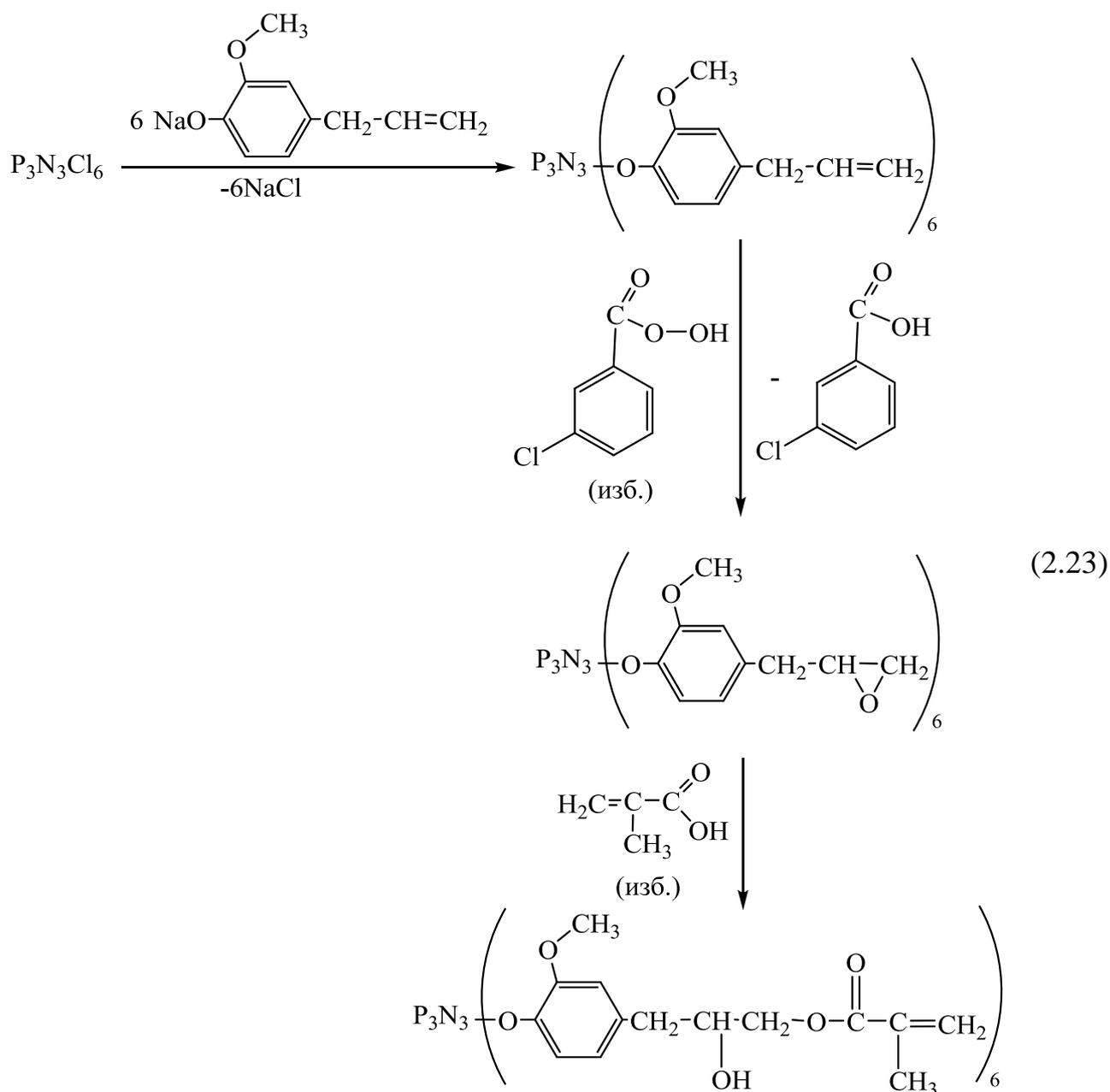


Полученные продукты были проанализированы MALDI-TOF масс-спектрометрией. Было обнаружено, что эпоксидные группы способны к енолизации, так как на спектре присутствует соединение с $m/z = 2422$, которое соответствует димеру ГЭФ [76].

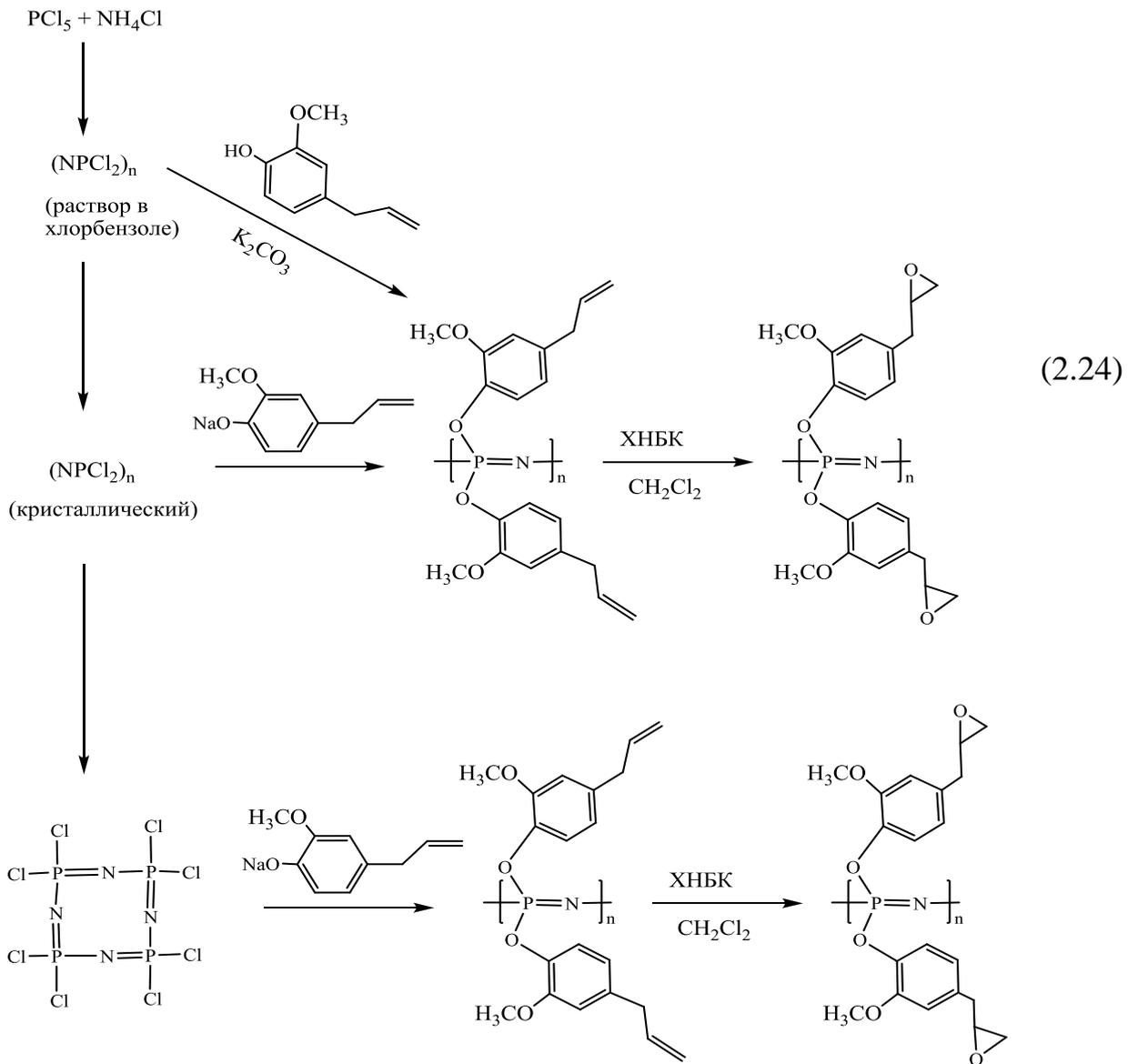
Эвгенольные производные ГХФ были использованы как исходные соединения для получения метакриловых производных (2.23) [78]. Однако получить такие соединения возможно лишь при высокой температуре, а также при использовании катализаторов. Введение эвгенола, как арилокси группы, способствует «экранированию» фосфазенового кольца. Установлено, что эвгенольные производные циклотрифосфазена являются устойчивыми к щелочам и кислотам.

На основе ГХФ были получены и исследованы смешанные функциональные алкоксиарилоксиолигофосфазены. Исследована реакция ди- и триэвгенольных замещенных ГХФ с β -гидроксиэтилметакрилатом [78].

Удлиняя метиленовую цепочку, было модифицировано полученное соединение для предполагаемого уменьшения вероятности фосфазен-фосфазановой перегруппировки в фосфазеновом кольце и образования более стабильных метакриловых производных.



Для разработки более технологичного и эффективного метода получения эпоксидных фосфазеновых смол были синтезированы эпоксидные производные на основе смеси циклических фосфазенов и на более устойчивом ГХФ (2.24) [79, 80]. Авторы смогли получить соединение, в котором содержатся минимум 4 эпоксидные группы, а это позволяет использовать такие соединения для модификации промышленных смол.



Сочетание органофосфазеновых и силоксановых звеньев приводит к образованию соединений с низкими температурами стеклования, высокими механическими характеристиками, а также биологической инертностью [81].

По реакции гидросилилирования получены производные, представленные на схеме (2.25) в качестве исходных соединений использовали трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)трихлорциклотрифосфазен (ТЭФ) и его смеси с ди- и тетраэвгенольными производными.

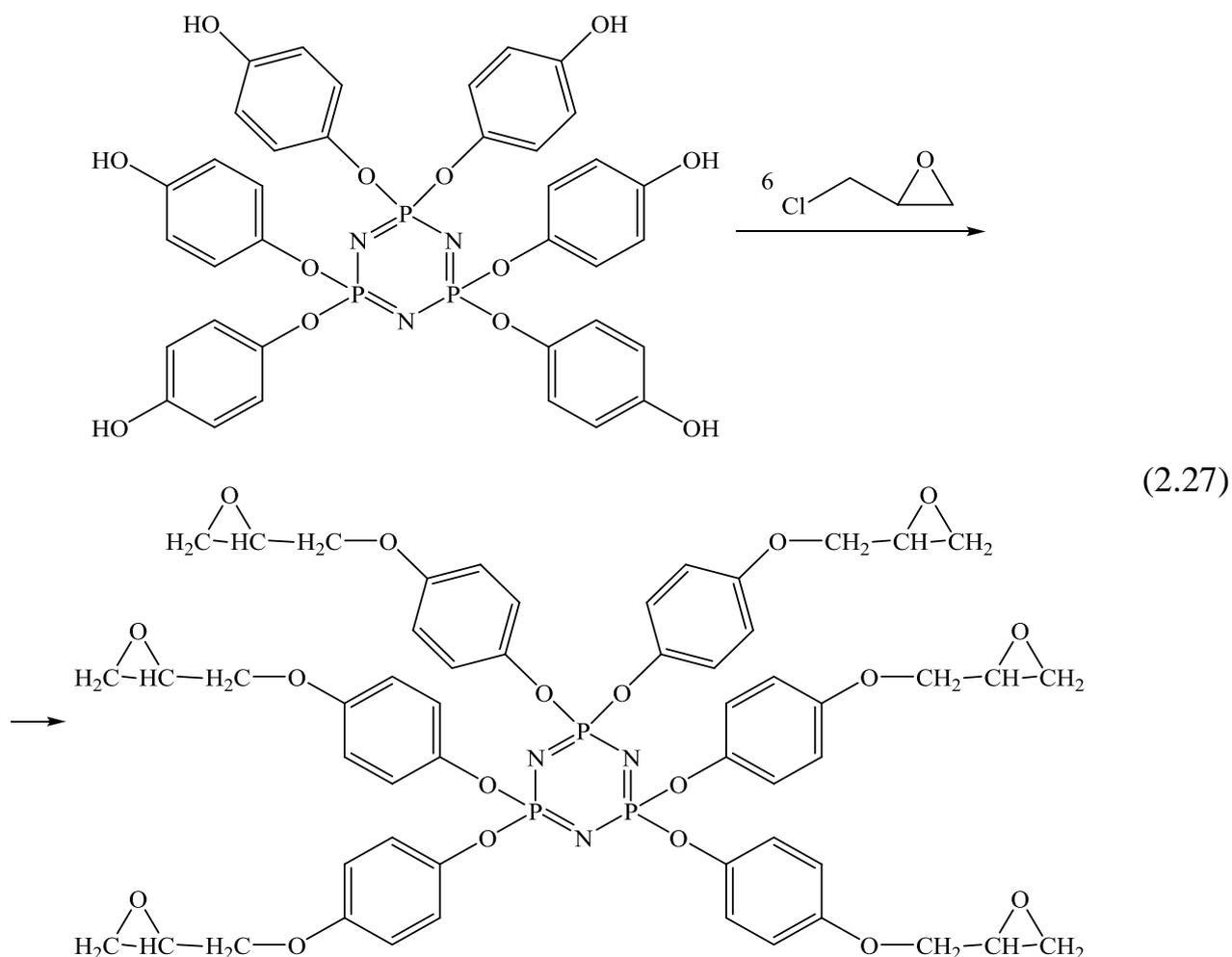
Таким образом, можно сделать вывод о широких возможностях применения производных с различной степенью замещения атомов хлора и ненасыщенными связями. Однако это направление исследований еще недостаточно изучено, что представляет значительный научный интерес.

2.3.3 Эпоксифосфазены

Эпоксифосфазены зарекомендовали себя не только как эпоксидные олигомеры, но и в качестве термостойких, огнестойких и механически прочных модификаторов к промышленным смолам [15, 17, 18, 80, 85-90]. К недостаткам данных соединений стоит отнести многостадийность их синтеза и высокую стоимость.

Как было отмечено выше, для эпоксидирования используют арилоксифосфазены с ненасыщенными двойными связями (2.23). Для их эпоксидирования чаще всего используют м-хлорнадбензойную кислоту, так как она устойчива при хранении и реакция протекает при комнатной температуре. Реакция эпоксидирования протекает по механизму электрофильного присоединения, который определяет электронодонорный характер двойной связи и электроноакцептерный характер $-(C=O)OON$ группы, а также используемый растворитель. Рост основности растворителя уменьшает скорость реакции [76, 88, 91].

Однако высокая стоимость м-хлорнадбензойной кислоты ограничивает промышленное применения данного метода, поэтому альтернативным способом получения эпоксифосфазенов является взаимодействие эпихлоргидрина с гидроксиарилоксициклотрифосфазенами (2.27) [91].



Возможно использовать вместо эпихлоргидрина также диглицидиловые эфиры [17, 85, 86], однако при этом образуются сшитые нерастворимые полимеры. И.С. Сиротин с сотрудниками на кафедре технологии пластмасс в РХТУ им. Д.И. Менделеева разработали одностадийный синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров взаимодействием ГХФ, дифенилолпропана и эпихлоргидрина [90], при этом образуется смесь эпоксидианового олигомера (22 мас.% эпоксидных групп) и эпоксифосфазенового компонента (14 мас.% эпоксидных групп).

2.4 Участие арилоксифосфазенов в реакциях образования полимеров и сополимеров

На основе циклических фосфазенов можно получить четыре основных класса полимеров: циклолинейные и цикло-матричные полифосфазены, полимеры, содержащие циклофосфазены в боковой цепи, и дендримеры (звездообразные полимеры).

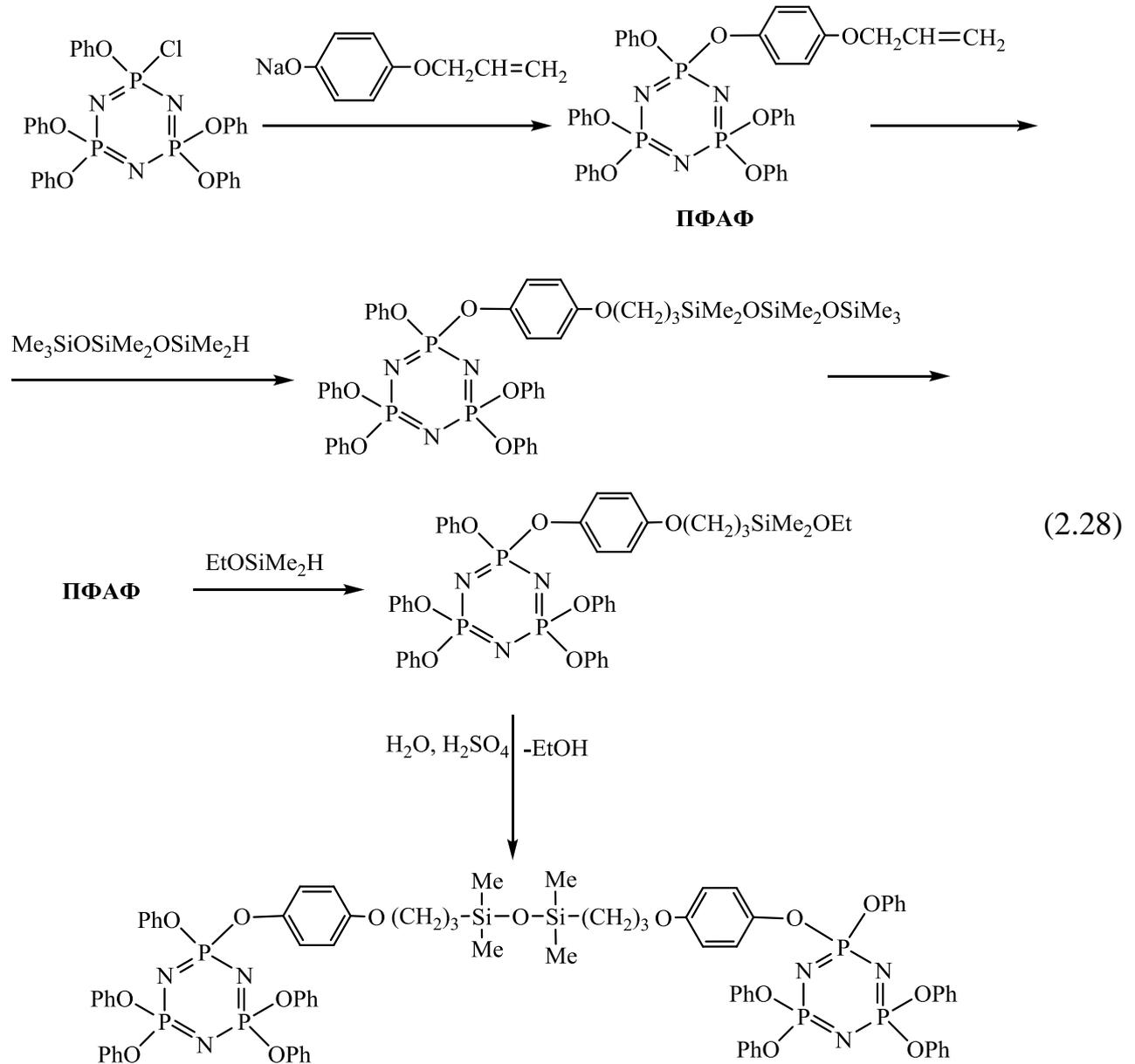
Особое внимание следует обратить на получение гибридных фосфазен-силоксановых материалов, которые способны понизить температуру стеклования и поверхностную энергию, а также увеличить газопроницаемость. Известны три пути получения силоксан-фосфазеновых сополимеров [92]. В первом случае кремнийорганические или органосилоксановые группы были связаны с низкомолекулярными циклофосфазенами, которые затем подвергали полимеризации с раскрытием цикла. Удалось получить соединения лишь с двумя боковыми силоксановыми цепями из-за ингибирующего полимеризационного эффекта.

Второй способ – присоединение к полидихлорфосфазенам аминов, содержащих силоксановые группы. Степень замещения атомов галогенов зависит от размера и разветвленности заместителей. При содержании до 25% силоксановых заместителей полимер является эластомером, выше 25% – жестким аморфным материалом. Скорее всего, жесткость материала вызвана образованием водородных связей.

Третий способ – присоединение кремнийорганических звеньев к заранее образованным полиорганосилоксанам.

При рассмотрении первого способа за основу был взят гексахлорциклотрифосфазен, в котором пять атомов хлора были замещены на фенокси группы, а шестой – на аллилфенокси- радикал (2.28). К полученному пентафенокси-4-аллилоксифеноксициклотрифосфазену (ПФАФ) были присоединены гептаметилтрисилоксан и диметилэтоксисилан. Продукт реакции с диметилэтоксисиланом гидролизовали с добавлением небольшого количества

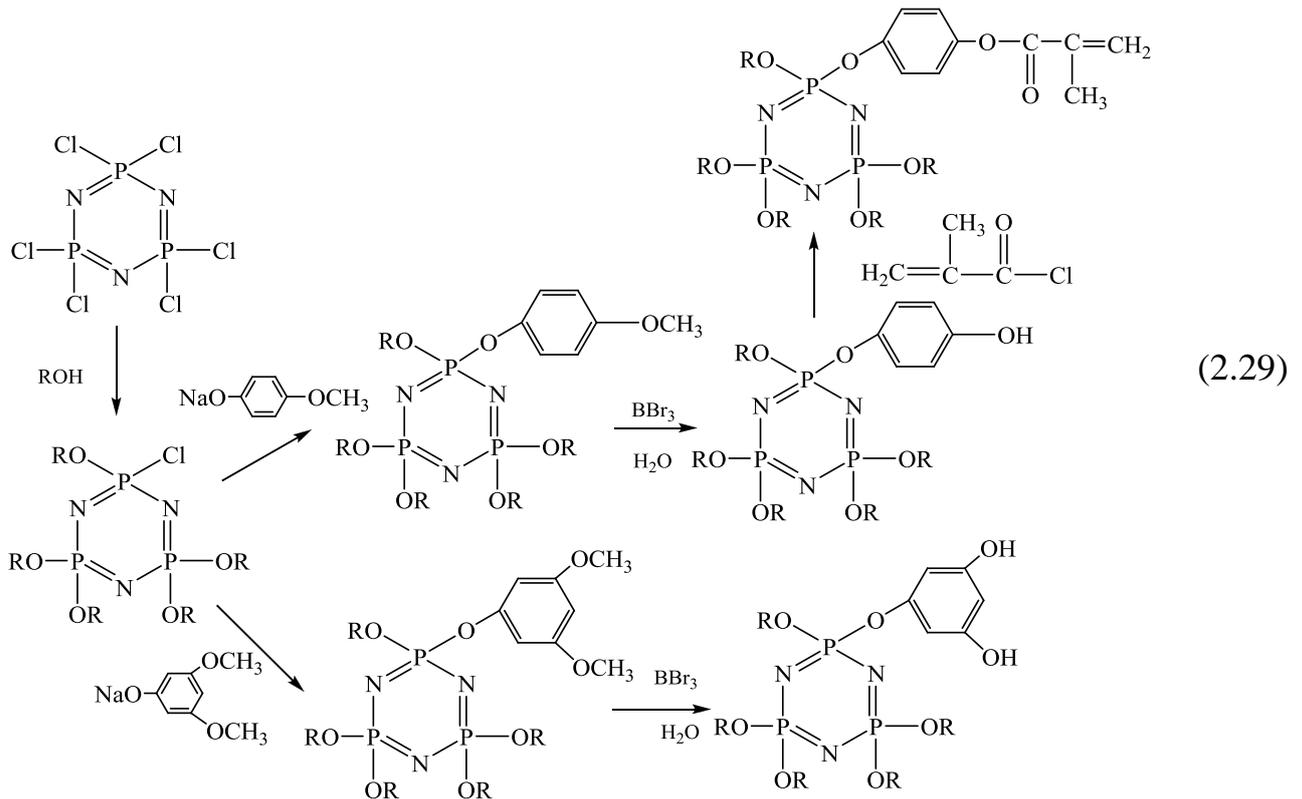
серной кислоты, что привело к сшиванию двух молекул. Эти исследования позволяют предположить, что реакции гидросилилирования могут проводиться и на высокомолекулярных аллильных производных органофосфазенов.



Исследован синтез гибридных полимеров на основе полиуретанов, полиэфиров, полиметакрилатов, которые содержат в своей линейной структуре циклофосфазеновые группы [14]. Такие полиуретаны и полиэферы получают по реакции гидроксиарилоксициклотрифосфазена с диазоцианатом или хлорангидридом дикарбоновой кислоты.

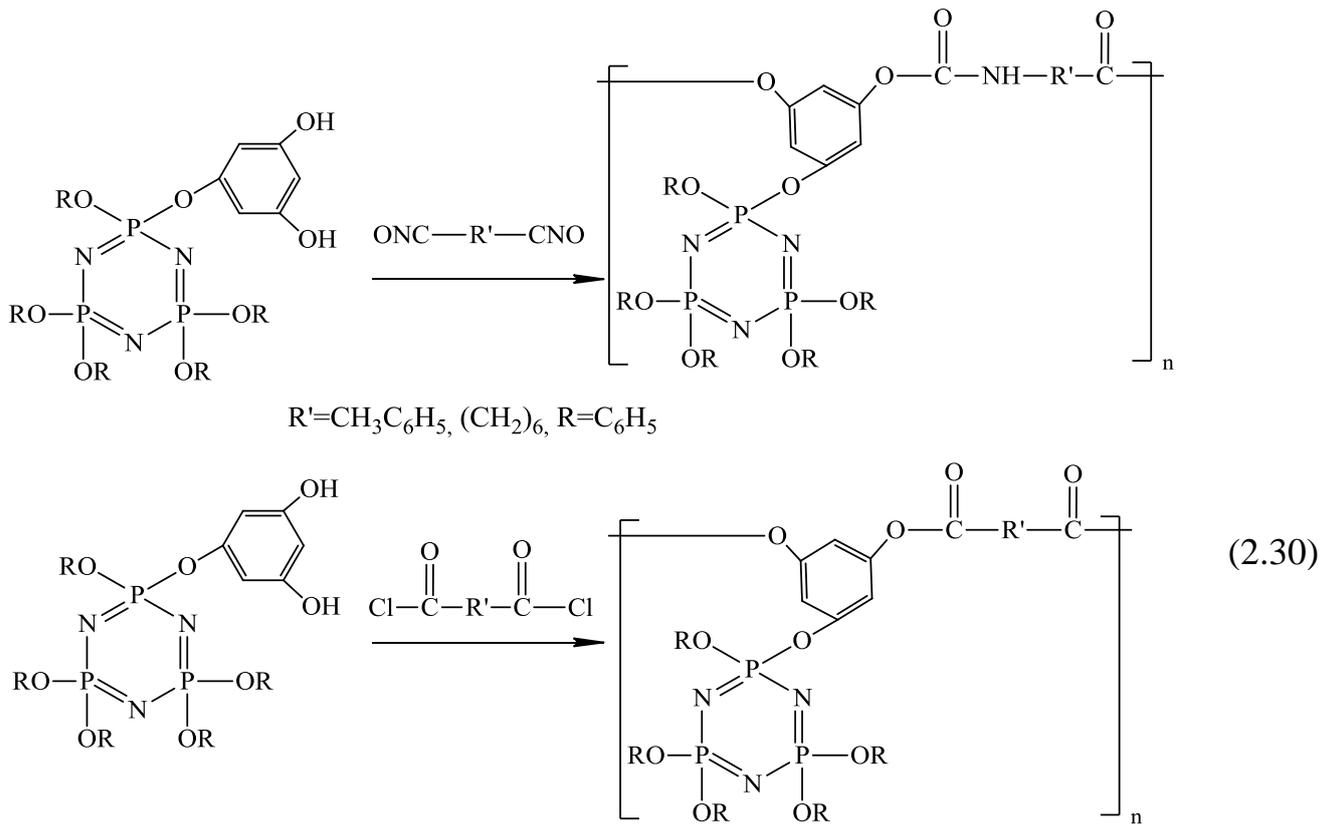
Полиметакрилаты синтезируются радикальной полимеризацией циклотрифосфазена, содержащего функциональные метакрилатные группы. Введение циклотрифосфазенов в структуру органических полимеров улучшает их теплостойкость.

Получение циклотрифосфазенов, содержащих свободные гидроксильные и метакрилатные группы, приведено на схеме (2.29)



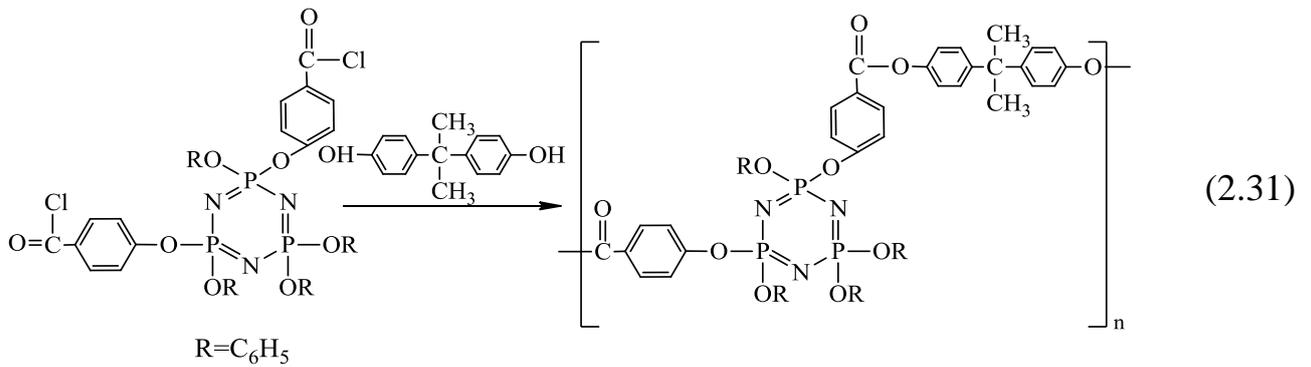
Так, полиэфиры и полиуретаны были получены по реакции гидроксильных производных ГХФ с диизоцианатами и хлорангидридом адипиновой кислоты (2.30).

Полученный полиуретан растворяется в тетрагидрофуране (ТГФ), а полиэфир - в хлороформе и ТГФ.



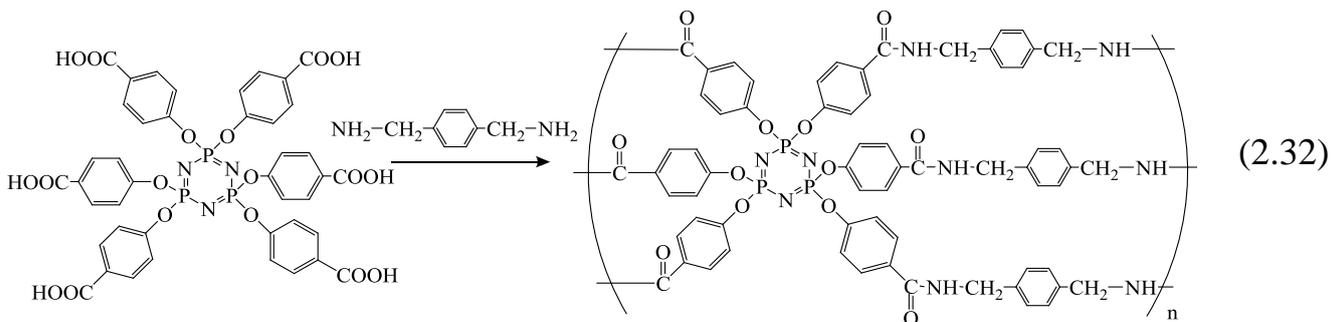
Полимеры, содержащие циклотрифосфазеновые единицы в основной цепи, обычно получают поликонденсацией ГХФ с бифункциональными соединениями [93]. Полиариленоксифосфазены на основе ГХФ и различных двухатомных фенолов синтезируют по реакции каталитической поликонденсации в среде инертных органических растворителей [94]. Такие полимеры обладают хорошей гидролитической устойчивостью и самозатухающими свойствами. Полиуретаны и эпоксидные смолы, содержащие циклотрифосфазены, показывают превосходные огне- и термостойкость.

