

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Тупиков Антон Сергеевич

**Дикетосодержащие олигофосфазены и
комплексообразующие полиимины на их основе**

02.00.06 Высокмолекулярные соединения

02.00.03 Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

кандидат химических наук, доцент

Чистяков Е.М

доктор химических наук, профессор

Филатов С.Н.

Москва – 2019 год

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР8
1.1. Полиимины8
1.1.1. Получение полииминов10
1.1.1.1. Реакции поликонденсации10
1.1.1.2. Химическая и электрохимическая полимеризация иминных мономеров12
1.1.2. Свойства полииминов14
1.1.2.1. Термостойкость14
1.1.2.2. Оптоэлектронные свойства14
1.1.2.3. Электропроводящие свойства15
1.1.2.4. Механические свойства15
1.1.3. Повышение растворимости полииминов16
1.2. Фосфазены19
1.2.1. Получение циклофосфазенов21
1.2.2. Органофосфазены24
1.2.2.1. Аминофосфазены28
1.2.2.2. Алкокси- и арилоксифосфазены30
1.2.2.3. Функциональные арилоксифосфазены37
1.3. β -дикетоны40
1.3.1. Способы получения β -дикетонов42
1.3.2. Химические свойства β -дикетонов47
1.3.3. Дикетонаты редкоземельных металлов48

1.3.4. Применение металлокомплексных соединений на основе β -дикетонов в OLED – устройствах50
1.3.5. Циклические органофосфазены, содержащих в своём составе β -дикето-группы52
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ55
2.1. Характеристика исходных веществ55
2.2. Методики синтезов62
2.3. Методы анализа71
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.72
3.1. Получение фосфазена, содержащего β -дикето-группы на основе кетосодержащего арилоксициклотрифосфазена.74
3.1.1. Синтез и исследование гекса-пара-ацетофеноксициклотрифосфазена.74
3.1.2. Синтез и исследование β -дикетона на основе гекса-пара-ацетофеноксициклотрифосфазена81
3.2. Получение фосфазена, содержащего β -дикето-группы на основе арилоксициклотрифосфазена, содержащего сложноэфирные группы.83
3.2.1. Синтез и исследование гекса-пара-ацетофеноксициклотрифосфазена и β -дикетона на его основе.83
3.2.2. Исследование влияния на конденсацию арилоксифосфазена, содержащего сложноэфирные группы, и кетона длинны алкильного радикала и положения функциональной группы в фенильном кольце.88
3.3. Получение комплексообразующих мономеров на основе пара-гидроксibenзальдегидного производного циклотрифосфазена.98
3.3.1. Синтез арилоксифосфазена содержащего азометиновые группы.98

3.3.2. Синтез и исследование β -дикетона на основе гекса-пара-формилфеноксициклотрифосфазена.105
3.3.3. Синтез и исследование полииминов на основе дикетофосфазена.110
ВЫВОДЫ119
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ123
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Полиимины, как полимеры с сильно конъюгированными цепями, привлекли большое внимание, поскольку они представляют собой научный интерес, а также являются многообещающими материалами для широкого спектра применений, например в электронике, оптоэлектронике и фотонике. Введением в состав таких полимеров звеньев, склонных к координированию ионов различных металлов получены высокомолекулярные металлокомплексные соединения, которые используют, например, как катализаторы или носители люминофоров в светоизлучающих устройствах. В качестве модифицирующих звеньев указанных полииминов могут выступать арилоксифосфазены, содержащие в своём составе комплексообразующие β -дикето-группы - хорошо известные хелатирующие лиганды, которые, благодаря своей полифункциональности, так же могут участвовать при образовании полимерной цепочки в реакции поликонденсации с образованием полииминов. Фосфазеновая составляющая синтезированных полииминов способна придать последним уникальные свойства, такие как повышенная химическая и термическая стойкость, а так же биоинертность.

Целью настоящей диссертации является синтез новых β -дикетонсодержащих арилоксифосфазенов и комплексообразующих полииминов на их основе, а так же изучение свойств последних. Для реализации этой цели в рамках работы решали следующие конкретные задачи:

-разработка методов синтеза новых дикетосодержащих мономеров на основе промышленно доступных органических соединений и гексахлорциклотрифосфазена

-синтез полимеров на основе полученных мономеров и исследование влияния используемых диаминов на свойства получаемых полииминов

-оценка комплексообразующей способности синтезированных полииминов на примере ионов европия.

Научная новизна

- синтезировано и охарактеризовано 3 ранее неизвестных арилоксифосфазена, содержащих β -дикето-группы;

- на основе синтезированных β -дикетосодержащих фосфазенов получены полиимины, установлено влияние используемых диаминов на гидрофобность, адгезию к аппретированным поверхностям, термические, а так же люминесцентные свойства образующихся полимеров;

-изучено влияние фосфазенового кольца, а так же положения функциональных групп в ароматических заместителях при атоме фосфора, на путь реакции конденсации функциональных сложноэфирных или кето-групп арилоксифосфазена с кетонами или сложными эфирами соответственно (конденсация Кляйзена).

Практическая значимость результатов диссертации

Благодаря использованию β -дикетосодержащего арилоксифосфазена в качестве мономера, удалось получить полиимины, способные координировать ионы различных металлов. Введение в состав полимера ионов европия позволило получить материал, с сильным поглощением в дальней УФ-области спектра и интенсивным излучением в красной области, что делает такой материал хорошим индикатором жесткого УФ-излучения. Высокая термостойкость в совокупности с люминесцентными свойствами позволяют использовать металлокомплексные полимеры на основе синтезированных β -дикетонов в качестве носителя люминофора в светоизлучающих устройствах.

Металлокомплексные соединения с карбонилем молибдена могут быть применены в качестве компонента иницирующей системы для полимеризации

трихлорорганическое соединение – карбонил металла, позволяющей синтезировать полиакрилаты с высокой молекулярной массой.

Используемые методы исследования. В настоящей работе использованы следующие основные методы исследования: ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР-спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, ТГА, ДСК, определение гидрофобности измерением краевых углов смачивания, определение адгезионной прочности методом решетчатых надрезов, спектрофлуориметрия.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на: Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, 2015); Международной конференции-школе по химии и физико-химии олигомеров (Волгоград, 2015); V международной конференции-школе по химической технологии ХТ'16 (Волгоград, 2016); X конкурсе проектов молодых ученых (Москва, РХТУ, 2016); 16thInternational multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2016 (16я международная мультидисциплинарная геоконференция SGEM 2016, Албена, Болгария, 2016).

Публикации

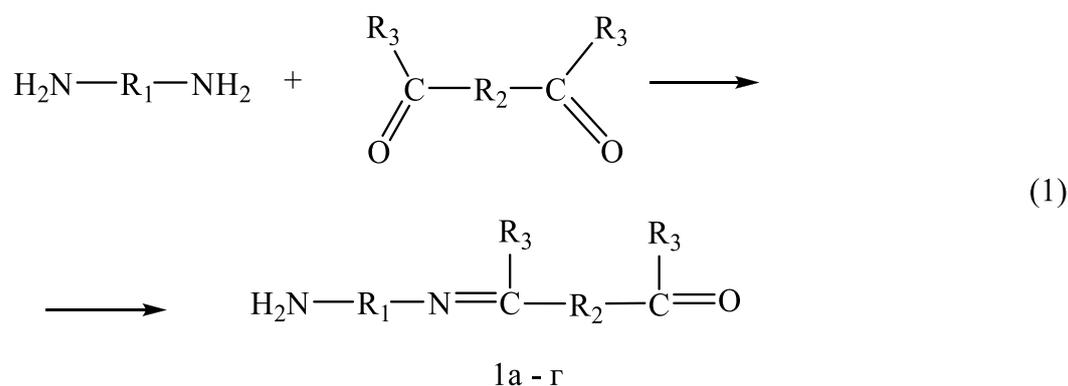
По результатам диссертации опубликовано 12 научных статей, из них 6 в изданиях, рекомендованных ВАК, получено 2 патента РФ, отдельные разделы диссертации представлены на 5 научных конференциях, в том числе международных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения №14.574.21.0171 уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57417X0171.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Полиимины

За последние несколько лет полимеры с сильно конъюгированными цепями привлекли большое внимание, поскольку они представляют собой научный интерес, а также являются многообещающими материалами для широкого спектра применений, например в электронике, [1] оптоэлектронике [2] и фотонике. [3] Было опубликовано множество обзоров, имеющих в качестве основных конъюгированных систем типа полиацетилены, полифенилены, полифениленвинилены, полипиррол, политиофен или полианилин.[1,4]. К перечисленным системам следует добавить и менее изученный класс - полиимины, которые также известны как полимерные основания Шиффа, полимеры, которые синтезируются реакцией поликонденсации между диамином или гидразином с диальдегидом или бис-кетоном, как показано на схеме (1):



где:

R₁	R₂	R₃	Полимер
Алкил- или арил-	Алкил- или арил-	H	1a
n=1	Алкил- или арил-	H	1б
Алкил- или арил-	Алкил- или арил-	Алкил- или арил-	1в
n=1	Алкил- или арил-	Алкил- или арил-	1г

В зависимости от используемых мономеров полиимины подразделяются на полиазометины (1а) или полиазины (1б), которые получают взаимодействием диальдегидных соединений с диаминами и гидразином, соответственно, и поликетамины (1в) или поликетазины (1г), для получения которых, в отличие от двух предыдущих, в качестве дикарбонильных соединений используются бискетоны.

Впервые полимер из класса полиимидов был синтезирован в 1923 году Адамсом и др. [5] реакцией поликонденсации между терефталдегидом и бензидином или о-анизидином. В 1938 году Стеинкопф и Эгер [6] получили нерастворимый и неплавкий продукт при проведении реакции гидразина с терефталдегидом или изофталдегидом в расплавленном состоянии. Марвел и Хилл [7] в 1950 году так же пытались синтезировать полиимид, проводя взаимодействие ароматических диальдегидов с о-фенилендиамином и гидразином в растворе, однако получили низкомолекулярные продукты, нерастворимые в реакционной среде. Большой вклад в исследование полиимидов внесла исследовательская группа Д'Алелио [8], которая показала высокую термическую стабильность новых полимерных соединений, что открывало большие перспективы использования их в авиастроительной отрасли. В 1990 году были обнаружены электролюминесцентные свойства ароматических полиазометинов (рис 1а), что позволяло использовать такие соединения вместо поли(п-фениленвинилена) (рис 1б), являющегося первым электролюминесцентным полимером [9], поскольку их синтез значительно проще. Кроме того, авторами был получен полиазин (рис 1в), который стал аналогом полиацетилен (рис 1г), наиболее известного проводящего органического полимера [1], однако, в отличие от последнего полиазин не окисляется на воздухе и достаточно термически стабилен.

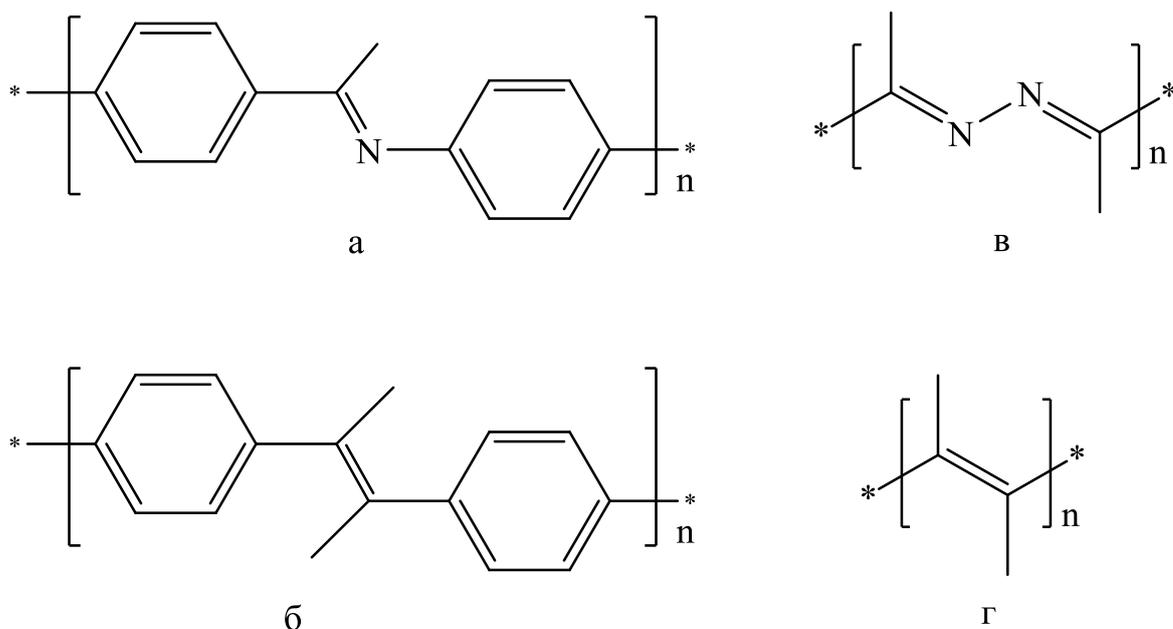


Рисунок 1 - электропроводящие полиимины и их аналоги.

Полиимины привлекли большое внимание с научной и практической точек зрения, поскольку являются хорошими плёнкообразующими полимерами с повышенной термической стабильностью, высокими прочностью и модулем упругости [10-14], а так же как перспективные электронные материалы с полупроводниковыми [15-17], нелинейно оптическими [18] свойствами, и способностью образовывать хелаты [19].

1.1.1. Получение полииминов

1.1.1.1. Реакции поликонденсации

Как правило, полиимины получают реакцией поликонденсации дикарбонильных соединений с диаминами в твердой фазе или в растворе. Достаточно подробно получение таких соединений описано в обзорных статьях [20,21].

Элементарной стадией поликонденсации диаминов с дикарбонильными производными является нуклеофильная атака аминогруппы на карбонильную

связь с последующей дегидратацией тетраэдрического промежуточного соединения [22]. Поэтому скорость реакции зависит от нуклеофильности диамина и электрофильности карбонильного соединения. Как правило, реакционная способность диаминосодержащих соединений уменьшается с их основностью: гидразин > алифатический диамин > ароматический диамин. В случае дикарбонильных соединений наблюдается следующий порядок: диальдегид > бискетон > хинон [23]. Авторы статей [22, 23] подчеркивают, что конденсация алифатических диаминов с диальдегидами в растворе является быстро протекающей сильно экзотермической реакцией, в то время как для взаимодействия диаминов с хинонами необходимо подбирать условия.

Проведение процесса поликонденсации в расплаве трудно контролировать, что приводит к протеканию большого количества побочных реакций и, как следствие, сильному загрязнению получаемых полимеров. Поэтому наиболее распространенный способ получения полиимина - это поликонденсация в растворе, что подтверждается многочисленными научными статьями [12, 16, 20-23].

Авторами обзорной статьи [20] было проанализировано большое количество публикаций, благодаря чему было установлено, что получение полииминов путём поликонденсации в растворе сильно затруднено при использовании метанола, этанола или содержащей кислоты Льюиса воды в качестве растворителя, поскольку, из-за выделяющейся в ходе реакции воды, в системе достаточно быстро устанавливается равновесие. Наиболее подходящими растворителями являются те, которые плохо смешиваются с водой, как, например, бензол или толуол, что позволяет эффективно удалять воду из реакции, тем самым смещая равновесие в сторону образования продуктов. Однако молекулярная масса полученных в данных растворителях полииминов достаточно низкая, это связано с тем, что образующиеся полимеры имеют жесткую структуру и плохо растворяются в реакционной среде, что приводит к осаждению полимеров и, как следствие, вывод их из зоны реакции.

Использование полярных апротонных растворителей, таких как тетрагидрофуран (ТГФ), N, N-диметилацетамид (ДМАА), N, N-диметилформаид (ДМФА), N-метилпирролидон, диметилсульфоксид (ДМСО), или протонных растворителей, например, м-крезол или п-хлорфенол, позволяют значительно увеличить молекулярную массу получаемых полимеров, поскольку они более растворимы в этих растворителях. Добавление таких солей, как хлорид кальция или лития способствуют повышению растворимости продуктов поликонденсации в реакционной среде, что так же позволяет получить более высокомолекулярный продукт.[20]

Процесс получения полииминов может протекать как в отсутствии, так и в присутствии катализаторов, в роли которых, обычно, выступают кислоты - соляная, серная, уксусная, трифторуксусная и п-толуолсульфокислота, добавленные в реакционную среду в небольших количествах. [21] Так же возможно использование солей, являющихся кислотами Льюиса, например хлориды цинка или алюминия, однако их примеси, включенные в полимер, значительно ухудшают полупроводниковые свойства последнего [21, 23].

Помимо проведения поликонденсации в расплаве и в растворе, авторами статей [24-26] была предложена методика проведения процесса в паровой фазе, при котором полимер осаждается тонкой плёнкой. Для этого использовались терефталдегид с фенилендиамином или гидразином.

1.1.1.2. Химическая и электрохимическая полимеризация иминных мономеров

Вторым методом синтеза полииминов является химическое или электрохимическое окисление мономеров, имеющих ароматические и гетероциклические кольца на концах молекул, в основной цепи которых имеются азометиновые или азиновые группы [27-33]. Примеры мономеров для проведения

такой полимеризации представлены на рисунке 2. Данный метод основан на на одноэлектронном окислении ароматических колец в катион-радикалы и их дальнейшему межмолекулярному взаимодействию, сопровождающемуся отщеплением двух протонов [27, 28].

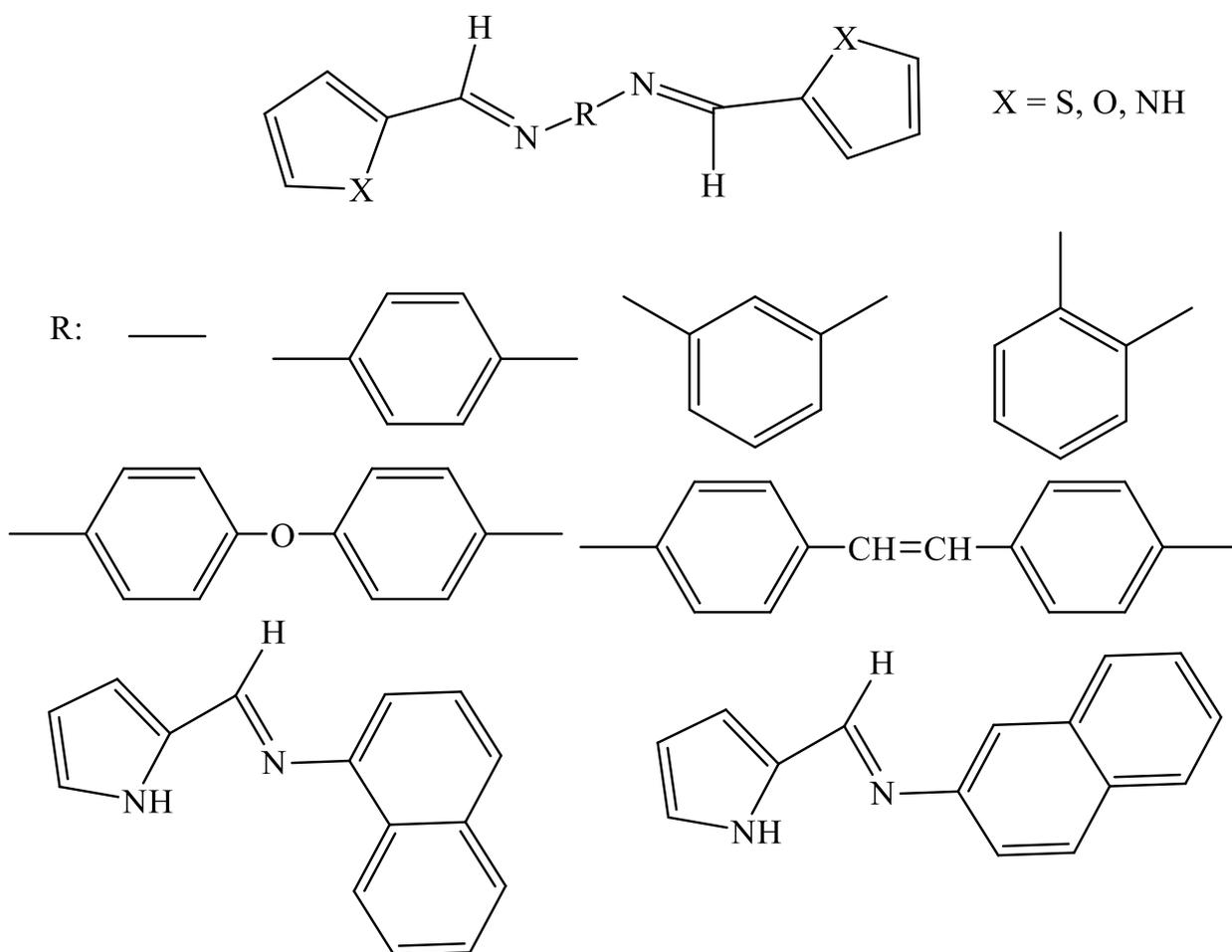


Рисунок 2 – Структура некоторых мономеров, используемых при получении полииминов.

Электрохимическая генерация активных центров полимеризации имеет преимущество перед химической, которое заключается в контроле скорости инициирования и концентрации активных центров [29]. Такой метод позволяет получать полимеры в виде плёнок необходимой толщины непосредственно из раствора мономера на поверхности электрода.

Для проведения химической генерации активных центров полимеризации используются такие окислители, как $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, гидрат треххлористого железа

($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), безводный FeCl_3 и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ [31-33]. Первые два окислителя, из-за низкого потенциала окисления (0,8 эВ против электрода Ag/Ag^+), способны полимеризовать только мономеры, содержащие пиррольные группы, в то время как для окисления тиофеновых групп требуется более сильные окислители [27].

Мономеры для получения полииминов такими способами получают путём каталитической конденсации диаминов (как алифатических, так и ароматических, с ароматическими или гетероциклическими альдегидами [30].

1.1.2. Свойства полииминов

1.1.2.1. Термостойкость

Полиимины характеризуются высокой термической стабильностью, даже несопряженные полимеры, полученные из алифатических диаминов и терефталальдегида сохраняют свои свойства вплоть до 300 °С в инертной атмосфере и 250 °С на воздухе [8]. Полиимины, полученные из ароматических диаминов и карбонильных соединений, имеют гораздо большую термостойкость – 500-550 °С в инертной атмосфере и 430-480°С на воздухе [8].

1.1.2.2. Оптоэлектронные свойства

В периодической научной литературе встречаются работы, посвященные изучению нелинейных оптических свойств второго и третьего порядков полииминов. Так, например, автрами работ [34, 35] проводились различные теоретические исследования, такие как теория молекулярных орбиталей и др. Так же есть ряд работ, в которых используются экспериментальные методы исследования. Например, авторами статей [36, 37] исследовались свободные плёнки, изготовленные из ароматических полиазометинов с гибкими боковыми цепями, а в работах [26, 34] были исследованы плёнки, изготовленные с помощью

химического осаждения из паровой фазы с помощью электрического поля. По результатам исследований, нелинейная оптическая восприимчивость третьего порядка полиазометинов на основе терефталальдегида, гидрокси- или метокситерефталальдегида и п-фенилендиаминна составляла от 10^{-12} до 10^{-11} esu [37], а для осажденных из паровой фазы плёнок на основе терефталальдегида и п-фенилендиаминна составили $2,8 \times 10^{-11}$ esu [26].

1.1.2.3. Электропроводящие свойства

Полиазины представляют собой конъюгированные полимеры, которые являются аналогами полиацетилена, но, в отличие от последнего, более устойчивы к внешнему воздействию. В свою очередь, полиазометины являются аналогом полиарилениленов. Присутствие гетероатома также сравнивает полиазометины с другими проводящими полимерами, такими как полипиррол, политиофен и полианилин [1].

Достаточно большое количество статей посвящены исследованию электропроводящих свойств полииминов [1, 20, 23, 38-42].

1.1.2.4. Механические свойства

Ароматические полиимины являются жесткими молекулами, имеющими стержневую структуру и обладающими большим разбросом в их оптических, электрических и термомеханических свойствах. Волокна, получаемые из полииминов применяются для армирования термопластичных полимеров [43, 44]. Авторами статей [13,14] были получены волокна высокой жесткости и прочности за счет вращения расплава, за счет чего происходило спонтанное ориентирование молекул в направлении потока. В работе [13] описано дополнительное улучшение свойств получаемых волокон термическим отжигом при

температурах, близких к температурам течения. Улучшение свойств объясняется увеличением степени кристалличности и увеличению молекулярной массы.

Полиимины, содержащие гидроксильные группы в орто-положении ароматического кольца относительно иминовой связи, способны координировать ионы металлов, что приводит к увеличению механических свойств за счет усиления межмолекулярных сил сцепления волокон [45, 46].

1.1.3. Повышение растворимости полииминов

Основным недостатком линейных азометиновых полимеров является их ограниченная растворимость в большинстве органических растворителей из-за их жесткой структуры цепи, что также является основной причиной их низкой молекулярной массы. Поскольку растущая макромолекулярная цепь из-за низкой растворимости выходит из зоны реакции во время поликонденсации уже при низких степенях конверсии, высокомолекулярные полимеры не могут быть получены.

Существует несколько методов улучшения растворимости полииминов:

- Вставка гибких связей между ароматическими кольцами основной цепи;
- Введение алифатических или ароматических боковых заместителей в полимерную цепь;
- Внедрение в полимерную цепь структурных неровностей в виде изломов, изгибов и т.д.

Представленные методы подразумевают под собой получение новых мономеров. Первые попытки получения таких мономеров основывались на введении гибких связей (-O-, -CH₂-, S, -SO₂- и т. д.) между ароматическими кольцами [47, 48, 49, 50], а так же на использовании менее симметричных мономеров [49, 51]. Так, например, полиимины, полученные из фтальдегида,

имеющего альдегидные группы в орто- или мета-положении, имеют менее симметричную структуру и приводят к образованию более растворимых полимеров, чем аналогичные соединения на основе терефталальдегида[51].

Авторами статей [49, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58] были предприняты попытки синтеза новых диаминов для получения более растворимых полииминов. Мономеры диамина, содержащие объемные заместители, такие как 2,5-бис (4-аминофенил) - 3,4-дифенилтиофен, [53] 3,4-бис (4-аминофенил) -2,5-дифенилтиофен или пиррол [54] 3,5,3',5'-тетрафенил-п-терфенил, [55] 4,4-диаминотрифенилметан, [56] цис- или транс-1,2-бис (4-аминофенил) -1, 2-тетрафенилэтилен, [57] 3,3'-замещенный бензидин, содержащий -CF₃, -CH₃, и -OCH₃ группы, [49, 52, 58] или диамины на основе дифенилфлуорена [59] были использованы в сочетании с ароматическими диальдегидами. Полученные таким образом полимеры показывают аморфные структуры при дифракции рентгеновских лучей и имеют термическую стабильность до 400 °С.

Использование дикетонов, имеющих алкильные заместители, как, например, 2,3-бутандион, 3,4-гександион и 4,5-октандион с п-фенилендиамином, приводят к образованию поликетаминов, растворимых в обычных органических растворителях. [60]

Другим способом улучшения растворимости полимера было введение диалкоксизаместителей в терефталальдегиде. Серия полностью ароматических и растворимых полииминов была синтезирована поликонденсацией раствора 1,4-фенилендиамина с 2,5-бис (н-алкилокси) метилтерефталальдегидом (-CH₂OC_nH_{2n+1}, где n равно 4, 6, 8, 12), [61] 2,5-бис (н-алкилокси) терефталальдегидом (-OC_nH_{2n+1}, где n равно 12) [62] или 2-этилгексилокси-5-метокситерефталальдегидом [63]. Все эти полимеры растворимы в хлороформе, четыреххлористом углероде, ТГФ, бензоле, толуоле и имеют молекулярные массы Mw.> 100000 [63]. Однако термическая стабильность таких полимеров ниже и определяется длиной диалкокси заместителей[59]. Фазовое поведение ПИ изучалось с помощью ДСК,

широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей и поляризационной оптической микроскопии, в результате чего было обнаружено три фазовых перехода. [64] Первый, который обнаруживается в районе 100°C , наблюдается только для полииминов, имеющих длины боковых цепей более четырех метиленовых единиц, и не изменяется с увеличением длины боковой цепи. Авторами статьи этот переход был приписан твердофазному превращению и соответствует уменьшению упорядочивания боковых цепей. Второй переход наблюдался при различных температурах и возникал из-за плавления кристаллической фазы с образованием мезофазы. Третий переход, наблюдаемый при примерно 250°C только для полииминов с $n=12$, присваивается мезофазо-изотропному переходу. [64]

Исследовательскими группами Дестри [36, 65, 66] и Канатзидиса [67] были получены диальдегидные мономеры на основе 2,5-дифтор-3-бутилтиофена, [43] 2,5-диформетил-3-додецила или 3-гексилтиофена, [36, 65] 2,5-дифтор-3,4-дидодецилтиофена, [65] 2,5-дифорил-3,0,4-дибутил- α -тиотиофена [67] или 2,5-дифтор-3-гексилтетразамещенного сесквитиенилена [66]. Полученные на основе этих соединений полимеры растворимы в хлорированных алифатических и ароматических растворителях, бензоле, толуоле, ацетоне и ТГФ.

В работе [56] сообщается о получении растворимых полииминов на основе бис-альдегидов, несущих 2,5-дифенилтиофен- и дифенилбутадиеновые группы и 4,4-диаминотрифенилметан. Авторами работы [68] были синтезированы водорастворимые полиимины путем поликонденсации диаминов, содержащих сульфонатные группы с ароматическими диальдегидами.

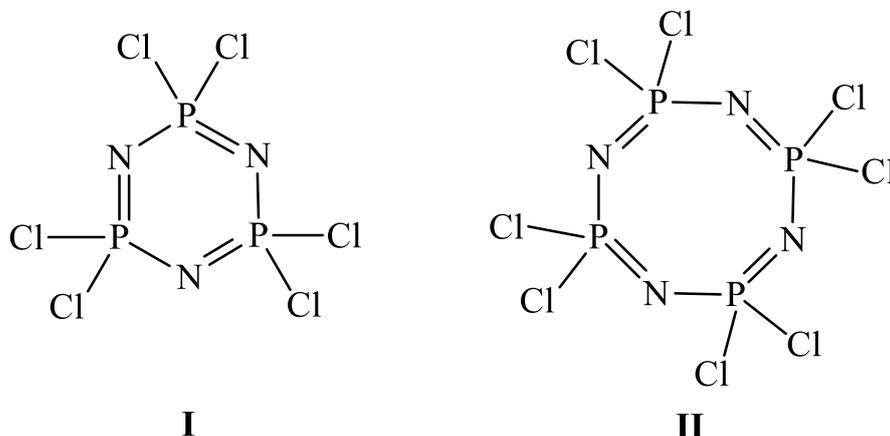
Интересный способ получения полииминов описывается в работе [69]. Авторами получен полимер путем гомополиконденсации соединений, имеющих как аминные, так и альдегидные функциональные группы в рамках одной молекулы. Такие полимеры представляют интерес для получения тонких плёнок при изготовлении оптоволоконных проводников и канальных волноводов.

Присутствие атомов азота в основной цепи полииминов относит их к разряду гетероцепных полимеров, в области которых достаточно большой интерес представляют собой фосфазены.

1.2. Фосфазены

Среди неорганических гетероциклических соединений можно выделить достаточно интересную группу Циклофосфазенов, исследованием которых не одно десятилетие занимается достаточно большое количество ученых. Тема циклических фосфазенов достаточно тесно связана с линейными полифосфазенами, так же как связаны между собой циклические и полисилоксаны - ещё один широко распространённый представитель органо-неорганических соединений. Среди многочисленных работ, посвященных фосфазенам, имеется несколько книг [70, 71], главы в книгах [72, 73], а так же обзорные статьи [74 - 80].

Циклофосфазены - это неорганические гетероциклические соединения, состоящие из повторяющихся звеньев $[N=PX_2]$, в которых пятивалентный фосфор имеет два боковых заместителя, в то время, как трехвалентный азот их не имеет. Среди циклофосфазенов, благодаря относительно простому получению и выделению, наиболее распространенными являются циклические тример (I) и тетрамер (II):



Циклофосфазены впервые были получены Либигом и Волером в 1834 году [70], однако только в 1895 - 1897 гг. они были подробно изучены Стоксом [70]. Только после этих исследований к химии фосфазенов появился научный интерес, который, в первую очередь, связан с возможностью замещения галогенов при атоме фосфора на различные органические заместители, что, безусловно, позволяет использовать подобные соединения в достаточно широком диапазоне научных и практических интересов. Поэтому достаточно большое число работ посвящено изучению регио- и стерео- селективности реакции замещения, кинетикой этих реакций, а так же структурное изучение образующихся продуктов [80]. Так же стоит отметить, что некоторые научные исследования были посвящены полимеризации $P_3N_3Cl_6$ с раскрытием цикла, в результате которой образуется линейный полифосфазен $-[N=PCl_2]_n-$ (**III**). Сам по себе полифосфазен **III** не имеет практического интереса, ввиду сильной гидролитической чувствительности связей P-Cl, однако исследователями было получено множество устойчивых полимеров, путём замещения атомов хлора различными органическими заместителями (рисунок 3) [81].

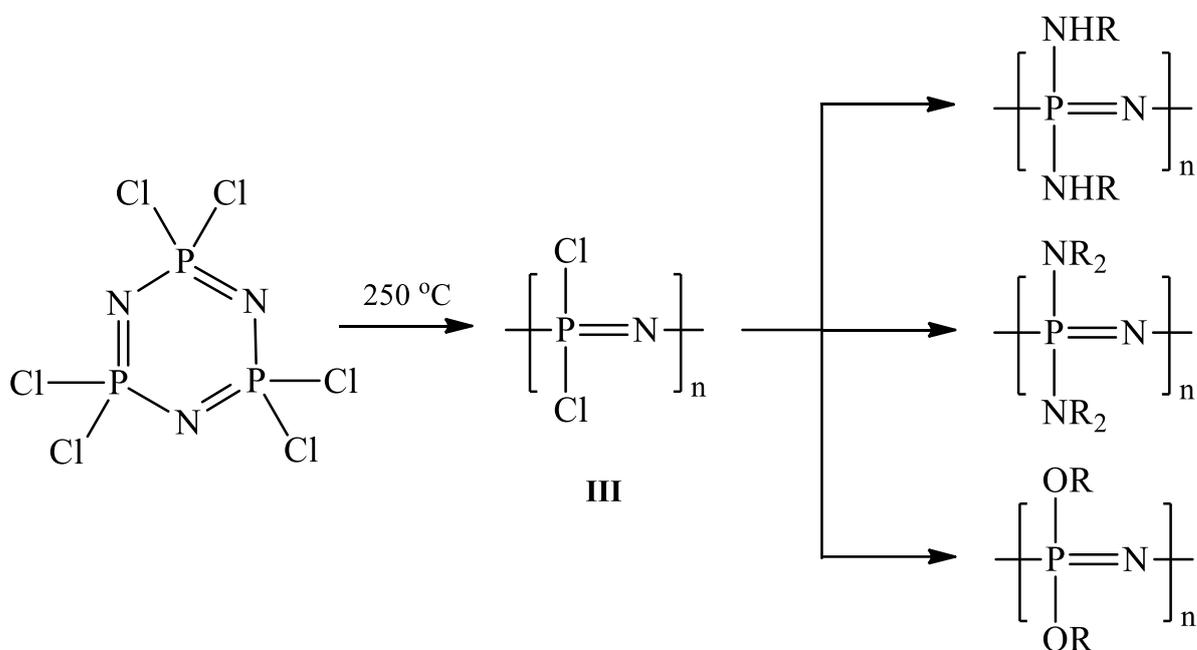
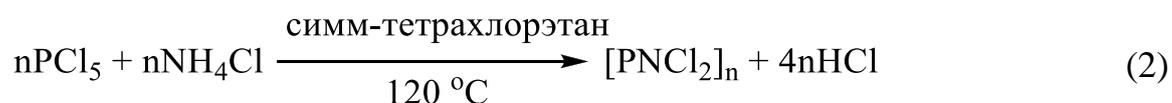


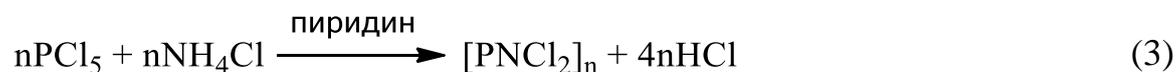
Рисунок 3 – Синтез полиорганосфазенов

1.2.1. Получение циклофосфазенов

Впервые гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ) был выделен в небольшом количестве Либихом и Вёлером при изучении реакции взаимодействия пентахлорида фосфора с аммиаком [70]. Позже Стокс по реакции хлористого аммония и пентахлорида фосфора выделил и правильно идентифицировал ГХФ [70]. В работах Шенка и Рёмера улучшен метод получения циклических фосфазенов из хлорида аммония и пентахлорида фосфора в запаянной ампуле при температуре 150-200°C в среде симм-тетрахлорэтана, который использовался в качестве растворителя (схема 2) [82]. В результате образуется смесь циклических и линейных продуктов, которые, в дальнейшем, разделяются фракционной перегонкой в глубоком вакууме [70, 73, 79, 80, 82]. Механизм взаимодействия хлорида аммония и пентахлорида фосфора достаточно хорошо изучен и приведён во многих научных работах [70, 71, 72, 74, 75, 80, 82].



В 1969 году на кафедре Химической технологии пластических масс был разработан метод частичного аммонолиза пятихлористого фосфора в среде безводного пиридина, который так же выступает в качестве акцептора выделяющегося хлороводорода (схема 3):



В данных условиях взаимодействие реагентов проходит быстро и сопровождается сильным саморазогревом смеси. Основным продуктом реакции является ГХФ с незначительным количеством октохлорфосфазена и высших циклических фосфазенов [83].

Авторами работы [84] описан метод получения циклофосфазенов частичным аммонолизом пентахлорида фосфора в среде кипящего хлорбензола с

использованием $ZnCl_2$ в качестве катализатора. Преимуществом данного метода является возможность регулирования размеров образуемых циклических соединений. Так, например, при использовании 2,5 мол. % $ZnCl_2$ от количества PCl_5 в получаемом продукте реакции содержится (мол. %) 49 тримера, 24 тетрамера, 3 циклических пентамера, 12 гексамера и 12 гептамера с октамером. Отсутствие линейных хлорфосфазенов достигается благодаря использованию 20 мол.% избытка NH_4Cl по отношению к PCl_5 . Уменьшение количества катализатора $ZnCl_2$ до 0,5% способствует значительному уменьшению получаемых циклических маслообразных продуктов с $n > 7$ в реакционной смеси.

В 1999 году авторами работы [85] был разработан альтернативный метод ГХФ, основанный на взаимодействии трис-триметилсилиламина и пентахлорида фосфора. Реакция, проводимая в хлористом метиле при $40^\circ C$ (схема 4) позволяет получить смесь циклических фосфазенов, содержащих 76 мол. % тримера, 4 мол. % тетрамера, 5 мол. % пентамера, 3 мол. % гексамера и 12 мол. % прочих циклических хлорфосфазенов.



Предложенный авторами механизм приведён на рисунке 4. В качестве первой стадии взаимодействия трис-триметилсилиламина и пентахлорида фосфора, выделяют образование N-силилированного фосфоранимина (IV), который при взаимодействии с двумя молекулами PCl_5 образует соединение V, которое в дальнейшем инициирует рост фосфазеновой цепи. Следующей стадией является взаимодействие соединения V с IV. Аналогично протекает взаимодействие пентахлорида фосфора с хлоридом аммония, однако авторы полагают, что в данном случае реакция обрыва цепи протекает межмолекулярно, в отличие от внутримолекулярного при использовании NH_4Cl .