Поликонденсация транс-(2,4-бис-хлорангидридикарбоксифенокси)-2,4,6,6-тетра(фенокси)циклотрифосфазена и бисфенола (2.31) в присутствии катализатора межфазного переноса приводит к образованию полимера с молекулярной массой 22000 [59]:



Изучено влияние стереоизомеров бифункциональных фосфазенов на поликонденсацию. Так, поликонденсация бисфенола со смесью 7:3 транс/цис-2,4-бис(карбоксифенокси)-2,4,6,6-тетра(фенокси)фосфазена дает полиэфир с молекулярной массой 14000, при использовании цис-изомера получается только продукт олигомерного строения. Качественное тестирование на огнестойкость показало, что полимер является самозатухающим.

Полиамид получают поликонденсацией соли, образованной при смешении раствора гекса(карбоксифенокси)циклотрифосфазена с 1,4-фениленбис(метиленамином) в диметилформамиде (2.32). Поликонденсация соли при 240°C дает полиамид, но некоторое количество -COOH групп остаются непрореагировавшими. Спектроскопические данные указывают на образование цилиндрического полиамида с регулярной структурой. Полиамид растворяется в органических растворителях. Наблюдаются улучшенные термические свойства данного полиамида по сравнению с линейным полиамидом, полученным поликонденсацией хлорангида изофталевой кислоты с п-фенилендиамином [25].

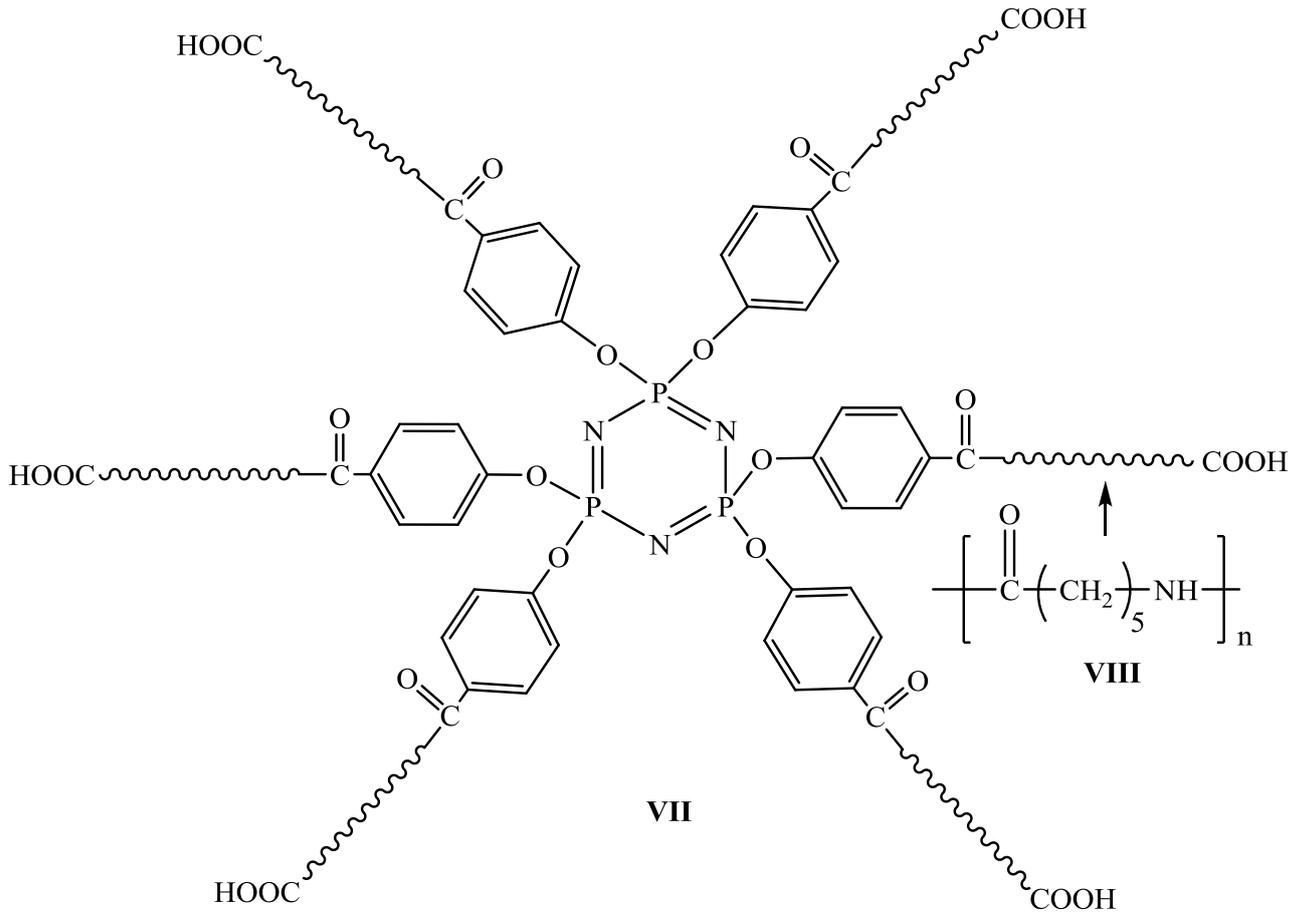


В работе [82] описаны методы синтеза фосфазен-силоксановые сополимеров, а также их свойства. Следует отметить, что сложность получения исходного монозамещенного фосфазена является основной проблемой синтеза указанных веществ представленным методом, а это связано с трудоёмким и дорогим процессом разделения образующихся при этом производных.

Благодаря особенностям структуры и физико-химическим свойствам, которые зависят от ветвей, звездообразные полимеры являются интересным объектом исследования. В основу таких полимеров входят циклические фосфазены, а заместители являются инициаторами полимеризации, способствующие формированию соответствующей структуры. В качестве «ядра» формирующего структуру звездообразного полимера часто используют гекса-(4-карбоксифеноксид)циклотрифосфазен **III** [62, 93, 98]. Это соединение подходит для получения самоорганизующихся супрамолекулярных структур [62], различных металлокомплексов и сетчатых полимеров.

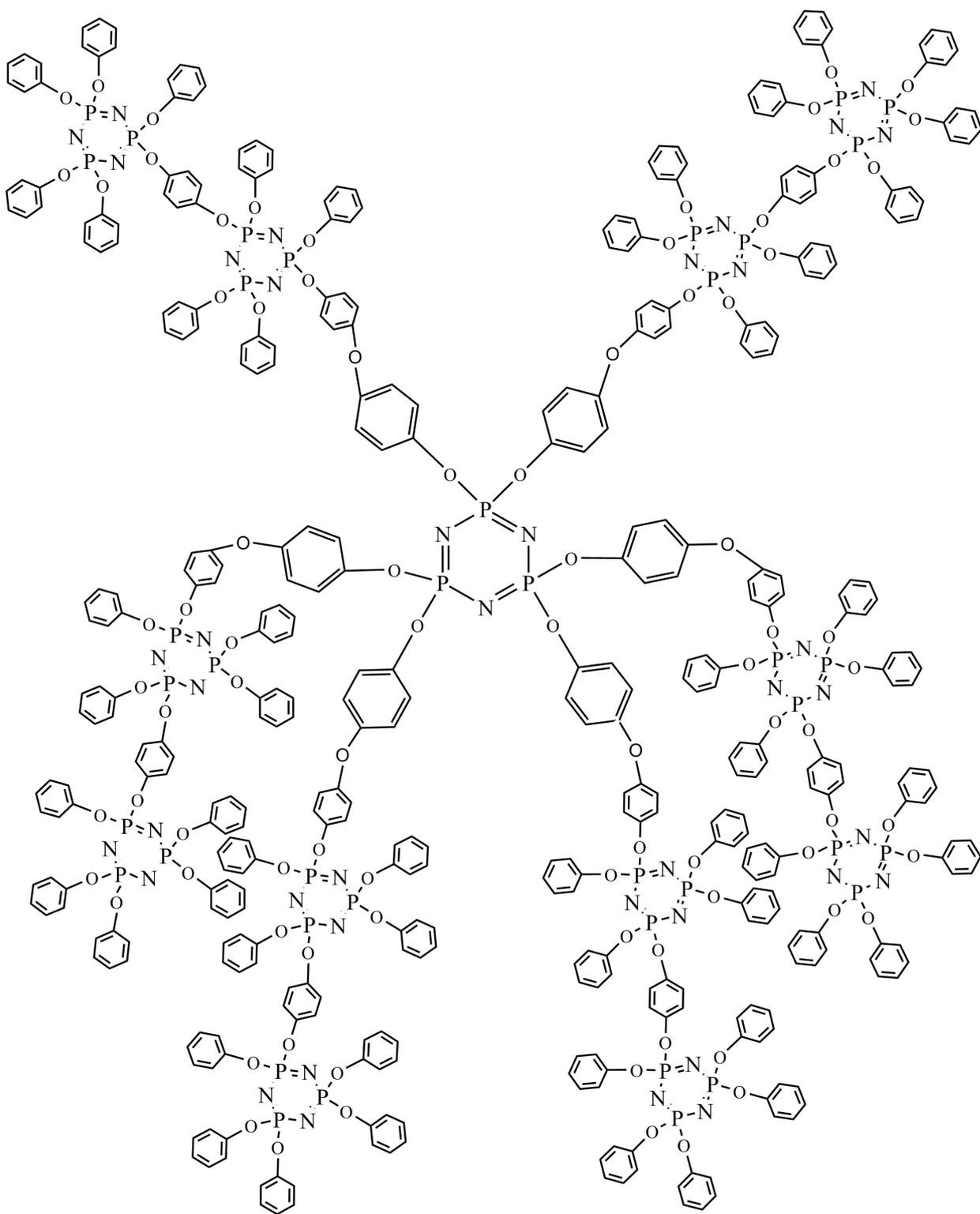
Звездообразные полимеры с молекулярной массой от 10 до 30 тысяч **VII** образуются при полимеризации ϵ -капролактама с **III**, в результате чего происходит формирование фосфазенсодержащего аналога найлона-6(**VIII**):

Коммерческая и технологическая ценность этого материала связана с широким спектром его применения, особенно там, где требуются высокая прочность, стойкость к истиранию и повышенным температурам, например, в качестве синтетических волокон, деталей механизмов и для получения композиционных материалов.



Наличие полимере циклофосфазена способствует повышению скорости кристаллизации, при этом в отличие от линейного полиамида обладает пониженной вязкостью, сохраняя исходные механические характеристики.

В качестве ядра для разветвленных дендримеров используют ГХФ. Примером таких полимеров может служить полимер **IX**.

**IX**

Таким образом, синтез полимеров с заданными свойствами в случае фосфазенов легче осуществить, чем с другими системами. Функциональные производные арилоксифосфазенов могут быть использованы в качестве

исходных веществ для создания различных полимеров. Востребованность их обусловлена наличием специфических свойств, таких как эластичность при низких температурах, высокая стойкость к ультрафиолетовому и видимому излучению, устойчивость к агрессивным средам, негорючесть и огнестойкость.

2.5 Применение и модификация арилоксифосфазенов

Циклические фосфазены применяют в различных областях науки и техники [99]. На их основе разработаны материалы с особыми свойствами, например: ионные жидкости, антипирены, жидкие кристаллы, противоопухолевые средства и т.д.

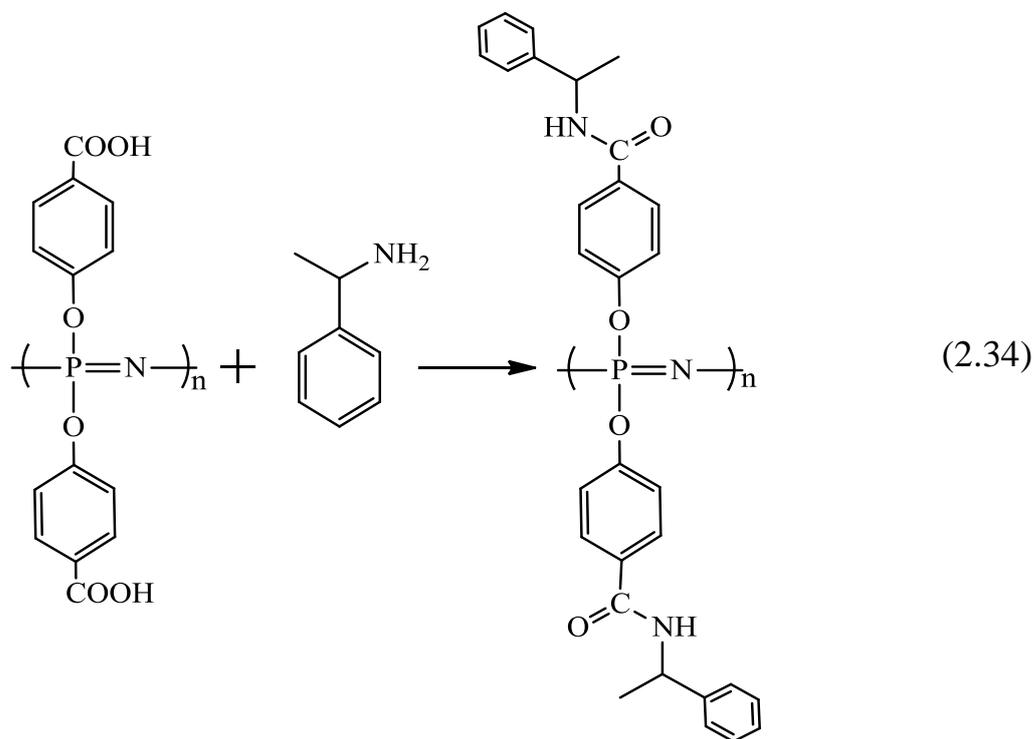
Фосфазены используют в литий-ионных элементах питания для повышения безопасности и стабильности электролита. Олиго- и полифосфазены применяют при создании оптических устройств хранения данных, оптоэлектронных дисплеях. Ведутся работы по использованию фосфазеновых производных в военной, авиационной и космической отрасли [100].

Некоторые аминофосфазены обладают интересными фармакологическими свойствами. В частности, полимерные аминофосфазены изучают в качестве потенциальных материалов для полупроницаемых мембран и имплантатов [1]. Полиимиды с спироциклофосфазенами в составе обладают повышенной термоокислительной стабильностью и образуют коксовую шапку, которая препятствует горению [101]. При поликонденсации диаминоциклофосфазенов с хлоридами дикислот получены термостойкие и огнестойкие полиамиды.

Практическое использование фосфазенов в качестве добавок-отвердителей в эпоксидные смолы описано в работе [102]. Такая добавка препятствует горению и повышающих термостойкость композиции, по сравнению с промышленными эпоксидными смолами.

Люминесцентные соединения могут быть использованы в качестве излучающих материалов для органических светоизлучающих диодов, легко удаляемых материалов для фотокатализа и флуоресцентных датчиков для органических или неорганических анализаторов [103].

Одним из интересных областей применения карбоксильных производных фосфазенов является получение на их основе стержнеобразных спиральных полимеров. В работе [104] описан метод получения (2.34) таких соединений на основе оптически неактивного **III**.



Подобные полимеры могут быть использованы в качестве новых хиральных материалов, например жидких кристаллов, мембран и хиральных селекторов [105].

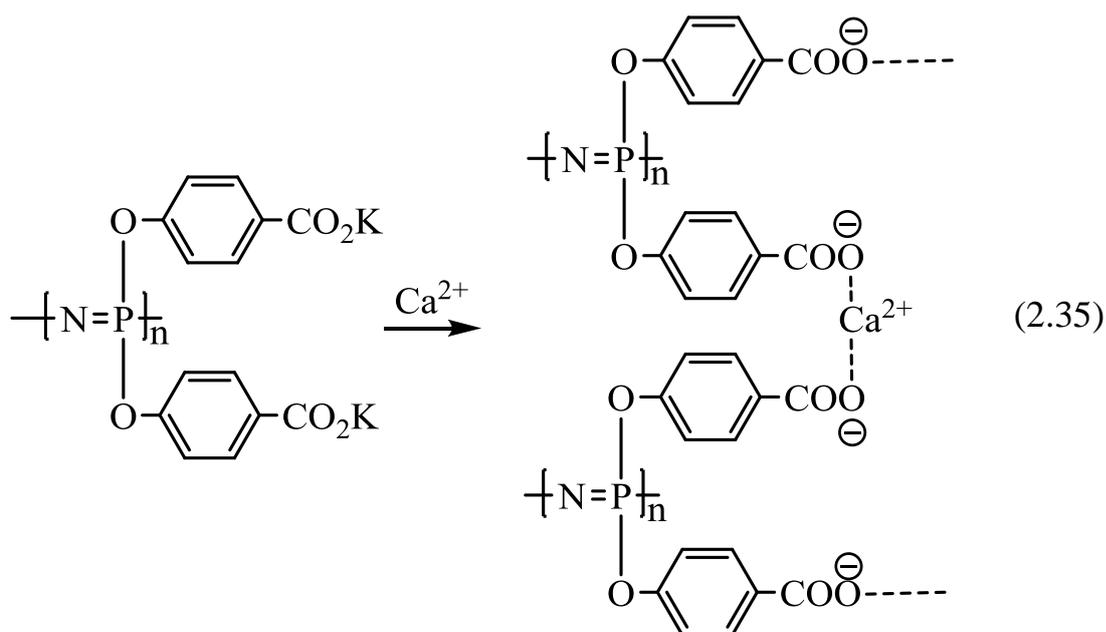
Полимер **V** (страница 19) является объектом современных исследований в области иммунологии [46-53, 106], совмещение его с антигенными белками позволило получить вакцины против гепатита В [107], вирусов гриппа [108]; он также может быть использован в качестве водорастворимых полиэлектролитов [109].

Соединение также представляет интерес для биохимических исследований, на его основе разработаны вакцины «single shot», посредством

инкапсулирования альбумина [110], а также против вируса ВИЧ-1, испытанная на макаках-резусах [111].

В работе [112] был синтезирован полифосфазен с тетрапептидом в качестве боковых звеньев, после чего, путем омыления сложноэфирной группы в пептиде получены карбоксильные группы в составе полимера. К этим карбоксильным группам прививали доксорубин: полученный в результате полимер является активным препаратом против лейкемии.

Обработкой натриевых или калиевых производных поли(ди(4-карбоксифенокси)фосфазена) солями меди, свинца или марганца получены мембраны с селективной проницаемостью, а гидроксиапатитом или другими солями кальция (2.35) – биоразлагаемые композиты которые предполагается использовать для восстановления костных тканей [113-115]:

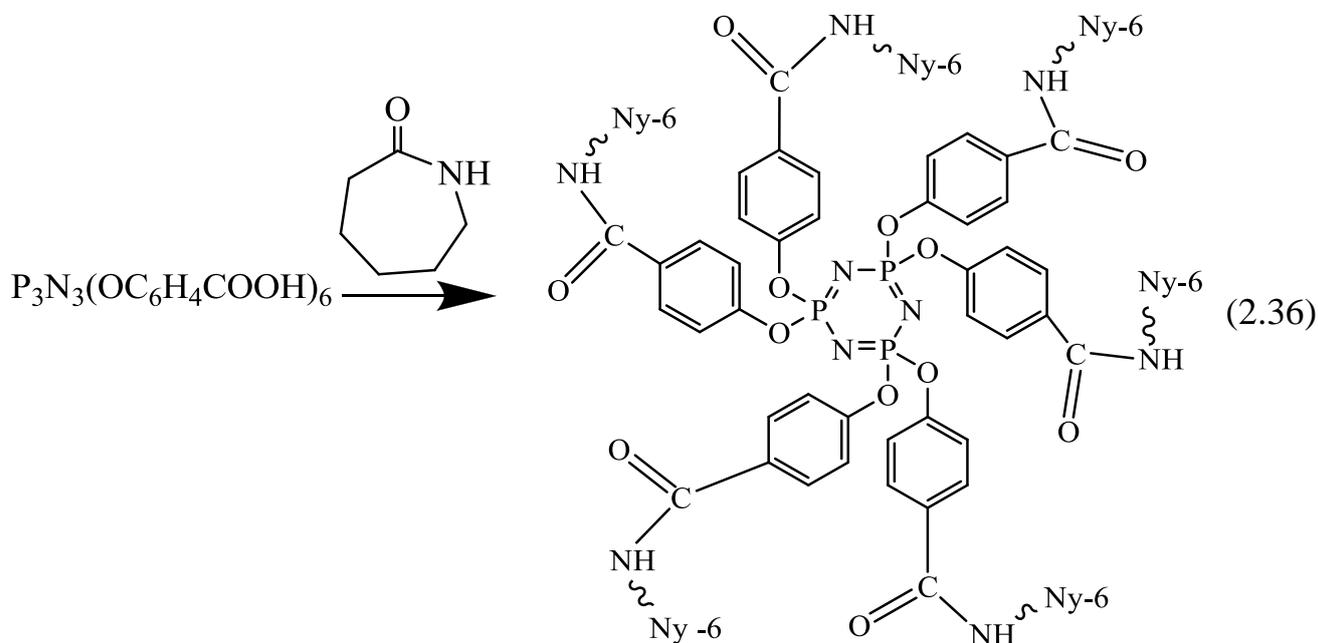


Фосфазены содержащие две карбоксильные группы в радикалах при атомах фосфора, способны хелатировать двухвалентные катионы металлов и образовывать металлоциклические соединения [35]. Например, термочувствительные циклотрифосфазены, содержащие в своем составе фрагменты аминокислот, образуют хелатные комплексы с цис-диаминдихлорплатиной, которые обладают противоопухолевой активностью [116].

Известны и другие комплексные соединения карбоксилсодержащих фосфазенов. Комплексы на основе лития были получены из гексакис(3,5-дикарбоксифенокси)циклотрифосфазена [117]. Установлено, что электропроводимость этих комплексов зависит от баланса внутримолекулярных и межмолекулярных связей в полимерной матрице.

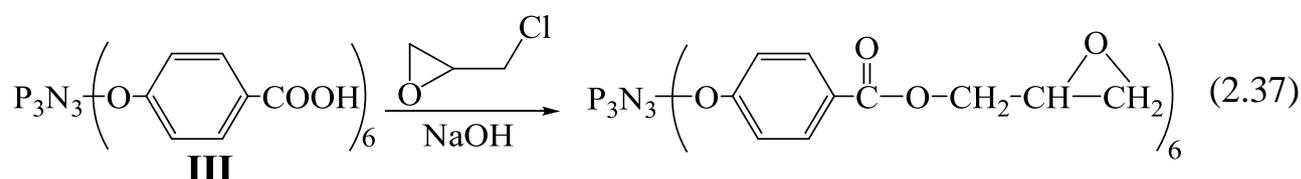
Возможность адсорбционного отделения метана от этана и диоксида углерода с помощью медных комплексов **III** рассмотрена в работах [36, 118]. Это же соединение с ионами Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} и Cd^{2+} образует соответствующие координационные полимеры, которые обладают фотолюминесценцией при комнатной температуре [24, 119, 120], а комплексы Eu^{3+} и Tb^{3+} излучают монохроматический свет под действием ультрафиолета [23], что потенциально позволяет применять данные соединения в OLED технологиях.

Карбоксилсодержащие циклофосфазены представляют интерес для получения разветвленных полимеров. Так, взаимодействием ϵ -капролактама с **III** образуется звездообразный полимер по схеме (2.36) [33].



Реакцией **III** и гексакис(4-пиридил-карбинокси)циклотрифосфазена получен полимер цилиндрического соединения [25]. Строение этих супрамолекул основано на уникальной геометрии производных используемых циклотрифосфазенов, в которых феноксигруппы расположены приблизительно перпендикулярно фосфазеновому кольцу [121, 122].

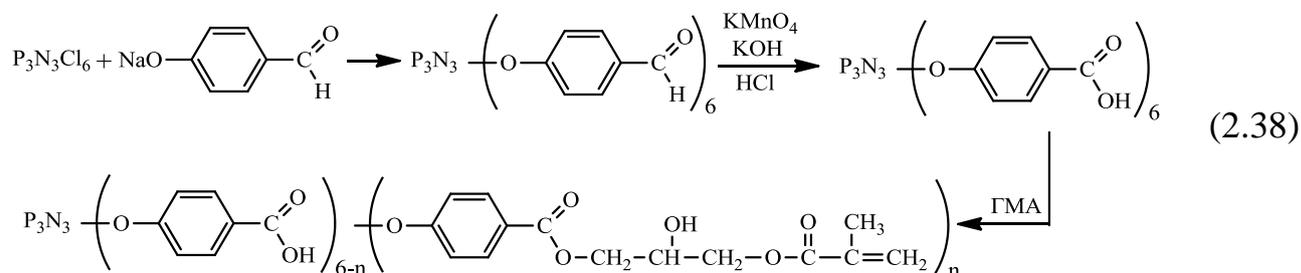
Поскольку фосфазены обладают пониженной горючестью и довольно высокой термостойкостью, одно из направлений модификации и применения карбоксифосфазенов, это получение различных полимерных связующих, например эпоксидных смол (2.37) [26, 123]:



Данные соединения могут быть добавлены к промышленным эпоксидным смолам для улучшения их эксплуатационных свойств.

На основе карбоксилсодержащих фосфазенов, полученных сополимеризацией аллиламинофосфазенов с акриловой кислотой, синтезированы гидрогели [124], которые могут быть использованы в качестве материалов с регулируемой скоростью деградации, что особенно важно при использовании абсорбентов для подгузников и других предметов гигиены.

Обработкой **III** тремя молекулами глицидилметакрилата (ГМА) (2.38) получено соединение, которое совместимо с базовой стоматологической композицией [125].



Модификация этим соединением пломбировочных материалов повышает их адгезию к зубной ткани и металлам, а также придает еще ряд полезных свойств.

На основании проведенного обзора литературы по теме исследования можно сделать вывод, что в настоящее время синтезировано большое число карбоксильных производных фосфазенов. Каждый год выходит более 120 статей, описывающих получение и применение олигомеров и полимеров на основе фосфазенов. Несмотря на это, области их применения, несомненно, расширяются. Это супрамолекулярная химия, биомедицина, стоматология, высокотехнологичные композиционные материалы, инновационная электроника, нанотехнологии и другие области науки и техники. Тем не менее, синтетические возможности карбоксилсодержащих фосфазенов еще не полностью раскрыты, поэтому интерес к этим соединениям неуклонно растет, а благодаря своим, во многом уникальным свойствам, они являются перспективными для применения в современных отраслях техники и технологии. Именно поэтому, целью данной работы является получение карбоксилсодержащих олигофосфазенов и модификация ими промышленных высокомолекулярных веществ.

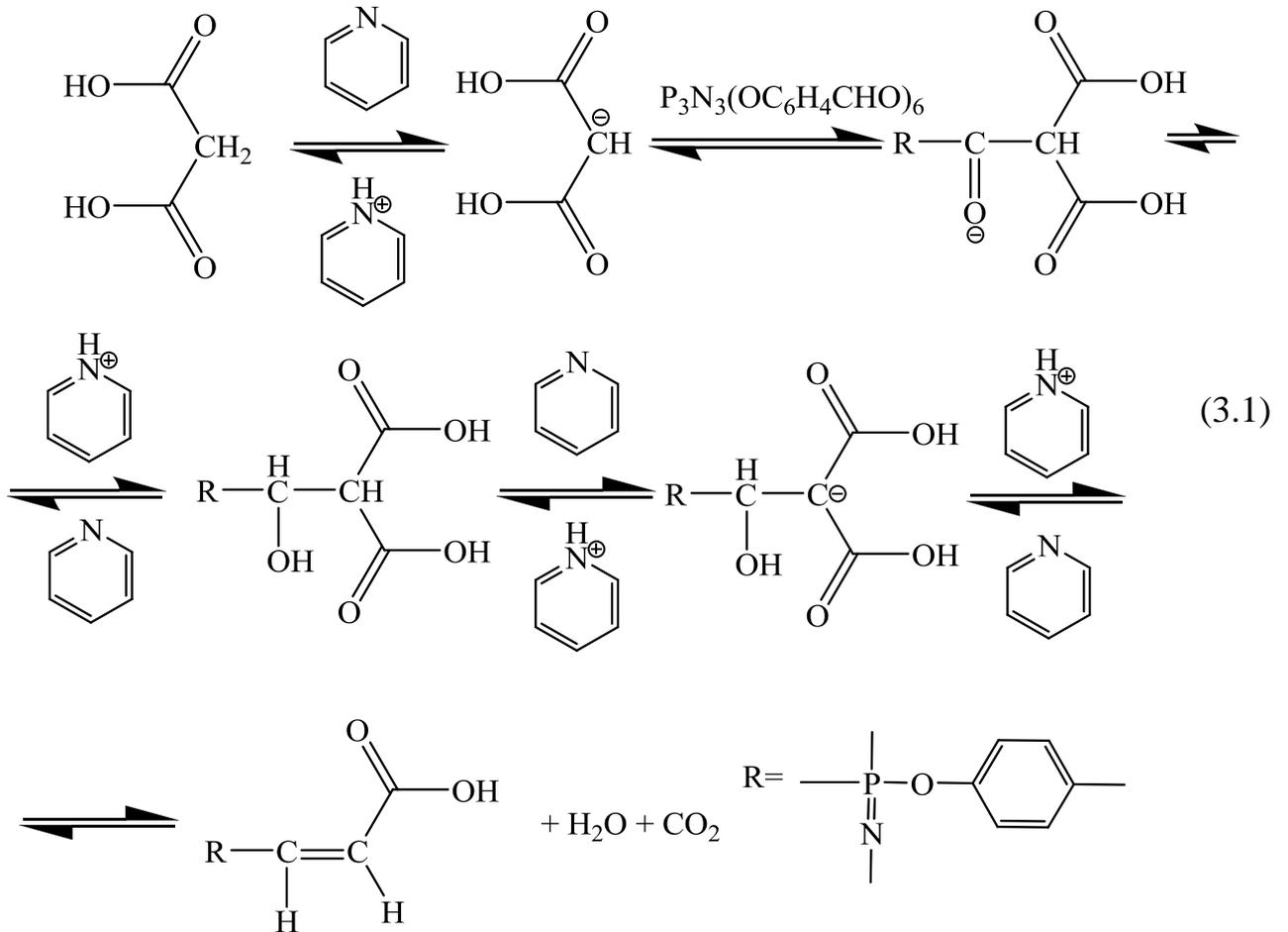
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Динамически развивающиеся высокотехнологичные отрасли промышленности нуждаются в материалах с уникальными свойствами. Эпоксидные смолы относятся к наиболее востребованному классу термореактивных полимеров и находят все возрастающее применение в различных отраслях техники. Правильный выбор модификатора и отвердителя для эпоксидных смол во многом определяет показатели получаемых из них изделий. Известной проблемой эпоксидиановых смол является их горючесть и недостаточная термостойкость. Модификаторы на основе фосфазенов уже зарекомендовали себя в качестве эффективных добавок к эпоксидным композициям, значительно повышающих огнестойкость и термостойкость последних. Однако химия фосфазеновых производных изучена еще недостаточно полно, поэтому актуальным направлением исследований является получение новых органофосфазенов, содержащих в органических радикалах группы, улучшающие совместимость указанных соединений с эпоксидными смолами. На основе таких производных можно получать композиционные полимерные материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Одним из возможных модификаторов-отвердителей по аналогии с дикарбоновыми кислотами и их ангидридами, могут быть карбоксилсодержащие олигофосфазены.