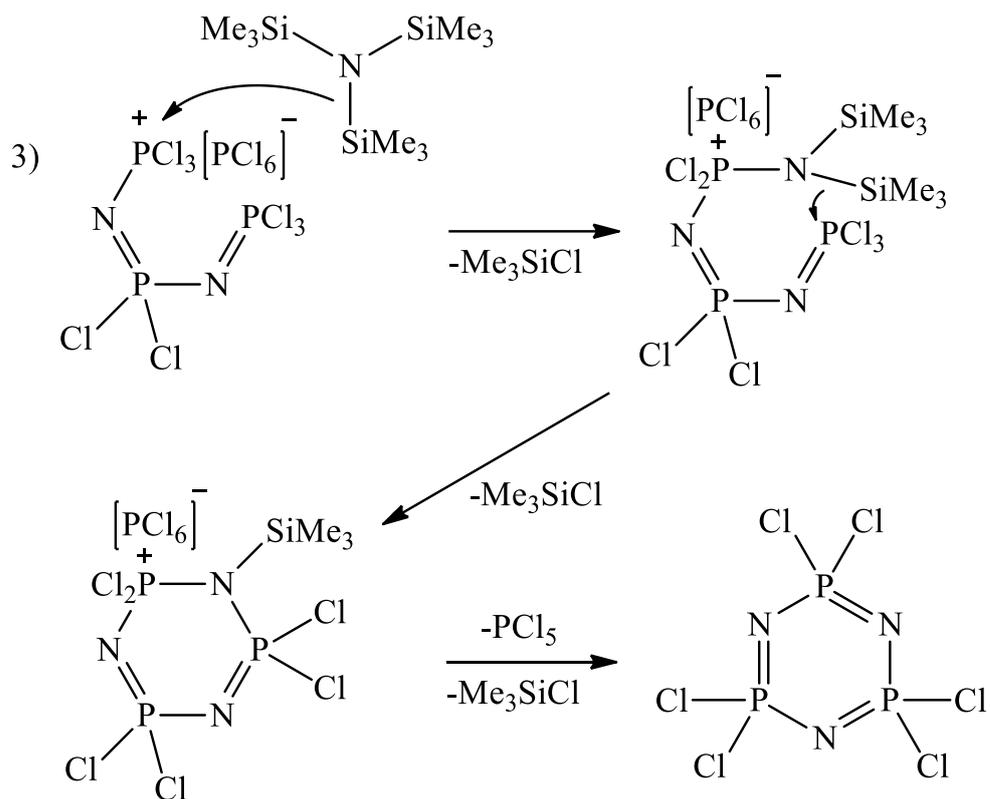
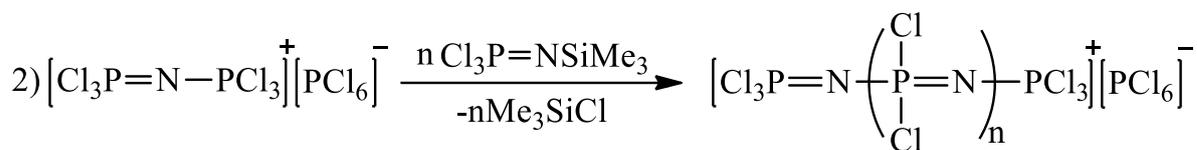
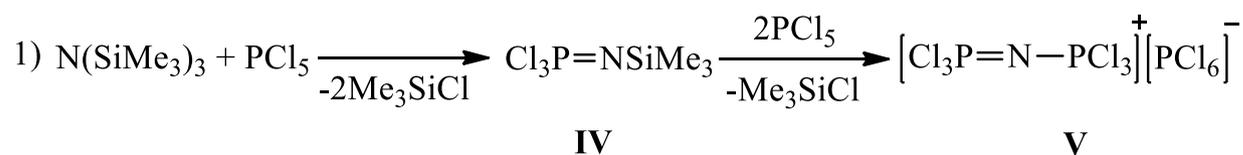
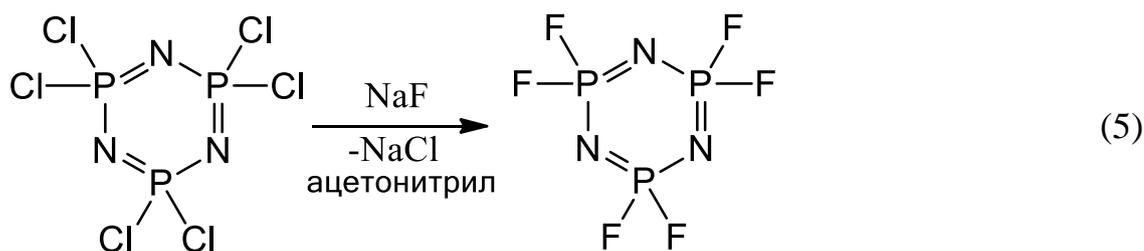


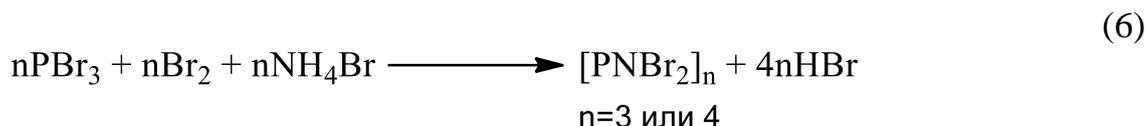
Рисунок 4 – Механизм образования циклофосфазенов при взаимодействии трис-триметилсилиламина и пентахлорида фосфора.

Как отдельное направление исследований химии циклофосфазенов можно выделить синтез и изучение фосфазенов, имеющих в качестве заместителей при атоме фосфора другие галогены, помимо хлора. Фторциклофосфазены имеют более высокую гидролитическую и термическую стабильность, а так же более высокую летучесть, чем аналогичные хлорпроизводные, благодаря сравнительно низкой основности фосфазенового кольца [86].

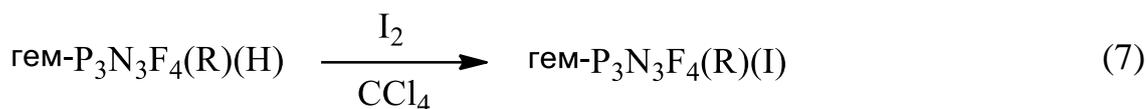
Наиболее удобным методом синтеза фторциклофосфазенов является обменная реакция атомов хлора в хлорциклофосфазене с помощью фторирующих агентов на атомы хлора. Так, например, синтез $P_3N_3F_6$ осуществляется взаимодействием ГХФ с фторидом натрия в ацетонитриле [87](схема 5). Авторами работы [88] приведены способы проведения обменной реакции с использованием в качестве фторирующего агента KSO_2F , а так же SbF_3 в присутствии каталитического количества $SbCl_5$.



Бромированные циклофосфазены обычно получают взаимодействием NH_4Br со смесью PBr_3 и Br_2 (схема 6) [89].



Авторами работы [90] реакцией гидридофосфазенов с йодом в четырёххлористом углероде были получены йодсодержащие циклофосфазены (схема 7).



1.2.2. Органофосфазены

Наиболее хорошо изученными реакциями, в которые вступают галогенфосфазены, являются реакции нуклеофильного замещения атомов галогена при фосфоре. Обзорная статья, включающая в себя многочисленные работы, посвященные исследованию таких взаимодействий была выпущена

Allcock в 1972 году [74]. Позднее информацию по данной тематике дополнили Allen [78], Krishnamurthy [79], и Chandrasekhar [80].

По реакции нуклеофильного замещения из галогенциклофосфазенов можно получить соединения, имеющие такие связи, как P-N, P-O, P-SiP-C. Такие реакции можно назвать ядром циклофосфазеновой химии, поскольку они открывают почти безграничную вариацию органических заместителей при атоме фосфора. Не стоит забывать, что подобные реакции так же важны для полифосфазенов. Поскольку дихлорполифосфазен гидролитически неустойчив, замещение атомов хлора на органический радикал позволит придать полимеру стабильность.

Однако в большинстве работ, посвященных получению органофосфазенов, в качестве исходных хлорфосфазенов используются циклические тример (I) и тетрамер (II), поскольку указанные соединения отлично подходят в качестве модельных систем, на которых можно отработать методику, а затем адаптировать её и применить к полимерным системам [75, 80].

Последовательная замена атомов галогена в соединениях I и II позволяет выделить и изучить целый ряд регио- и стереоизомеров. Для удобства будем рассматривать реакции замещения на примере ГХФ. Замена первого атома хлора на нуклеофил даст всего один изомер $P_3N_3Cl_5R$, поскольку в данном соединении все атомы фосфора фосфазенового кольца эквивалентны. Однако, при взаимодействии монозамещённого циклофосфазена со второй молекулой нуклеофила, существует два варианта протекания реакции. Первый - замещение галогена произойдет у атома фосфора, имеющего органический радикал. Такое замещение называется геминальным. Вторым - замещение галогена произойдет у другого атома фосфора, соответственно такое непарное замещение называется негеминальным. Подобная классификация применима для бис-, трис- и тетракис-замещённых производных, причем для двух последних характерна стереоизомерия. Моно-, пентакис- и гексакис-замещённые продукты не имеют

возможности образовывать изомеры. Автором работы [78] были подробно изучены регио- и стереохимические особенности протекания реакции нуклеофильного замещения атомов галогенов фосфазенового кольца. Более наглядно возможные продукты, образующиеся в ходе взаимодействия ГХФ с нуклеофилами, представлены на рисунке 5.

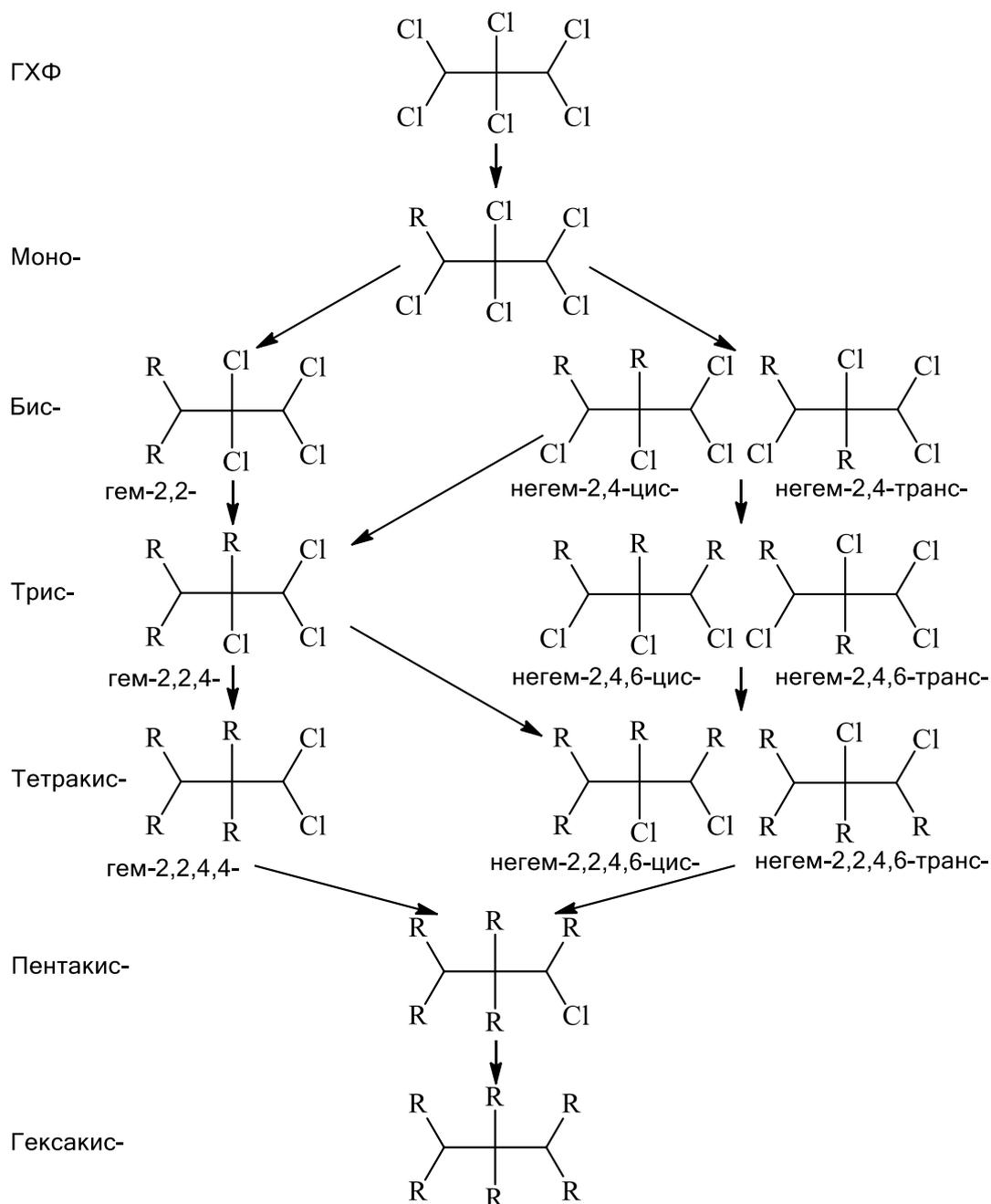
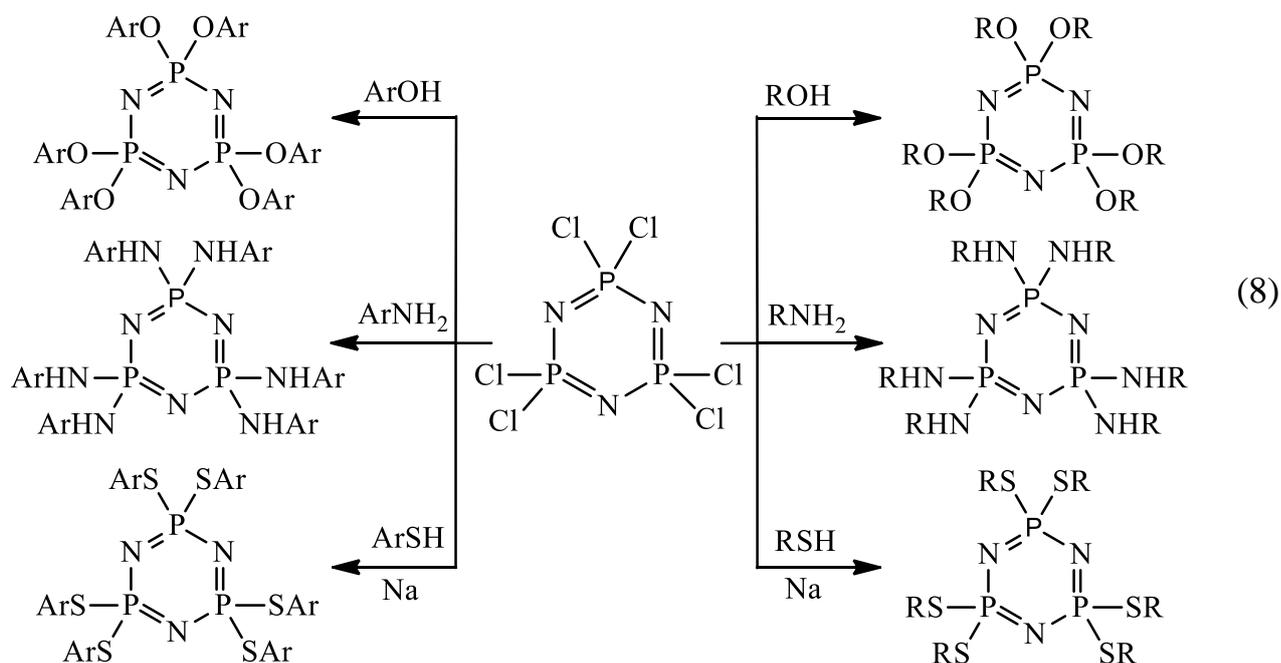


Рисунок 5 - Регио- и стереоизомеры, образование которых возможно в процессе замещения атомов хлора ГХФ на органический радикал.

Для проведения реакции нуклеофильного замещения атомов хлора ГХФ в качестве нуклеофилов чаще всего применяются как алифатические, так и ароматические амины [91-93], спирты [94-96], тиоорганические [97,98] и фенольные производные [96, 99, 100] (схема 8). Наиболее часто встречаются работы, посвященные органофосфазенам, имеющим P-N и P-O связи, соединения, содержащие P-Sи P-C связи встречаются достаточно редко, поэтому в дальнейшем они не будут рассматриваться.



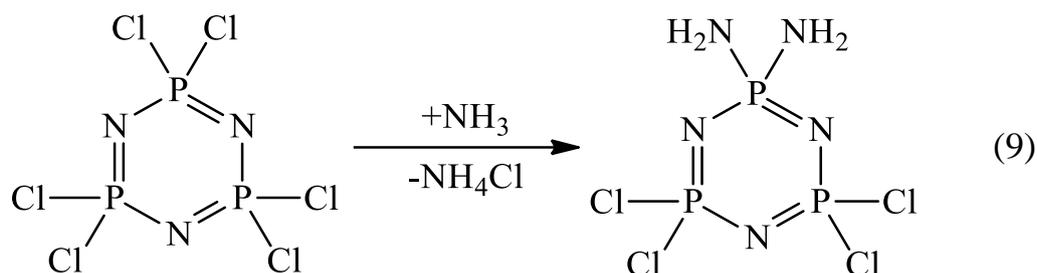
Отмечается, что реакционная способность галогенфосфазенов соответствует ряду $P-Br > P-Cl > P-F$, соответственно данный ряд отражает легкость расщепления связи P-X. Среди трёх галогенфосфазенов наиболее изученными являются реакции хлорциклотрифосфазена. Это связано с тем, что реакции взаимодействия $P_3N_3F_6$ с органическими соединениями, из-за сильной связи P-F и плохой уходящей способности F^- , протекают слишком медленно [101], а широкому использованию $P_3N_3Br_6$ препятствует достаточно сложное и утомительное получение [89], поэтому в дальнейшем внимание будет акцентировано на ГХФ.

1.2.2.1. Аминофосфазены

Авторами обзорных статей [77], [78] и [80] достаточно подробно описаны реакции бромированного, хлорированного и фторированного циклотрифосфазенов с рядом первичных и вторичных аминов.

Регио- и стереоселективность, наблюдаемая при взаимодействии ГХФ с различными аминами, представляет собой достаточно сложную картину.

При взаимодействии ГХФ с первичными или вторичными аминами степень и характер замещения определяется строением органического радикала. Авторами работы [102] было обнаружено, что при воздействии ГХФ с аммиаком происходит геминальное замещение только двух атомов хлора (схема 9), продуктов, содержащих 3 и более аминогрупп, а так же негеминально замещённых не образуется.



В работах [103, 104] описывается взаимодействие метиламина с ГХФ. Авторы сообщают, что в результате реакции образуется смесь геминально и негеминально дизамещённых продуктов, в которой преимущественно находятся негеминальные продукты, среди которых преобладают транс-изомеры, и, как и в случае аммиака, полностью отсутствуют продукты, имеющие степень замещения больше, чем 2. Однако при использовании этиламина ситуация координально изменяется и после второй стадии реакции обнаруживаются негеминально дизамещённые, на третьей - негеминально тризамещённые и на четвертой - геминально тетразамещённые органофосфазены [105]. Дальнейшее увеличение размеров используемых первичных аминов приводит к образованию преимущественно геминально замещённых продуктов. В качестве примера можно

привести реакцию взаимодействия ГХФ с третбутиламином. Стерический эффект должен препятствовать образованию геминальных соединений, однако этого не происходит [106]. Следует отметить из приведённых авторами работы [78] данных, что при степени замещения 4, все первичные амины дают геминально замещённый продукт. Кроме того, почти для всех рассматриваемых в статье первичных аминов не удалось выделить продукт со степенью замещения 3 и 5.