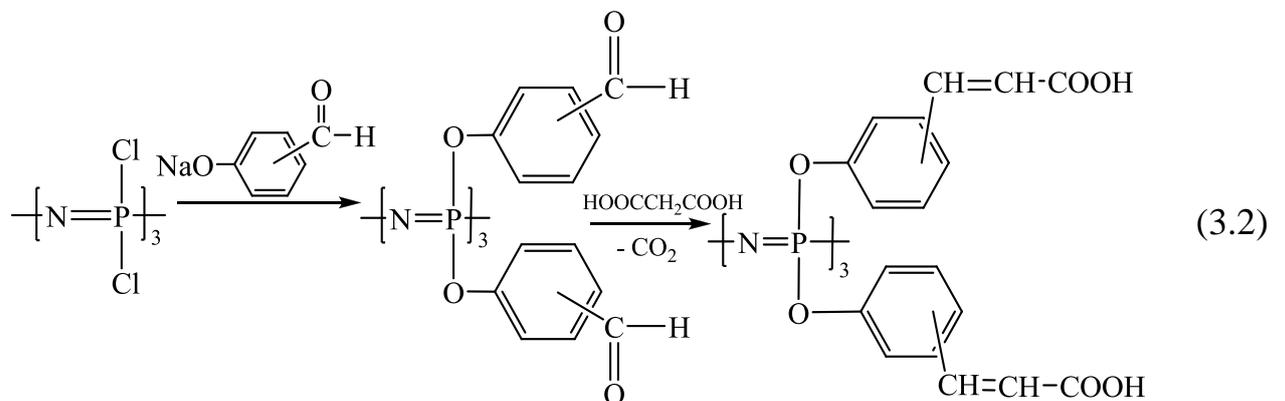
3.1 Гексазамещенные карбоксилфосфазены на основе гексакис (пара-, орто- и мета-формилфенокси)циклотрифосфазенов

Для получения карбоксилфосфазенов, содержащих дополнительно кратные связи, в качестве промежуточного продукта использовали гексакис-(формилфенокси)циклотрифосфазены (ФФФ), с формильными группами в пара-, орто- и мета-положениях ароматического кольца. В основе синтеза непредельных карбоксильных фосфазеновых производных лежит известная в органической химии реакция Дебнера, представляющая собой видоизмененную

реакцию Кнёвенагеля. При конденсации альдегидов с малоновой кислотой в присутствии пиридина или пиперидина происходит дегидратация и частичное декарбоксилирование. Механизм реакции в общем виде представлен на схеме 3.1:



При перенесении реакции Дебнера на фосфазеновые соединения, можно получить производные, содержащие в качестве заместителей при каждом атоме фосфора по два оксикумаровых радикала:



В связи с известной чувствительностью фосфазенового цикла к действию органических кислот [1], а также химической лабильностью связи Р-О-арил, необходимо было установить наличие возможных побочных превращений, которые могли бы сопровождать основную реакцию 3.2.

Поэтому первоначально были подобраны оптимальные условия этой реакции для всех трех изомерных форм ФФФ. При осуществлении процесса в среде пиридина в присутствии пиперидина при температуре кипения растворителя было выявлено, что оптимальное мольное соотношение малоновая кислота: п-ФФФ составляет около 10:1 при продолжительности 12 часов.

Выделенные осаждением реакционной массы в подкисленную воду продукты реакции представляли собой белые порошкообразные вещества, нерастворимые в большинстве органических растворителей, кроме диметилсульфоксида и диметилацетамида.

Строение синтезированных гексакис-(β -карбокситенилфенокси)-циклотрифосфазенов (КФЦФ) подтверждали их ЯМР-спектрами, снятыми из растворов в дейтерированном диметилсульфоксиде (d-ДМСО). Все три изомерных КФЦФ характеризуются синглетными сигналами атомов фосфора $\delta_p = 9,4$ м.д. (пара-изомер), 8,5 и 8,8 м.д. соответственно для мета- и орто-КФЦФ (рисунок 6). Незначительное различие в химических сдвигах атомов фосфора в изомерах обусловлено, по-видимому, сопряжением β -карбокситенильных заместителей, наиболее сильным в пара- и орто-положениях ароматического кольца.

Протонные ЯМР-спектры КФЦФ (рисунок 7) также подтверждают строение этих соединений. На всех трех спектрах сигналы протонов карбокситенильной группы практически совпадают ($\delta_H = 7,7$ м.д. и $\delta_H = 6,4$ м.д.). Различия в значениях сигналов ароматических протонов изомерных форм фенокси-радикалов соответствуют литературным данным для замещенных арилоксициклотрифосфазенов.

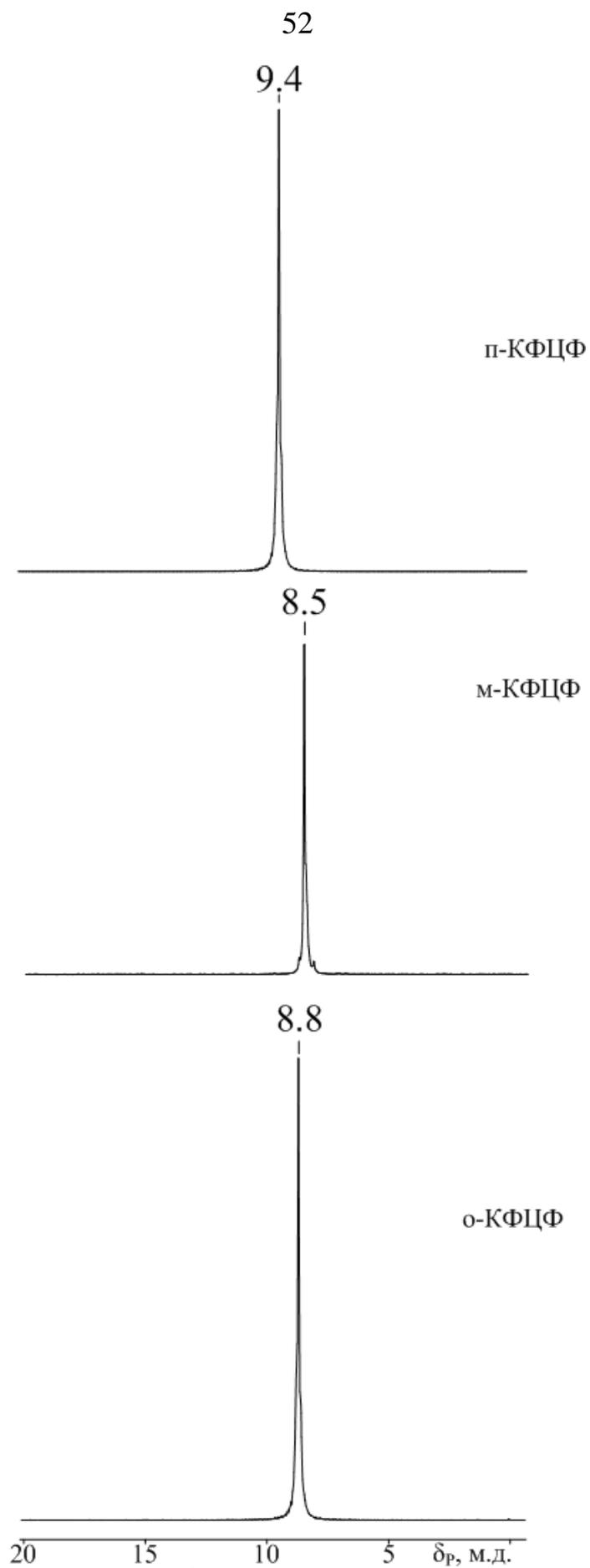
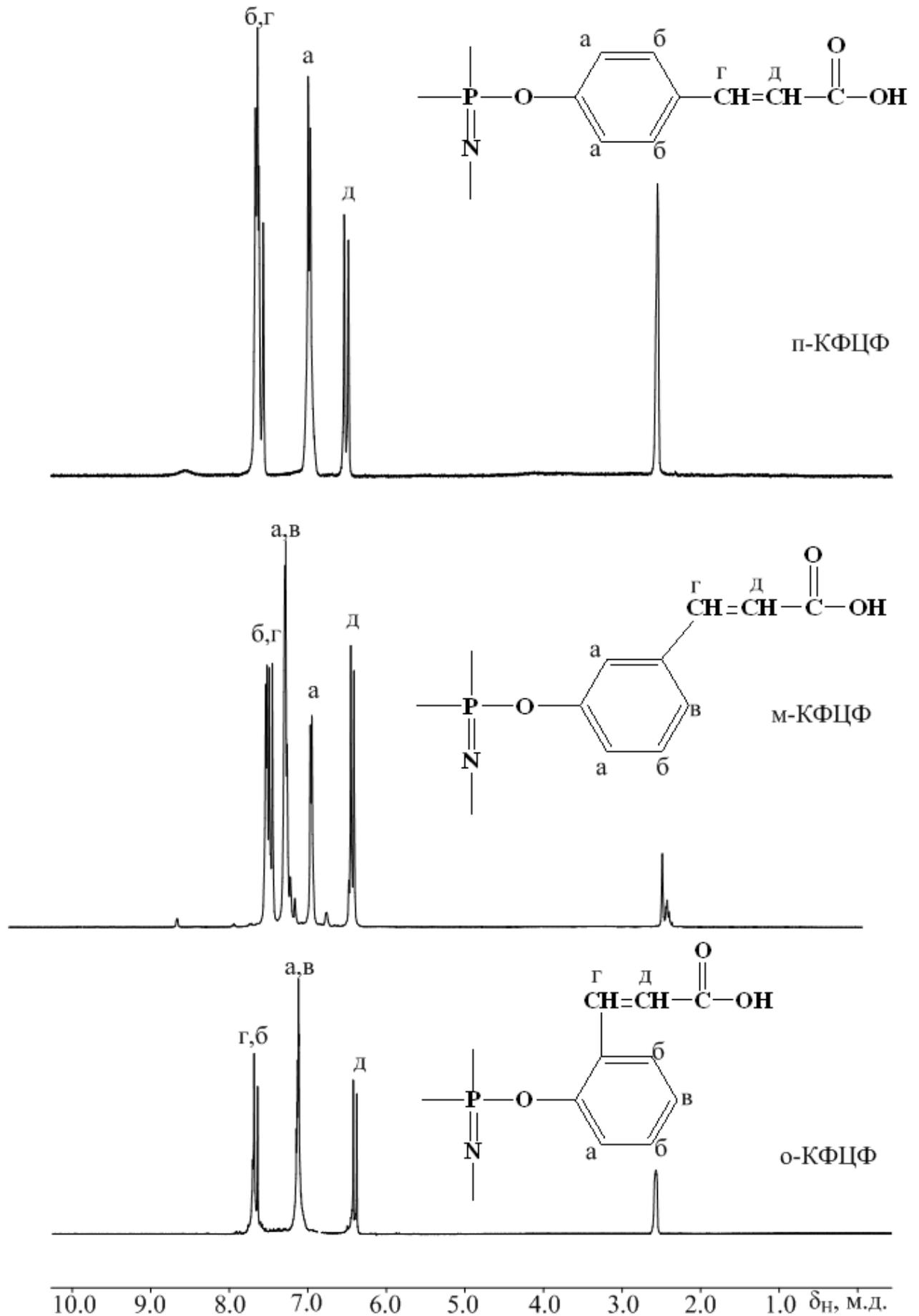


Рисунок 6 – ^{31}P Спектры о-, м-, п- КФЦФ

Рисунок 7 – ^1H ЯМР-спектры о-, м-, п- КФЦФ

Карбоксильные группы КФЦФ просматриваются по углеродным ЯМР-спектрам, которые содержат сигналы всех семи атомов углерода на представленных на рисунках 8 и 9 формулах. Анализ отнесений этих сигналов (таблица 1) позволяет отметить близость значений химических сдвигов атомов углерода карбоксильной группы ($\delta_c = 166,97- 168,01$ м.д.) и атомов фенокси-группы, связанных с кислородом ($\delta_c \sim 150-151$ м.д.), для всех трех изомеров.

Наиболее сильные различия наблюдаются в случае сигналов атома углерода этенильной группы, связанной с ароматическим кольцом – от 136,41 м.д. для орто-изомера и до ~ 143 м.д. для двух других. Очевидно, это обусловлено более сильным эффектом сопряжения этенильной группы в орто-положении с бензольным циклом.

Сделанные отнесения подтверждает твердотельный ^{13}C ЯМР-спектр прогретого до 320°C п-КФЦФ (рисунок 8-б), на котором полностью исчезает сигнал карбонильной группы при $\delta_c \sim 168$ м.д., вследствие декарбоксилирования.

Сигналы остальных атомов углерода, хотя и в уширенном виде сохраняют свое положение; это свидетельствует о более сложном, чем только декарбоксилирование, превращении, приводящем к образованию неплавкого, нерастворимого полимера.

Таблица 1 – Параметры спектров ^{13}C -ЯМР о-, м-, п- КФЦФ

Фосфазен	Сдвиги ^{13}C (м.д.) атомов, номера которых указаны на рис. 8 и 9								
	1	2	2'	3	3'	4	5	6	7
о-КФЦФ	147,97	125,84	125,55	131,06	128,00	121,19	136,41	119,95	166,97
м-КФЦФ	150,53	122,18	121,00	136,64	130,69	125,63	142,94	120,40	167,69
п-КФЦФ	151,30	121,48	121,48	132,22	132,22	130,11	143,06	120,02	168,01

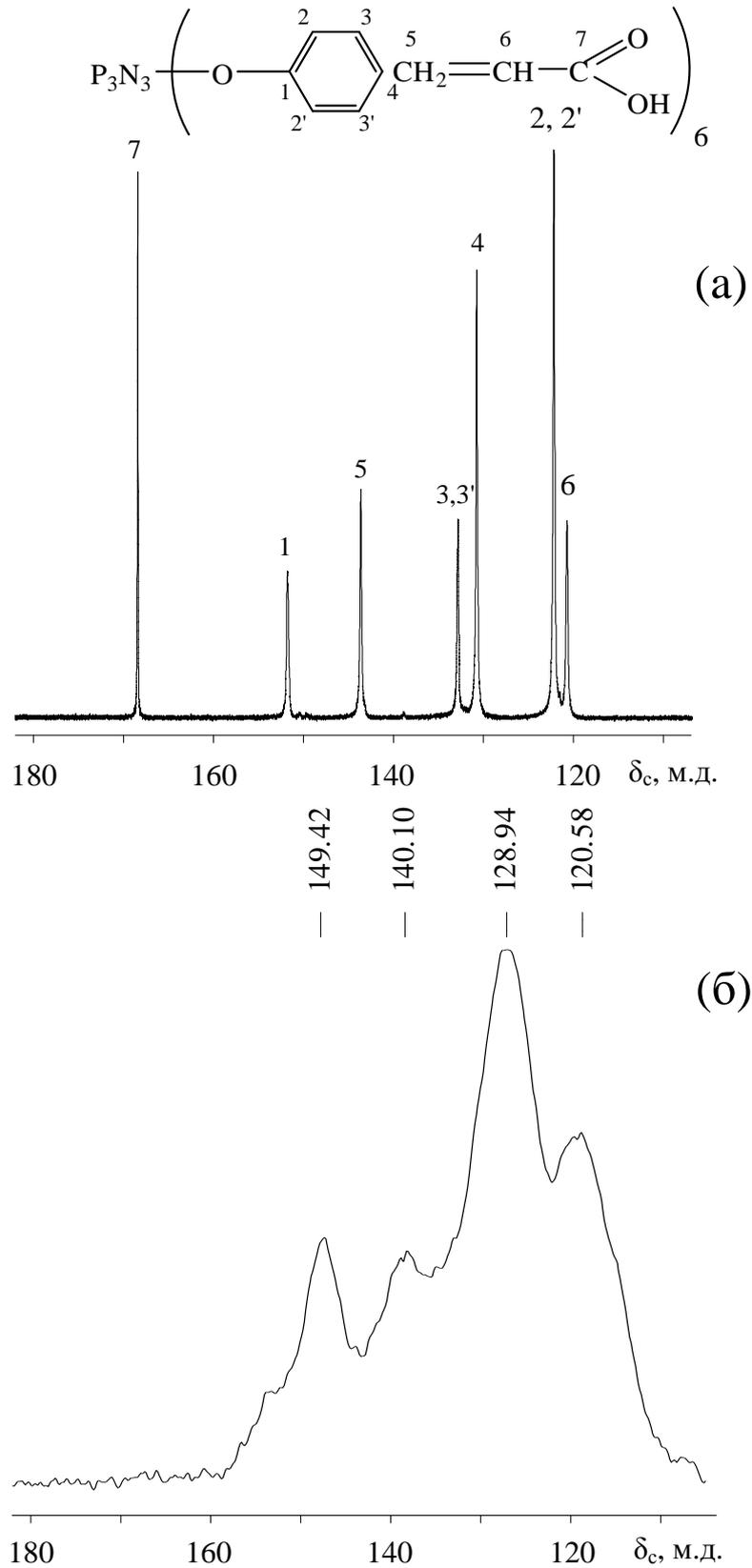


Рисунок 8 – ^{13}C ЯМР-спектр высокого разрешения п-КФЦФ(а) и его же твердотельный ^{13}C ЯМР-спектр после прогрева при 320°C в течение 10 минут (б).

ИК-спектры всех трех изомеров согласуются с их строением (рисунок 10). После прогрева на них исчезает характерный для колебаний карбонильных групп пик при 1692 см^{-1} . Кроме того, в ИК-спектре прогретых при 320°C образцов (рисунок 10-б) исчезает также полоса поглощения, соответствующая колебаниям двойных связей (1632 см^{-1}), и появляется пик при 525 см^{-1} , соответствующий деформационным и маятниковым колебаниям связей С–Н характерным для полистирольных цепей. Последнее может свидетельствовать о частичной полимеризации двойных связей этильных групп.

Индивидуальность всех трех изомерных КФЦФ подтверждают их лазерные спектры (рисунок 11), содержащие пики основных соединений с молекулярной массой 1114, которая соответствует расчетному значению. К сожалению остается пока неясной природа сателитного пика с $m/z = 1133$ на спектрах орто- и мета-изомеров, равно как и пика с $m/z = 1269$ на спектре последнего.

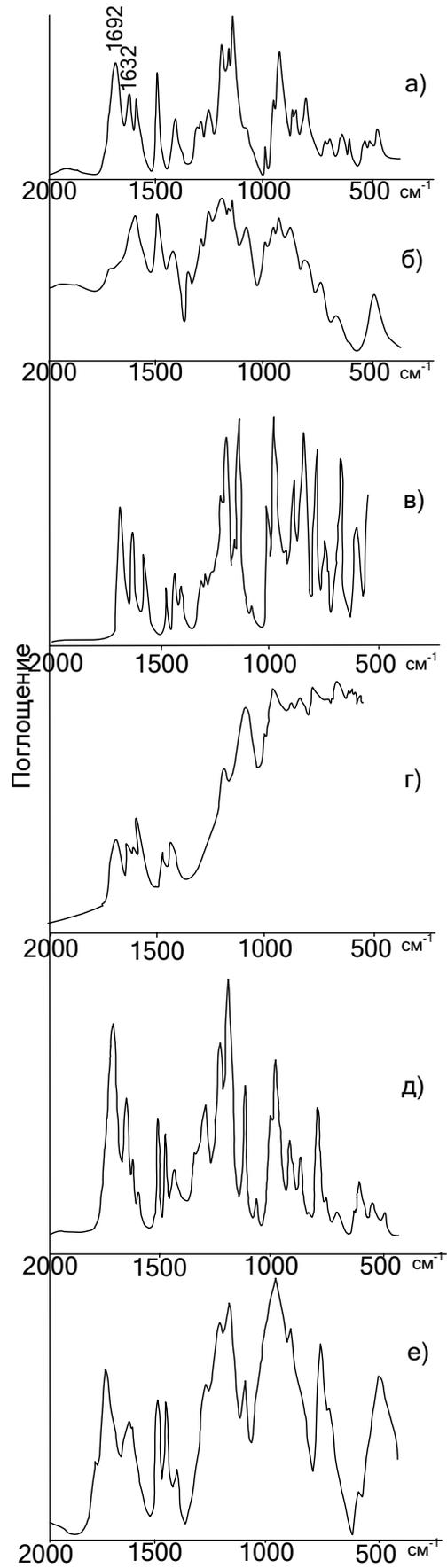


Рисунок 10 – ИК-спектры п-КФЦФ (а,б), о-КФЦФ (в,г) и м-КФЦФ(д,е); исходных (а,в,д) и прогретых при 320 °С в течение 10 мин (б,г,е).

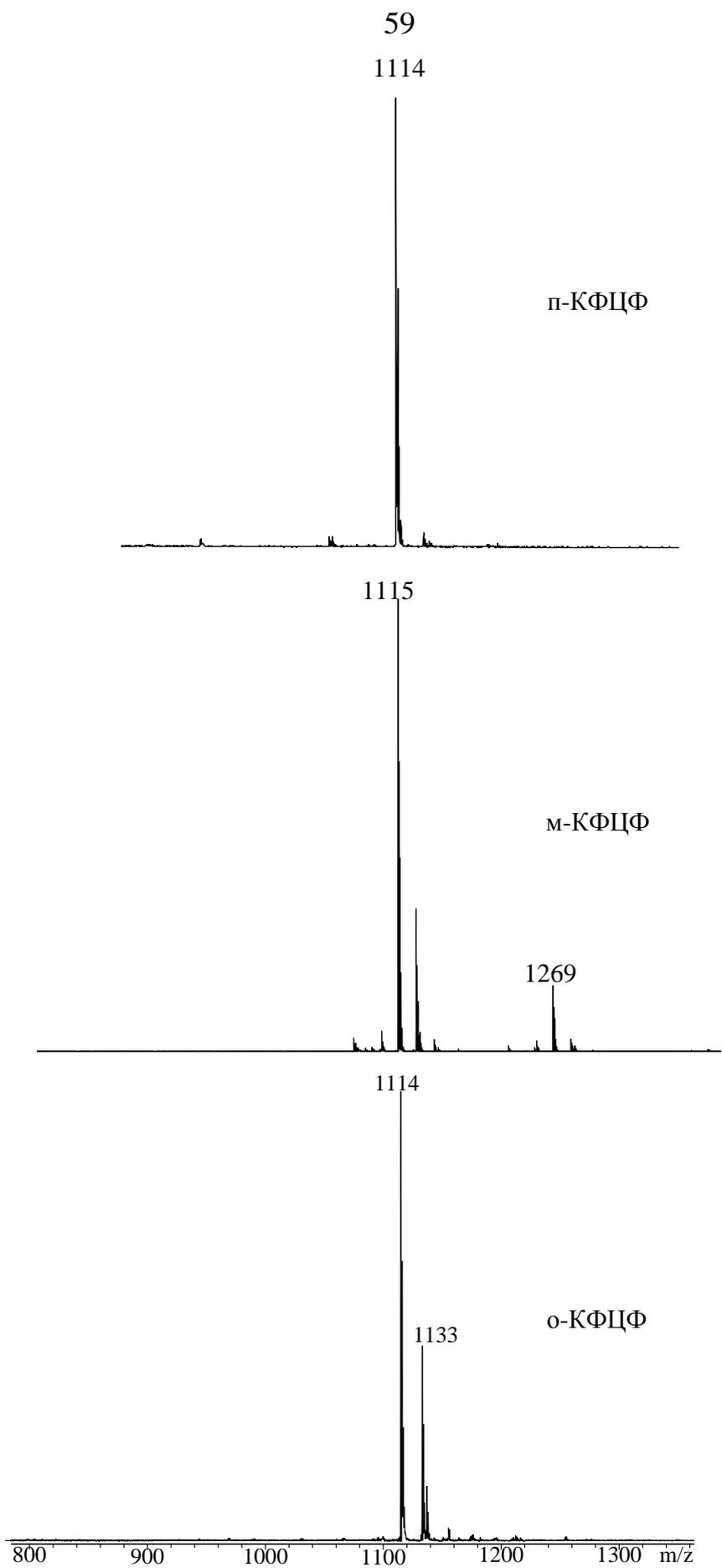
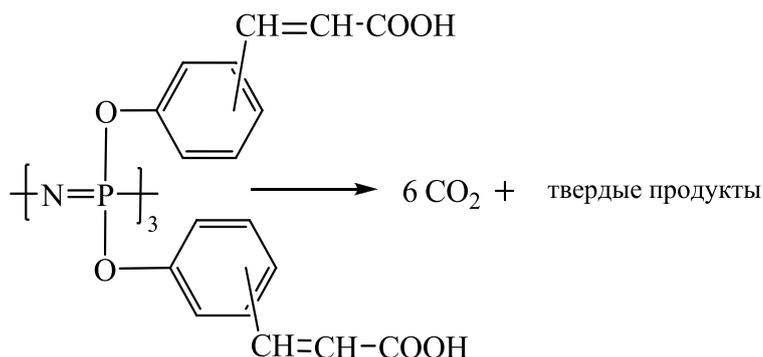


Рисунок 11 – MALDI-TOF спектры о-,м-,п- КФЦФ

Снятые при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин кривые динамического ТГА трех образцов показывают существенные различия (рисунок 12): наиболее термически устойчивым оказался п-КФЦФ, который начинает терять в весе при 300 °С, при этом после потери 10% массы процесс замедляется и только после температуры 400 °С, он продолжается, хотя и с меньшей скоростью. Примечательно, что при 600 °С потеря массы достигает 25%, что близко к расчетной для полного декарбоксилирования.



Потеря массы м- и о-изомеров начинается при температуре на 20 и 50 °С ниже, чем у п-КФЦФ, и при этом масса остатка при 600 °С оказывается значительно меньше, чем в случае последнего.

Существенно различаются кривые дифференциальной сканирующей калориметрии образцов изомерных КФЦФ (рисунок 12). Наиболее однозначной является кривая ДСК п-изомера, содержащая только один экзотермический пик, соответствующий началу декарбоксилирования. Каких-либо других пиков, свидетельствующих о фазовом или физических переходах на кривой п-КФЦФ не наблюдается в отличие от двух других изомеров. На кривой ДСК м-КФЦФ имеется два эндотермических пика при 250 и 275 °С и один близкий к ним пик с температурой 300 °С. Если отнесение последнего не вызывает сомнения – он связан с интенсивно развивающимся декарбоксилированием – то первые два могут свидетельствовать о фазовом переходе, то есть о плавлении. Не ясной пока остается причина двойного характера этого перехода; можно предположить, что первый связан с переходом в жидкокристаллическое состояние, а второй – в

изотропное. Следовательно, интервал температур 250-275 °С может соответствовать мезоморфному состоянию м-КФЦФ.

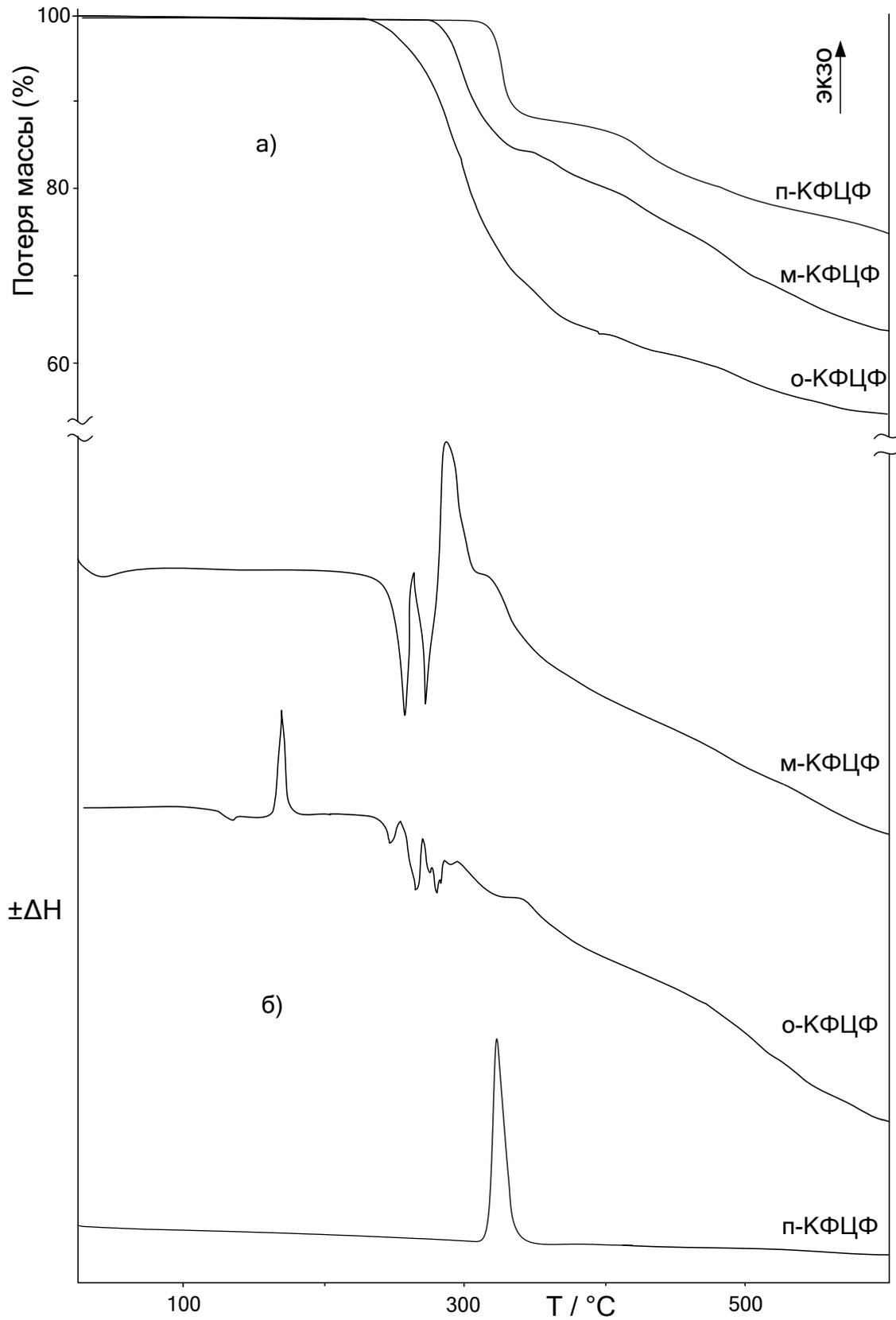


Рисунок 12 – Кривые ТГА (а) и ДСК (б) и кривые п-, м-, о-КФЦФ

Более сложный вид имеет кривая ДСК о-изомера (рисунок 12): при сохранении эндотермических пиков 250-270 °С и резко выраженного эндотермического пика декарбоксилирования в области 300 °С на кривой появляется переход, характерный для температуры стеклования образца, а также экзотермический пик около 170 °С. Причиной его появления может быть начинающийся процесс упорядочения в системе с переходом ее в полукристаллическое состояние, которое при дальнейшем повышении температуры, как и в случае м-КФЦФ через стадии мезоморфизации и изотропизации (250 и 275 °С соответственно) практически одновременно переходит в стадию последующего разложения.