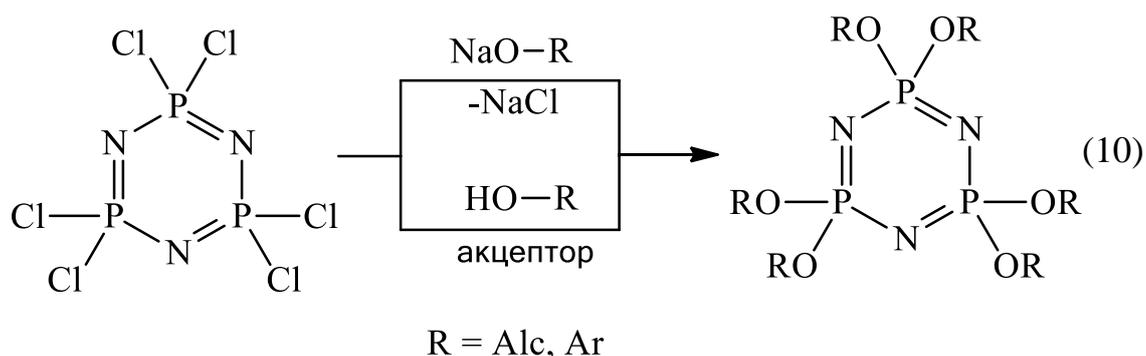
При взаимодействии ГХФ со вторичными аминами образуются, преимущественно, негеминальные продукты, среди которых преобладающими являются транс-изомеры. Среди приведённых в работе [78] соединений исключением к приведённым выше данным является азиридин, использование которого для реакции замещения атомов хлора фосфазенового кольца, приводит к образованию примерно равных количеств и геминальных, и негеминальных продуктов [107].

Отдельно стоит отметить, что в реакциях со стерически затрудненными аминами полное замещение атомов хлора становится труднодостижимым. Так, в работе [108] при взаимодействии ГХФ с циклогексиламином и аналогичной реакции с адамантиламином [109] выход гексазамещённого продукта является крайне низким, а в случае дицилогексиламина и дибензиламина замещение атомов хлора не выходит за пределы бис- стадии [106].

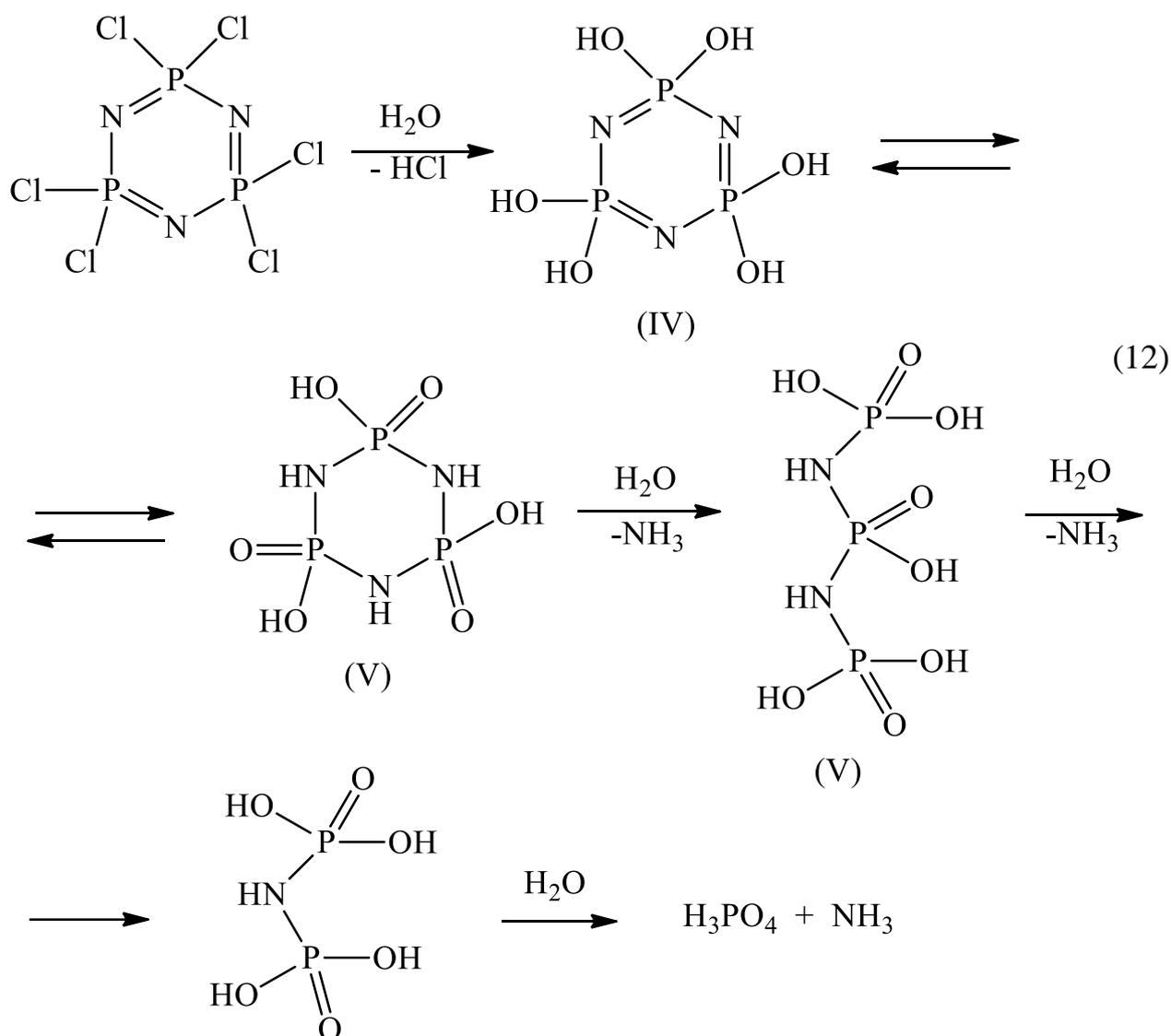
На регио- и стереоизомерию при проведении реакции, помимо строения органического радикала, так же влияет выбранный растворитель [80]. Так, например, использование ацетонитрила способствует образованию на трис-стадии замещения негеминальных продуктов, в то время как использование ароматических растворителей благоприятствует образованию геминально замещённых соединений [78].

1.2.2.2. Алкокси- и арилоксифосфазены

Помимо аминфосфазенов широко распространенными представителями органофосфазенов являются соединения, в которых имеется связь Р-О - это алкокси- и арилоксифосфазены. Они получают в результате взаимодействия спиртов и фенолов, а так же их производных, с хлорциклофосфазенами. Существует 2 способа проведения данной реакции - алколятный (фенолятный) и акцепторный (схема 10). В первом случае соответствующий спирт или фенол переводят в солевую форму, обычно это натриевые соли, поскольку образующийся в ходе реакции хлорид натрия практически нерастворим в органических растворителях, что позволяет эффективно отводить атомы хлора из реакционной среды. Во втором случае реакцию проводят в присутствии акцепторов хлора, например триэтиламина или карбоната калия. Акцептор связывает атомы хлора, что, как и в первом случае, позволяет эффективно выводить его из участия в реакции. Благодаря этому в результате реакции, за редкими исключениями, образуются полностью замещённые органофосфазены. Оллок [70] отмечает, что данные реакции зачастую протекают однозначно, число побочных процессов, при этом, минимально.



Алкоксифосфазены, в большинстве случаев, термически и гидролитически неустойчивы [70, 78, 110, 111]. Так, в работе [110] авторами был получен гексакис-метоксициклотрифосфазен, который, затем, был подвергнут нагреванию до температуры 140 °С. В результате в молекуле произошла фосфазен-фосфазановая перегруппировка (схема 11).

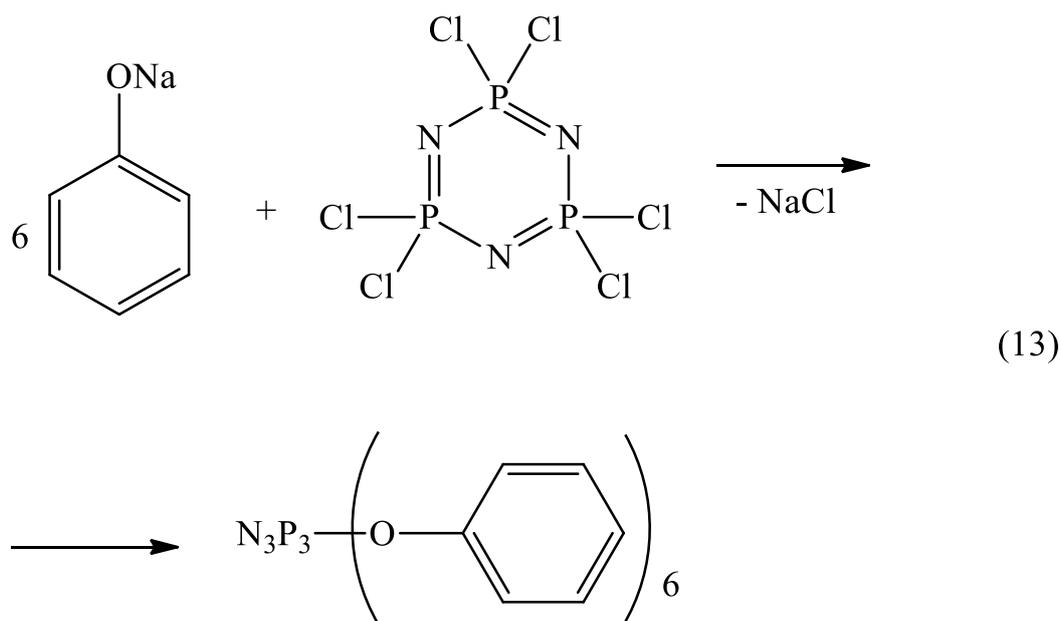


Аналогичные процессы могут происходить при неполном замещении атомов хлора фосфазенового кольца. В работе [74] Г. Оллок приводит органофосфазены, имеющие один или несколько незамещённых атомов хлора. Автор отмечает, что, при воздействии на подобные соединения влаги, происходит фосфазен-фосфазановая перегруппировка. В зависимости от количества незамещённых групп дальнейший гидролиз влечет за собой раскрытие фосфазенового кольца, в случае одного имеющегося атома хлора при фосфоре, или его частичное разрушение в случае нескольких атомов [70, 74, 80, 112].

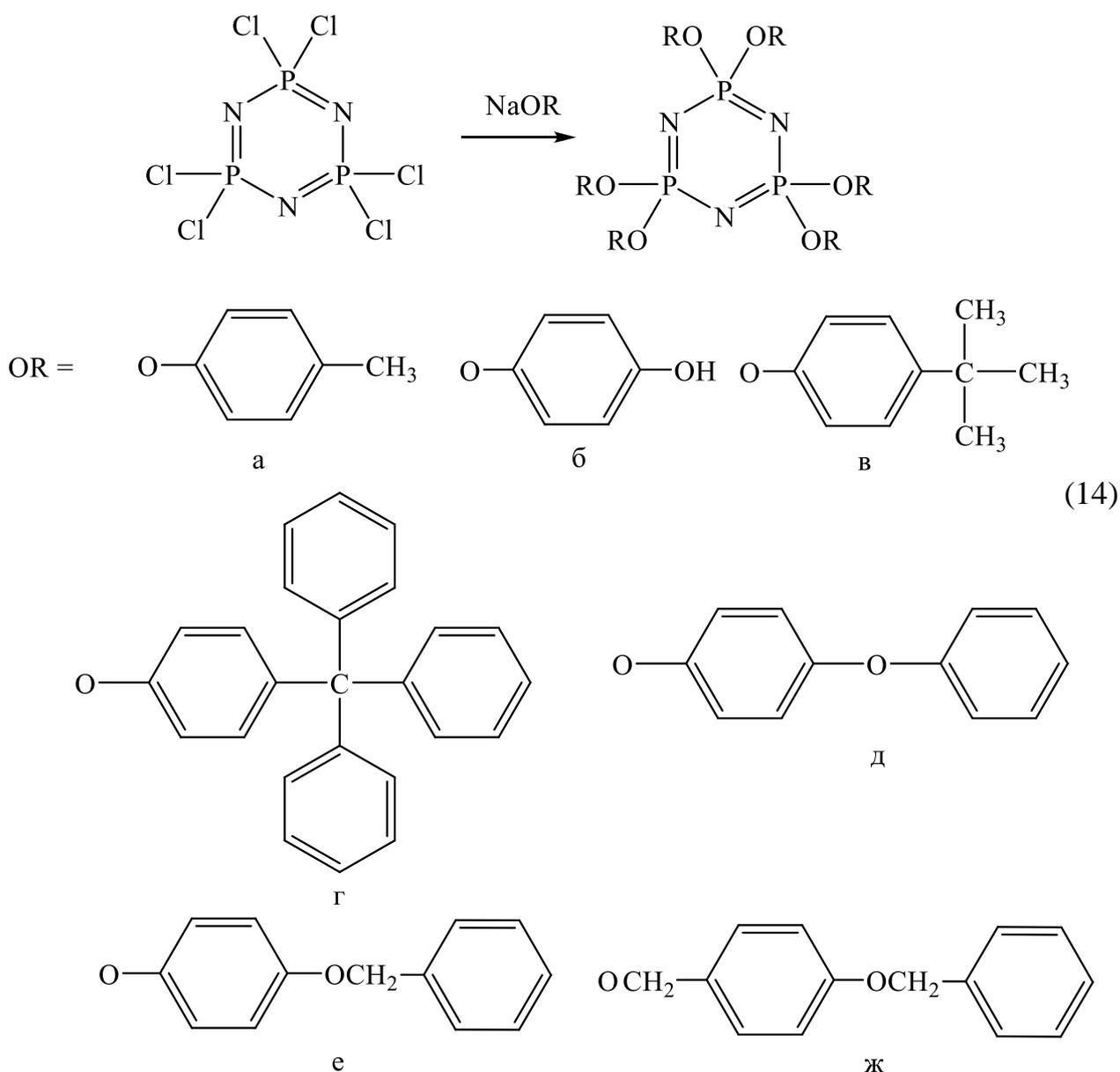
Алкоксифосфазены, содержащие в составе органических радикалов атомы фтора менее подвержены гидролизу, по сравнению с нефторированными соединениями [70, 71, 113, 114]. Авторами работы [113] была проведена работа по

исследованию взаимодействия 2,2,2-трифторэтанола с ГХФ для анализа закономерностей протекания данной реакции нуклеофильного замещения. Отмечается, что гексакис-(2,2,2-трифторалкокси)циклотрифосфазен является устойчивым соединением, а данные, полученные в результате исследований промежуточных соединений позволяют адаптировать реакцию для введения трифторэтокси-групп в состав полифосфазенов.

Самыми распространёнными органофосфазенами являются арилоксифосфазены, поскольку, в отличие от алкоксифосфазенов, они имеют высокую термическую и гидролитическую стабильность [70, 71, 74 - 76, 79, 80]. Простейшим представителем арилоксифосфазенов является гексакис-феноксициклотрифосфазен (ГХФ), который образуется в результате взаимодействия фенолята натрия и ГХФ (схема 13).



В работе [114] отмечается, что ГХФ способен выдерживать температуру до 350 °С, при этом почти не изменяя своих диэлектрических показателей. В работе [115] авторами были получены арилоксифосфазены, содержащие арилокси-группы различного строения (схема 14).



Свойства получаемых арилоксифосфазенов можно варьировать введением в состав органического радикала различные функциональные группы [70, 71, 80].

На протекание реакции нуклеофильного замещения с участием различных алкокси- и арилокси- соединений сильно влияют условия её проведения. Одним из таких условий является используемый растворитель. В обзорных работах [71, 72, 74, 76] авторами приводятся примеры получения органофосфазенов в таких растворителях, как диэтиловый эфир, ацетон, тетрагидрофуран (ТГФ), бензол, толуол, диоксан, диметилформамид и пиридин. При выборе растворителя необходимо учитывать их гидрофильность, поскольку присутствие влаги в

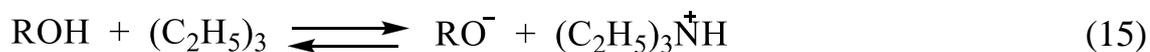
реакционной среде повлечет за собой гидролиз фосфазенов, имеющих ещё не замещенные атомы хлора. Поэтому такие растворители, как ТГФ, диоксан, диметилформамид и пиридин, должны быть тщательно очищены от растворённой в них воды. Так же следует учитывать полярность растворителя и его сольватирующую способность. Важно, чтобы в нем как можно меньше растворялся образующийся в результате реакции хлорид натрия, а ГХФ, фенолят или алкоголят натрия, а так же образующийся продукт, напротив, имели высокую растворимость. Однако допускается проведение гетерогенной реакции, исходный фенолят или алкоголят, в таком случае, используются в виде суспензии. Так, например, в работе [116] авторы, проводят взаимодействие ГХФ с натриевым фенолятом 4-гидроксibenзальдегида в среде тетрагидрофурана, при этом фенолят не растворяется в нем, а находится в виде суспензии.

Немаловажным фактором, при выборе растворителя, является температура его кипения. Температура так же оказывает влияние на протекание рассматриваемых реакций. Так, например, при взаимодействии ГХФ с некоторыми спиртами или их алкоголятами, не имеющих в своём составе атомов фтора, реакцию проводят при достаточно низкой температуре, поскольку при её повышении происходит фосфазен-фосфазановая перегруппировка (схема 12)[110]. Однако, при использовании в качестве нуклеофила различных фенокси- и фторалкокси-, а так же стерически затрудненных алкокси- соединений требуются более высокие температуры (от 30 до 125 °С). Проведение реакции в таком температурном режиме обусловлено тем, что арилокси- и фторалкоксифосфазены не подвержены фосфазен-фосфазановой перегруппировке [70, 71].

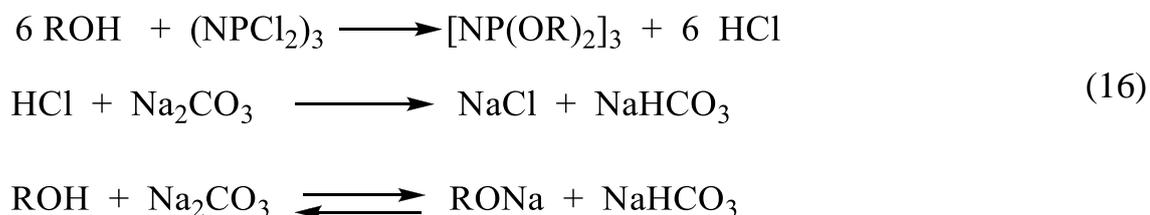
Помимо уже перечисленных факторов, влияющих на протекание взаимодействия ГХФ с алкокси- и арилокси- соединениями, важную роль играет используемое основание. Авторами обзорных статей [74 - 77] отмечается, что чаще всего для данного типа реакций в качестве основания используется ион натрия, который вводится в реакцию в виде алкоголятов или фенолятов,

присоединяемых к циклофосфазену, путём воздействия металлического натрия на раствор соответствующего реагента. Такая популярность данного основания объясняется однозначностью протекания реакции замещения и практически полное отсутствие побочных реакций [70], кроме того, выделяющийся в результате химического превращения хлорид натрия практически нерастворим в большинстве органических растворителей, что позволяет достаточно просто извлекать его из реакционной смеси.

В некоторых случаях воздействие металлического натрия на спирты и фенолы сопровождается побочными реакциями. В этих случаях в реакционную среду вводят такие основания, как карбонат натрия, триэтиламин или пиридин [71]. Оллок в своей книге [70] отмечает, что более правильно рассматривать указанные ранее соединения не как акцепторы галогенводорода, а как катализаторы, обеспечивающие ионизацию спирта или фенола до соответствующего алкоколят- или фенолят-иона, что показано на схеме 15 на примере триэтиламина.



В той же работе [70] Оллок предполагает, что карбонат натрия частично выступает в качестве акцептора выделяющегося хлороводорода при взаимодействии фенола с ГХФ (схема 16), а так же взаимодействует с фенолом, что приводит к образованию соответствующего фенолята натрия (схема 17), который, в дальнейшем, вступает во взаимодействие с ГХФ.



Акцепторный метод с использованием карбонатов магния или калия позволяет значительно упростить методику синтеза арилоксифосфазенов, поскольку не требуется предварительная стадия получения фенолятов

взаимодействием металлического натрия с фенолом в растворе или переолигомеризацией, например, этилатом натрия [74].

Авторы работы [117] указывают на наличие у акцепторного метода синтеза арилоксифосфазенов, в отличие от фенолятного, существенного недостатка, а именно чувствительности к присутствию даже небольших количеств влаги в реакционной среде. Вода в следовых количествах может содержаться в исходных веществах и попадание её в зону реакции приводит к гидролизу связей P–Cl, что, в последствии, приводит к фосфазен-фосфазановой перегруппировке и дальнейшему разложению фосфазенового кольца. В работе [118] был выявлен аналогичный недостаток акцепторного метода, но в данном случае автором использовался не карбонат натрия, а пиридин.