Эти предположения согласуются с данными малоуглового рентгеновского рассеяния (рисунок 13).

Если кривые рассеяния п- и м-изомеров имеют вид характерный для полукристаллических тел, то кривая для о-изомера свидетельствует об аморфной структуре этого соединения. Однако, после прогревания образца о-КФЦФ до 200 °С кривая рентгеновского рассеяния трансформируются в зависимость со множеством кристаллических рефлексов, причем более многочисленных и совершенных. По данным малоуглового светорассеяния образца п-КФЦФ были вычислены значения межплоскостного расстояния d , диаметры области кристалличности D и параметр разупорядоченности (таблица 2). Для квазикристаллических систем параметр разупорядоченности как правило, не более 0,10; приведенные в таблице 2 значения этого параметра как раз и свидетельствуют о наличии упорядоченных областей в исследованном образце.

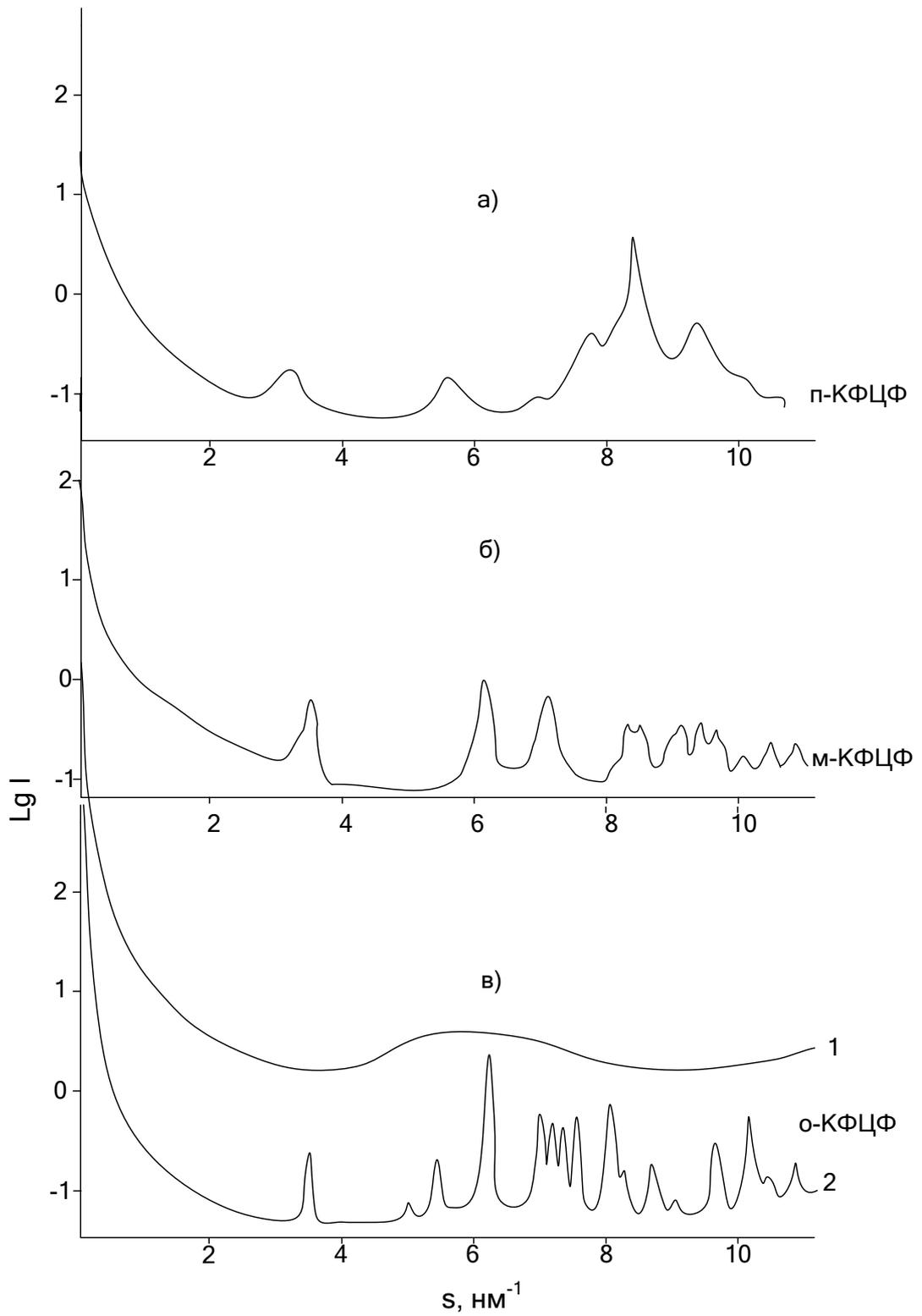


Рисунок 13 - Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния образцов п-(а), м-(б) и о-КФЦФ(в). 1в - исходный и 2в - прогретый до 200 °С.

Таблица 2 – Параметры квазикристаллической структуры п-КФЦФ

Номера пиков	1	2	3	4	5
Значения диаметра рассеивающих кластеров D , Å	344.8	293.3	400.1	1053.3	379.2
Величина межплоскостного расстояния d , Å	19.6	11.4	8.4	7.9	7.2
Параметр разупорядоченности межплоскостных расстояний	0.08	0.06	0.05	0.03	0.04

В результате структурного расчета молекулы п-КФЦФ выявлены нековалентные взаимодействия, приводящие к образованию различных псевдоциклов, как между атомами одного заместителя при атоме фосфора, так и между двумя геминальными заместителями (рисунок 14).

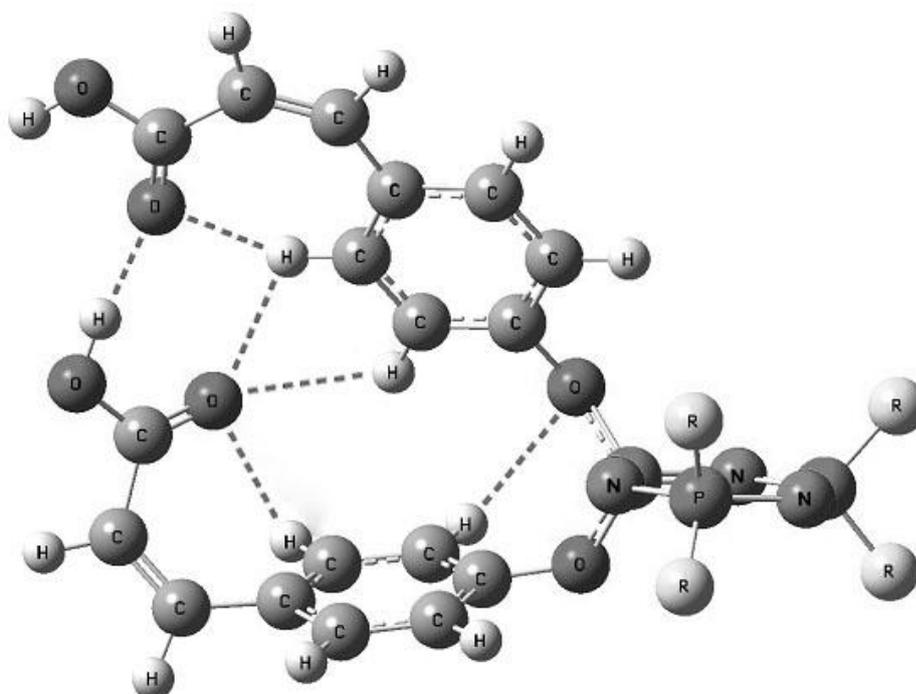


Рисунок 14 – Фрагмент структуры молекулы п-КФЦФ, пунктиром обозначены нековалентно связанные атомы (R – оксикумарильные радикалы)

По данным расчета диаметр сферы, описываемой вокруг молекулы п-КФЦФ, составляет 1,8 нм.

Таким образом, синтезированные новые изомерные гексакис-(β -карбокситенилфенокси)циклотрифосфазены представляют собой индивидуальные соединения с упорядоченной квазикристаллической структурой, стабилизированной сильными внутри- и межмолекулярными водородными связями. Температуры плавления этих соединений находятся или выше температуры разложения (п-изомер) или близки к ним (м- и о-изомеры).

Вследствие сильных межмолекулярных связей все КФЦФ нерастворимы в большинстве обычных органических растворителей, но растворимы в водных щелочах, в амидных растворителях или в ДМСО.

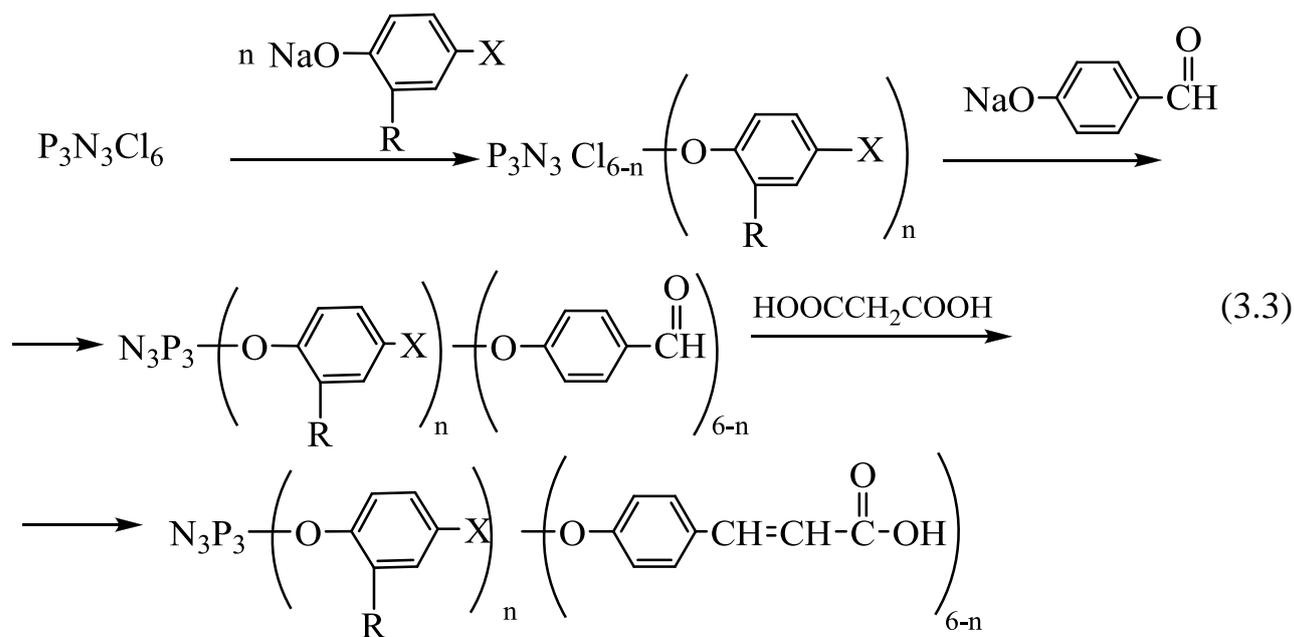
3.2 Смешанные карбоксилсодержащие циклотрифосфазены

Плохая растворимость синтезированных гекса-(β -карбокситенилфенокси)циклотрифосфазенов и их ограниченная совместимость с мономерами и олигомерами, в частности с эпоксидными смолами, предопределили необходимость устранения этих недостатков путем синтеза смешанных функциональных арилоксициклофосфазенов, содержащих наряду с карбокситенилфенокси- группами другие арилокси-радикалы.

Мы полагали, что наличие различных арилокси-групп уменьшит как способность синтезированных соединений к упорядочению, так и возможность образования внутри- и межмолекулярных водородных связей в подобных соединениях.

С этой целью наряду с гидроксифениленальдегидами для замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене были использованы фенол, п-бромфенол и 3-аллил-2-метоксифенол (эвгенол). Реакции указанных фенолов с хлорциклофосфазенами достаточно хорошо изучены, равно как частично или полностью замещенные арилоксициклофосфазены.

Синтез смешанных арилоксициклотрифосфазенов осуществляли ступенчато по схеме:



,где X=H,Br или -CH₂CH=CH₂
R=H,Br или -OCH₃

В схеме 3.3 n=5 или 3, причем синтез пентаарилоксихлорциклотрифосфазена с n=5 был осуществлен в качестве модельного превращения с целью установить наличие или отсутствие побочных превращений в условиях взаимодействия смешанных арилоксициклотрифосфазенов с малоновой кислотой, в частности, оценить стабильность связи Р-О-арил во вновь введенных заместителях в условиях реакции Дебнера (растворитель – пиридин, катализатор – пиперидин).

3.2.1 Синтез монокарбоксилсодержащих арилоксициклофосфазенов

На кафедре химической технологии пластмасс в РХТУ им. Д.И. Менделеева были синтезированы и охарактеризованы многочисленные частично и полностью замещенные арилоксифосфазены, в том числе индивидуальные кристаллические полностью замещенные эвгенольные производные циклических тримера и тетрамера [78-81].

Однако частично замещенные соединения этого типа не были охарактеризованы. Для использования в качестве промежуточного модельного соединения при получении монокарбоксилсодержащего продукта мы

синтезировали 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-хлорциклотрифосфазен (ПЭФ) по схеме (3.4):

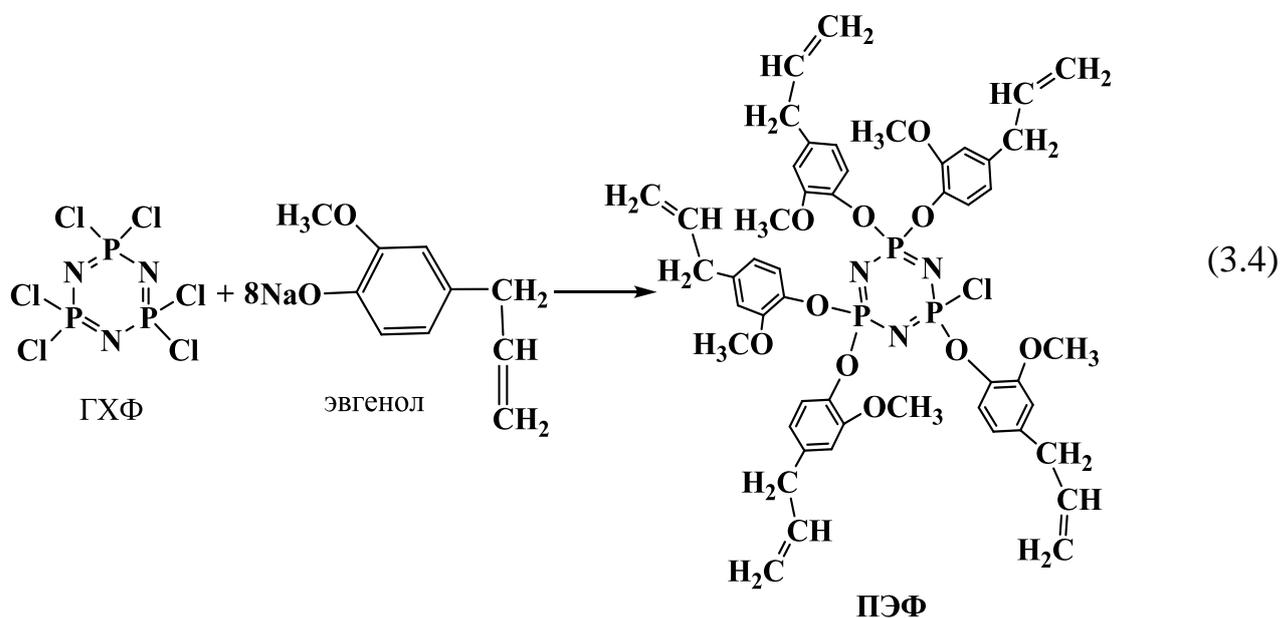


Таблица 4 – Условия синтеза пентаэвгенольных производных ГХФ.

№ опыта	Мольное соотношение эвгенол: ГХФ	Температура	Растворитель	Время, ч	Выход, %			Соотношение гекса:пента-
					общий	гекса-	пента-	
1	8:1	50°C	диоксан	7	76	42	34	1:0,8
2	8:1	комнатная	диоксан	23	82	11,7	70,3	1:6
3	6:1	комнатная	ТГФ	25	75	10	65	1:6,5
4	8:1	5°C	ТГФ	25	95	4,5	90,5	1:21

Как видно из таблицы 4 максимальный выход тримерных пентаэвгенольных производных достигается при осуществлении реакции в среде ТГФ при 5°C и исходном мольном соотношении ГХФ:эвгенол 1:8.

Полученный в этих условиях продукт по данным ^{31}P ЯМР-спектров (рисунок 15) содержит >90% искомого соединения, строение которого также подтверждает ^1H ЯМР-спектр (рисунок 16).

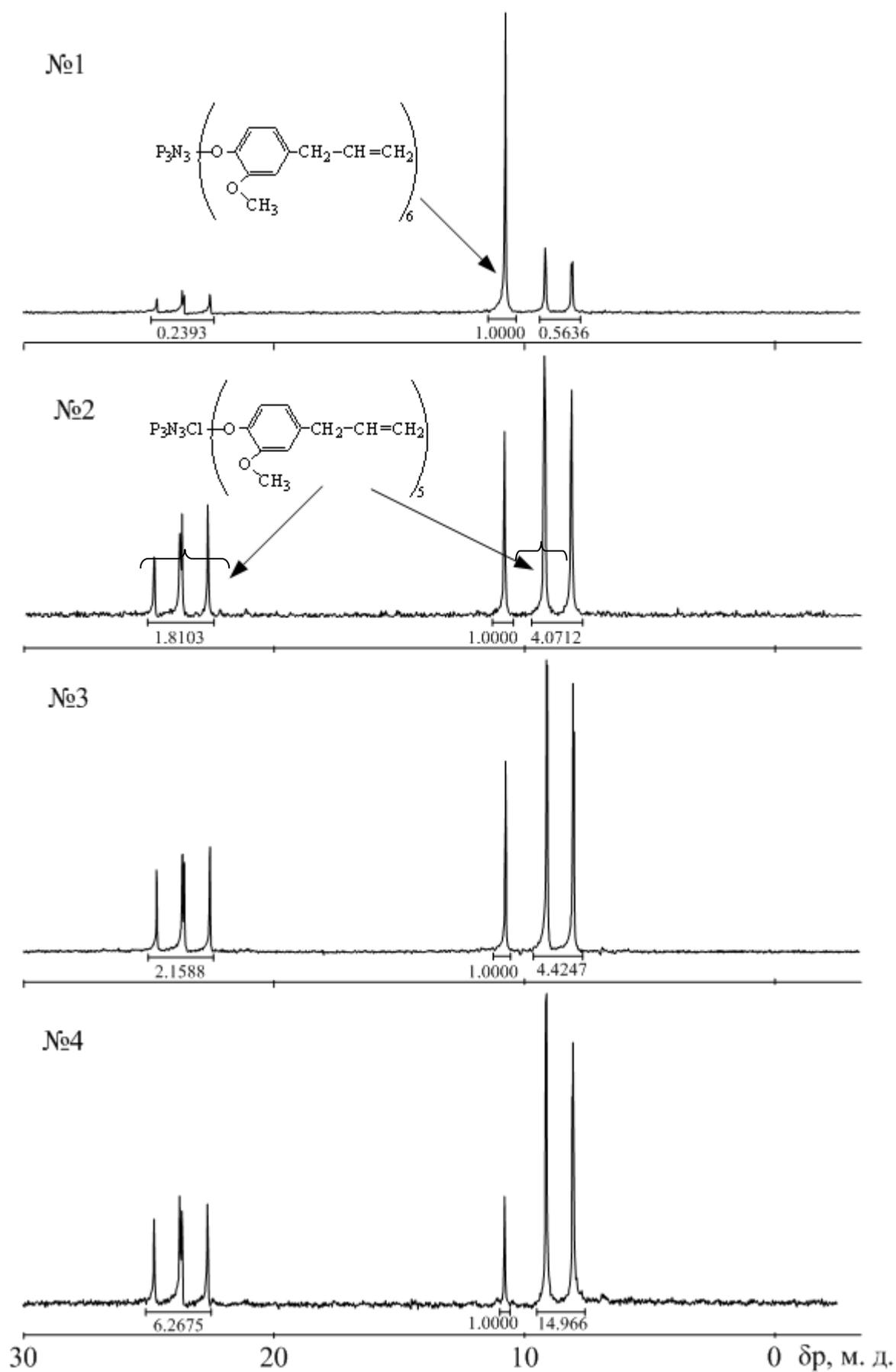


Рисунок 15 – ЯМР ^{31}P спектр продуктов реакции опытов № 1-4 (таблица 4).

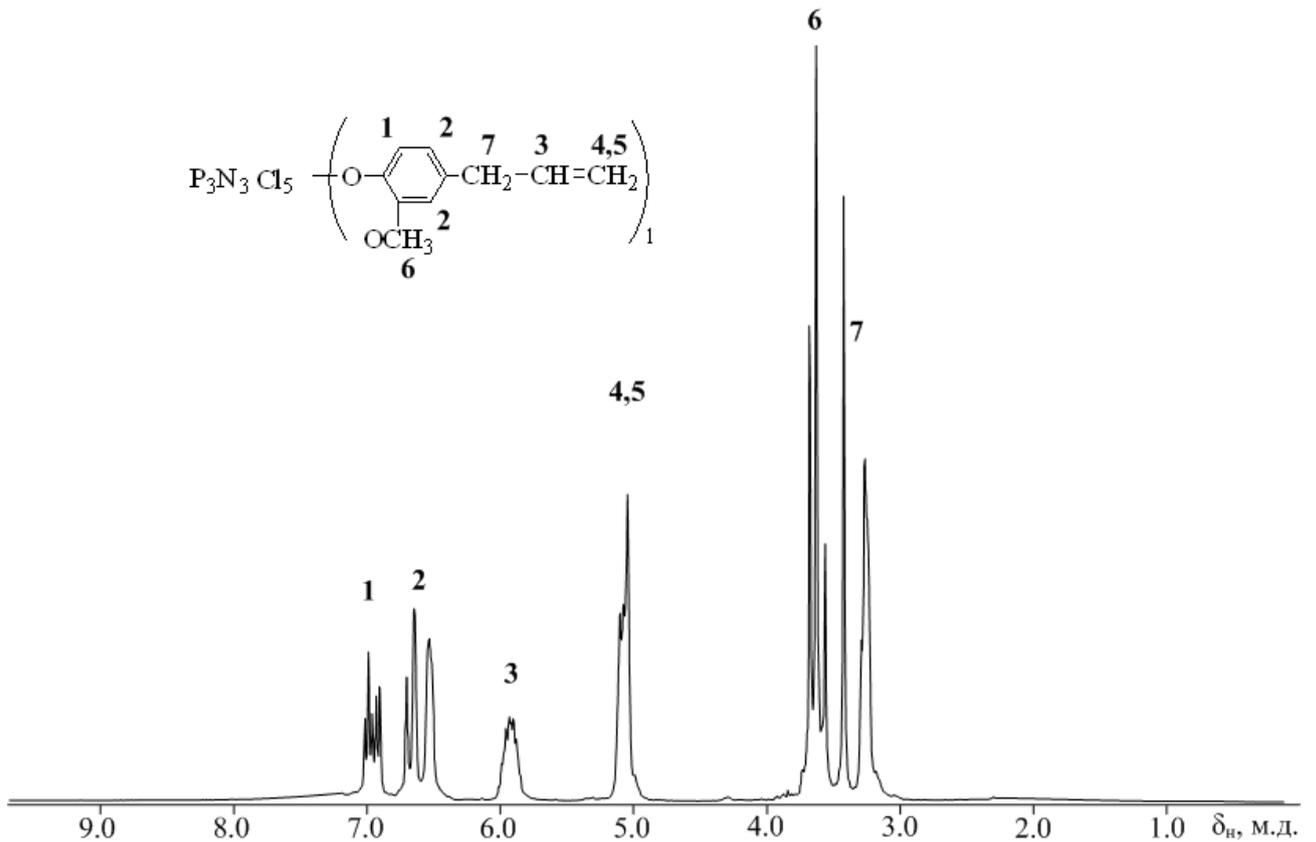
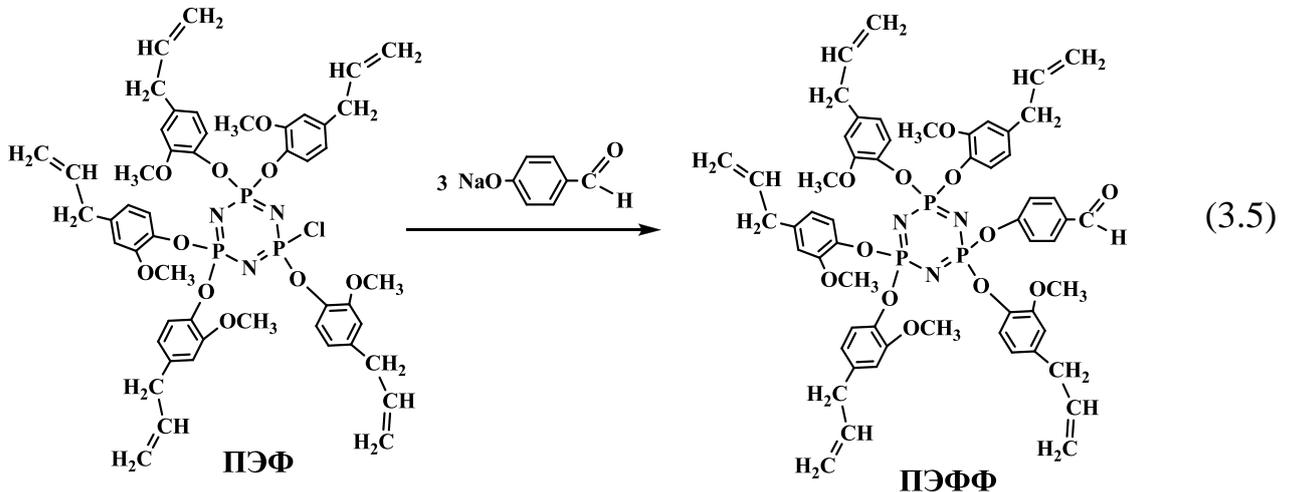


Рисунок 16 – ЯМР ^1H спектр продукта реакции опыта 4 таблица 4

ПЭФ без отделения от гексазамещенного соединения далее подвергли взаимодействию с фенолятом п-формилфенола в соответствии со схемой 3.5.



Анализ ^{31}P ЯМР-спектров реакционной смеси (рисунок 17) в процессе указанного взаимодействия показал, что полное замещение атома хлора в ПЭФ достигается только после 50-ти часового кипячения в диоксане, о чем свидетельствует наличие расщепленного синглетного сигнала в области $\delta_p=10,5-11,0$ м.д.

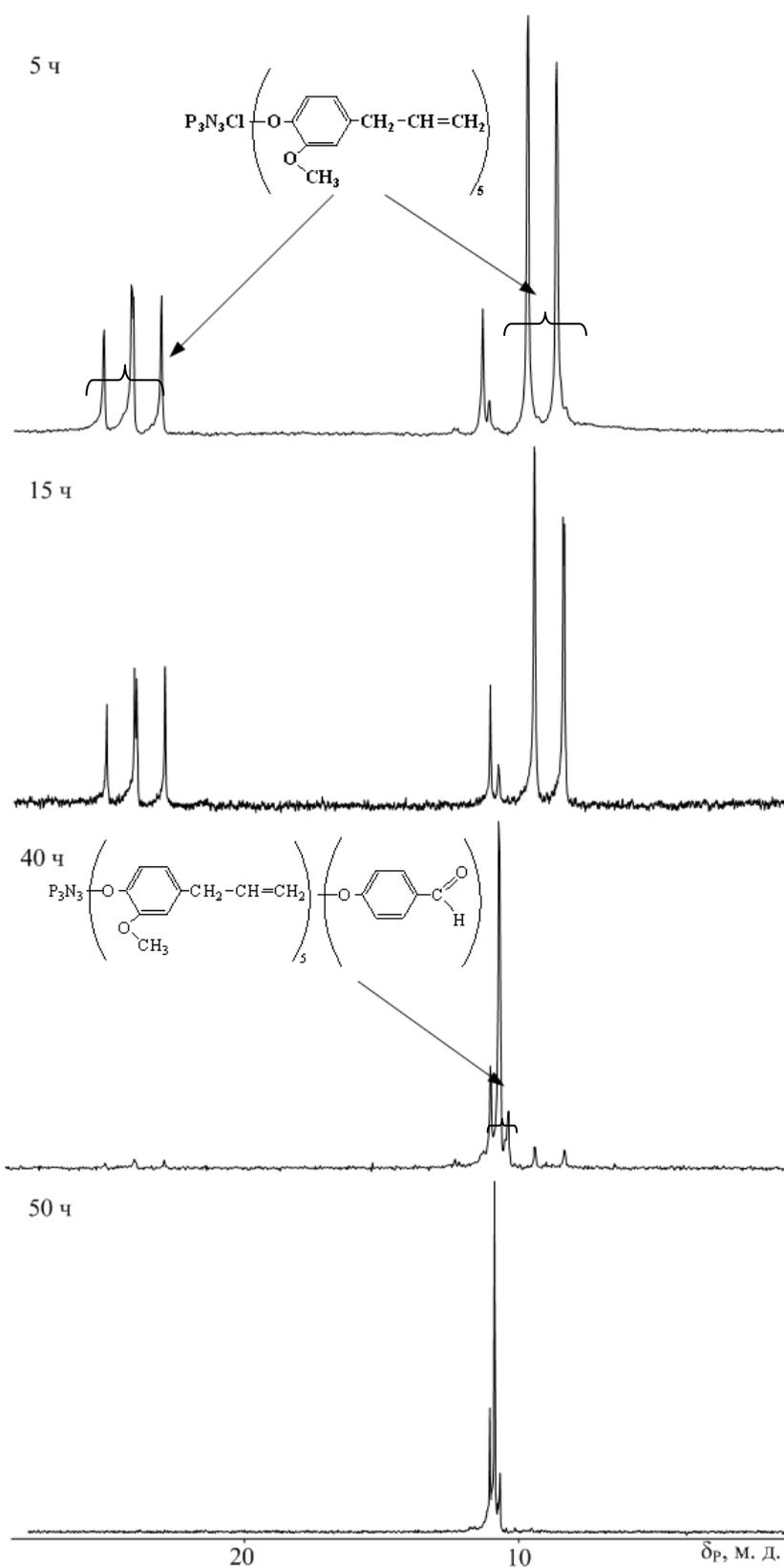


Рисунок 17 – ЯМР ^{31}P -спектры продуктов реакции ПЭФ и фенолята п-гидроксибензальдегида при соотношении 1:3 в диоксане при температуре 101°C через промежутки времени от начала реакции, указанные на рисунке

ЯМР ^1H -спектр ПЭФФ (рисунок 18) согласуется с возможным строением и содержит сигналы, характерные для протонов эвгенольной и п-формилфенокси-групп за исключением сигналов протонов гидроксильных групп. По соотношениям интегральных интенсивностей сигналов протонов 1 к интегральным интенсивностям протонов 6, составляющее 1: 5,85 (теоретическое соотношение 1:5) можно сделать вывод, что в продукте присутствует смесь ПЭФФ и гексаэвгенольного производного циклического тримера с содержанием последнего близком к исходному.

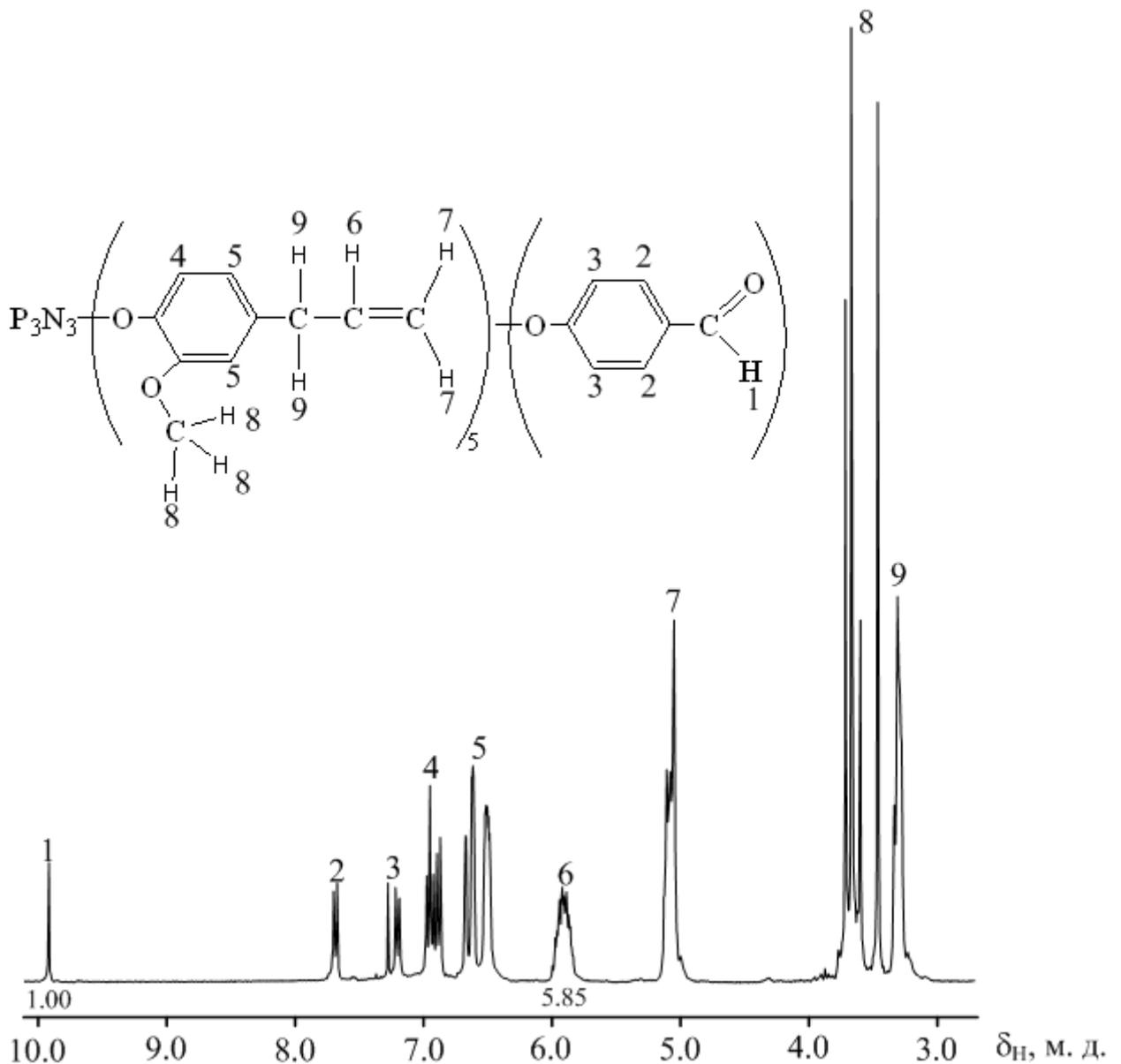


Рисунок 18 – ЯМР ^1H спектр ПЭФФ

По данным MALDI-TOF спектрометрии (рисунок 19) продукт реакции ПЭФ с п-гидроксибензальдегидом состоит из смеси двух компонентов: ПЭФФ (пик при $m/z=1072$) и гексаэвгенольного производного циклофосфазена (пик при $m/z=1114$).

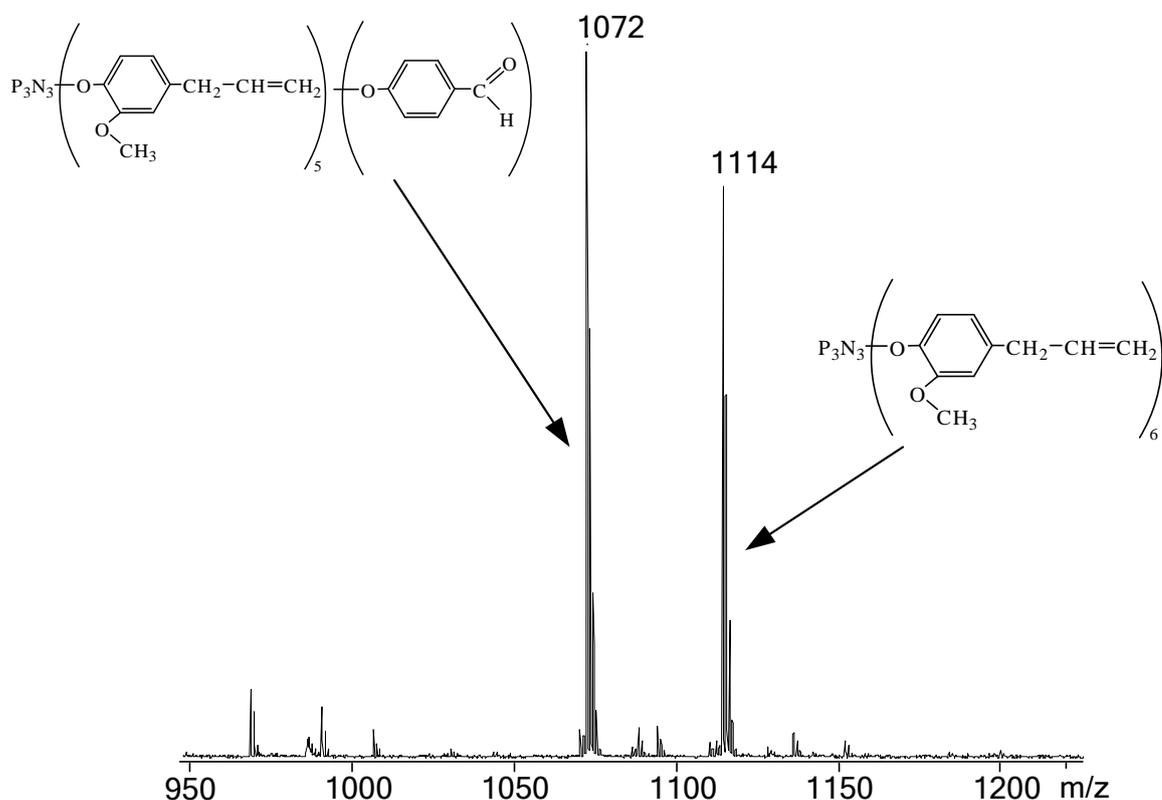


Рисунок 19 – MALDI-TOF спектр ПЭФФ.

Основной задачей после получения ПЭФФ стало отделение его от гексаэвгенольного производного циклотрифосфазена. Для этого в смесь добавили этиловый спирт и 0,3 мл моноэтаноламина и нагревали до полного растворения при 40°C. После остывания смесь разделилась на 2 фракции: кристаллическую и жидкую. На фосфорном спектре жидкой фазы (рисунок 20-а) присутствует расщепленный пик в области 10,3 м.д., который характеризует целевой продукт (ПЭФФ). Кристаллическая фаза представляет собой гексакис(4-аллил-3-метоксифеноксигексахлорциклотрифосфазен (рисунок 20-б). На рисунке 21 представлен ^1H -ЯМР спектр кристаллической фазы, который так же подтверждает наличие лишь эвгенольных заместителей при

фосфазеновом кольце. По данным MALDI-TOF спектрометрии (рисунок 22) жидкая фаза представляет собой некристаллизующийся – ПЭФФ (сигнал при $m/z=1072$). Этот же спектр указывает и возможную причину отсутствия кристаллизации ПЭФФ – наличие примесных соединений с $m/z \sim 1015$ и 1115 .

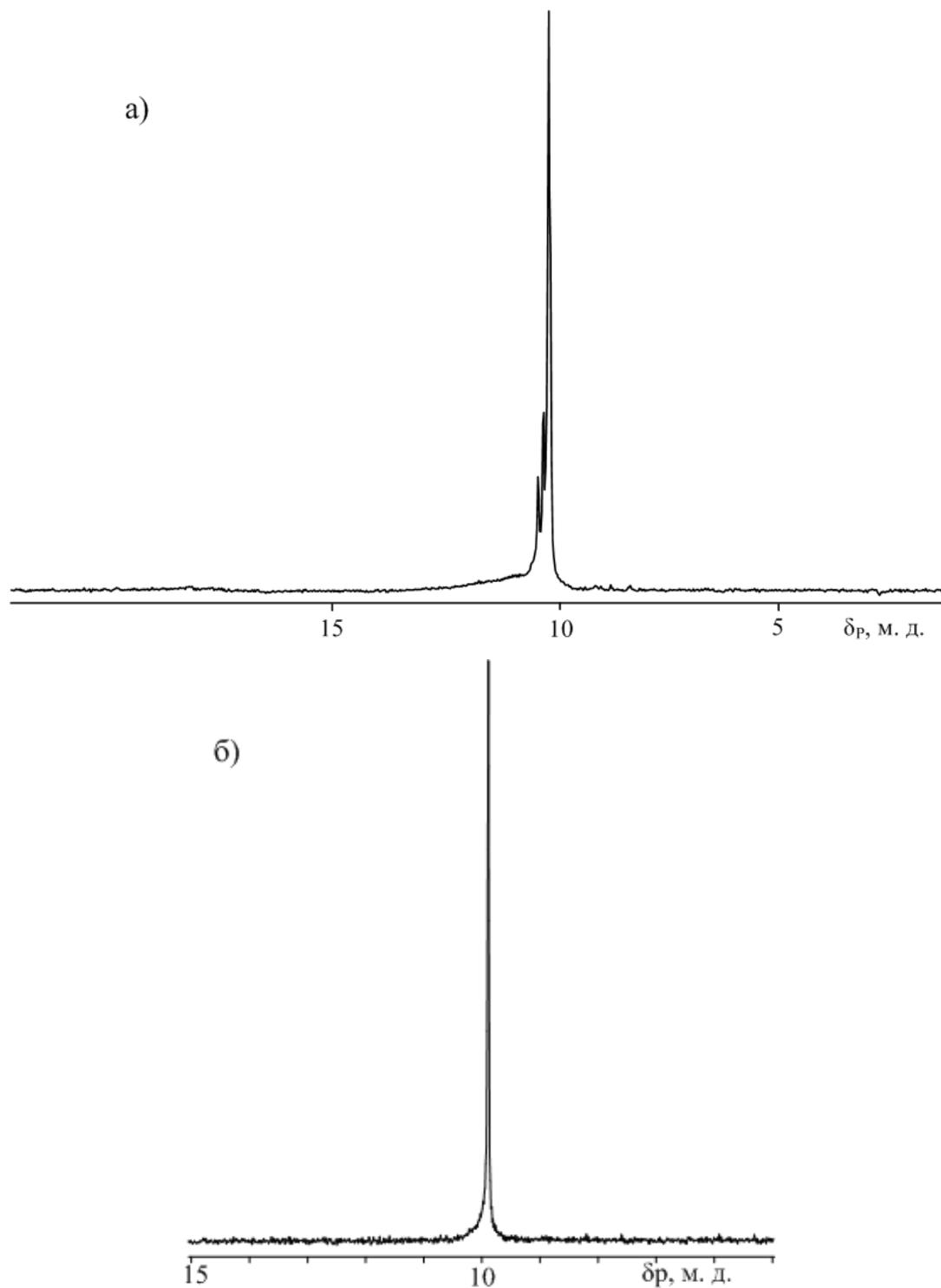


Рисунок 20 – ЯМР ^{31}P -спектры маслообразной(а)и кристаллической (б) фракций продуктов разделения смеси гекса- и пента-производных.

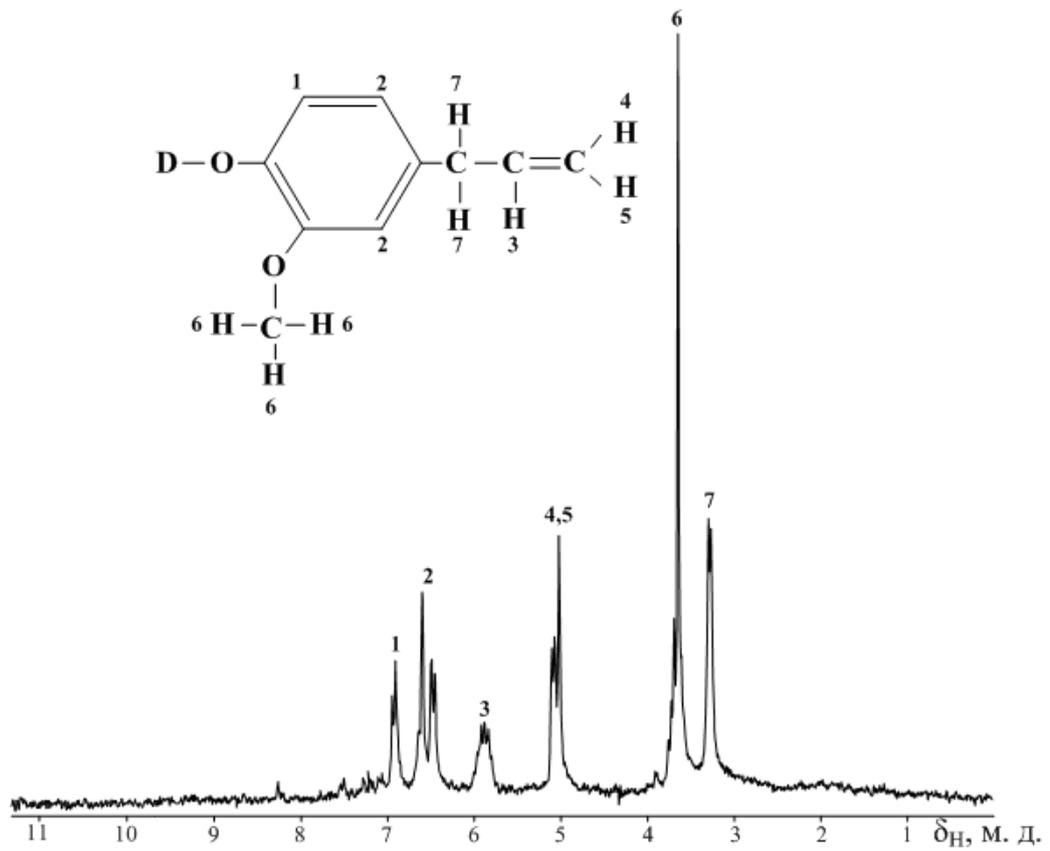


Рисунок 21 – ЯМР ^1H -спектр кристаллической фракции, полученной после разделения смеси гекса-:пента-производных.

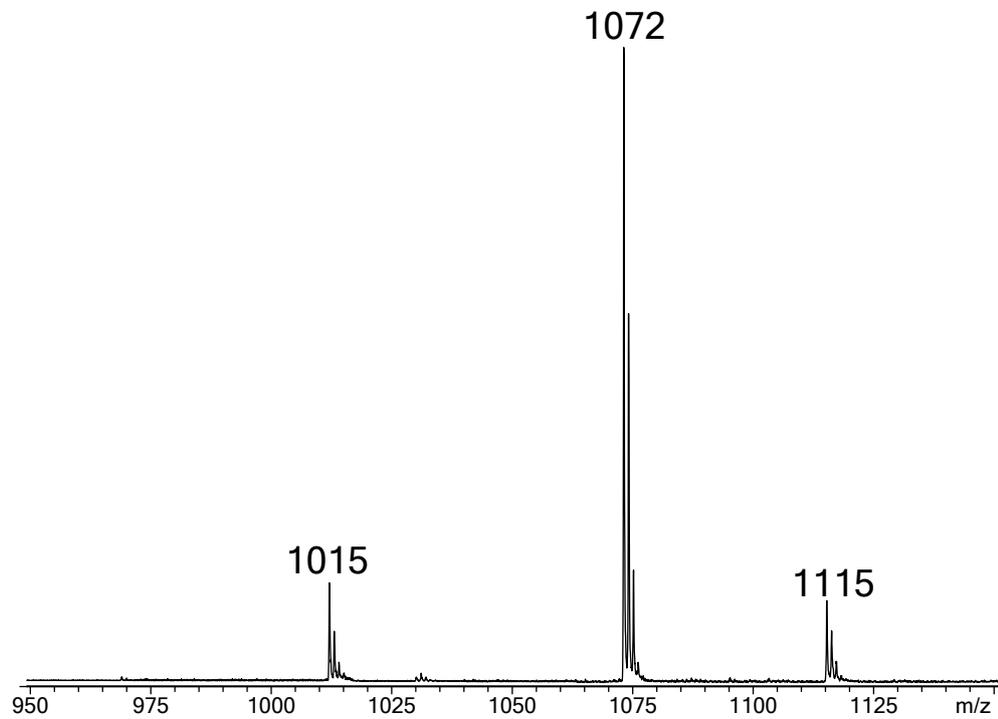


Рисунок 22 – MALDI-TOF спектр маслообразной фракции ПЭФФ после её отделения.

Чистое пентазамещенное производное с одним формильным радикалом ПЭФФ (маслообразная фракция) было подвергнуто конденсации с малоновой кислотой по методу Дебнера:

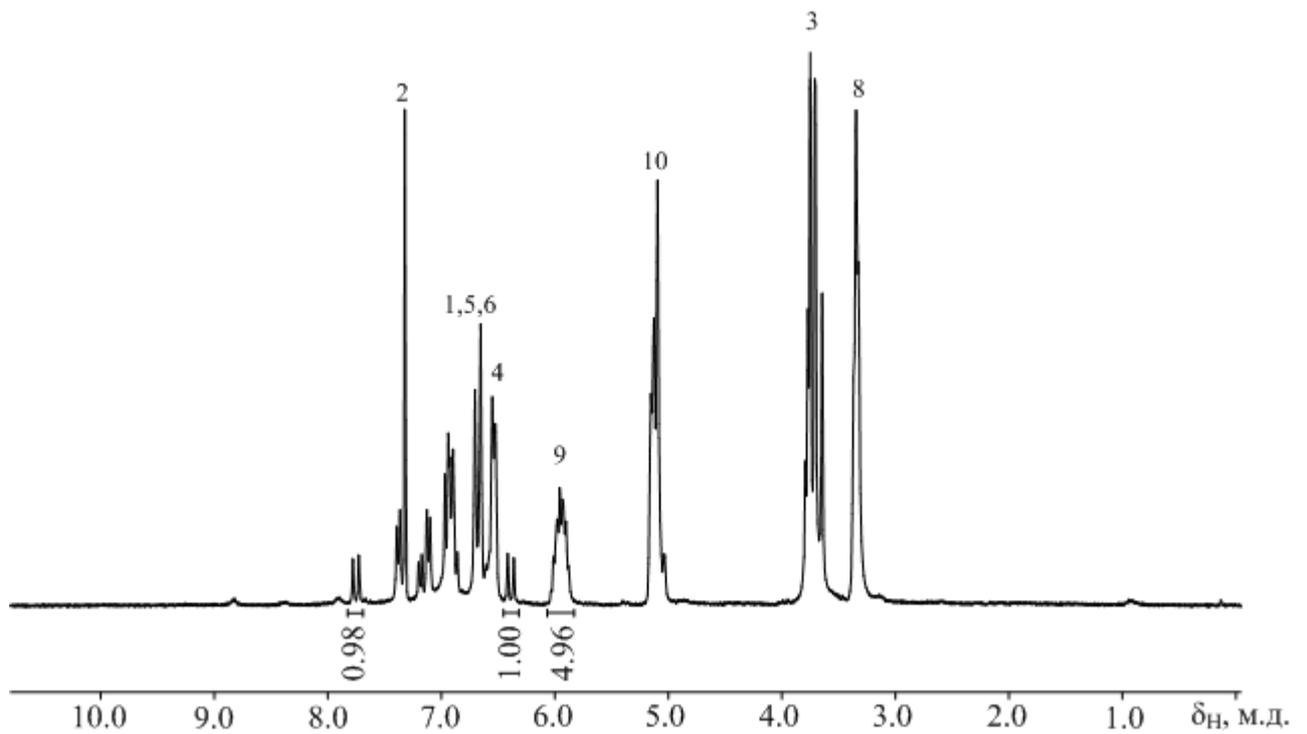
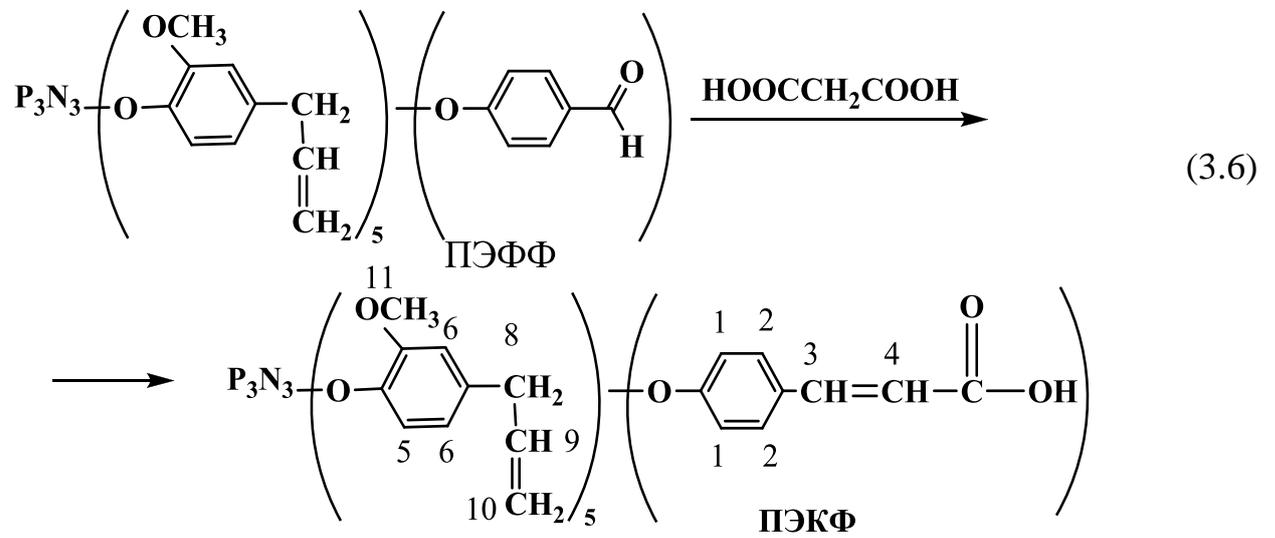


Рисунок 23 – ^1H ЯМР-спектр ПЭКФ

По ^1H ЯМР-спектру 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-п-(β -карбокситенил-фенокси)циклотрифосфазен (ПЭКФ) (рисунок 23) можно сделать вывод, что соотношение числа протонов при двойной связи у кислоты к протонам двойной связи эвгенольной группы составляет 1:5, что подтверждает необходимое замещение. Кроме того, на MALDI-TOF масс-спектре (рисунок 24) присутствует пик с молекулярной массой 1114, что подтверждает полное протекание реакции конденсации. Непонятной остается пока природа примесного пика с $m/z=970$.

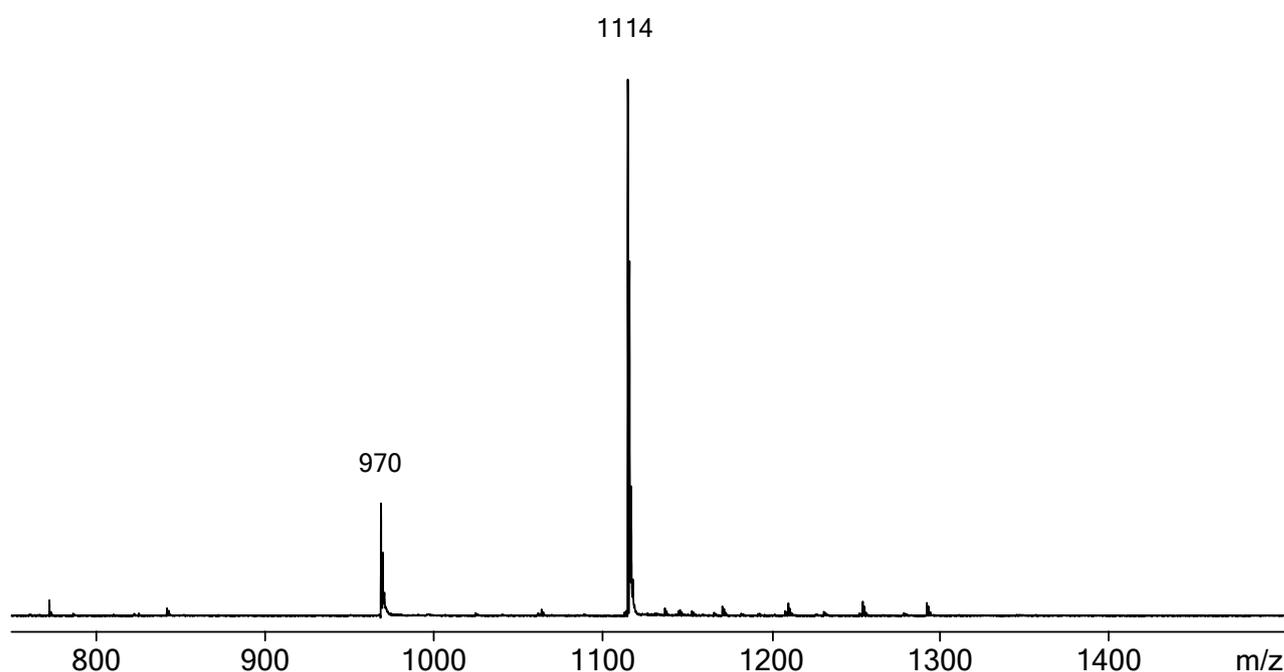


Рисунок 24 – MALDI-TOF спектр ПЭКФ

3.2.2 Трикарбоксилсодержащие арилоксициклотрифосфазены

3.2.2.1 Синтез трикарбоксилсодержащих фосфазенов

Синтез трикарбоксилсодержащих циклотрифосфазенов проводили в соответствии со схемой 3.3

Выбор для синтеза именно трехзамещенных фосфазенов обусловлен необходимостью как достижения оптимального для последующих превращений количества карбоксильных групп, так и с целью получения растворимых соединений.

Как и следовало ожидать замещение трех атомов хлора в ГХФ на монофенолы происходит статистически с образованием смесей ди-, три- и тетра-арилоксифосфазенов с преимущественным содержанием трехзамещенных соединений (ТКАФ), о чем свидетельствует синглетный сигнал в области $\delta_p=18$ м.д. для арилоксифосфазенов с X=H и Br и в области $\delta_p=19$ м.д. для триэвгенольного производного (рисунок 25).

Замещение остающихся атомов хлора в ТКАФ на п-формилфеноксирадикалы и последующие взаимодействия смешанных арилоксифосфазенов с малоновой кислотой с образованием триарилокси-трис-(β -карбоксиэтенилфенокси)циклотрифосфазена (ТКАФ) резко упрощает ^{31}P ЯМР-спектры (рисунок 26), на которых присутствует только один синглетный сигнал в области $\delta_p\sim 10$ м.д., лишь незначительно смещенный к $\delta_p=9$ м.д. в случае эвгенольного производного.

Из анализа ^{31}P ЯМР-спектров следует, во-первых, что произошло полное замещение атомов хлора в циклофосфазене, а, во-вторых, сохранение фосфазенового цикла в условиях реакции Дебнера.