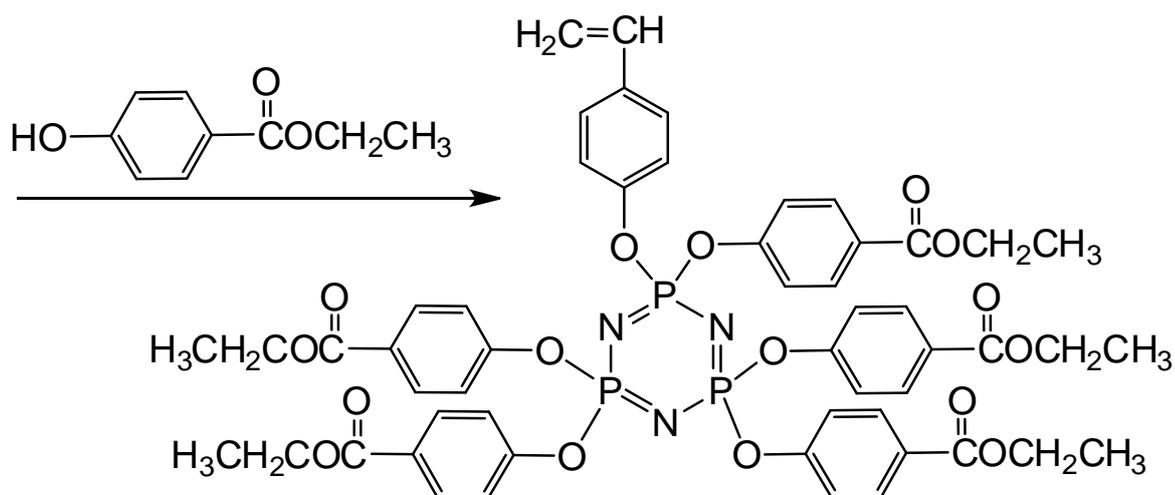
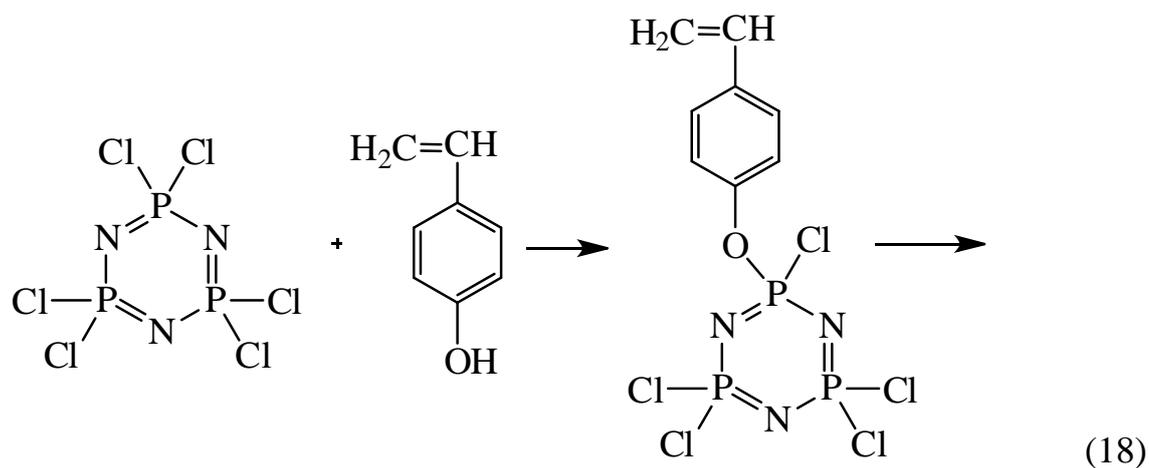
1.2.2.3. Функциональные арилоксифосфазены

Для расширения сферы применения арилоксифосфазенов в их состав вводятся различные функциональные группы, которые придают соединению необходимые свойства. Существует большое количество работ, посвященных получению арилоксифосфазенов, содержащие карбоксильные [119], эвгенольные [120, 121], метакриловые [122-124], гидроксильные [125], эпоксидные [126-128] и аминные [129] группы. В данной работе наибольший интерес представляют арилоксифосфазены, содержащие amino- и diketone-группы.

Большой интерес для производства люминесцентных и электролюминесцентных полимеров представляют diketone-содержащие арилоксициклофосфазены, поскольку такие соединения могут выступать в качестве мономеров для получения полииминов [130].

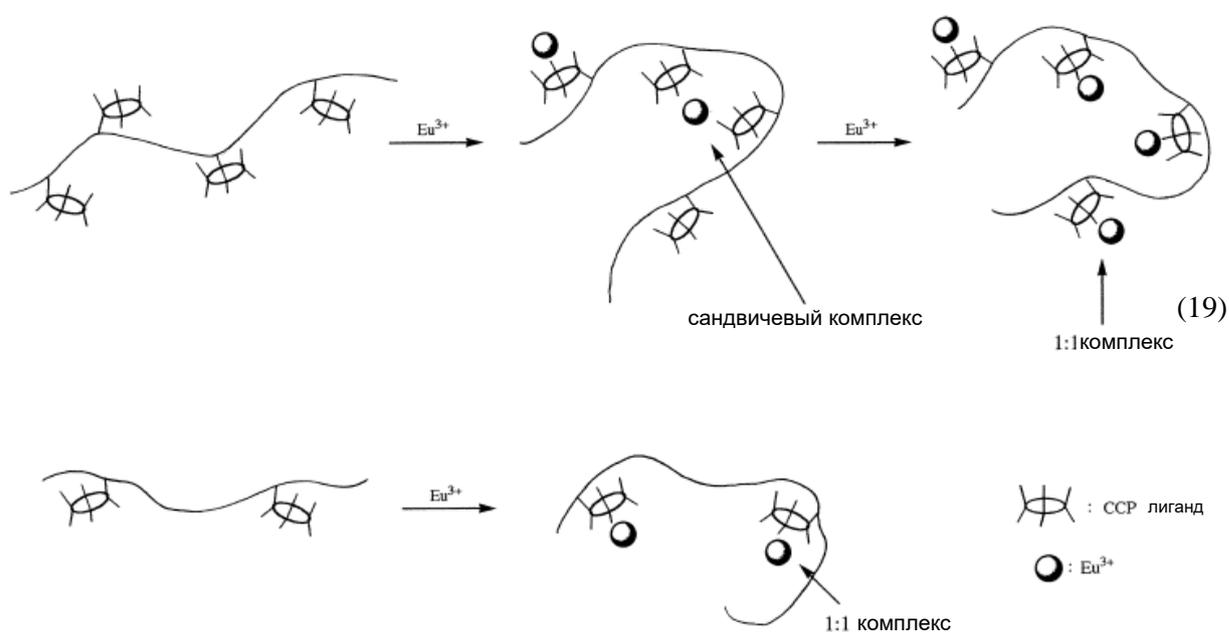
Отдельно стоит отметить функциональные арилоксифосфазены, включенные в состав полимера. Так, например, в работе [131] были разработаны новые водорастворимые сополимеры на основе арилоксициклотрифосфазена,

содержащего виниловую связь и карбоксильные группы, и N-изопропилакриламида. 2,4,4,6,6-(4-этоксикарбонилфенокси)-2-(4-винилфенокси)циклотрифосфазен получен в результате реакции 2-(4-винилфенокси)пента-хлорциклотрифосфазена, получаемый реакцией ГХФ с паравинилфенолом (схема 18), с пара-гидроксиэтилбензоатом. Сополимер, содержащий в боковой цепи (4-карбоксилатофенокси)-циклотрифосфазен получен радикальной сополимеризацией 2,4,4,6,6-(4-этоксикарбонилфенокси)-2-(4-винилфенокси)циклотрифосфазена и N-изопропилакриламида в растворе ТГФ с использованием в качестве инициатора азобисизобутилонитрила. Дальнейший гидролиз полученного сополимера позволяет получить карбоксильные группы на ароматических заместителях при атоме фосфора.



Кроме того, было обнаружено, что этот полимер связывает Eu^{3+} тремя карбоксильными группами на обеих сторонах почти плоского фосфазенового

кольца, что даёт в результате сандвичевый комплекс (схема 19). Характерная флюоресценция комплекса наблюдается при возбуждении металлического центра в 396 нм. Спектр поглощения почти идентичен спектру возбуждения комплекса(рисунок ба). Это свидетельствует о том, что возбужденная функциональная группа фосфазена может передавать свою энергию Eu^{3+} без влияния сомомера. Это подтверждается спектром флуоресценции комплекса (рисунок бб)



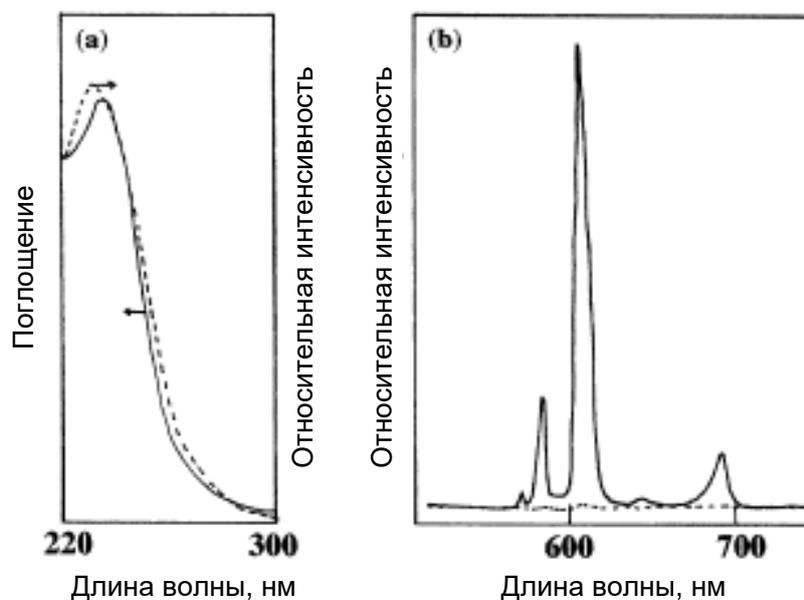
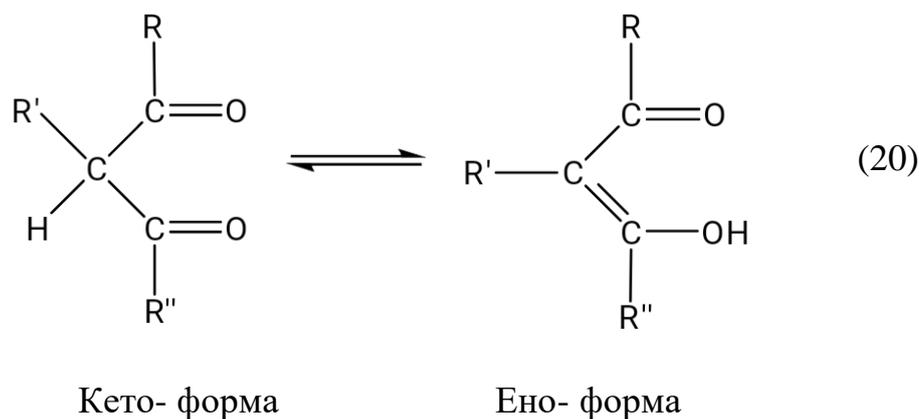


Рисунок 6 – а) спектры поглощения (–) и возбуждения (- -) комплекса Eu^{3+} в воде; б) спектры флуоресценции комплекса при непосредственном возбуждении Eu^{3+} при 396 нм (- -) и возбуждении карбоксилатофенокси-группы при 260 нм (–).

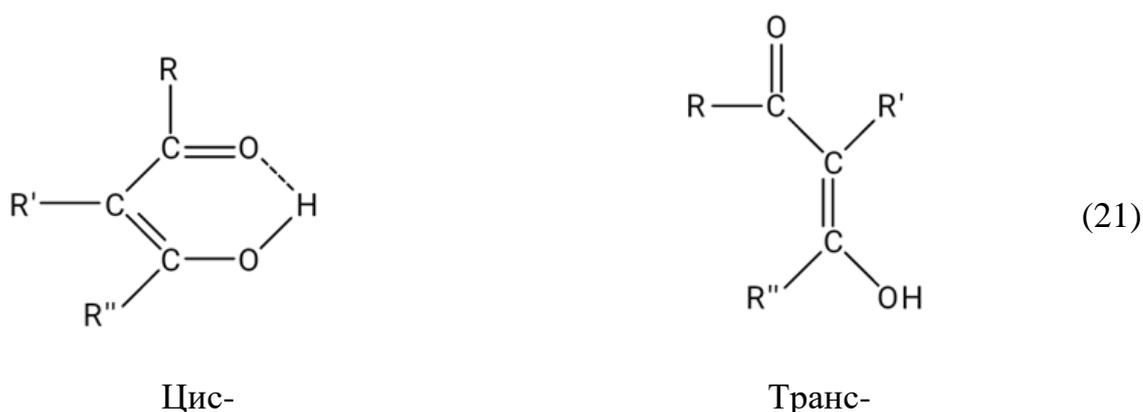
Таким образом, полимеры, несущие фосфазеновый лигандсодержащий фрагмент в боковой цепи, могут выступать в качестве «приёмников» ионов различных ионов металлов, и с одной стороны повышать интенсивность флуоресценции, с другой же – возможность получать новые композитные полимерные материалы с широким набором полезных свойств.

1.3. β -дикетоны

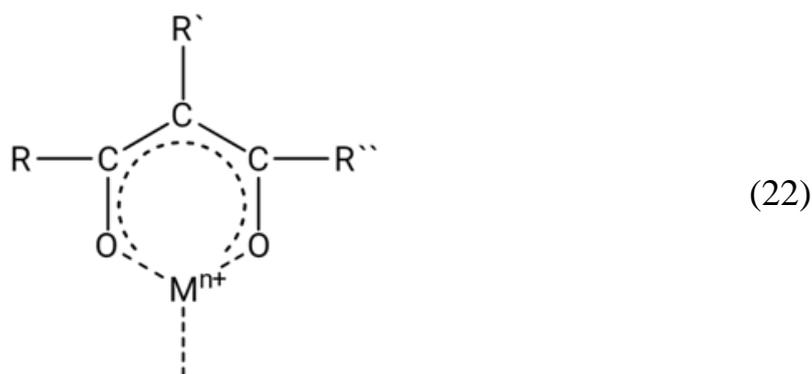
β -дикетоны представляют собой соединения, содержащие две карбонильные группы, и имеющие общую формулу $\text{R-CO-CHR}'\text{-CO-R}''$. Отличительной особенностью β -дикетонов является наличие у него устойчивой енольной формы (схема 20).



В растворах β -дикетоны в чаще всего находятся именно в ено- форме, которая, в свою очередь подразделяется на цис- и транс-форму. Благодаря стабилизации за счет водородных связей цис- преобладает над транс- формой (схема 21).

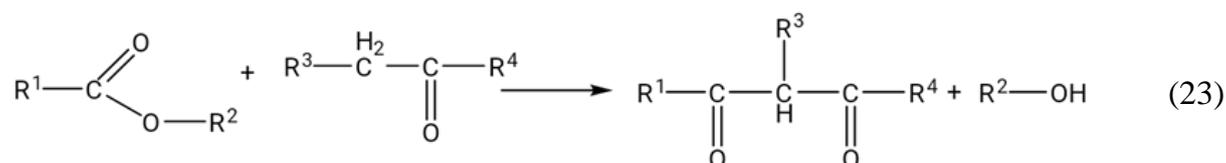


За счёт неподеленных пар электронов на атомах кислорода, β -дикетоны способны образовывать хелатные комплексы почти со всеми металлами периодической системы, поскольку реакционная способность дикето-групп достаточно высока. Структура хелатных комплексов представлена на схеме 22.



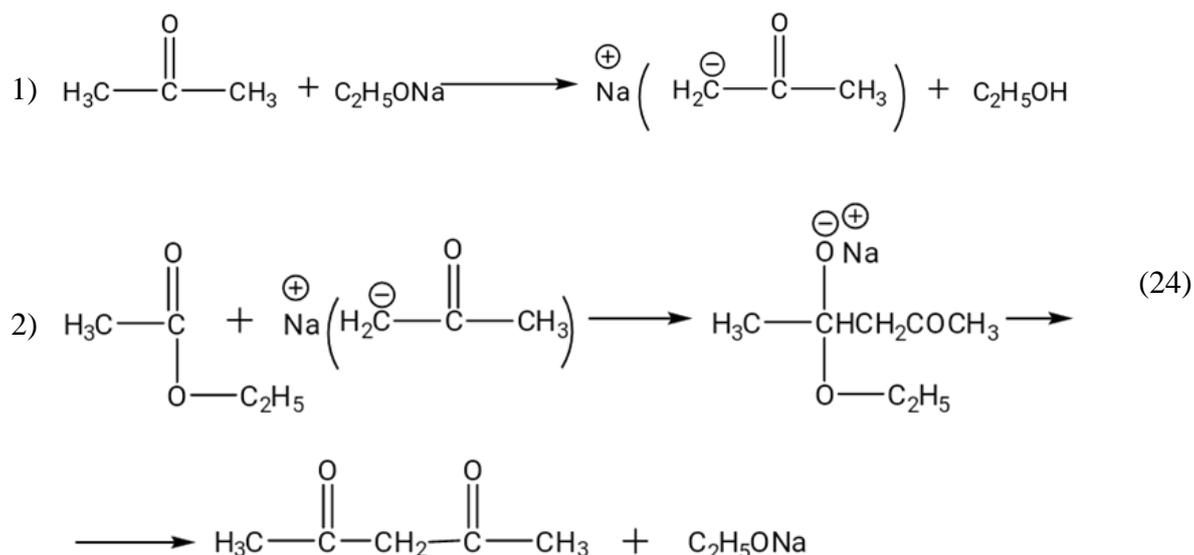
1.3.1. Способы получения β-дикетонов

Одним из самых распространенных методов синтеза β-дикетонов является сложноэфирная конденсация (конденсация Кляйзена), общий вид которой представлен на схеме 23. Её суть заключается во взаимодействии сложных эфиров и кетонов в присутствии конденсирующих агентов. В качестве таких агентов могут выступать щелочные металлы и их алкоголяты, гидриды или амиды.

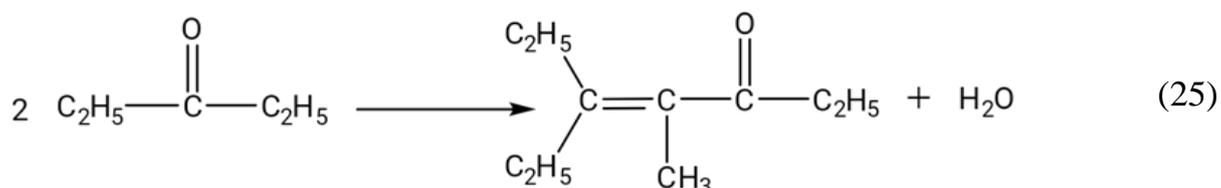


Сложноэфирная конденсация Кляйзена зачастую является наиболее удобным способом синтеза дикарбонильных соединений, благодаря простоте проведения процесса, по сравнению с другими способами синтеза [132]. На схеме 24 представлен механизм образования β-дикетонов на примере конденсации ацетона и этилацетата в присутствии этилата натрия, который включает в себя стадию енолизации кетона и стадию ацилирования. Енолизация кетонов (схема 24-1) возможна за счёт кислотности α-водородных атомов водорода.

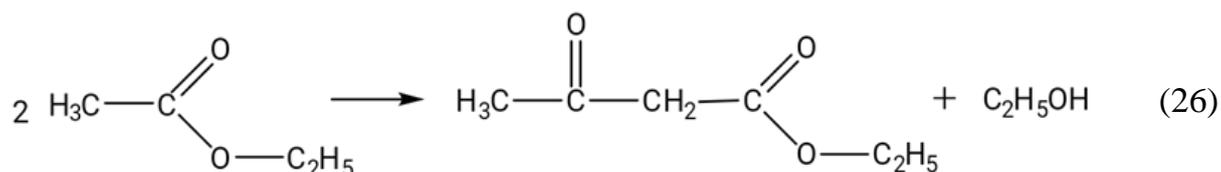
На второй стадии реакции (схема 24-2), являющейся скоростью-лимитирующей и равновесной, происходит нуклеофильная атака карбонильного атома эфира карбанионом кетона.



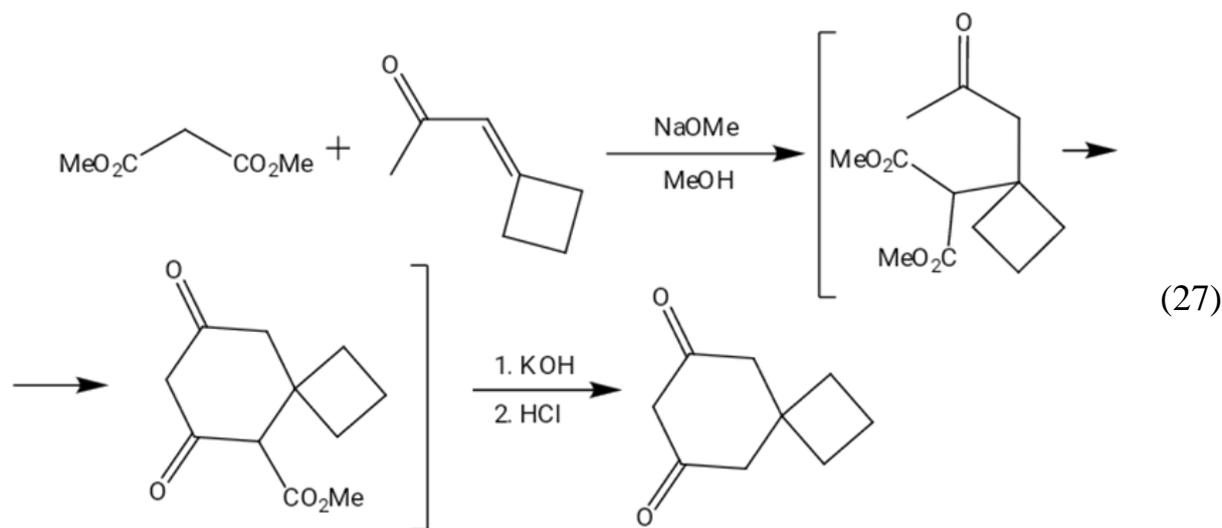
В большинстве случаев реакция сопровождается образованием побочных продуктов [133] из-за протекания альдольной и коротоновой конденсации исходного кетона (схема 25). Данная реакция имеет место, так как нуклеофильной атаке может подвергаться не только карбонильный атом сложного эфира, но и карбонильный атом исходного кетона. С повышением температуры выход продукта этой побочной реакции значительно увеличивается.



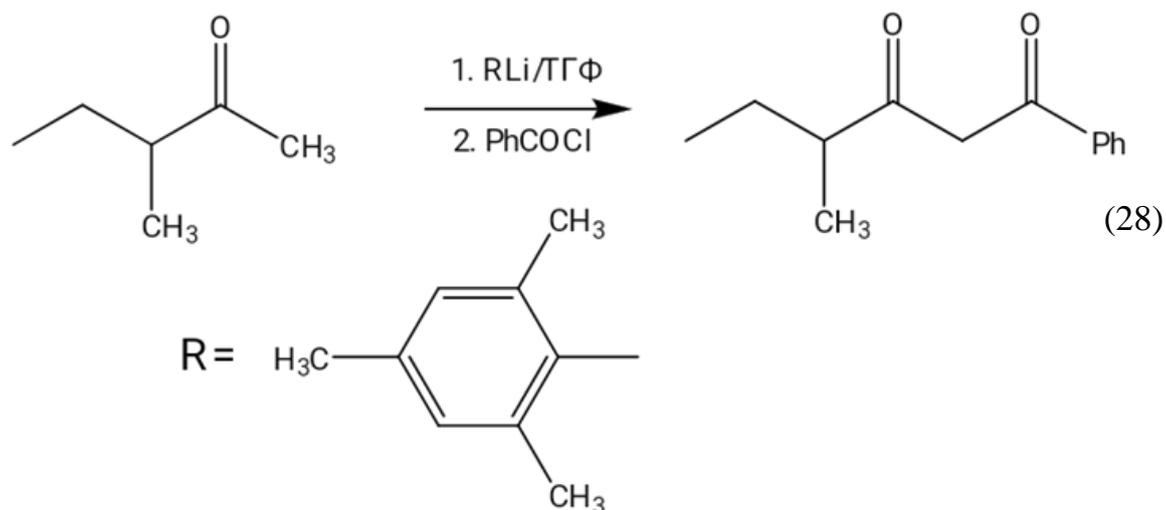
В случае, если исходный эфир содержит атомы водорода у α -углеродного атома, становится возможным протекание реакции сложноэфирной конденсации с образованием кето-эфира. Например, в подобную реакцию вступает этилацетат (схема 26). Выход продукта побочной реакции увеличивается с уменьшением реакционной способности исходного кетона.



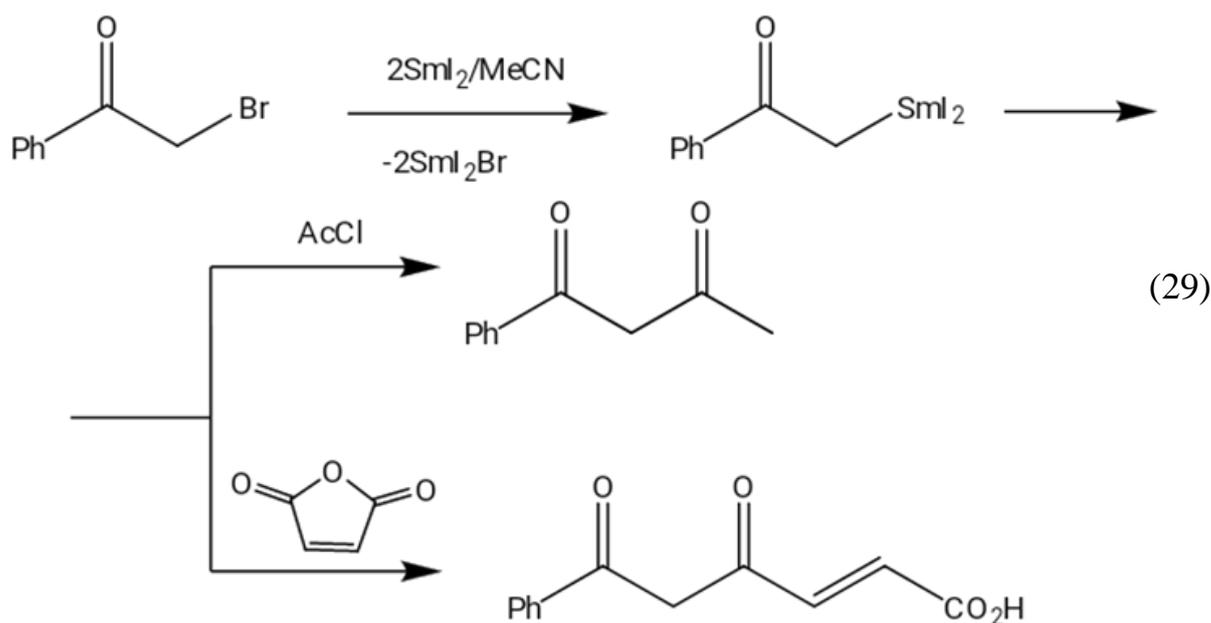
Конденсация Кляйзена может протекать не только межмолекулярно, но и внутримолекулярно. Одновременное проведение сопряженного присоединения по Михаэлю и конденсации Кляйзена в присутствии метоксида натрия, или других оснований, используют для синтеза циклогексан-1,3-дионов [134] (схема 27).



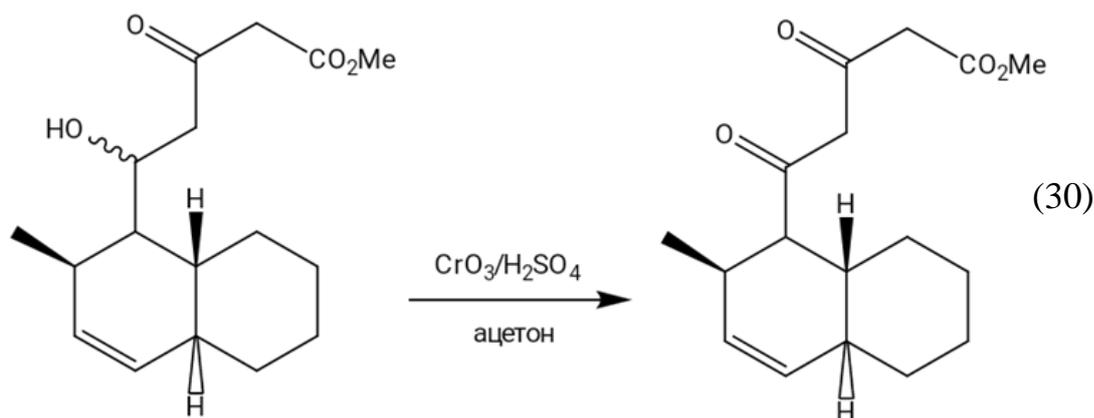
Синтез β -дикетонов ацилированием карбонильных соединений ацилхлоридами в присутствии оснований или кислот Льюиса известен достаточно давно, однако он не нашел широкого практического применения по сравнению с сложноэфирной конденсацией Кляйзена, поскольку возникает конкуренция между O- и C-ацилированием, снижающая выход целевого продукта [135]. Применение в качестве катализаторов амидов лития приводит к появлению дополнительной побочной реакции ацилирования амида. Однако, применение оснований, не содержащих аминогрупп, например мезитил лития, позволяют провести ацилирование с достаточно высоким выходом, что удалось авторам работы [135] (схема 28).



Ещё одним способом синтеза β -дикетонов является восстановительное ацилирование α -галогенированных карбонильных соединений ацилхлоридами (схема 29), основанном на реакции «металл-галогенного обмена» [136]. Реакция протекает с достаточно высоким выходом, а так же является региоселективной.

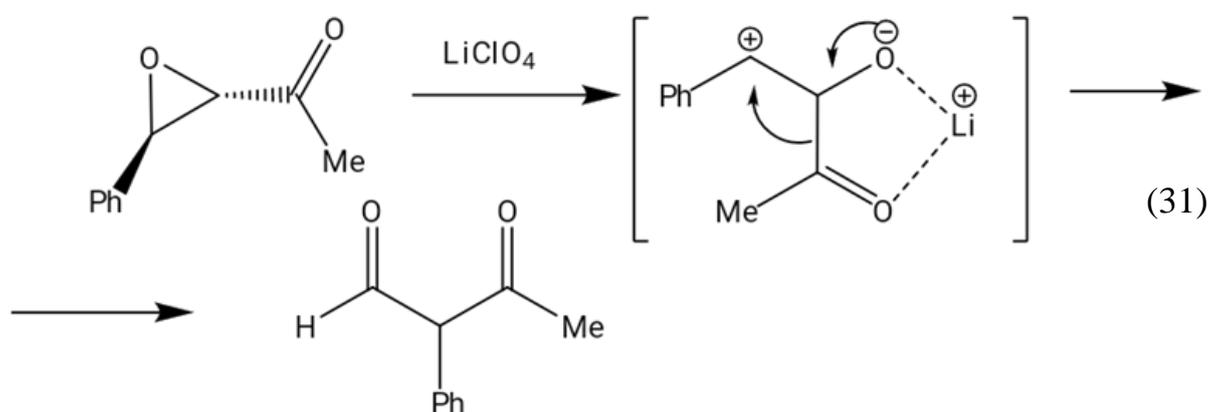


Так же не стоит опускать методы синтеза β -дикетонов, основанные на окислении легко доступных альдолей и 1,3-диолюв [137] (схема 30). Однако при проведении подобных реакций могут возникнуть сложности, связанные с нестабильностью альдолей в сильно щелочных или кислых средах, что в процессе окисления, может привести к элиминированию воды перед стадией окисления.



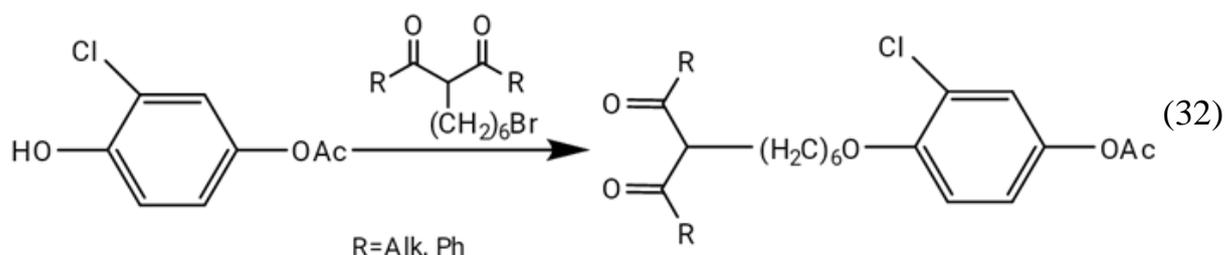
Большое значение в получении β -дикетонов имеет метод синтеза с помощью перегруппировок. Например достаточно давно известны перегруппировки Бейкера-Венкатарамана [138], проведением которых можно получить бензил-замещенные и циклические дикетосоединения, однако для синтеза дикетонов они применяются лишь несколько последних десятилетий.

Перегруппировка 2,3-эпокси кетонов является достаточно интересным и относительно несложным методом для синтеза β -дикетонов из легкодоступных α - и β -ненасыщенных кетонов (схема 31). Однако основной проблемой данной реакции является достаточно низкая региоселективность на стадии размыкания эпоксидного кольца в присутствии кислоты Льюиса. Использование системы перхлорат лития - диэтиловый эфир позволяет повысить региоселективность перегруппировки эпоксидных кетонов [139].



Так же стоит отметить способ модификации β -дикетонов, основанный на непосредственном присоединении дикетосодержащего соединения к фенолам или

спиртам. Авторами работы [140] был произведён синтез нового β -дикетосодержащего вещества, представленный на схеме 32. В реакции использовался уже готовый дикетон, содержащий в своём составе дополнительно ещё одну функциональную группу.



1.3.2. Химические свойства β -дикетонов.

β -дикетоны являются достаточно реакционноспособными соединениями, однако в данной научной работе особый интерес представляют химические превращения, связанные с C=O группами. Протекание таких реакций обусловлено кето-енольной таутомерией, изучению которой посвящены достаточно большое количество работ [141-144]. Наряду с реакциями, характерными для C=O групп, β -дикетоны способны вступать в реакции замещения и конденсации по метиленовой группе с участием C=C связей и OH групп.

Отдельно стоит отметить, важную для данной работы, способность β -дикетонов вступать во взаимодействие с первичными аминами с образованием β -кетиминов. Так авторами работы [145] были проведены реакции ацетона с различными водными растворами аминов (аммиака и метиламина) в среде толуола. Авторами отмечено, что выход целевого продукта, в случае применения метиламина, значительно выше, чем в случае аммиака. Так же следует отметить, что полученные соединения не утратили способности к комплексообразованию и на их основе были получены хелатные комплексы с палладием. В другой работе [146] взаимодействием различных β -дикетонов (как циклических, так и ациклических) с анилинами было получено достаточно большое количество

соединений. Реакция проводилась в присутствии катализатора $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3 \cdot \text{SiO}_2$ и без растворителя, что, как уже было упомянуто в главе 1.1.1., применяется достаточно редко.

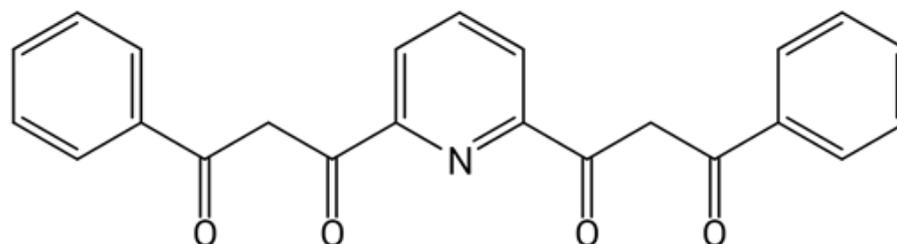
1.3.3. Дикетонаты редкоземельных металлов

В последнее время большое внимание в научной литературе уделяется получению металлокомплексных соединений с редкоземельными металлами [147-150], поскольку дикетонатные комплексы РЗМ обладают более интенсивной люминесценцией, по сравнению с комплексами переходных металлов.

Люминесцентные комплексы лантаноидов применяются в медицинской диагностике, для обнаружения следовых количеств молекул, которые раскрывают информацию о состоянии пациента [147,148]. В работе [151] описано использование дикетонатных комплексов лантаноидов при изготовлении устройств OLED, значительный прогресс был достигнут в улучшении мощности и эффективности электролюминесценции OLED с органическими комплексами Eu (III), Sm (III), Tb (III) и Gd (III). Авторами работы [152] была показана возможность использования подобных соединений в лазерах, а так же в телекоммуникационных оптических усилителях. Однако, зачастую, такие комплексы обладают достаточно низкой эффективностью люминесценции. В работах [153, 154] для решения этой проблемы применяют со-лиганды, например 1,10-фенантролин. Такой подход к решению проблемы осуществляется синтезом гетеролептических комплексов.

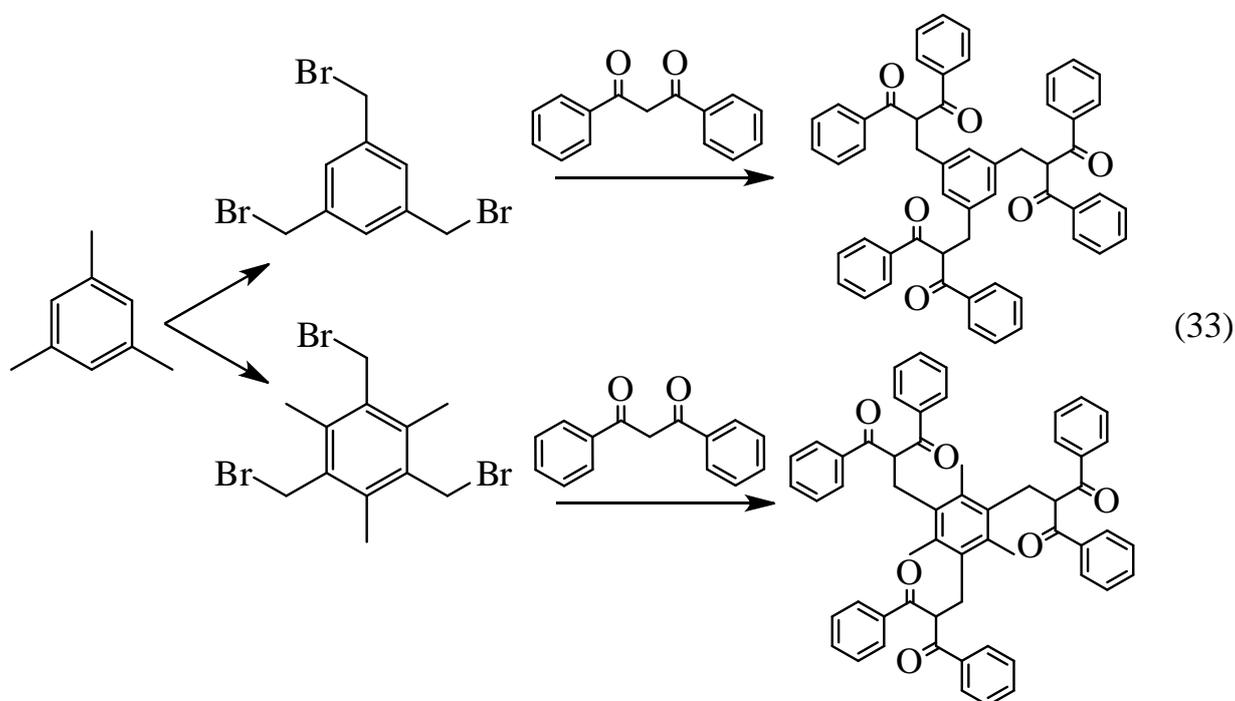
Другое направление исследований в области металлокомплексных соединений β -дикетонов - разработка непосредственно лиганда [155]. В данном случае задача сводится к синтезу полидентантного лиганда для того. Подобный подход позволяет увеличить квантовый выход флуоресценции за счет увеличения количества эмиссионных центров. Так, в работе [155] качестве лиганда был

выбран дифункциональный β -дикетон (VI), который использовался для синтеза комплексов с Sm, Tb, Gd и Eu.