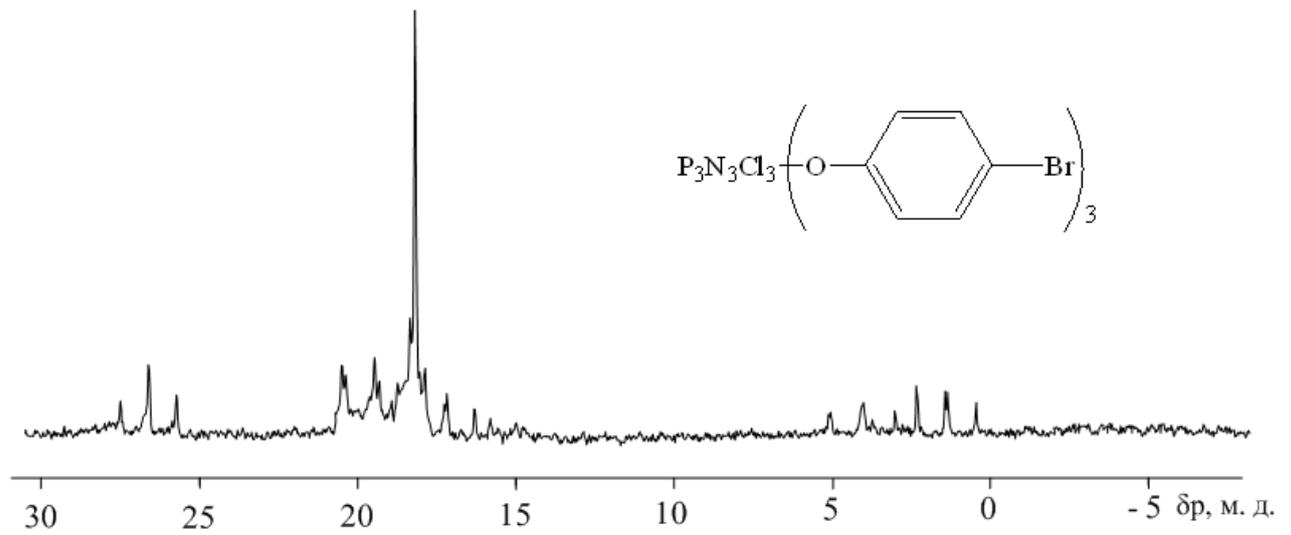
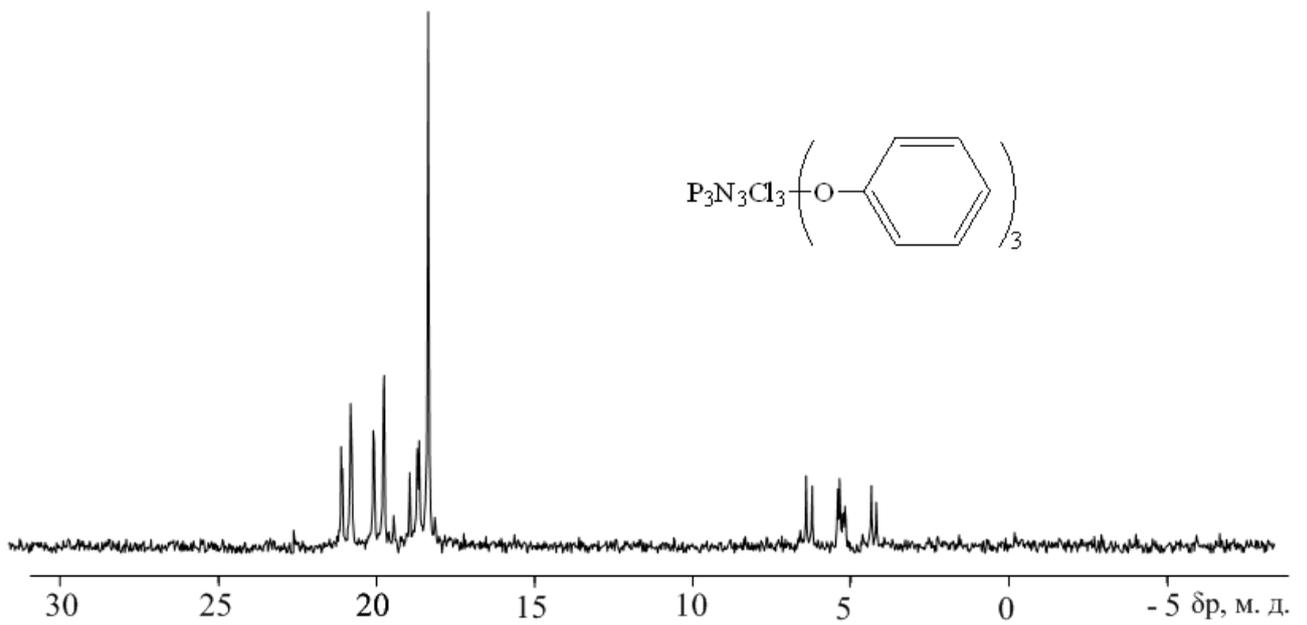
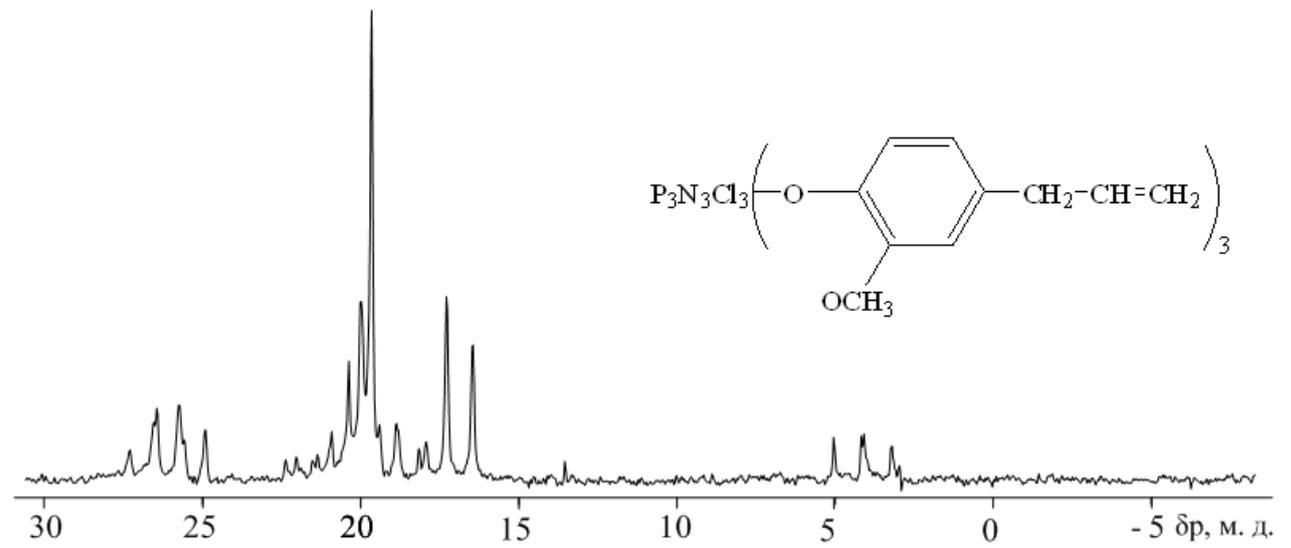


Рисунок 25 – ^{31}P ЯМР-спектры трихлор-три арилоксициклотрифосфазенов

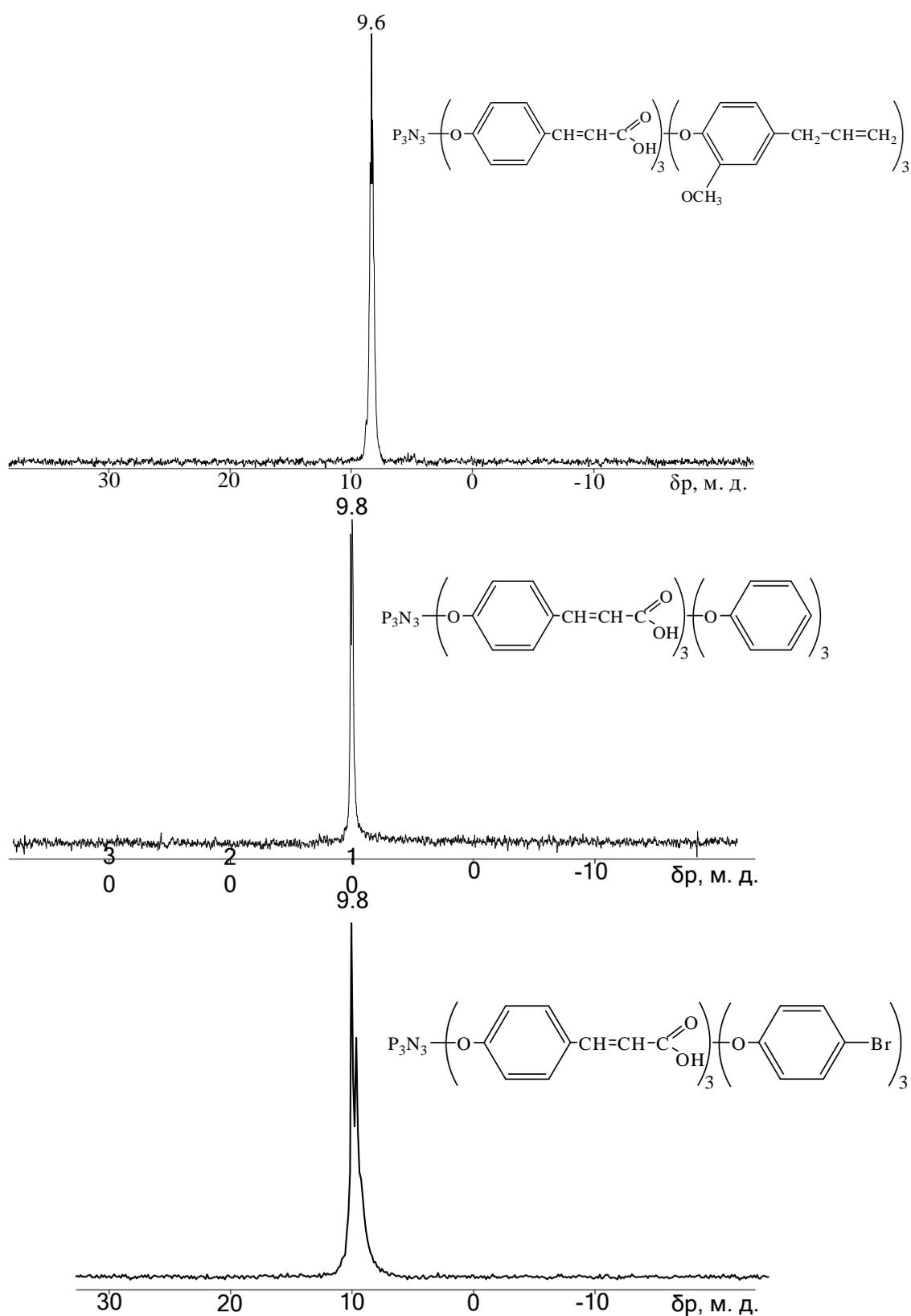
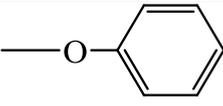
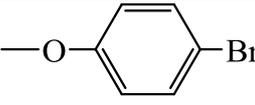
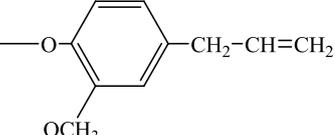


Рисунок 26 – ^{31}P ЯМР-спектры три- β -карбокситенилфенокси-три-арилоксициклофосфазенов (ТКАФ)

Строение синтезированных соединений подтверждает их протонные ЯМР-спектры (рисунок 27), которые полностью идентичны для ТКАФ-1 и 2 (таблица 5), но существенно отличаются для эвгенол-содержащего соединения ТКАФ-3, содержащего метокси- и аллильные группы с сигналами протонов при $\delta_{\text{H}}=3,8$ м.д. и при 3,2; 4,9; 5,9 м.д.

Таблица 5 – Отнесение сигналов протонов на ^1H ЯМР-спектрах триарилокси-три- β -карбокситетенилфеноксициклотрифосфазенов (ТКАФ)

Арилокси группы в ТКАФ		Химические сдвиги (δ_{H} , м.д.) протонов № на рисунке 27										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1		6,9	7,56	7,6	6,4	6,9	7,3	7,0	-	-	-	-
2		6,9	7,56	7,6	6,4	6,8	7,4	-	-	-	-	-
3		6,9	7,56	7,6	6,4	6,7	6,6	-	3,2	5,9	4,9	3,8

К сожалению, анализ протонных спектров не позволяет количественно оценить изомерный состав в части относительного содержания в составе ТКАФ соединений с 2 и 4 карбокситетенилфенокси- группами.

На рисунке 8 приведены MALDI-масс-спектры ТКАФ, а в таблице 5 даны отнесения пиков с соответствующими значениями m/z к соединениям предполагаемых формул с $n=2,3,4$. если для фенокси- и *p*-бромфенокси-содержащим продуктам найденные и вычисленные значения молекулярных масс совпадают удовлетворительно, то в случае три-эвгенольных производных наблюдается иная картина. Предполагаемому трис-(β -карбокситетенилфенокси)-трис-(2-метокси-4-аллилфенокси)циклотрифосфазену (ТКАФ-3) соответствует пик с m/z 1115 и проявляются два пика с m/z 1073 и 1031 с молекулярными массами на 42 единицы меньше (рис. 28, таблица 6).

82

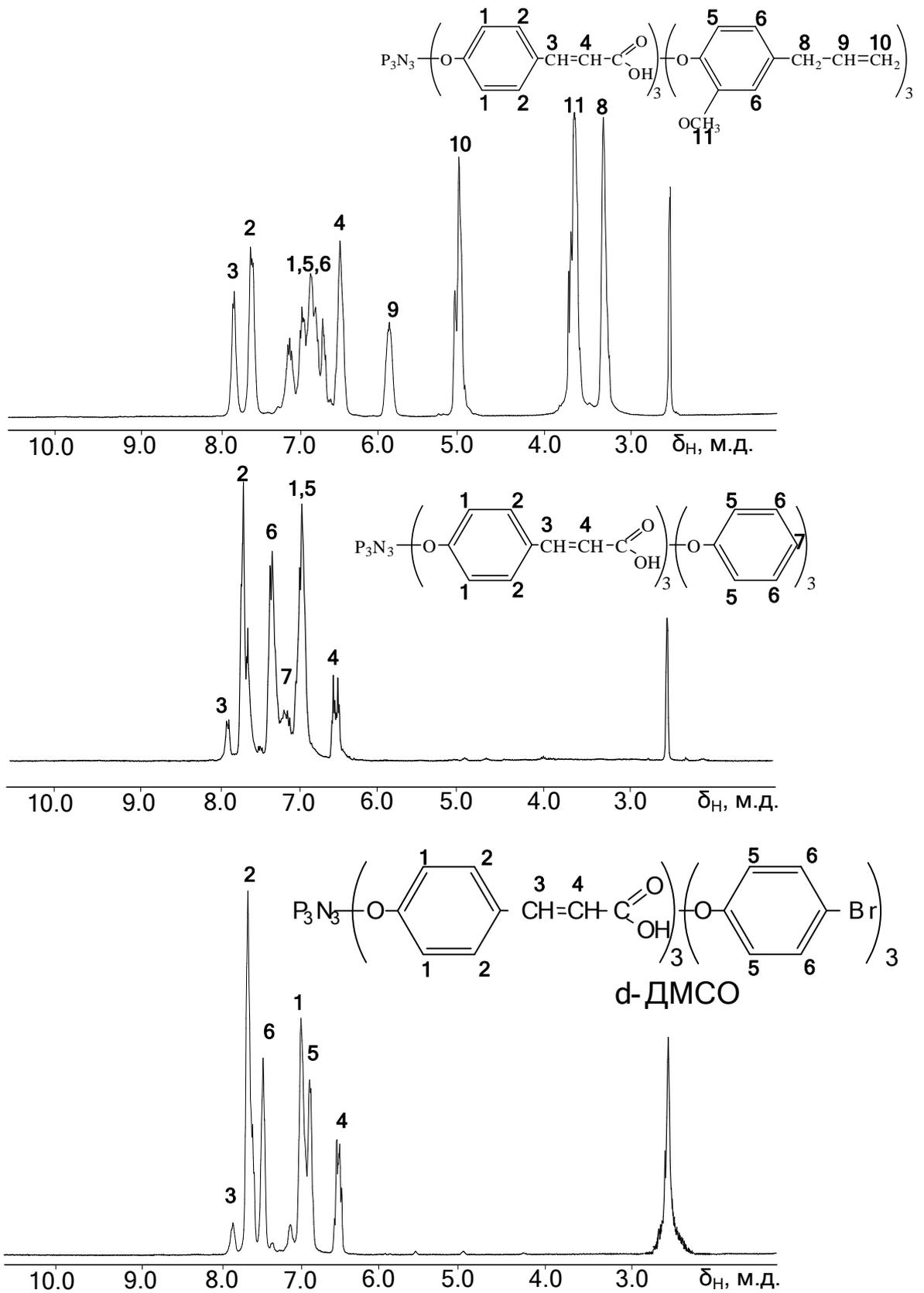


Рисунок 27 – ^1H ЯМР-спектры три- β -карбокситетилфенокси-три-арилциклофосфазенов

Таблица 6 – Отнесение пиков на MALDI-масс-спектров ТКАФ

X	R	Значения m/z для соединений с n*			
		2	3	4	5**
H	-	834/835	904/905	974/983	-
Br	-	1140/1150	1140/1150	1149/1159	-
-CH ₂ CH=CH ₂	-OCH ₃	-	1115/1114	-	1114**

* В числителе найдено по лазерным масс-спектрам, в знаменателе вычислено по формулам соответствующих фосфазенов

** Данные рисунка 24 для модельного пентаэвгенольного производного

Наблюдаемая разница близка к молекулярной массе CO₂ (44) или аллильной группы (41). Мы считаем, что в условиях снятия MALDI-TOF масс-спектров под действием высокоэнергетического воздействия импульсного лазерного излучения при десорбции аналита из субстрата и последующей ионизации в факеле происходит частичное декарбоксилирование карбоксильных групп. Это предположение согласуется с приведенными на рисунке 12 кривыми ТГА КФЦФ, которые показывают начало декарбоксилирования уже при 250-270°C.

Судя по интенсивности трех пиков эвгенольных производных на рисунке 28, в наибольшей степени разлагается одна карбоксильная группа. Более глубокое декарбоксилирование также возможно, на что указывает пик с m/z=989. Тем не менее, идентификация ТКАФ-3 по ¹H и ³¹P-спектрам не вызывает сомнений, а его химическое превращение в условиях MALDI-масс-спектрологии дополнительно подтверждает строение этого соединения.

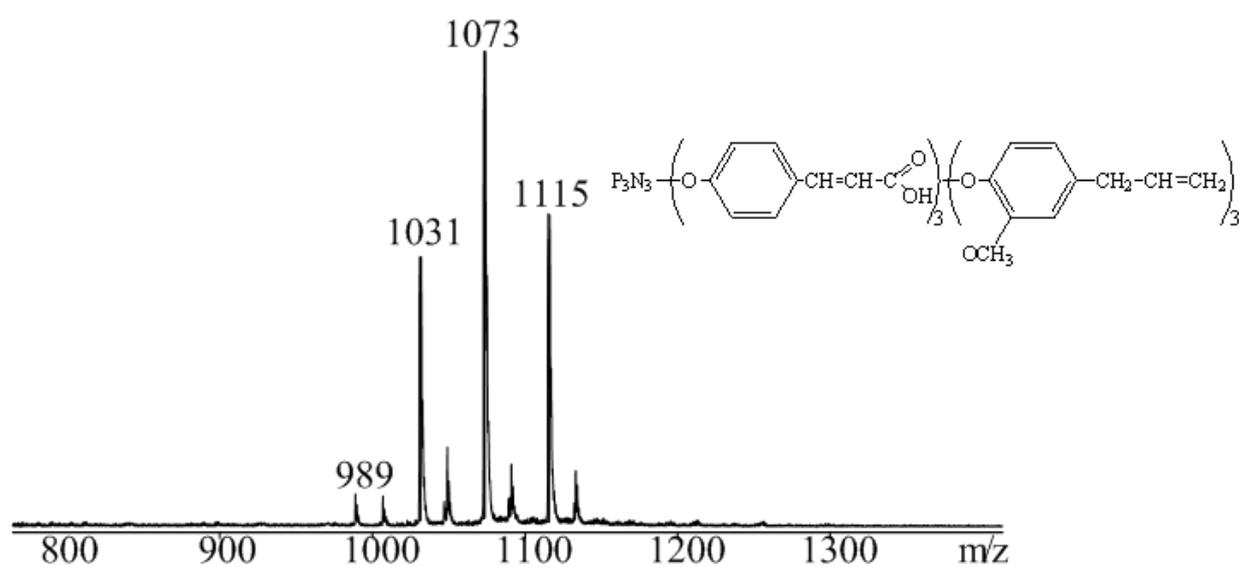
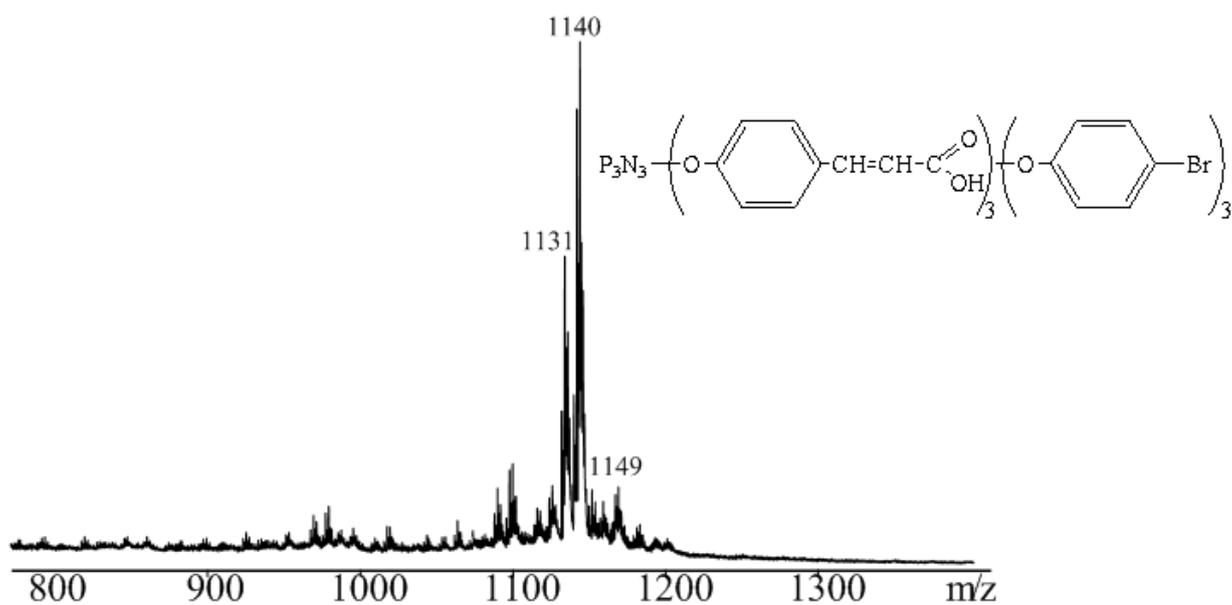
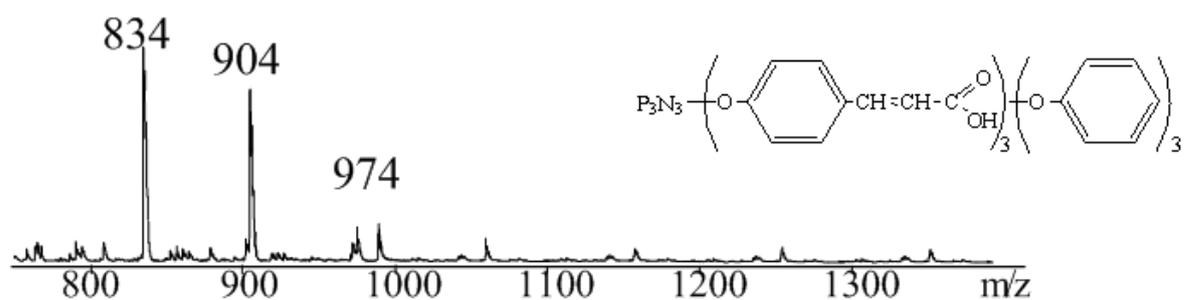


Рисунок 28 – MALDI-TOF масс-спектр ТКАФ

3.2.2.2 Композиции на основе смешанных тризамещенных карбоксилфосфазенов

Тризамещенные арилокси-карбоксифеноксциклотрифосфазены (ТКАФ) – вязкие маслообразные вещества, не способные к кристаллизации вследствие наличия в них статистических количеств ди- и тетра- замещенных изомеров. Благодаря этому они растворимы в полярных органических растворителях и некоторых мономерях (стирол, метилметакрилат).

Из сопоставления кривых динамического ТГА гекса- (рисунок 12) и три-(β -карбокситенилфенокс)циклофосфазенов (рисунок 29) можно заключить, что, во-первых, смешанные производные ТКАФ имеют более низкие и менее различающиеся между собой температуры начала потери массы в пределах 200-260°C, при этом кривые ТГА этих соединений меньше различаются между собой в области температур 280-500°C. Также менее существенно различаются между собой кривые ДСК смешанных трехзамещенных карбоксилфосфазенов (кривые 4-6 рисунок 29).

Все кривые ДСК содержат нечетко выраженные скачки теплоемкости в области 20-80°C, отвечающие стеклованию, и экзотермические пики, соответствующие процессу декарбоксилирования в интервалах 290-350°C, правда, более широком (до 380°C) в случае эвгенольного производного ТКАФ (рисунок 29 кривая 6).

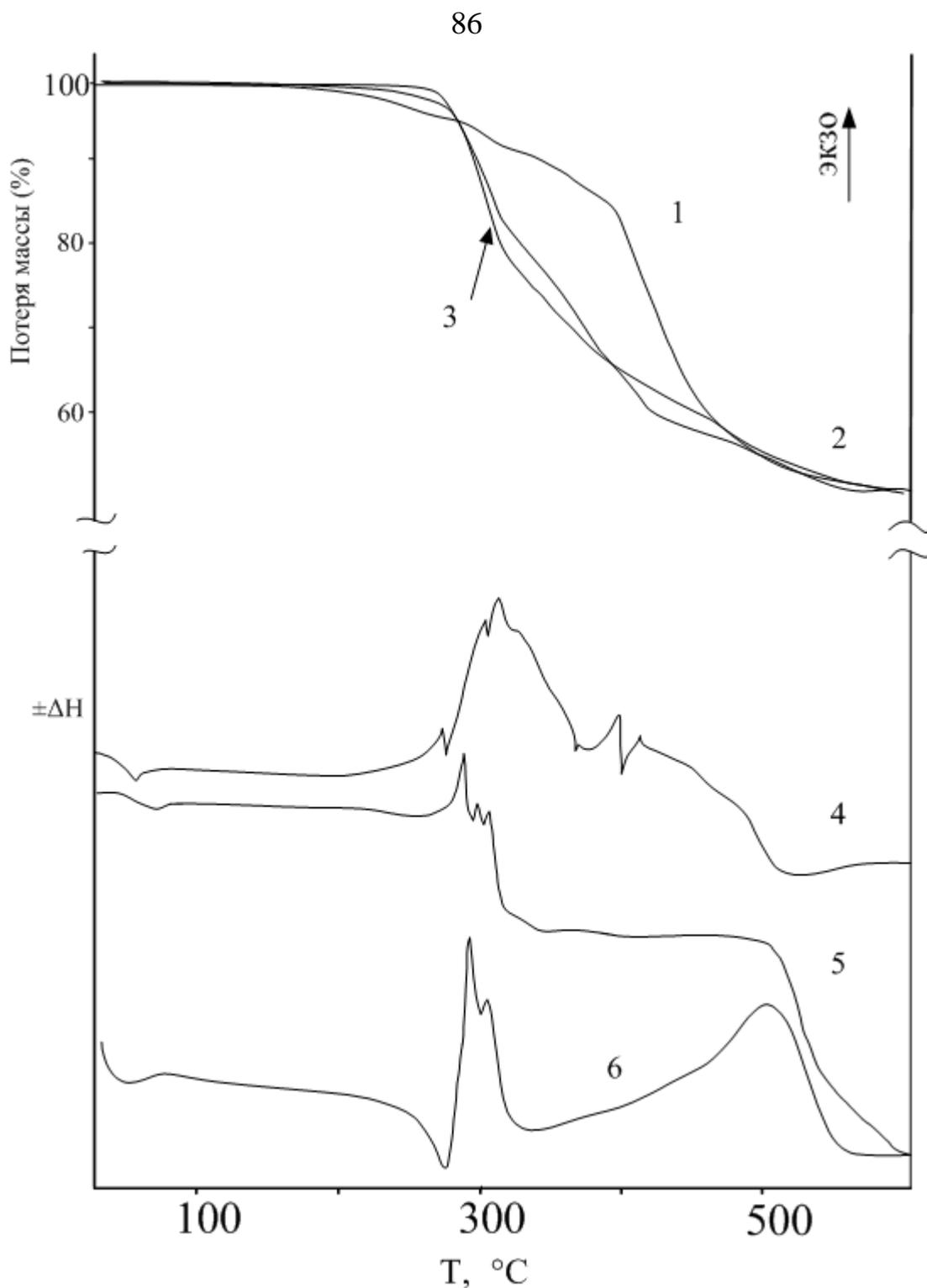


Рисунок 29 – ТГА (1-3) и ДСК (4-6) кривые ТКАФ: 1, 4 – три(4-аллил-2-метоксифенокси)-три-п-(β-карбокситенил-фенокси) циклотрифосфазен (ТКАФ-3); 2, 5 – 1,3,5-три-фенокси-1,3,5-три-п-(β-карбокситенил-фенокси)циклотрифосфазен (ТКАФ-1); 3,6 – 1,3,5-три-п-бромфенокси-1,3,5-три-п-(β-карбокситенилфенокси)-циклотрифосфазен (ТКАФ-2)

Учитывая наличие в ТКАФ двух типов функциональных групп – карбоксильных и двойных связей разной природы (этенильных и аллильных) было решено использовать указанные соединения для отверждения с одновременной модификацией промышленных эпоксидных олигомеров и для модификации смесей бисметакрилатов, широко используемых в качестве стоматологических пломбировочных материалов.

Эпоксидные композиции

Для установления возможности отверждения эпоксидных олигомеров с помощью ТКАФ необходимо было, прежде всего, оценить совместимость исходных компонентов, для чего был использован метод оптического клина*.

Оптимальные температурно-временные условия отверждения были установлены для системы ЭД-20 + ТКАФ-1 при массовом соотношении 1:1,4. Практически количественное отверждение достигается при 130°C в течение 4 часов, содержание гель-фракции в этом случае достигает 99,5%. Как видно из рисунка 30, на примере олигомера ЭД-20 и трифенокси производного ТКАФ-1 в процессе выдерживания при 80°C наблюдается все возрастающая во времени взаимная диффузия компонентов, однако полная совместимость достигается только за 10 минут при 130 °С. Однако, при этой температуре начинается отверждение эпоксида, вследствие взаимодействия оксирановых и карбоксильных групп.

При оценке адгезии полученной композиции к стали 3 методом сдвига по ГОСТ 14759-69 был обнаружен когезионный разрыв. При этом когезионная прочность при введении фосфазена значительно возросла с $\sigma_{\text{ког}} = 4$ до 11 Мпа.

*Анализ был выполнен в ИФХ РАН им. Фрумкина д.т.н. Шапагиным А.В.

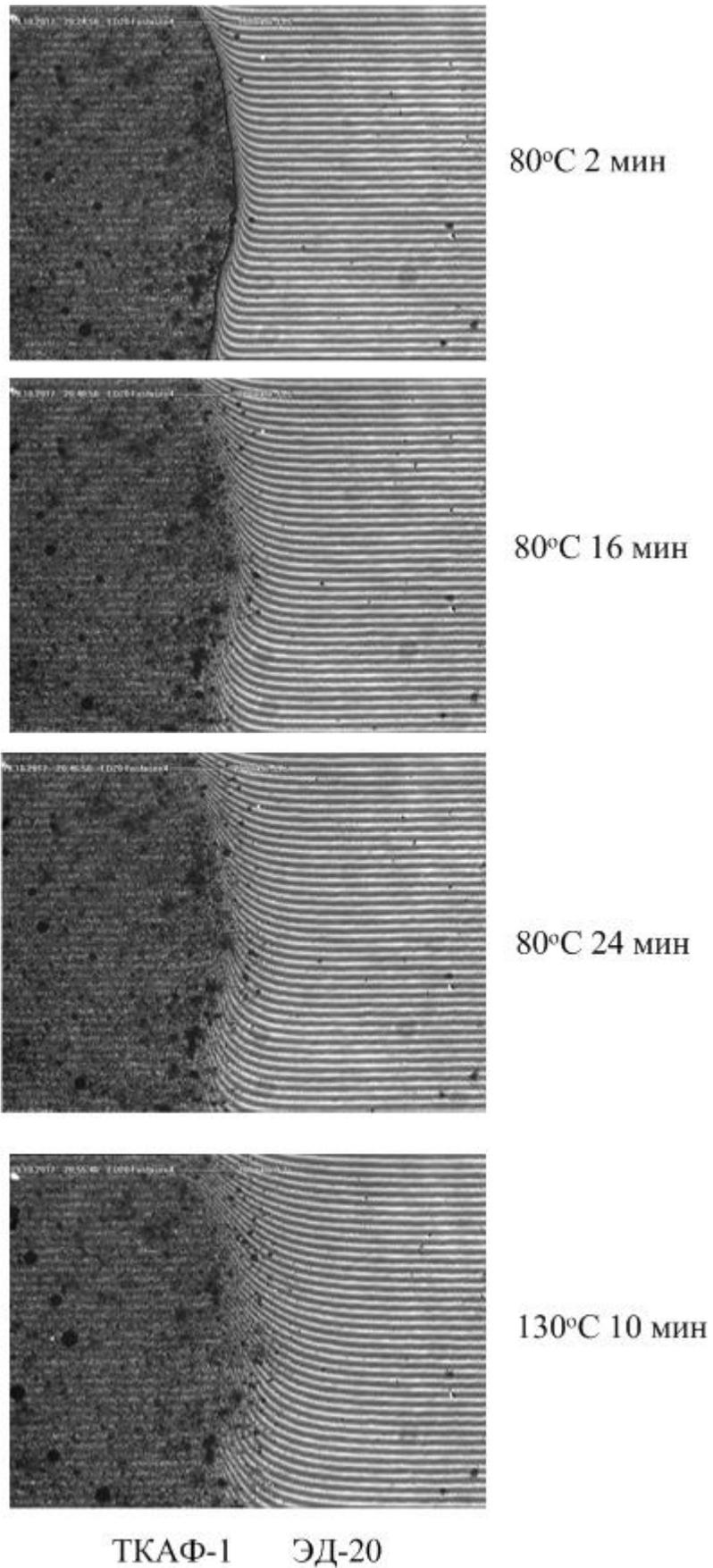


Рисунок 30 – Интерференционная картина зон взаимодиффузии

Эпоксидная смола ЭД-20, отвержденная ТКАФ-1 при 130 °С в течение 4 часов не поддерживает горения при горизонтальном (время горения 20 сек) и вертикальном (время горения 1 сек) способах закрепления образцов, не образует горящих капель, поджигающих гигроскопичную хирургическую вату, и относится к высшей категории стойкости к горению ПВ-0 по ГОСТ 28157-89, т.е. является негорючей (рисунок 31).