(VI)

Стоит уделить особое внимание комплексам полифункциональных дикетонов [156]. В этом случае синтетическая задача усложняется возможностью образования координационных полимеров. Авторами работы [156] был синтезирован трифункциональный β -дикетон, а так же на его основе комплекс европия. Поскольку координационное число Eu^{3+} равно восьми, для образования трехядерного комплекса необходимо использовать со-лиганды (схема 33).



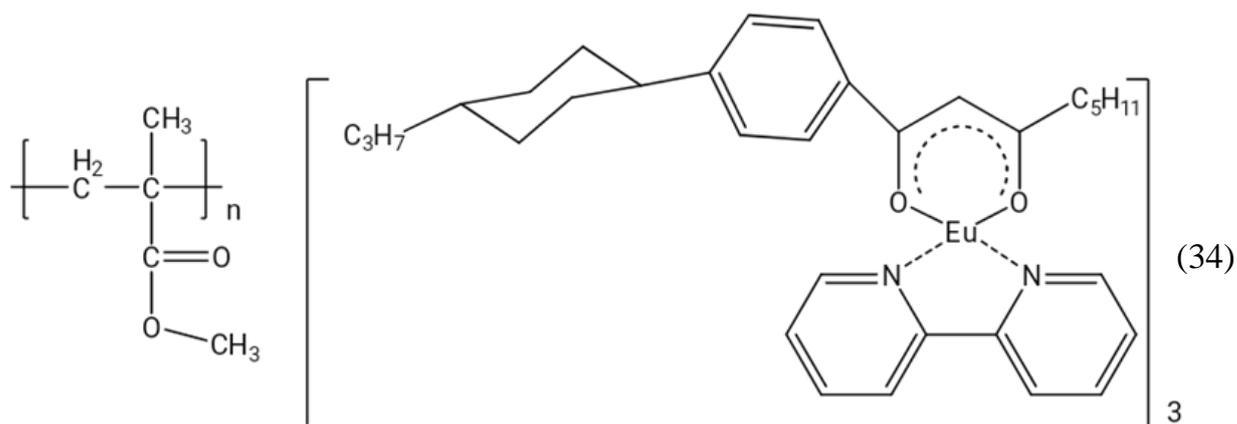
Авторами установлено, что введение полифункциональных лигандов в комплексы европия способно значительно увеличить квантовый выход

люминесценции. Кроме того, результаты ТГА показали, что все полученные комплексы имеют хорошую термическую стабильность.

1.3.4. Применение металлокомплексных соединений на основе β -дикетонов в OLED – устройствах

На сегодняшний день наиболее активно развивающимся научным направлением является использование комплексов редкоземельных металлов в качестве излучающих слоев органических светодиодов различной конструкции. В этом направлении ведутся работы по введению комплексных соединений в полимеры, что позволит обеспечить более эффективный перенос заряда в излучающем слое. Преимуществом использования полимеров являются их высокие эластичность и механическая прочность, а так же термическая устойчивость [154]. Совмещением полимерной и металлорганической составляющих, можно придать материалу уникальные оптические и электрические свойства, не свойственные чистым полимерам. Работы по получению таких композиционных материалов пользуются популярностью у исследователей [157].

В работе [157] авторами был получен материал способный трансформировать УФ излучение в видимое красное. В качестве полимерной матрицы был выбран полиметилметакрилат. Общий вид полученных соединений представлен на схеме 34.

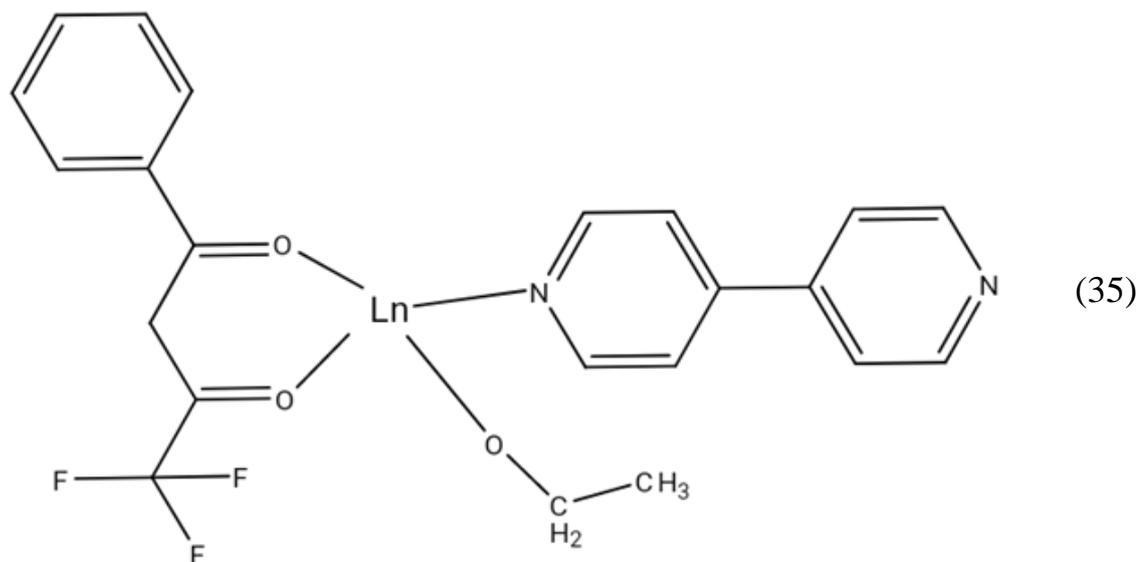


Полученные полимерные пленки содержали 1 % масс. комплекса Eu(III). Изучение спектральных свойств полученного материала показывает, что образец обладает полным поглощением в ультрафиолетовой области и селективном поглощении в видимом диапазоне. Интенсивность поглощения уменьшается с увеличением длины волны падающего. Данный материал способен пропускать около 80% света с длиной волны от 600 нм. Подобные светопреобразующие материалы могут быть востребованы в оптических приборах.

В последние два десятилетия особое внимание было уделено изучению комплексов лантанидов, обладающих высоким квантовым выходом, которые могут использоваться в качестве эффективных излучателей в органических светоизлучающих устройствах (OLED) [154, 158, 159]. Высокие электролюминесцентные показатели могут быть достигнуты при наличии в излучающем составе комплексов с различными лантаноидными ионами [160]. Например, авторы работы [161] разработали OLED с зависимой от напряжения электролюминесценцией, для этого использовались смешанные Sm^{3+} и Eu^{3+} β -дикетонаты в качестве излучающего слоя. Варьированием используемых ионов металлов, а так же их содержанием в композите возможно получить излучаемый цвет с определёнными характеристиками [162].

Авторами работы [163] были исследованы электролюминесцентные свойства органического светодиода белого свечения, изготовленного с использованием комплекса $[\text{Eu}_{0.45} \text{Tb}_{0.55} (\text{btfa})_3 (4,4'\text{-bpy}) (\text{EtOH})]$, где btfa – 4,4,4-

трифтор-1-фенил-2,4-бутандион, а 4,4'-bpy – 4,4'-бипиридин (схема 35). Квантовый выход излучения составил $0,34 \pm 0,03$, что является достаточно хорошим показателем. Получена широкая полоса излучения электролюминесценции от 400 до 700 нм, изменяющаяся при приложении различного напряжения к устройству.



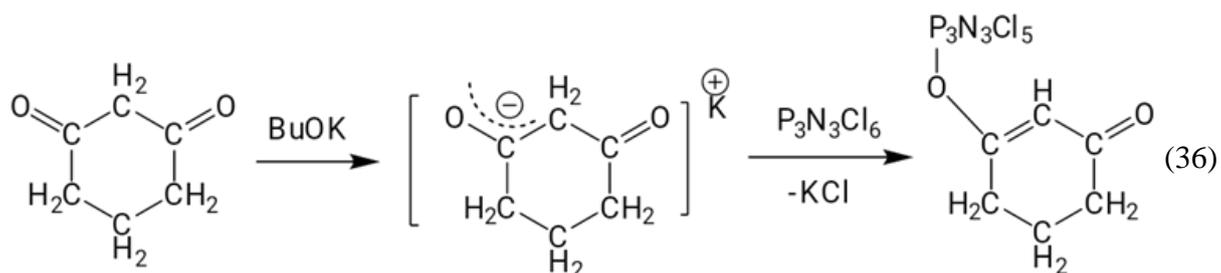
Реакция между 4,4,4-трифтор-1-фенил-2,4-бутандионом и 4,4'-бипиридином со смесью ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} в среде этанола приводит к образованию смеси комплексов $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ и $[\text{Tb}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$, которые сокристаллизуются при соотношении 9 : 11 охарактеризованный монокристаллической рентгеновской дифракцией как $[\text{Eu}_{0,45}\text{Tb}_{0,55}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$.

1.3.5. Циклические органофосфазены, содержащие в своём составе β-дикето-группы

Как уже отмечалось в разделе 1.2.2.3. данной работы, получение соединений, включающих как фосфазеновую составляющую, так и дикето-группы, позволит получить соединения с уникальными свойствами. Благодаря высокой функциональности исходного ГХФ можно синтезировать

дикетосодержащий органофосфазен, особенностью которого будет наличие множественных сайтов связывания ионов металла.

В работе [164] авторами была проведена попытка прямого замещения атомов хлора в ГХФ на дикето-группы. В качестве исходного β -дикетона использовали 1,3-циклогександион, который на первой стадии переводился в солевую форму. Реакцию проводили при мольном соотношении ГХФ:дикетон 1:1, таким образом происходило замещение только одного атома хлора. В результате было обнаружено, что происходит "О" замещение атомов хлора фосфазенового кольца с образованием кетена (схема 36). Таким образом, в полученном соединении отсутствуют β -дикето-группы, что, соответственно, приводит к неспособности данного соединения образовывать хелатные комплексы. Аналогичная ситуация наблюдается и при использовании ацетилаcetона в качестве исходного компонента.



В результате можно сделать вывод, что прямое присоединение β -дикетон к ГХФ является неэффективным, поскольку, в результате взаимодействия указанных веществ, теряется одна карбоксильная группа. Стоит отметить, что ни одна работа не была посвящена синтезу арилоксифосфазенов, содержащих функциональные β -дикето-группы.

Таким образом, на основании приведённого обзора литературы по теме исследования можно сделать вывод, что, несмотря на высокую исследовательскую активность в области гетероцепных соединений, а именно функциональных органофосфазенов, тема получения и применения арилоксифосфазенов, содержащих функциональные β -дикето-группы, затронута

не была, хотя сочетание полифункциональности и термостойкости фосфазенов с хелатирующими свойствами дикетонов представляет большой, как научный, так и практический интерес к такому рода соединениям. Отдельно стоит отметить возможность использования таких дикетофосфазенов в качестве одного из мономеров при синтезе полииминов без снижения комплексообразующей способности получаемых веществ, поскольку β -дикето-группы, участвующие во взаимодействии с аминами, сохраняют свои хелатирующие свойства. Поэтому целью настоящей диссертации является синтез новых β -дикетонсодержащих арилоксифосфазенов и комплексообразующих полииминов на их основе, а так же изучение свойств последних. Для реализации этой цели были поставлены следующие задачи:

-разработка методов синтеза новых дикетосодержащих мономеров на основе промышленно доступных органических соединений и гексахлорциклотрифосфазена;

-синтез полимеров на основе полученных мономеров и исследование влияния используемых диаминов на свойства получаемых полииминов;

-оценка комплексообразующей способности синтезированных полииминов на примере ионов европия.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристика исходных веществ

Гексахлорциклотрифосфазен $P_3N_3Cl_6$

Бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворим в органических растворителях. Метод очистки – перекристаллизация из н-гексана, возгонка. $M=348$ г/моль, $T_{пл}=114^{\circ}C$.

п-Гидроксиметилбензоат $C_6H_4(OH)COOCH_3$ (*нипагин*, *метил-4-гидроксibenзоат*)

Бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимо в ТГФ. Продукт компании «Балтхим», CAS 99-76-3, чистота 99%, использовался без очистки. $M=152$ г/моль; $T_{пл}=118^{\circ}C$.

п-Гидроксиацетофенон $C_6H_4(OH)COCH_3$

Бесцветная жидкость. Продукт компании «Aldrich», CAS 99-93-4, чистота 99%, использовался без очистки. $M=136$ г/моль, $T_{кип}=286^{\circ}C$.

Натрий Na

Серебристо-белый металл, в тонких слоях с фиолетовым оттенком, пластичен, свежий срез натрия блестит. При работе с натрием следует проявлять осторожность. Продукт компании «НеваРеактив», CAS 7440-23-5.

$M=23$ г/моль, $T_{пл}=97,86^{\circ}C$, $T_{кип}=883,2^{\circ}C$, $\rho=0,9684$ г/см³ (20 °C).

Амид натрия $NaNH_2$

Твёрдое вещество. При работе с амидом натрия следует проявлять осторожность. Продукт компании «Acros», CAS 7782-92-5, чистота 99%, использовался без дальнейшей очистки. $M=38$ г/моль; $T_{пл}=210^{\circ}C$;

Ацетон CH_3COCH_3 (диметилкетон, пропанон-2)

Бесцветная летучая жидкость с характерным резким запахом. Во всех соотношениях смешивается с водой, диэтиловым эфиром, бензолом, метанолом, этанолом, многими сложными эфирами. Продукт компании «НеваРеактив», CAS 67-64-1, чистота 99%, использовался без дальнейшей очистки. $M=58$ г/моль; $T_{\text{кип}}=56$ °С.

Этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (этиловый эфир уксусной кислоты)

Бесцветная летучая жидкость растворяется в этаноле, диэтиловым эфире, бензоле, хлороформе. Продукт компании «НеваРеактив», CAS 98-86-2, использовался без очистки. $M=88$ г/моль, $T_{\text{кип}}=77$ °С.

Хлороформ CHCl_3 (трихлорметан, метилтрихлорид, хладон 20)

Бесцветная летучая жидкость. Возможны отравления фосгеном при работе с хлороформом, который долго хранился на свету в тёплом месте. Продукт компании «Реахим», CAS 67-66-3, чистота 99%, использовался без очистки. $M=119$ г/моль; $T_{\text{кип}}=61$ °С;

Тетрагидрофуран $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (тетраметиленоксид, фуранидин, оксолан)

Бесцветная жидкость с эфирным запахом, смешивается со многими органическими растворителями. Продукт компании «ТК Спектр-Хим», CAS 109-99-9. Метод очистки - перегонка над металлическим натрием.

$M=72$ г/моль; $T_{\text{кип}}=65,6$ °С, $\rho=0,8892$ г/см³ (20 °С).

Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (этиловый спирт, метилкарбинол, винный спирт, алкоголь)

Бесцветная летучая жидкость. Является хорошим растворителем многих органических и неорганических веществ. Продукт компании «ТК Спектр-Хим», CAS 64-17-5. Метод очистки - сушка амальгамой алюминия и дальнейшая перегонка. $M=46$ г/моль; $T_{\text{кип}}=78$ °С.

Этилат натрия C_2H_5ONa

Этилат натрия образует бесцветные или желтоватые кристаллы. Растворяется в этаноле. С этиловым спиртом образует аддукт вида $C_2H_5ONa \cdot 2C_2H_5OH$. Получен растворением натрия в абсолютном этиловом спирте. $M=68$ г/моль; $T_{пл}=78$ °С.

Карбонат калия K_2CO_3 (*углекислый калий, поташ*)

Белое кристаллическое вещество. Продукт компании «Лаверна», CAS 584-08-7, использовался без очистки.

$M=138$ г/моль; $T_{пл}=891$ °С.

Трет-бутоксид натрия $t-BuONa$

Бесцветное твёрдое вещество. Растворимо в углеводородах, диэтиловом эфире и тетрагидрофуране. Получен растворением натрия в трет-бутиловом спирте. $M=112$ г/моль; $T_{пл}=180$ °С.

м-Гидроксиметилбензоат $C_6H_4(OH)COOCH_3$

Бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимо в ТГФ. Продукт компании «Балтхим», CAS 19438-10-9, чистота 99%, использовался без дальнейшей очистки. $M=152$ г/моль; $T_{пл}=73$ °С.

м-Гидроксиэтилбензоат $C_6H_4(OH)COOC_2H_5$

Бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимо в ТГФ. Продукт компании «Балтхим», CAS 7781-98-8, чистота 99%, использовался без дальнейшей очистки. $M=166$ г/моль; $T_{пл}=76$ °С.

Гидроксид натрия $NaOH$ (*едкий натрий*)

Белое твёрдое вещество. Сильно гигроскопичен, на воздухе «расплывается», активно поглощая пары воды из воздуха. Хорошо растворяется в воде, при этом выделяется большое количество теплоты. Продукт компании

«Реахим», CAS 1310-73-2, чистота 99%, использовался без очистки. $M=40$ г/моль; $T_{пл}=323$ °С.

п-Гидроксibuтилбензоат $C_6H_4(OH)COOC_4H_9$ (бутил-4-гидроксibuбензоат)

Бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимо в ТГФ. Продукт компании «Балтхим», CAS 94-26-8, чистота 99%, использовался без очистки. $M=194$ г/моль; $T_{пл}=69$ °С.

Толуол, $C_6H_5CH_3$ (метилбензол)

Бесцветная летучая жидкость с резким запахом, смешивается в неограниченных количествах с углеводородами, многими спиртами, простыми и сложными эфирами, не смешивается с водой. Горюч, сгорает коптящим пламенем. $M = 92,14$ г/моль; $T_{кип} = 110,6$ °С; $T_{пл} = -95$ °С, $\rho=0,8669$ г/см³. Продукт фирмы ЗАО «База № 1 Химреактивов».

Гексакарбонил молибдена, $Mo(CO)_6$

Белый кристаллический порошок, не растворяется в воде и растворах щелочей, реагирует с растворами кислот. Растворим в бензоле, парафине, слабо растворим в эфире. $M = 264$ г/моль; $T_{кип} = 155-156$ °С; $T_{пл} = 148$ °С. Продукт фирмы «ACROS».

Бензол, C_6H_6

Бесцветная жидкость со специфическим сладковатым запахом. Горит сильно коптящим пламенем, с воздухом образует взрывоопасные смеси, хорошо смешивается с эфиром, бензином и другими органическими растворителями. Токсичен, канцерогенен. $M = 78,11$ г/моль; $T_{кип} = 80,1$ °С; $T_{пл} = 5,5$ °С, $\rho=0,8786$ г/см³. Продукт фирмы ЗАО «ЭКОС-1».

Петролейный эфир(*нефтяной эфир, масло Шервуда*)

Бесцветная жидкость с т. кип., 40—70 °С (лёгкий), смесь легких алифатических углеводородов (пентанов и гексанов), получаемая из попутных нефтяных газов и легких фракций нефти. Растворитель жиров, масел, смол и др. $\rho=0,650-0,695$ г/см³. Продукт фирмы ЗАО «ЭКОС-1».

Пара-гидроксибензальдегид $C_7H_6O_2$, (*4-гидроксибензальдегид*)

Бесцветные игольчатые кристаллы. $M = 122,1$ г/моль; $T_{пл} = 116$ °С; хорошо растворим в диэтиловом эфире и этаноле. Продукт компании Acros Organics, использовался без дальнейшей очистки.

Бензилхлорид, $C_6H_5CH_2Cl$

Бесцветная жидкость с резким запахом, нерастворимая в воде, $M = 126,5$ г/моль, $T_{кип} = 179,3$ °С; $T_{пл} = -39$ °С, $\rho=1,1$ г/см³. Продукт компании Acros Organics, использовался без дальнейшей очистки.

Гексаметилендиамин, $NH_2(CH_2)_6NH_2$

бесцветные кристаллы с характерным аминным запахом похожим на пиперидин, легко растворим в органических растворителях. $M = 116,2$ г/моль; $T_{пл} = 42$ °С; Продукт компании Acros Organics, использовался без дальнейшей очистки.