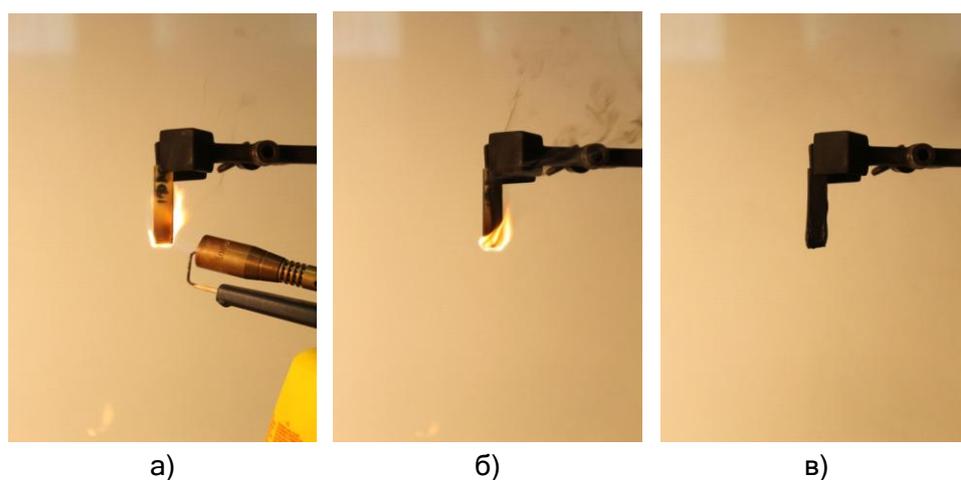


Рисунок 31 – Оценка стойкости к горению вертикально (а - при первом приложении пламени, б - при повторном приложении, в - после самозатухания) композиций ЭД-20 + ТКАФ-1 отвержденных при 130 °С за 4 часа

При горении наблюдается обильное сажевыделение с образованием коксовой шапки по форме образца. Сажа образуется пористая и ажурная, что подтверждает известные данные о механизме влияния фосфазенового отвердителя на стойкость к горению. Образование прочного пористого кокса на поверхности образца затрудняет подвод энергии из газовой зоны горения к поверхности, уменьшает скорость деструкции горящего вещества и уменьшает поступление газа в зону горения. Это отчётливо демонстрирует рисунок 32 с микрофотографиями пористой поверхности образца после самозатухания: при многократном увеличении на рисунке видны замкнутые поры с размером менее 10 нм.

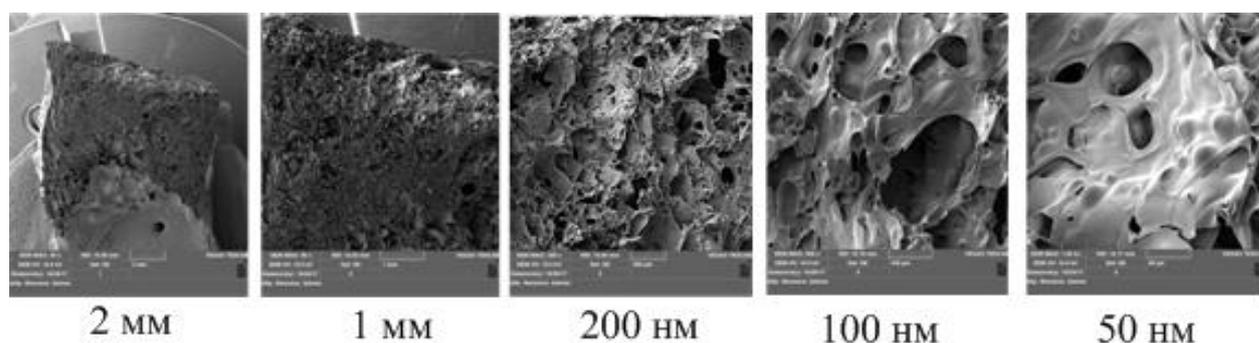
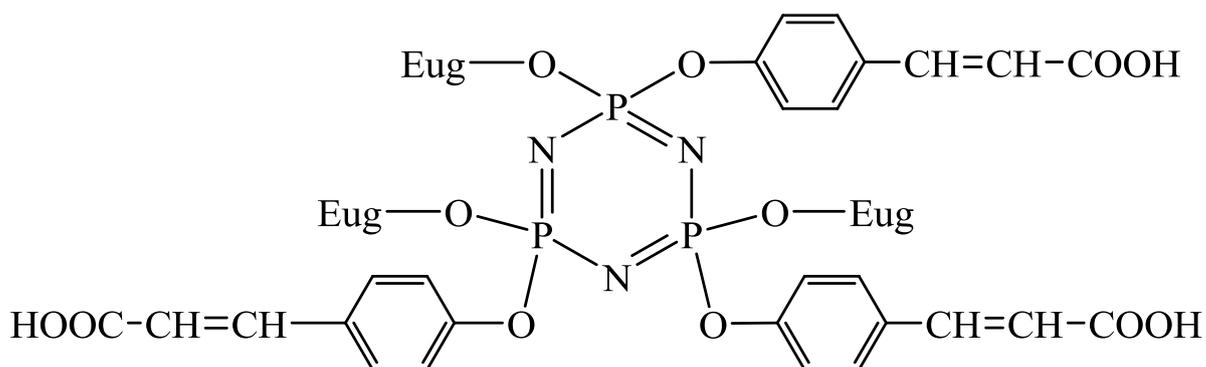
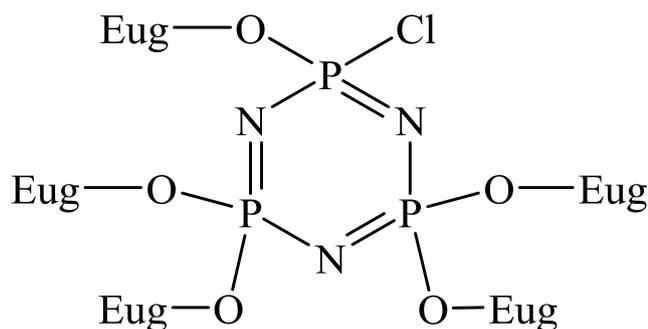


Рисунок 32 – Микрофотография поверхности образца отвержденной системы ТКАФ-1+ЭД-20 после оценки огнестойкости

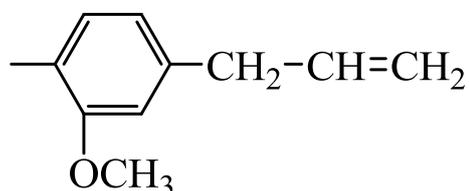
Метакриловые композиции

Одним из недостатков широко используемых в настоящее время стоматологических полимерных композиций на основе смесей бис-глицидилового эфира бисфенола А и диметакрилаттриэтиленгликоля (Бис-ГМА/ТГМ-3) является их недостаточная адгезия к тканям зуба и металлам. Для устранения этого недостатка мы использовали для модификации указанных композиций синтезированные нами карбоксилсодержащие фосфазены типа ТКАФ, содержащие как карбоксильные, так и эвгенольные заместители, а именно ТКАФ-3. Целью модификации было включение в состав трёхмерной сетки композита карбоксильных групп модификатора, при этом необходимо было установить возможность и степень участия фосфазена в сополимеризации с бис-метакрилатами двойных этенильных и аллильных связей ТКАФ-3.

Для выявления направления возможной сополимеризации были использованы две модельных системы: мономер (метилметакрилат или стирол) + пента-(4-аллил-2-метилфенокси)хлорциклотрифосфазен (ПЭФ) и мономер+ТКАФ-3.

**ТКАΦ-3****ПЭФ**

, где Eug =



Сополимеризацию проводили в ампулах при 80°C в течении 8 часов в присутствии 1 масс % ДАК с добавкой по 5 масс. % фосфазенов ТКАΦ и ПЭФ, контролируя процесс по содержанию гель-фракции, которая без участия фосфазенов образоваться не может.

Как видно из представленных ниже данных она образуется в случае обоих сшивающих агентов, свидетельствуя о включении в образующуюся трехмерную структуру геля модификатора за счет участия в сополимеризации как аллильных, так и этенильных двойных связей.

Фосфазен	ТКАФ-3	ПЭФ
Гель-фракция при сополимеризации, %:		
стирол	47	28
метилметакрилат	42	68

Образование значительных количеств трехмерного полимера на основе стирола или метилметакрилата свидетельствует о химическом связывании модификатора с образующейся полимерной матрицей. Естественно, этого следовало ожидать и при модификации базовой стоматологической композиции на основе смеси бисметакрилатов.

Для такой модификации был использован три(4-аллил-2-метоксифенокси)-три-п-(β -карбокситетенилфенокси)циклотрифосфазен (ТКАФ-3), содержащий в среднем по три аллильные и этенильные двойные связи.

Модификацию базовой стоматологической композиции (бис-ГМА/ТГМ-3 70/30), осуществляли введением от 1 до 7,5 масс.% ТКАФ-3 (таблицы 7 и 8). Мы предполагали, что введение карбоксильных групп в состав образующейся при отверждении сетки должно с одной стороны увеличить адгезию как к тканям зуба, так и к металлу, а с другой - приводить к нежелательному повышению водопоглощения и водоустойчивости.

В случае ненаполненных композиций при увеличении количества модификатора в указанных выше пределах наблюдается рост адгезии к тканям зуба и металлу и уже при 5 %-ном содержании ТКАФ-3 адгезия превышает требования ГОСТ для ненаполненных и наполненных композиций. Что касается водорастворимости, то она при модификации изменяется незначительно, оставаясь в пределах ниже требований ГОСТ только в случае наполненных композиций. Водопоглощение при модификации изменяется мало, находясь на уровне минимальных требований для ненаполненных составов, и существенно уменьшается для наполненных систем.

Таблица 7 – Физико-химические характеристики отвержденных композиций на основе базовой смеси бис-ГМА/ТГМ-3 (70/30), модифицированной ТКАФ-3*

Модификатор, масс. %	Адгезия, МПа		Водопоглощение, мкг/мм ³	Водорастворимость, мкг/мм ³
	к тканям зуба	к металлу		
Ненаполненные композиции				
0	3,9±0,1	2,5±0,1	46,5±0,4	6,2±0,1
1	4,3±0,2	2,8±0,1	47,0±0,3	6,4±0,1
2,5	5,8±0,2	4,6±0,1	47,2±0,3	6,6±0,1
5,0	10,5±0,1	7,1±0,1	48,4±0,2	6,8±0,1
7,5	14,9±0,2	8,7±0,1	52,4±0,3	6,9±0,1
ГОСТ	Не менее 7	Не менее 5	Не более 50	Не более 5
Наполненные композиции (77 масс.% стеклянного порошка)				
0	2,5±0,1	1,7±0,1	17,2±0,3	4,8±0,1
1	3,6±0,1	2,5±0,1	10,5±0,2	2,4±0,1
2,5	4,6±0,1	4,0±0,1	10,6±0,2	2,4±0,1
5	9,2±0,1	7,0±0,1	11,0±0,2	2,5±0,1
7,5	10,8±0,1	7,4±0,1	11,0±0,2	2,5±0,1
ГОСТ 51202-98	Не менее 7	Не менее 5	Не более 50	Не более 5

Толщина ингибированного слоя для наполненных и ненаполненных композиций составляет для всех образцов 36,2- 35,4 (±0,3) мкм, а для базовой композиции (бис-ГМА/ТГМ=70/30) она равна 35,5-34,4 (±0,3) мкм.

* Физико-химические и механические характеристики модифицированных композиций проведены в лаборатории ЗАО «ВладМиВа» В.Ф. Посоховой и Б.В. Клягиным.

Что касается прочностных характеристик стоматологических наполненных композиций, которые представляют наибольший практический интерес, то наиболее сильно (более 30%) возрастает прочность на сжатие, одновременно с ростом модуля упругости (таблица 8).

Таблица 8 – Механические свойства отвержденных наполненных стоматологических композиций, модифицированных ТКАФ-3.

Модификатор, масс. %	Разрушающее напряжение, МПа		Модуль упругости при сжатии $E \cdot 10^{-5}$, МПа
	при сжатии	при изгибе	
0	280,0±5,2	96,4±2,8	8,2±0,5
1	340,6±5,6	97,2±2,8	9,8±0,5
2,5	346,7±5,4	98,4±3,0	10,2±0,5
5,0	350,6±6,0	104,5±2,9	12,4±0,5
7,5	365,0±5,8	97,8±2,8	13,6±0,5
ГОСТ	Не менее 170	Не менее 50	-

Таким образом, полученные олигомерные карбоксилсодержащие органофосфазены представляют не только научный, но и значительный практический интерес в области полимерных материалов для стоматологии и конструкционных пластиков специального назначения.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1 Характеристика исходных соединений

Гексахлорциклотрифосфазен $P_3N_3Cl_6$

Получен по методике приведенной в [3].

Бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в органических растворителях.

Метод очистки – перекристаллизация из н-гексана.

$T_{пл}=112-115^{\circ}C$.

Эвгенол $C_{10}H_{11}O_2$ (4-аллил-2-метоксифенол)

Бесцветная, желтеющая на воздухе жидкость с сильным запахом гвоздики, растворим в пропиленгликоле и эфирных маслах, растворимость в 50%-ном этаноле 1:5 (или 1:6) при $20^{\circ}C$, нерастворим в воде.

Метод очистки – перегонка под вакуумом.

Продукт компании «Sigma-Aldrich», CAS 97-53-0.

$T_{кип}=252,7^{\circ}C$, $\rho=1,0700$ г/см³, $n_D^{20}=1,5410$ ($20^{\circ}C$).

Диоксан $C_4H_8O_2$

Бесцветная подвижная жидкость с эфирным запахом, смешивается с водой, спиртом, эфиром, образует с водой азеотропную смесь.

Продукт компании «Acros», CAS 123-91-1.

Метод очистки – кипячение с металлическим натрием и перегонка.

$T_{пл}=11,8^{\circ}C$, $T_{кип}=101,3^{\circ}C$, $\rho=1,0338$ г/см³ ($20^{\circ}C$), $n_D^{20}=1,4224$.

Натрий **Na**

Серебристо-белый металл, в тонких слоях с фиолетовым оттенком, пластичен (легко режется ножом), свежий срез натрия блестит.

Продукт компании «НеваРеактив», CAS 7440-23-5.

$T_{пл}=97,86^{\circ}C$, $\rho=0,9684$ г/см³ ($20^{\circ}C$).

Тetraгидрофуран C_4H_8O

Бесцветная жидкость с эфирным запахом, смешивается со многими органическими растворителями.

Продукт компании «ТК Спектр-Хим», CAS 109-99-9.

Метод очистки - перегонка с металлическим натрием для удаления органических перекисей.

$T_{\text{кип}}=65,6^{\circ}\text{C}$, $\rho=0,8892 \text{ г/см}^3$ (20°C).

пара-Гидроксибензальдегид $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

Серовато-желтые кристаллы. Хорошо растворим в этаноле, растворимость в воде 0,81 г/100 г (18°), растворим в горячей воде.

Продукт компании «Sigma-Aldrich», CAS 123-08-0, чистота 97 %, использовали без дополнительной очистки.

$T_{\text{пл}}=117-119^{\circ}\text{C}$.

мета-Гидроксибензальдегид $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

Бесцветн. игольчатые кристаллы, растворимые в бензоле, воде, диэтиловом эфире и этаноле.

$T_{\text{пл}}=101-102^{\circ}\text{C}$.

Использовали без дополнительной очистки.

Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (этанол)

Представляет собой бесцветную летучую жидкость с характерным запахом и жгучим вкусом. Является хорошим растворителем других органических веществ.

Продукт компании ОАО «МедХимПром», CAS 64-17-5, чистота 95% использовали без дополнительной очистки.

$T_{\text{кип}}=78,4^{\circ}\text{C}$, $\rho=0,7893 \text{ г/см}^3$ (20°C), $n_D^{20}=1,3611$.

Поташ K_2CO_3 (карбонат калия)

Белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

Продукт компании «ПраймКемикалГрупп», CAS 584-08-7, использовался без дополнительной очистки.

Салициловый альдегид $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

Бесцветная жидкость с запахом горького миндаля, растворяется в воде, бензоле, диэтиловом эфире, этаноле. Использовали без предварительной очистки.

$$T_{\text{кип}}=197^{\circ}\text{C}, \rho=1,167 \text{ г/см}^3.$$

Малоновая кислота

Бесцветные кристаллы белого цвета растворяется в воде, этаноле, пиридине, диэтиловом эфире. Использовали без предварительной очистки.

$$T_{\text{пл}}=135,6^{\circ}\text{C}.$$

Пиридин

Бесцветная жидкость со специфическим запахом, смешивается во всех отношениях с водой и большинством органических растворителях; очищали перегонкой.

$$T_{\text{кип}}=115,4^{\circ}\text{C}, \rho=0,9819 \text{ г/см}^3.$$

Пиперидин

Бесцветная жидкость с аммиачным запахом, смешивается во всех отношениях с водой и большинством органических растворителей. Использовали без предварительной подготовки.

$$T_{\text{кип}}=106^{\circ}\text{C}, \rho=0,862 \text{ г/см}^3$$

Хлороформ

Бесцветная жидкость со сладковатым запахом, с водой образует азеотропную смесь. Очищали добавлением хлорида кальция с последующей перегонкой.

$$T_{\text{кип}}=61,1^{\circ}\text{C}, \rho=1,483 \text{ г/см}^3.$$

п-Бромфенол

Белые кристаллы, растворим в воде, трихлорметиле; хорошо растворим в этаноле, диэтиловом эфире. Очистку не проводили.

$$T_{\text{пл}}=65^{\circ}\text{C}$$

4.2 Методики синтезов

4.2.1 Синтез гексакис-(о, м, п-формилфенокси)циклотрифосфазенов

В круглодонную колбу на 100 мл, снабженную холодильником и мешалкой, загружали 2,8 г (0,023 моль) п-гидроксibenзальдегида или салицилового альдегида или м-гидроксibenзальдегида и растворяли его в 15 мл ТГФ, добавляли 3,18 г (0,023 моль) K_2CO_3 и 1 г (0,0029 моль) ГХФ. Смесь доводили до кипения при интенсивном перемешивании и проводили реакцию 10 часов при температуре 70°C, после чего полученный раствор отфильтровали от солей и высадили в воду. Отделяли полученное белое порошкообразное вещество декантацией и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 2,37 г (95%)

4.2.2 Синтез гексакис[п-(β-карбокситенилфенокси)]циклотрифосфазена

В круглодонную колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружали 2,1 г (0,02 моль) малоновой кислоты и 2 г (0,002 моль) гексакис-(п-, м- или о-формилфенокси)циклотрифосфазена, приливали 2,5 мл пиридина. Смесь нагревали до 115°C и проводили реакцию 10 часов, до прекращения выделения углекислого газа. Полученный продукт высаждали в подкисленную воду и подкисляли соляной кислотой до сильноокислой среды. Декантацией отделяли водный слой, промывали водой и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Продукт представляет белое порошкообразное вещество. Выход: 2 г (90%)

4.2.3 Синтез 1,3,5-три-п-бромфенокси-1,3,5-три-п-формилфеноксициклотри-фосфазена

В круглодонной колбе на 100 мл растворили в диоксане смесь ГХФ 1 г (0,0029 моль) и п-брофенола 1,5 г (0,0087 моль) и добавили карбонат калия 1,2 г

(0,0087 моль). При температуре кипения диоксана реакцию проводили 5 часов. Затем в раствор добавили 1,8 г (0,0087 моль) п-гидроксибензальдегида и 1,2 г (0,0087 моль) карбоната калия. Проводили реакцию в течение 8 часов. После проведения реакции раствор отфильтровывали от солей. Раствор выливали в воду. Выпавший продукт растворяли в хлороформе, промывали щелочной и дистиллированной водой. Высушивали с помощью хлорида кальция. Отфильтровывали и отгоняли хлороформ. Продукт сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 2,7 (91%)

4.2.4 Синтез 1,3,5-три-п-бромфенокси-1,3,5-три-п-(β-карбокситенил-фенокси)циклотрифосфазена

В круглодонную колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружали 0,52 г (0,005 моль) малоновой кислоты и 1 г (0,001 моль) 1,3,5-три-п-бромфенокси-1,3,5-три-п-формилфеноксициклотрифосфазена, приливали 2 мл пиридина и 1 каплю пиперидина. Реакцию проводили 10 часов при температуре кипения пиридина, до прекращения выделения углекислого газа. Образовавшийся раствор высаждали в подкисленную воду и многократно промывали осадок водой и сушили в вакууме до постоянной массы. Продукт представляет собой белое порошкообразное вещество. Выход 1 г (89%).

4.2.5 Синтез 1,3,5-три-п-фенокси-1,3,5-три-п-формилфеноксициклотрифосфазена

В круглодонной колбе на 100 мл смесь ГХФ 1 г (0,0029 моль) и фенола 1,5 г (0,0087 моль) растворили в диоксане и добавили карбонат калия 1,2 г (0,0087 моль). При температуре кипения диоксана реакцию проводили 5 часов. Затем в раствор добавили 1,8 г (0,0087 моль) п-гидроксибензальдегида и 1,2 г (0,0087 моль) карбоната калия. Проводили реакцию в течение 8 часов. После проведения реакции раствор отфильтровывали от солей. Раствор выливали в

воду. Выпавший продукт растворяли в хлороформе, промывали щелочной и дистиллированной водой. Высушивали с помощью хлорида кальция. Отфильтровывали и отгоняли хлороформ. Продукт сушили в вакууме до постоянной массы. Выход: 2,7 (91%).

4.2.6 Синтез 1,3,5-три-п-фенокси-1,3,5-три-п-(β-карбокситенил-фенокси)-циклотрифосфазена

В круглодонную колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружали 0,4 г (0,004 моль) малоновой кислоты и 0,5 г (0,0006 моль) 1,3,5-три-п-фенокси-1,3,5-три-п-формилфеноксцикло-трифосфазена, приливали 2 мл пиридина и 1 каплю пиперидина. Реакцию проводили 10 часов при температуре кипения пиридина, до прекращения выделения углекислого газа. Образовавшийся раствор высаждали в подкисленную воду, многократно промывали осадок водой и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 1 г (89%).

4.2.7 Синтез 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-хлорциклотрифосфазена (ПЭФ)

В круглодонной колбе на 100 мл, снабженной мешалкой, растворяли 0,53 г (0,023 моль) металлического натрия в смеси 3,5 мл (0,023 моль) эвгенола и 20 мл ТГФ, добавляли 1 г (0,0029 моль) ГХФ, растворенного в 15 мл ТГФ. Реакцию вели 25 часов при 5°C, после чего осадок отделяли центрифугированием, а раствор высаждали в воду, продукт растворяли в хлороформе и промывали сначала щелочной, затем дистиллированной водой, отгоняли хлороформ и сушили продукт в вакууме до постоянной массы. Выход составил 2,57 г (90,5%).

4.2.8 Синтез 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-пара-формилфеноксциклотрифосфазена (ПЭФФ)

В круглодонной колбе на 100 мл растворяли 0,21 г (0,009 моль) металлического натрия в 20 мл этилового спирта, после полного растворения

добавляли 1,1 г (0,009 моль) п-гидроксибензальдегида, затем отгоняли спирт и сушили в вакууме до постоянной массы. К полученному феноляту добавляли 1 г (0,003 моль) пентазамещенного циклофосфазена, предварительно растворенного в диоксане. Реакцию вели 50 часов при температуре 101°C. После завершения реакции осадок отделяли центрифугированием, раствор высаждали в воду, которую потом отделяли декантацией. Продукт растворяли в хлороформе и промывали сначала щелочной, затем дистиллированной водой, отгоняли хлороформ и остаток сушили в вакууме. Выход составил 2,86 г (89%).

4.2.9 Синтез 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-(п-β-карбоксиэтилфенокси)циклотрифосфазена

В круглодонную колбу на 25 мл, снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружали 0,15 г (0,0014 моль) малоновой кислоты и 0,5 г (0,00046 моль) ПЭФФ, приливали 2 мл пиридина. Реакцию проводили 10 часов при температуре кипения растворителя, до прекращения выделения углекислого газа. Полученный продукт высаждали в воду и подкисляли соляной кислотой до сильноокислой среды. Декантацией отделяли водный слой, остаток промывали водой и сушили в вакууме до постоянной массы. Продукт представляет собой коричневое маслообразное вещество, которое стеклуется при комнатной температуре. Выход: 0,5 г (96%).

4.2.10 Синтез три(4-аллил-2-метоксифенокси)-три-(п-β-карбоксиэтилфенокси)циклотрифосфазена (ТКАФ-3)

Синтез три(4-аллил-2-метоксифенокси)-три-формилфеноксициклотрифосфазена

Способ 1 (фенолятный)

В круглодонной колбе на 100 мл, снабженной мешалкой, растворяли 0,198 г (0,0086 моль) металлического натрия в 50 мл спирта и добавляли 1,57 мл (0,086 моль) эвгенола. Выдерживали при перемешивании в течение 20 минут,

после чего отгоняли спирт и сушили продукт в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

К полученному феноляту добавляли 1 г (0,003 моль) ГХФ, предварительно растворенного в 20 мл диоксана. Реакцию вели 6 часов при перемешивании и температуре кипения растворителя, после чего добавляли Na фенолят п-гидроксибензальдегида, приготовленного в круглодонной колбе на 100 мл растворением 0,33 г (0,015 моль) металлического натрия в 20 мл этилового спирта, смешением с 1,95 г (0,015 моль) п-гидрокси-бензальдегида и последующей отгонкой и сушкой от растворителя.

Реакцию продолжали еще 15 часов при 101°C, после чего осадок отделяли центрифугированием, раствор высаждали в воду, а целевое вещество отделяли декантацией. Продукт растворяли в хлороформе и промывали сначала щелочной, затем дистиллированной водой, отгоняли хлороформ и остаток сушили в вакууме. Выход составил 2,63 г (89%).

Способ 2 (поташный)

В круглодонной колбе на 100 мл, снабженной мешалкой, растворяли при перемешивании 0,66 мл (0,0043 моль) эвгенола в 50 мл диоксана, добавляли 1,19 г (0,0086 моль) мелкодисперсного поташа и 0,5 г (0,00144 моль) ГХФ. Реакцию вели 5 часов при 101°C, после чего в раствор добавляли 0,53 г (0,0043 моль) п-гидроксибензальдегида и вели реакцию еще 8 часов при температуре кипения растворителя. Отделяли осадок центрифугированием, раствор высаждали в воду, осадок растворяли в хлороформе и промывали сначала щелочной, затем дистиллированной водой, отгоняли хлороформ и сушили продукт в вакууме до постоянной массы. Выход составил 2,68 г (90,5%).

Синтез ТКАФ-3

В круглодонную колбу на 50 мл, снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружали 3,8 г (0,0365 моль) малоновой кислоты и 4,5 г (0,0046 моль) три(4-аллил-2-метоксифенокси)-три-формилфеноксициклотрифосфазена,

приливали 10 мл пиридина. Реакцию проводили 10 часов при температуре кипения растворителя, до прекращения выделения углекислого газа. Полученный продукт высаждали в воду и подкисляли соляной кислотой до сильноокислой среды. Продукт промывали водой и сушили в вакууме, получая коричневое маслообразное вещество, которое стеклется при комнатной температуре. Выход: 4,45 г (87%).

4.3 Методы анализа

Для исследований строения получаемых веществ использовали ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C и ИК-спектроскопии.

Измерения ^{31}P и ^1H ЯМР-спектроскопии выполнены на спектрометре Bruker СХР-200 Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева при 81 и 200 МГц соответственно. В качестве внутренних стандартов использовали сигналы дейтерированных растворителей. Химические сдвиги сигналов рассчитывали относительно эталонов – тетраметилсилана (^1H) и фосфорной кислоты (^{31}P). Обработку спектров проводили с помощью компьютерной программы «MestReNova Lab».

^{13}C и твердотельный ^{13}C ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker AV-400.

Измерения ИК-спектроскопии выполнены на спектрометре Magna-IR-750 Nicolet FTIR Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева с использованием таблеток KBr. Обработку спектров производили на компьютерной программе «Omnics».

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°С/мин на дериватографе системы Ф. Паулик, Ж. Паулик и Л. Эрден фирмы «МOM» 63 (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 в институте нефтехимического синтеза РАН ст.н. сотрудником Борисовым Р.С.

Структурный расчет молекулы проводили на основе структуры соединения “SIFKUFF” из кембриджской базы структурных данных (CSD), взятой в качестве модели для начального приближения. Оптимизация геометрии данного соединения была проведена полуэмпирическим методом AM1 программного комплекса GAMESS. Последовательным введением в полученный каркас фрагментов –CH=CH–COOH и последующей оптимизацией геометрических параметров указанным ранее методом, построена структурная модель п-КФЦФ. Уточнение структуры проведено методом Кона-Шэма с использованием функционала электронной плотности B3LYP/6-311++G(d,p) в программном комплексе GAMESS. Волновая функция, полученная в неэмпирических расчетах, в дальнейшем использовалась для квантово-топологического анализа электронной плотности с помощью программы AIM2000 (выполнено Бобровым М.Ф. в РХТУ им. Д.И.Менделеева).

Измерения интенсивности рентгеновского рассеяния проводились на автоматическом малоугловом рентгеновском дифрактометре "АМУР-К" с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОДЗМ при фиксированной длине волны излучения λ равной 1.542 Å (CuK α линия острофокусной трубки с медным анодом, монохроматор из пиролитического графита) и коллимационной системой Кратки (выполнено Волковым В.В. в ИК РАН им. А.В.Шубникова).

5 ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые олигомерные арилоксициклотрифосфазены, содержащие в ароматических радикалах альдегидные, аллильные и карбоксильные функциональные группы. Осуществлен ряд превращений указанных соединений и показана возможность использования их для модификации эпоксидных и акриловых полимерных композиций.
2. Впервые осуществлено взаимодействие альдегидных производных арилоксициклотрифосфазенов с малоновой кислотой и показано отсутствие побочных превращений, затрагивающих фосфазеновый цикл.
3. Синтезированы ранее неописанные карбоксилсодержащие олигофосфазены, содержащие в связанных с атомами фосфора в органических радикалах одновременно кратные связи и карбоксильные группы.
4. Установлено, что оптимальным для полного превращения карбонильных групп в этенилкарбоксильные при синтезе гексазамещенных карбоксилфосфазенов является 10-кратный избыток малоновой кислоты.
5. С использованием частично замещенных арилоксихлорциклотрифосфазенов синтезированы и охарактеризованы карбоксилсодержащие арилоксициклофосфазены, содержащие от 2 до 4 β -карбоксиэтенильных групп.
6. Выявлена возможность применения карбоксильных производных пониженной функциональности в качестве эффективных отвердителей эпоксидных смол, повышающих огнестойкость композиций на их основе.
7. Использование смешанных β -карбоксиэтенильных и эвгенольных циклотрифосфазенов в качестве модификаторов стоматологических

пломбировочных композиций на основе промышленной смеси бисметакрилатов, позволило улучшить адгезионные характеристики образующихся материалов к тканям зуба и металлам.

6 СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

MALDI-TOF – matrix-assisted laser desorption/ionization - time-of-flight

ГХФ – гексахлорциклотрифосфазен

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

ДМСО – диметилсульфоксид

м-КФЦФ – гексакис[о-(β-карбокситенил-фенокси)]циклотрифосфазен

о-КФЦФ – гексакис[о-(β-карбокситенил-фенокси)]циклотрифосфазен

ОХФ - октахлорциклотетрафосфазен

п-КФЦФ – гексакис[п-(β-карбокситенил-фенокси)]циклотрифосфазен

ПЭКФ – 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-п-(β-карбокситенил-фенокси)циклотрифосфазен

ПЭФ – 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-хлорциклотрифосфазен

ПЭФФ – 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-пара-формилфенокси-циклотрифосфазен

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

ТКАФ – триарилокси три-β-карбокситенилфеноксициклотрифосфазены

ТКАФ-1 – 1,3,5-три-фенокси-1,3,5-три-п-(β-карбокситенил-фенокси)циклотрифосфазен

ТКАФ-2 – 1,3,5-три-п-бромфенокси-1,3,5-три-п-(β-карбокситенилфенокси)-циклотрифосфазен

ТКАФ-3 – три(4-аллил-2-метоксифенокси)-три-п-(β-карбокситенил-фенокси)циклотрифосфазен

ТЭФ – три(4-аллил-2-метоксифенокси)-трихлорциклотрифосфазен

ФФФ – гексакис-(формилфенокси)циклотрифосфазены

ФКГ – органофосфазены с карбоксильными группами

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

7 СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения: М.: Мир, 1976. 563 с.
2. Lund L.G., Paddock N.L., Proctor J.E., Searle H.T. Phosphonitrilic Derivatives. Part I. The Preparation of Cyclic and Linear Phosphonitrilic Chlorides // J. Chem. Soc. 1960. V. 6. P. 2542-2547.
3. Becke-Goehring M., Fluck E. Phosphonitrilic Chlorides from Phosphorus Pentachloride // Angew. Chem. Internat. Edit. 1962. V. 1 (6). P. 281-285.
4. Schenck R., Romer G. Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen // European Journal of Inorganic Chemistry 1924. V. 57 (8). P. 1343-1355.
5. Stokes H.N. Chloronitrides of phosphorus // American Chemical Journal 1897. V. 19. P. 782-796.
6. Shaw R.A., Fitrimmons R.W., Smith B.C. Chemical Reviews 1962 V.62 (3). P. 247-281.
7. Живухин С.М., Киреев В.В., Попилин В.П., Колесников Г.С. Аммонолиз пятихлористого фосфора хлористым аммонием в присутствии пиридина // Журнал органической химии. 1970. P. 1229-1233.
8. Сиротин И. С., Биличенко Ю. В., Сураева О. В., Солодухин А. Н., Киреев В. В. Синтез олигомерных хлорфосфазенов в присутствии $ZnCl_2$ // Высокомолекулярные соединения. 2013. Т. 55. № 2. С. 218-224.
9. Method for producing cyclic chlorophosphazene oligomers: пат. 2397058 UK. опубл.02.03.2005.
10. Process for preparing halophosphazene mixtures: пат. 4.065.546 US. опубл. 27.12.1977.
11. 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.
12. Kiliç A. The Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazatriene // Journal of Qafqaz University. 2000. V. 3. № 1. P. 133-148.
13. Inoue K., Kaneyuki S., Tanigaki T. Polymerisation of 2-(4-methacryloyloxy)

- pentachlorotriphosphazene // *Journal of Polymer Science* 1992. Vol. 30. N 1. P. 145-148.
14. Gleria M., De Jaeger R. Aspects of phosphazene research // *Journal of Inorganic And Organic Polymers*. 2001. Vol. 11. N 1. P. 1-45.
15. Liu R., Wang X. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. Vol. 94. P. 617-624.
16. Chandrasekhar V., Krishnan V. Advances in the chemistry of chlorocyclophosphazenes // *Advances in Inorganic Chemistry* 2002. V.53 p.159-211.
17. 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 // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. Vol.94. N 11. P. 2101-2106.
18. El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S.E., Rafik M., El Harfi A. A phosphazene compound multipurpose application-Composite material precursor and reactive flame retardant for epoxy resin materials // *Journal of Materials and Environmental Science*. 2011. Vol. 2. N 4. P. 319-334.
19. Bai Y., Wang X.D, Wu D. Novel cyclolinear cyclotriphosphazene-linked epoxy resin for halogen-free fire resistance: synthesis, characterization, and flammability characteristics // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2012. Vol. 51. № 46. P. 15064-15074.
20. Ding J, Shi W. Thermal degradation and flame retardancy of hexaacrylated/hexaethoxyl cyclophosphazene and their blends with epoxy acrylate // *Polymer Degradation and Stability*. 2004. Vol. 84. № 1. P. 159-165.
21. 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 // *Macromolecules*. 1997. Vol. 30. P. 8262-8269.
22. Facchin G., Guarino L., Modesti M., Minto F., Gleria M. Thermosetting resins

- and azo dyes based on phosphazenes // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 1999. Vol. 9. № 3. P. 133-150.
23. Itaya T., Honda T., Kusumoto N. Fluorescence behavior of water-soluble copolymers with pendant (4-carboxylatophenoxy) cyclotriphosphazene/europium ion complexes // *Polymer*. 2003. Vol. 44. P. 2927-2932.
24. Li B., Dai X., Meng X., Zhang T., Liu Ch., Yu K. Temperature-controlled synthesis and luminescent properties of two novel coordination polymers modeled by hexa-carboxylate ligand derived from cyclotriphosphazene // *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*. 2013. Vol. 42. P. 2588-2593.
25. Inoue. K., Inoue Y. Synthesis of cylindrical polyamides from hexakis (4-carboxyphenoxy)cyclotriphosphazene and p-xylylenediamine // *Polymer Bulletin*. 2001. Vol. 47. № 3. P. 239-245.
26. Orme C.J, Klaehn J.R, Harrup M.K, Lash R.P, Stewart F.F. Characterization of 2-(2-methoxyethoxy) ethanol-substituted phosphazene polymers using pervaporation, solubility parameters, and sorption studies // *Journal of Applied Polymer Science*. 2005. Vol. 97. № 3. P. 939-945.
27. 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 // *Polymer Degradation and Stability*. 2005. Vol. 87. № 3. P. 503-509.
28. Higashi F., Ito Y., Kubota K. Preparation of Aromatic Copolyesters from Hydroxycinnamic Acids and Hydroxybenzoic Acids // *Macromolecular Rapid Communications*. 1981. Vol. 2. P. 29-33.
29. Uslu A., Guvenaltın S. The investigation of structural and thermosensitive properties of new phosphazene derivatives bearing glycol and amino acid // *Dalton Transactions*. 2010. Vol. 39. №. 44. P. 10685-10691.
30. Wahl H. Investigation into co-crystal formation with cyclophosphazenes: дисс...канд.техн.наук. University of Stellenbosch. 2012. P. 18-24.
31. Walsh E.J., Derby E. The Preparation of a Carboxylic-Phosphazene Salt //

Inorganica Chimica Acta. 1975 Vol. 14. №. C. P. L40.

32. Nykanen V.S., Nykanen A., Puska M.A., Silvab G.G., Ruokolainen J. Dual-responsive and super absorbing thermally cross-linked hydrogel based on methacrylate substituted polyphosphazene // *Soft Matter*. 2011. Vol. 7. P. 4414-4424.
33. Miyata K., Watanabe Y., Itaya T., Tanigaki T., Inoue, K. Star-Shaped Block Copolymers with Cyclotriphosphazene Core and Their Compatibilizing Effects on PPO/Nylon 6 Blends // *Macromolecules*. 1996. Vol. 29. P. 3694-3700.
34. Allcock H.R., Kwon S. An Ionically Cross-Linkable Polyphosphazene: Poly[bis(carboxylatophenoxy)phosphazene] and Its Hydrogels and Membranes // *Macromolecules*. 1989. Vol. 22. № 1. P. 75-79.
35. Cho Y., Baek, H., Sohn, Y.S. Functionalization of organophosphazene trimers: synthesis and characterization of hexakis(dicarboxylic amino acid ester)cyclotriphosphazenes and their salt derivatives // *Polyhedron*. 1999. Vol. 18. P. 1799-1804.
36. Ling Y., Song C., Feng Y., Zhang M., He Y. A Metal-Organic Framework Based on Cyclotriphosphazene Functionalized Hexacarboxylate for Selective Adsorption of CO₂ and C₂H₆ from CH₄ at room Temperature // *Crystal engineering communications*. 2015. Vol. 17. №. 33. P. 6314-6319.
37. Song, S.-C., Chong Ok Lee, Sohn Y-S. Synthesis and Antitumor Activity of Poly(organophosphazene)/Doxorubicin Conjugates // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 1999. Vol. 20. №. 2. P. 250-252.
38. Song S.-C., Sohn Y.S. Synthesis and hydrolytic properties of polyphosphazene/(diamine)platinum/saccharide conjugates // *Journal of Controlled Release*. 1998. Vol. 55. P. 161-170.
39. Andrianov A.K., Svirkin Y.Y., LeGolvan M.P. Synthesis and Biologically Relevant Properties of Polyphosphazene Polyacids // *Biomacromolecules*. 2004. Vol. 5. P. 1999-2006.
40. Mutwiri G., Benjamin P., Soita H. Townsend H., Yost R., Roberts B., Andrianov

- A.K., Babiuk L.A. Poly[di(sodium carboxylatoethylphenoxy)phosphazene] (PCEP) is a potent enhancer of mixed Th1/Th2 immune responses in mice immunized with influenza virus antigens // *Vaccine*. 2007. Vol. 25. №. 7. P. 1204-1213.
41. Stewart F.F., Lash R.P., Singler R.E. Synthesis and Characterization of Esterified Poly[(aryloxy)phosphazene]s // *Macromolecules*. 1997. Vol. 30. №. 11. P. 3229-3233.
42. Ionically cross-linkable polyphosphazene: poly(bis(carboxylatophenoxy)-phosphazene) and its hydrogels and membranes: пат. 5053451 US; заявл. 19.01.1990; опубли. 01.10.1991.
43. Fontana G., Minto F., Gleria M., Facchin G., Bertani R., Favero G. Functionalization of poly(organophosphazenes)-v. modification of the physico-chemical properties of poly[bis(4-methylphenoxy)phosphazene] through functionalization with anhydride groups // *European Polymer Journal*. Vol. 32. №. 11. P. 1273-1283.
44. Stone M.L., Wilson A.D., Harrup M.K., Stewart F.F. An initial study of hexavalent phosphazene salts as draw solutes in forward osmosis // *Desalination*. 2013. Vol. 312. P. 130-136.
45. Teasdale I., Brüggemann O. Polyphosphazenes: Multifunctional, Biodegradable Vehicles for Drug and Gene Delivery // *Polymers*. 2013. Vol. 5. №. 1. P. 161-187.
46. Eng N.F., Garlapati S., Gerdts V., Potter A., Babiuk L.A., Mutwiri G.K. The potential of polyphosphazenes for delivery of vaccine antigens and immunotherapeutic agents // *Curryte Drug Delivery*. 2010. Vol. 7. №. 1. P. 13-20.
47. Andrianov A.K. Polyphosphazenes as Vaccine Adjuvants // *Vaccine Adjuvants and Delivery Systems*. 2006. P. 355-378.
48. Awate S., Wilson H.L., Lai K., Babiuk L.A., Mutwiri G. Activation of adjuvant core response genes by the novel adjuvant PCEP // *Molecular Immunology*. 2012. Vol. 51. №. 3-4. P. 292-303.
49. Andrianov, A.K. // *Polyphosphazenes for Biomedical Applications*. Wiley:

- Hoboken. USA. 2008. P. 45.
50. Dar A., Lai K., Dent D., Potter A., Gerdts V., Babiuk L.A., Mutwiri G.K. Administration of poly di(sodium carboxylatoethylphenoxy) phosphazene (PCEP) as adjuvant activated mixed Th1/Th2 immune responses in pigs // *Veterinary Immunology and Immunopathology*. 2012. Vol. 146. №. 3-4. P. 289-295.
51. Payne L.G., Jenkins S.A., Woods A.L., Grund E.M., Geribo W.E., Loebelenz J.R., Andrianov A.K., Roberts B.E. Poly di(carboxylatophenoxy)phosphazene (PCPP) is a potent immunoadjuvant for an influenza vaccine // *Vaccine*. 1998. Vol. 16. №. 1. P. 92-98.
52. Andrianov A.K., Marin A., Roberts B.E. Polyphosphazene polyelectrolytes: a link between the formation of noncovalent complexes with antigenic proteins and immunostimulating activity // *Biomacromolecules*. 2005. Vol. 6. №. 3. P. 1375-1379.
53. Andrianov A.K., Chen J., LeGolvan M.P. Poly(dichlorophosphazene) as a precursor for biologically active polyphosphazenes: synthesis, characterization, and stabilization // *Macromolecules*. 2004. Vol. 37. №. 2. P. 414-420.
54. Andrianov A.K., DeCollibus D.P., Gillis H.A., Kha H.H., Marin A., Prausnitz M.R., Babiuk L.A., Townsend, H., Mutwiri G. Poly[di(carboxylatophenoxy)phosphazene] is a potent adjuvant for intradermal immunization // *Proceedings of the National Academy of Science the USA*. 2009. Vol. 106. №. 45. P. 18936-18941.
55. Andrianov A.K., Decollibus D.P., Marin A., Webb A, Griffin Y., Webby R.J. PCPP-formulated H5N1 influenza vaccine displays improved stability and dose-sparing effect in lethal challenge studies // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2011. Vol. 100. №. 4. P. 1436-1443.
56. Payne L.G., Van Nest G., Barchfeld G.L., Siber G.R., Gupta R.K., Jenkins S.A. PCPP as a parenteral adjuvant for diverse antigens // *Developments in biological Standardization*. 1998. Vol. 92. P. 79-87.
57. Burova T.V., Grinberg N.V., Dubovik A.S., Olenichenko E.A., Orlov V. N.,

- Grinberg V.Y. Interpolyelectrolyte complexes of lysozyme with short poly[di(carboxylatophenoxy)phosphazene]. Binding energetics and protein conformational stability // *Polymer*. 2017. Vol. 108. P. 97-104.
58. Andrianov A.K, LeGolvan M.P. Characterization of poly [di(carboxylatophenoxy)-phosphazene] by an aqueous gel permeation chromatography // *Journal of Applied Polymer Science*. 1996. Vol. 60. №. 12. P. 2289-2295.
59. Miyata K., Muraoka K., Itaya T., Tanigaki T., Inoue K. Synthesis and thermal properties of polyesters from cyclotriphosphazene // *European Polymer Journal*. 1996. Vol. 32. №. 11. P. 1257-1261.
60. Tunca U., Hizal G. Synthesis and Characterization of Aromatic Poly(etherketone)s Containing Cyclotriphosphazene Units // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 1998. Vol. 36. №. 8. P. 1227-1232.
61. Fantin G., Fogagnolo M., Gleria M., Medici A., Minto F., Pedrini P. Cyclophosphazenes Containing Acetyl Salicylic (Aspirin) Substituents // *Tetrahedron*. 1996. Vol. 52. №. 28. P. 9535-9540.
62. Bing B., Li B. Synthesis, thermal property and hydrolytic degradation of a novel star-shaped hexa[*p*-(carbonylglycinomethyl- ester)phenoxy]cyclotriphosphazene // *Science in China Series B-Chemistry*. 2009. Vol. 52. №. 12. P. 2186-2194.
63. Xu G., Xu M., Li B. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance // *Polymer Degradation and Stability*. 2014. Vol. 109. P. 240-248.
64. Yang, Z., Zhang, W., Wang, T., Li, J. Improved thiophene solution selectivity by Cu^{2+} , Pb^{2+} and Mn^{2+} ions in pervaporative poly[bis(*p*-methylphenyl)phosphazene] desulfurization membrane // *Journal of Membrane Science*. 2014. Vol. 454. P. 463-469.
65. Gleria M., Minto F., Po R., Cardi N., Fiocca L., Spera S. Functionalization of poly(organophosphazenes), Thermally induced grafting reactions of maleates containing oxazoline groups onto aryloxy-substituted poly (organophosphazenes)

- // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1998. Vol. 199. №. 11. P. 2477-2487.
66. Allcock H.R., Visscher K.B., Y-Baek K. New Polyphosphazenes with Unsaturated Side Groups: Use as Reaction Intermediates, Cross-Linkable Polymers, and Components of Interpenetrating Polymer Networks // *Macromolecules*. 1996. Vol. 29. №. 8. P. 2721-2728.
67. Chistyakov E.M., Filatov S.N., Kireev V.V., Prudskov B.M., Chetverikova A.I., Chuyev V. P., Borisov R. S. Methacrylate composites containing maleic derivatives of cyclotriphosphazene // *Polymer Science Series B*. 2013. Vol. 55. №. 5–6. P. 355–359.
68. Morozowich N.L., Nichol J.L., Mondschein R.J., Allcock H.R. Design and examination of an antioxidant-containing polyphosphazene scaffold for tissue engineering // *Polymer Chemistry*. 2012. V. 3. P. 778–786.
69. Lu S.-Y., Hamelton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers // *Progress in Polymer Science*. 2002. №27. P. 1661-1712.
70. Chandrasekhar V., Krishnan V., Athimoolam A., Nagendran S. Polymer electrolytes based on polymers derived from phosphazenes // *Current science*. 2000. V.78. №. 4. P. 464-472.
71. Inoue K., Kaneyuki S., Tanigaki T. Polymerisation of 2-(4-methacryloyloxy)pentachlorotriphosphazene // *Journal of Polymer Science. Part A*. 1992. Vol. 30. №. 1. P. 145–148.
72. Selvaraj I.I., Chandrasekhar V. Copolymerization of 2-(4'-vinyl-4-biphenyloxy)pentachlorocyclotriphosphazene with acrylate and methacrylate monomers // *Polymer*. 1997. Vol. 38. №. 14. P. 3617–3623.
73. Heat resistant thermosetting phosphazene-imide copolymers: пат.0313862 Европа. заявл. 30.09.88, опубл. 03.05.89
74. Zhang X., Akram R., Zhang S., Ma H., Wu Z., Wu D. Hexa(eugenol)cyclotriphosphazene modified bismaleimide resins with unique thermal stability and flame retardancy // *Reactive and functional polymers*. 2017. V. 113. P.77-84.

75. Биличенко Ю.В. Функциональные производные олигомерных и полимерных фосфазенов. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2008. 119с.
76. Kireev V. V., Bredov N. S., Bilichenko Yu. V., Lysenko K. A., Borisov R. S., Chuev V. P. Epoxy oligomers based on eugenol cyclotriphosphazene derivatives // *Polymer science*. 2008. V. 50. P. 609-615.
77. Bertani R., Boscolo-Boscoletto A., Dintcheva N., Ghedini E., Gleria M., Mantia F. La., 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. №3. P. 245–266.
78. Бредов Н.С. Новые функциональные олигосилсесквиоксаны и олигофосфазены для модификации полимерных композиций стоматологического назначения: дис. ... канд. хим. наук. М., 2011. 134 с.
79. Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Солодухин А.Н., Киреев В.В., Бузин М.И., Борисов Р.С. Эвгенольные производные высших циклических хлорфосфазенов и эпоксидные олигомеры на их основе // *Успехи в химии и химической технологии*. 2013. №4. С. 93-97.
80. Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Solodukhin A.N., Kireev V.V., Buzin M.I., Borisov R. S. Eugenol derivatives of higher chlorocyclophosphazenes and related epoxy oligomers // *Polymer science*. 2013.V. 55. P. 241-251.
81. Kireev V.V., Bredov N. S., Prudskov B. M., Jianxin Mu, Borisov R. S., Sokol'skaya I. B., Chuev V. P. Oligo- and polysiloxanephosphazenes based on eugenol cyclotriphosphazene derivatives // *Polymer science*. 2011. V. 53. P. 64-72.
82. Allcock H., Kuharcik S. Hybrid phosphazene-organosilicon polymers – I. Background, rationale, and small-molecule model compound chemistry // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. 1995. V. 5. I. 4. P. 307 – 342.
83. 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. V. 93. №.1-4. P. 273-276.
84. 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. V. 76. P. 215-218.
85. 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 // Polymer Degradation and Stability. 2014. V. 103. №. 1. P. 96-112.
86. Liu F., Wei H., Huang X., Zhang J., Zhou Y., Tang X. Preparation and properties of novel inherent flame-retardant cyclotriphosphazene-containing epoxy resins // Journal of Macromolecular Science. Part B. V. 49. №. 5. P. 1002-1011.
87. Gu X., Huang X., Wei H., Tang X. Synthesis of novel epoxy-group modified phosphazene-containing nanotube and its reinforcing effect in epoxy resin // European Polymer Journal. 2011. V. 47. P. 903–910.
88. 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. №. 2. P. 234–243.
89. 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. V. 6. №. 3. P. 245–266.
90. Sirotin I.S., Bilichenko Y.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Prudskov B.M., Borisov R.S. Single-stage synthesis of phosphazene-containing epoxy oligomers // Polymer Science. Series B. 2014. V. 56. №4. P. 471–476.
91. 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 // *European Polymer Journal*. 1993. V. 29. №. 12. P. 1571-1579.
92. Allcock H.R., Smith D.E., Kim. Y.B. Poly(orgamophosphazenes) containg allyl side groups: cross-linking and modification by hidrosilylation // *Macromolecules*. 1994. №. 27. P. 5206-5215.
93. Inoue K., Itaya T. Synthesis and Functionality of Cyclophosphazene-Based Polymers // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2001. №. 74. P. 1-10.
94. Киреев В.В., Алексеенко Л.А., Кутепов Д.Ф., Коршак В.В. Исследование процессов образования и некоторых свойств полиариленоксифосфазенов // *Высокомолекулярные Соединения*. 1979. №. 21(1). С. 108-115.
95. Inoue K., Negayama S., Itaya T., Sugiyama M. Synthesis of well-defined polystyrene with multi-functional end groups utilizing cyclotriphosphazene // *Macromolecular Rapid Communications*. 1997. №. 18. P. 225-231.
96. Inoue K., Nakamura H., Ariyoshi S., Takagi M., Tanigaki T. Heat-Resistant Polymers Prepared from [(4'-(2-Vinyl)-4-biphenylyl)oxyl pentachlorocyclotriphosphazene // *Macromolecules*. 1989. V. 22. P. 4466-4469.
97. Hayashi M., Kojima K., Hirao A. Synthesis of Star-Branched Polymers by Means of Anionic Living Polymerization Coupled with Functional Group Transformation // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 2425-2433.
98. 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 // *RSC Advances*. 2015. V. 5. №. 107. P. 88382–88391.
99. Xiaojun G., Hao W., Xiaobin H., Xiaozhen T. Synthesis and Characterization of a Novel Curing Agent for Epoxy Resin Based on Phosphazene Derivatives // *Journal of Macromolecular Science*. 2010. V. 47. №. 8. P. 828-832.
100. Сиротин И.С. Фосфазены и области их применения [электронный ресурс] // «Наука вокруг» [сайт]. [2013]. // URL: <http://xn--80aage6acqmtyg.xn--p1ai/post/19/> (дата обращения: 21.12.2013).
101. Kumar D., Gupta A. D. Aromatic cyclolinear phosphazene polyimides based on

- a novel bis-spiro-substituted cyclotriphosphazene diamine // *Macromolecules* 1995. V. 28(18). P. 6323-6329.
102. Терехов И.В. Функциональные олигомерные арилоксициклотри-фосфазены и полимерные композиции на их основе: дис. ... канд. хим. наук. М., 2014. 124с.
103. Fatih A., Ihsan A., Soylemez B. Synthesis of fluorescence organocyclotriphosphazene derivatives having functional groups such as formyl, Schiff base and both formyl and Schiff base without using Ar or N₂ atmosphere // *Journal of Molecular Structure*. 2017. V. 1137. P. 387-395.
104. Maeda K., Kuroyanagi K., Sakurai S.-I., Yamanaka T., Yashima E. Enantioselective Adsorption of Chiral Amines on an Induced Helical Poly(bis(4-carboxyphenoxy)phosphazene): Chiral Filter Effect // *Macromolecules*. 2011. V. 44. №. 8. P. 2457-2464.
105. Yashima E., Maeda K., Yamanaka T. Helicity Induction and Conformational Dynamics of Poly(bis(4-carboxyphenoxy)phosphazene) with Optically Active Amines // *Journal of American Chemical Society*. 2000. V. 122. №. 13. P. 7813-7814.
106. Magiri R.B., Lai K., Chaffey A.M., Wilson H.L., Berry W.E., Szafron M.L., Mutwiri G.K. Response of immune response genes to adjuvants poly [di(sodium carboxylatoethylphenoxy)phosphazene] (PCEP), CpG oligodeoxynucleotide and emulsigen at intradermal injection site in pigs // *Veterinary Immunology and Immunopathology*. 2016. V. 175. №. 1. P. 57–63.
107. Mutwiri G., Benjamin P., Soita H., Babiuk L.A. Co-administration of polyphosphazenes with CpG oligodeoxynucleotides strongly enhances immune responses in mice immunized with hepatitis B virus surface antigen // *Vaccine*. 2008. V. 26. №. 22. P. 2680-2688.
108. Shim D.-H., Ko H.-J., Volker G., Potter A.A., Mutwiri G., Babiuk L.A., Kweon M.-N. Efficacy of poly[di(sodium carboxylatophenoxy)phosphazene] (PCPP) as mucosal adjuvant to induce protective immunity against respiratory pathogens //

Vaccine. 2010. V. 28. №. 11. P. 2311-2317.

109. Cui Y., Zhao X., Tang X., Luo Y. Novel micro-crosslinked poly(organophosphazenes) with improved mechanical properties and controllable degradation rate as potential biodegradable matrix // *Biomaterials*. 2004. V. 25. №. 3. P. 451-457.
110. Garlapati S., Eng N.F., Wilson H.L., Buchanan R., Mutwiri G.K., Babiuk L.A., Gerds V. PCPP (poly[di(carboxylatophenoxy)-phosphazene]) microparticles co-encapsulating ovalbumin and CpG oligo-deoxynucleotides are potent enhancers of antigen specific Th1 immune responses in mice // *Vaccine*. 2010. V. 28. №. 52. P. 8306-8314.
111. Lu Y., Salvato M.S., Pauza C.D., Li J., Sodroski J., Manson K., Wyand M., Letvin N., Jenkins S., Touzjian N., Chutkowski C., Kushner N., Le Faile M., Payne L.G., Roberts B. Utility of SHIV for testing HIV-1 vaccine candidates in macaques // *Journal of Acquired Immune Deficiency Syndromes and Human Retrovirology*. 1996. V. 12. P. 99-106.
112. Jin K.K., Toti U.S., Song R., Youn S.S. A macromolecular prodrug of doxorubicin conjugated to a biodegradable cyclotriphosphazene bearing a tetrapeptide // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2005. V. 15. №. 15. P. 3576-3579.
113. Greish Y. E., Bender J. D., Lakshmi S., Brown P. W., Allcock H. R., Laurencin C. T. Formation of hydroxyapatite–polyphosphazene polymer composites at physiologic temperature // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2006. V. 77. P. 416-425.
114. Brown J.L., Lakshmi S. N., Bender J., Allcock H. R. , Laurencin C.T. The formation of an apatite coating on carboxylated polyphosphazenes via a biomimetic process // *Materials Letters*. 2007. V. 61. P. 3692–3695.
115. Greish Y.E., Bender J.D., Lakshmi S., Brown P.W., Allcock H.R., Laurencin C.T. Low temperature formation of hydroxyapatite-poly(alkyloxybenzoate)phosphazene composites for biomedical applications // *Biomaterials*.

2005. V. 26. P. 1–9.
116. Song S-Ch., Lee S. B., Lee B. H., Ha H-W., Lee K-T., Sohn Y. S. Synthesis and antitumor activity of novel thermosensitiveplatinum(II)–cyclotriphosphazene conjugates // *Journal of Controlled Release*. 2003. V. 90. P. 303-311.
117. Inoue K., Miyamoto H., Itaya T. Ionic Conductivity of Complexes of Novel Multiarmed Polymers with Phosphazene Core and LiClO_4 // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 1997. V. 35. P. 1839-.
118. Ling Y., Jiao J., Zhang M., Liu H., Bai D., Feng Y., He Y. A porous lanthanide metal–organic framework based on a flexible cyclotriphosphazene functionalized hexacarboxylate exhibiting selective gas adsorption// *Crystal Engineering Communications*. 2016. V. 18. P. 6254-6261.
119. Uslu A., Tümay S. O., Senocak A., Yuksel F., Özcan E., Yeilot S. Imidazole/benzimidazole-modified cyclotriphosphazenes as highly selective fluorescent probes for Cu^{2+} : synthesis, configurational isomers, and crystal structures // *Dalton Transactions*. 2017. V. 46. P. 9140-9156.
120. Ling Y., Bai D., Feng Y., He Y. Alkaline earth-based coordination polymers derived from a cyclotriphosphazene-functionalized hexacarboxylate // *Journal of Solid State Chemistry*. 2016. V. 242. P. 47-54.
121. Marsh W, Trotter J Crystal and molecular structure of hexaphenoxycyclotriphosphazene, $[\text{NP}(\text{OPh})_2]_3$ // *Journal of Chemical Society*. 1971. P. 169-173.
122. Bandoli G., Casellato U., Gleria M., Grassi A., Montoneri E., Pappalardo G.C. Solid-state structure and solution conformation of 2,2,4,4,6,6,-hexa-(p-chlorophenoxy)cyclotri- λ 5-phosphazatriene. X-Ray and dipole moment studies // *Dalton Transactions*. 1989. P. 757.
123. You G.Y., Cai Z., Peng H., Tan X.S., He H.W. A well-defined cyclotriphosphazene based epoxy monomer and its application as a novel epoxy resin: synthesis, curing behaviors, and flame retardancy // *Phosphorus Sulfur Silicon Related Elements*. 2014. V. 189 №.4. P. 541-550.
124. Grosse-Sommer A., Prud'homme R.K. Degradable phosphazene-crosslinked

hydrogels // Journal of Controlled Release. 1996. V. 40. P. 261-267.

125. Kireev V. V., Chistyakov E. M., Filatov S. N., Tupikov A. S., Panfilova D. V., Chetverikova A. I., Polymeric dental composites modified with carboxy phosphazene methacrylates // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. V. 88. №. 5. P. 826-830.