Ацетилацетон $CH_3COCH_2COCH_3$

Бесцветная жидкость с запахом ацетона и уксусной кислоты. $T_{кип} = 140$ °С; $M = 100$ г/моль; $\rho = 0,98$ г/см³. Продукт компании Acros Organics, использовался без дальнейшей очистки.

м-Фенилендиамин

Белое аморфное вещество, легко растворим в горячей воде, а также основных органических растворителях. $M = 108$ г/моль; $T_{пл} = 103$ °С; Продукт компании Acros Organics, использовался без дальнейшей очистки.

Тионилхлорид $SOCl_2$

Бесцветная дымящаяся на воздухе жидкость с удушающим запахом. $T_{кип} = 76$ °С; $M = 119$ г/моль; $\rho = 1,638$ г/см³. Продукт компании Acros Organics, использовался без дальнейшей очистки.

Борогидрид натрия $NaBH_4$ (тетрагидридоборат натрия)

Бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в полярных органических растворителях и воде. $M = 37,83$ г/моль. $T_{пл} = 505$ °С. Продукт компании Lancaster, использовали без дальнейшей очистки.

α, ω -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксан

Вязкая прозрачная жидкость с желтым оттенком, продукт компании Penta 91.

α, ω -бис(3-аминопропил)диметилдисилоксан

Прозрачная жидкость с желтым оттенком, продукт компании Penta 91.

3-аминопропилтриэтоксисилан

Прозрачная жидкость, быстро мутнеющая на воздухе, продукт компании Penta 91.

Диметилсульфоксид (ДМСО)

Бесцветная жидкость без запаха со специфическим сладковатым вкусом. $T_{\text{кип}} = 189 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $M = 78 \text{ г/моль}$; $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$. Продукт компании Acros Organics, использовался без дальнейшей очистки.

Сульфат магния MgSO_4 (сернокислый магний, эпсомская соль)

Белый гигроскопичный порошок, образует несколько кристаллогидратов. Растворим в этаноле, глицерине и диэтиловом эфире. Не растворим в ацетоне. $M = 120,4 \text{ г/моль}$; $T_{\text{пл}} = 1137 \text{ }^{\circ}\text{C}$. $\rho = 2,66 \text{ г/см}^3$. Метод очистки: прокаливание при $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Аллиламин $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (2-пропениламин)

Бесцветная жидкость с резким аммиачным запахом. Хорошо растворим в органических растворителях, смешивается с водой. $M = 57,1 \text{ г/моль}$; $T_{\text{кип}} = 52,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{пл}} = -88 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,7627 \text{ г/см}^3$. Продукт компании Acros Organics, использовался без дальнейшей очистки.

Нитрат европия $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Белые с желтоватым оттенком кристаллы, растворим в воде, $M = 338 \text{ г/моль}$. Продукт компании "SigmaAldrich", использовался без предварительной очистки

2.2. Методики синтезов

Получение гекса-п-ацетофенокси-циклотрифосфазена. (соединение VII)

п-Гидроксиацетофенон (6,25 г; 45,9 ммоль) растворяли в 100 мл ТГФ, отдельно в круглодонной колбе объемом 250 мл снабженной обратным холодильником и мешалкой растворяли ГХФ (2 г; 5,74 ммоль) в ТГФ (40 мл), полученные растворы смешивали, добавляли K_2CO_3 (6,35 г; 45,9 ммоль). После реакцию смесь при интенсивном перемешивании нагревали на масляной бане в течение 8 часов при температуре 70 °С, после чего отфильтровывали от осадка. Растворитель отгоняли на роторном испарителе, полученное вещество сушили в вакууме при 50°С до постоянной массы. Вещество очищали перекристаллизацией из смеси хлороформ-этанол. Выход 4,07 г, 75%.

Получение гекса-п-метилкарбоксиметилкарбоксофенокси-циклотрифосфазена из гекса-п-ацетофенокси-циклотрифосфазена.

В плоскодонной пробирке, снабженной мешалкой, обратным холодильником и инертной атмосферой, готовили дисперсию $NaNH_2$ (0,156 г; 4,2 ммоль) в ТГФ (10 мл) и приливали раствор гекса-п-ацетофенокси-циклотрифосфазена (0,5 г 0,53 ммоль) в ТГФ (10 мл). Через 5 мин интенсивного перемешивания прикапывали этилацетат (0,478 мл, 4,2 ммоль). Процесс вели 12 часов при 40 °С, после чего реакцию смесь выливали в 150 мл 5% раствора соляной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции по лакмусу и сушили в вакууме до постоянной массы. Целевой продукт выделить не удалось.

Получение гекса-п-метилкарбоксофенокси-циклотрифосфазена (соединение X).

п-Гидроксиметилбензоат (10,4 г; 68,9 ммоль) растворяли в 100 мл ТГФ, отдельно в круглодонной колбе объемом 250 мл снабженной обратным холодильником и мешалкой растворяли ГХФ (3 г; 8,62 ммоль) в ТГФ (50 мл), полученные растворы смешивали, добавляли K_2CO_3 (9,52 г; 68,9 ммоль). После реакцию смесь при интенсивном перемешивании нагревали на масляной бане

в течение 5 часов при температуре 70 °С, а затем отфильтровывали от осадка. Растворитель отгоняли на роторном испарителе, полученное вещество сушили в вакууме при 50°С до постоянной массы. Вещество очищали перекристаллизацией из смеси хлороформ-этанол. Выход 5,86 г, 65%.

Получение гексапметилкарбоксиметиленкарбоксифеноксциклоотрифосфазена из гекса-п-метилкарбоксифеноксциклоотрифосфазена с применением амида натрия.

В трёхгорлой колбе с мешалкой, холодильником и инертной атмосферой готовили дисперсию NaNH_2 (0,284 г; 7,6 ммоль) в ТГФ (15 мл) и приливали ацетон (0,545 мл; 7,6 ммоль), через 5 мин интенсивного перемешивания прикапывали раствор гекса-п-метилкарбоксифеноксциклоотрифосфазена (1 г; 0,96 ммоль) в ТГФ (20 мл). Процесс вели 4 часов при 40°С, после чего реакцию смесь выливали в 150 мл 5% раствора соляной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции по лакмусу и сушили в вакууме до постоянной массы. Вещество очищали переосаждением из смеси ацетон-вода. Выход составил 2,1 г.

Получение гексапметилкарбоксиметиленкарбоксифеноксциклоотрифосфазена из гекса-п-метилкарбоксифеноксциклоотрифосфазена с применением этилата натрия.

В трёхгорлой колбе с мешалкой, холодильником и инертной атмосферой готовили дисперсию этилата натрия (0,52 г; 7,6 ммоль) в ТГФ (15 мл) и приливали ацетон (0,545 мл; 7,6 ммоль), через 5 мин интенсивного перемешивания прикапывали раствор гекса-п-метилкарбоксифеноксциклоотрифосфазена (1 г; 0,96 ммоль) в ТГФ (20 мл). Процесс вели 4 часа при 40°С, после чего реакцию смесь выливали в 150 мл 5% раствора соляной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции по лакмусу и сушили в вакууме до постоянной массы. Вещество очищали переосаждением из смеси ацетон-вода. Выход составил 1,4 г.

Получение гексапметилкарбоксиметиленкарбоксифеноксциклотрифосфазе на из гекса-п-метилкарбоксифеноксциклотрифосфазена с применением трет-бутоксид натрия.

В трёхгорлой колбе с мешалкой, холодильником и инертной атмосферой готовили дисперсию трет-бутоксид натрия (0,72 г, 7,6 ммоль) в ТГФ (15 мл) и приливали ацетон (0,545 мл; 7,6 ммоль), через 5 мин интенсивного перемешивания прикапывали раствор гекса-п-метилкарбоксифеноксциклотрифосфазена (1 г; 0,96 ммоль) в ТГФ (20 мл). Процесс вели 4 часов при 40°C, после чего реакционную смесь выливали в 150 мл 5% раствора соляной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции по лакмусу и сушили в вакууме до постоянной массы. Вещество очищали переосаждением из смеси ацетон-вода. Выход составил 1,2 г.

Получение гексапметилкарбоксиметиленкарбоксифеноксциклотрифосфазе на из гекса-п-метилкарбоксифеноксциклотрифосфазена с применением натрия.

В трёхгорлой колбе с мешалкой, холодильником и инертной атмосферой готовили дисперсию натрия (0,176 г, 7,6 ммоль) в ТГФ (15 мл) и приливали ацетон (0,545 мл; 7,6 ммоль), через 5 мин интенсивного перемешивания прикапывали раствор гекса-п-метилкарбоксифеноксциклотрифосфазена (1 г; 0,96 ммоль) в ТГФ (20 мл). Процесс вели 4 часов при 40°C, после чего реакционную смесь выливали в 150 мл 5% раствора соляной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции по лакмусу и сушили в вакууме до постоянной массы. Вещество очищали переосаждением из смеси ацетон-вода. Выход составил 1,43 г.

Получение гекса-п-бутилкарбоксифеноксциклотрифосфазена. (соединение XI)

п-Гидроксibuтилбензоат (22,3 г; 114,9 ммоль) растворяли в 100 мл ТГФ, отдельно в круглодонной колбе объемом 250 мл снабженной обратным холодильником и мешалкой растворяли ГХФ (5 г; 14,3 ммоль) в ТГФ (50 мл),

полученные растворы смешивали, добавляли K_2CO_3 (15,86 г; 114,9 ммоль). После реакцию смесь при интенсивном перемешивании нагревали на масляной бане в течение 22 часов при температуре $70\text{ }^\circ\text{C}$, а затем отфильтровывали от осадка. Растворитель отгоняли на роторном испарителе, сухой остаток растворяли в хлороформе и троекратно промывали сначала 15% раствором NaOH, а затем водой. После вновь растворитель отгоняли на роторном испарителе, полученное вещество сушили в вакууме при $50\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Вещество использовали без дальнейшей очистки. Выход 13,13 г, 71 %.

Получение гексаметилкарбоксиметиленкарбоксифеноксциклотрифосфазе на из гекса-п-бутилкарбоксифенокси-циклотрифосфазена с применением натрия.

В трёхгорлой колбе с мешалкой, холодильником и инертной атмосферой готовили дисперсию натрия (0,355 г, 15,45 ммоль) в ТГФ (15 мл) и приливали ацетон (1,09 мл; 15,45 ммоль), через 5 мин интенсивного перемешивания прикапывали раствор гекса-п-бутилкарбоксифенокси-циклотрифосфазена (1 г; 0,77 ммоль) в ТГФ (20 мл). Процесс вели 4 часов при $40\text{ }^\circ\text{C}$, после чего реакцию смесь выливали в 150 мл 5% раствора соляной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции по лакмусу и сушили в вакууме до постоянной массы. Вещество очищали переосаждением из смеси ацетон-вода. Выход составил 1,43 г.

Получение соединения XIV

В круглодонной колбе готовили раствор п-гидроксиметилбензоата (10,4 г; 68,9 ммоль) в этаноле (150 мл), затем добавляли эквимольное количество этилата натрия, смесь перемешивали в течение 1 часа, затем спирт отгоняли на роторном испарителе, после чего заливали 100 мл сухого ТГФ и добавляли бензилхлорид (8,7 г, 68,5 ммоль). Реакционную смесь выдерживали 24 часа при интенсивном перемешивании, после чего отгоняли растворитель. Полученное вещество сушили под вакуумом при $100\text{ }^\circ\text{C}$. Выход 89%

Получение соединения XV

В трёхгорлой колбе с мешалкой, холодильником и инертной атмосферой готовили дисперсию NaNH_2 (0,284 г; 7,6 ммоль) в ТГФ (15 мл) и приливали ацетон (0,545 мл; 7,6 ммоль), через 5 мин интенсивного перемешивания прикапывали раствор соединения XIV (1,81 г; 7,5 ммоль) в ТГФ (20 мл). Процесс вели 4 часа при 40°C, после чего реакционную смесь выливали в 150 мл 5% раствора соляной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции по лакмусу и сушили в вакууме до постоянной массы. Вещество очищали переосаждением из смеси ацетон-вода. Выход 1,63г, 81%.

Получение гекса-м-метилкарбоксифенокси-циклотрифосфазена. (соединение XII)

м-Гидроксиметилбензоат (6,98 г; 45,9 ммоль) растворяли в 100 мл ТГФ, отдельно в круглодонной колбе объемом 250 мл снабженной обратным холодильником и мешалкой растворяли ГХФ (2 г; 5,74 моль) в ТГФ (50 мл), полученные растворы смешивали, добавляли K_2CO_3 (6,34 г; 45,9 ммоль). После реакционную смесь при интенсивном перемешивании нагревали на масляной бане в течение 18 часов при температуре 70 °С, а затем отфильтровывали от осадка. Растворитель отгоняли на роторном испарителе, сухой остаток растворяли в хлороформе и троекратно промывали сначала 15% раствором NaOH , а затем водой. После вновь растворитель отгоняли на роторном испарителе, полученное вещество сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы. Вещество очищали переосаждением из смеси хлороформ-этанол. Выход 4,20 г, 70%.

Получение гекса-м-этилкарбоксифенокси-циклотрифосфазена. (соединение XIII)

м-Гидроксиэтилбензоат (7,62 г; 45,9 ммоль) растворяли в 100 мл ТГФ, отдельно в круглодонной колбе объемом 250 мл снабженной обратным холодильником и мешалкой растворяли ГХФ (2 г; 5,74 моль) в ТГФ (50 мл),

полученные растворы смешивали, добавляли K_2CO_3 (6,34 г; 45,9 ммоль). После реакцию смесь при интенсивном перемешивании нагревали на масляной бане в течение 18 часов при температуре $70\text{ }^\circ\text{C}$, а затем отфильтровывали от осадка. Растворитель отгоняли на роторном испарителе, сухой остаток растворяли в хлороформе и трехкратно промывали сначала 15% раствором NaOH, а затем водой. После вновь растворитель отгоняли на роторном испарителе, полученное вещество сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы. Вещество очищали переосаждением из смеси хлороформ-этанол. Выход 5,45 г, 85%.

Получение гексамметилкарбоксиметиленкарбоксифеноксциклотрифосфазена из гекса-м-метилкарбоксифеноксциклотрифосфазена (или гекса-м-этилкарбоксифеноксциклотрифосфазена) с применением натрия.

В трёхгорлой колбе с мешалкой, холодильником и инертной атмосферой готовили дисперсию натрия (0,81 г 35,4 ммоль) в ТГФ (15 мл) и приливали ацетон (2,51 мл 35,4 ммоль), через 5 мин интенсивного перемешивания прикапывали раствор гекса-м-метилкарбоксифеноксциклотрифосфазена (1,85 г 1,77 ммоль) (или гекса-м-этилкарбоксифеноксциклотрифосфазена (2 г, 1,77 ммоль)) в ТГФ (20 мл). Процесс вели 20 часов при комнатной температуре, после чего реакцию смесь выливали в 150 мл 5% раствора соляной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции по лакмусу и сушили в вакууме до постоянной массы. Вещество очищали переосаждением из смеси ацетон-вода. Выход составил 1,43 г.

Получение гексакис(4-формилфеноксциклотрифосфазена. (соединение XVI)

Металлический натрий (0,94 г; 0,041 моль) растворяли в 100 мл этанола, отдельно в круглодонной колбе объемом 250 мл растворяли п-гидроксибензальдегид (5 г; 0,041 моль) в этаноле (50 мл), полученные растворы смешивали, реакцию смесь перемешивали в течение 30 минут, после чего отгоняли растворитель на роторном испарителе. Полученное вещество сушили в вакууме при $T=50^\circ\text{C}$ 2 часа. Сухой продукт заливали ТГФ (50 мл) и добавляли

раствор ГХФ (1,78 г; 0,005 моль) в 50 мл ТГФ. Реакционную смесь при интенсивном перемешивании нагревали на масляной бане в течение 8 часов при температуре кипения растворителя, после чего отфильтровывали от осадка. Растворитель отгоняли на роторном испарителе, полученное вещество сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы. Вещество очищали перекристаллизацией из смеси хлороформ-этанол. Выход 3,013 г, 72,3%.

Получение азометинового производного гексаарилоксициклотрифосфазена(соединение XVII)

В круглодонную колбу 50 мл загружали гекса(п-формилфенокси)циклотрифосфазен (1 г, 0,0012 моль), сульфат магния добавили хлороформ, после растворения гекса(п-формилфенокси)циклотрифосфазена добавили аллиламин (0,58 мл, 0,0072 моль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течении 5 часов. Продукт перекристаллизовывали из смеси хлороформ-гептан. Выход 0.986 г, 78,2 %.

Получение комплекса гексакарбонила молибдена с азометиновым производным гексаарилоксициклотрифосфазена

В круглодонной колбе 50 мл растворяли гексакарбонил молибдена (1,90 г; 0,0072 моль) в бензоле (20 мл) в течение часа при температуре 50 °С до его полного растворения. Отдельно растворили азометиновое производное гексаарилоксициклотрифосфазена, полученное в предыдущем опыте (0,0012 моль, 0,9855 г) в бензоле. Растворы погрузили в круглодонную колбу, реакционную смесь перемешивали магнитной мешалкой при 50 °С в колбе, снабженной обратным холодильником в атмосфере аргона в течение 4 часов, после чего растворитель отгоняли на роторном испарителе. Полученный осадок промывали петролейным эфиром, затем осадок отделяли центрифугированием и сушили в вакуум-сушильном шкафу. Выход продукта неопределен, так как вещество еще не очищено от избытка реагентов и некоторых примесей.

Синтез гексакис(4-гидроксиметокси)циклотрифосфазена (соединение XVIII)

Суспензию боргидрида натрия (2.3 г, 0.06 моль) в этаноле (100 мл) добавляли к заранее приготовленному раствору гексакис(4-формилфенокси)циклотрифосфазена (5.2 г, 0.006 моль) в ТГФ (50 мл) при интенсивном перемешивании. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течении 9 часов, после чего растворители отгоняют, осадок промывают водой. Продукт очищают перекристаллизацией из этанола.

Выход количественный.

Синтез гексакис(4-хлорметоксифенокси)циклотрифосфазена (соединение XIX)

В колбе, снабженной перемешивающим устройством и инертной атмосферой готовили суспензию гексакис(4-гидроксиметокси)циклотрифосфазена (6,11 г., 0,007 моль) в хлороформе (100 мл), затем прикапывали тионилхлорид (5,83 г., 0,049 моль, 3,56 мл.). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов, затем добавляли этанол (200 мл.) и отделяли осадок. Полученное соединение очищали перекристаллизацией из смеси этанол-хлороформ.

Выход количественный.

Синтез дикетоарилоксифосфазена (соединение XX)

Ацетилацетонат натрия (7,32 г., 0,06 моль) растворяли в ДМСО, затем добавляли заранее приготовленный раствор гексакис(4-хлорметоксифенокси)циклотрифосфазена (4,92 г., 0,005 моль) в ДМСО. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 24 часа, затем высаждали в дистиллированную воду (500 мл), осадок отделяли. Полученное вещество очищали перекристаллизацией из смеси этанол-хлороформ. Выход 4,84г, 71%.

Синтез полииминов на основе соединения XX

Дикетосодержащий арилоксифосфазен (0,5 г., 0,366 моль) растворяли в хлороформе, затем добавляли заранее приготовленный в хлороформе раствор диамина (гексаметилендиамина, м-фенилендиамина, α,ω-бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксана или α,ω-бис(3-аминопропил)диметилдисилоксана) или АГМ-9, взятых в эквимольном соотношении (0,366 моль) и добавляли сульфат магния (в случае АГМ-9 сульфат магния не добавляли). Реакционную смесь выдерживали при постоянном перемешивании и комнатной температуре 24, 72 и 168 часов, затем осушитель отделяли, раствор использовали для изготовления плёнок.

Получение европиевого комплекса соединения XX и полимера на его основе.

В круглодонной колбе растворяли металлический натрий (16,5 мг, 0,73 ммоль) в 50 мл этанола, затем добавляли 1 г (0,733 ммоль) соединения XX. и перемешивали смесь при комнатной температуре до его полного растворения, затем при интенсивном перемешивании прибавляли заранее приготовленный раствор нитрата европия (0,74 г, 2,19 моль) в этаноле. Полученный осадок отфильтровывали, многократно промывали водой, сушили под вакуумом до постоянной массы. Выход 92%.

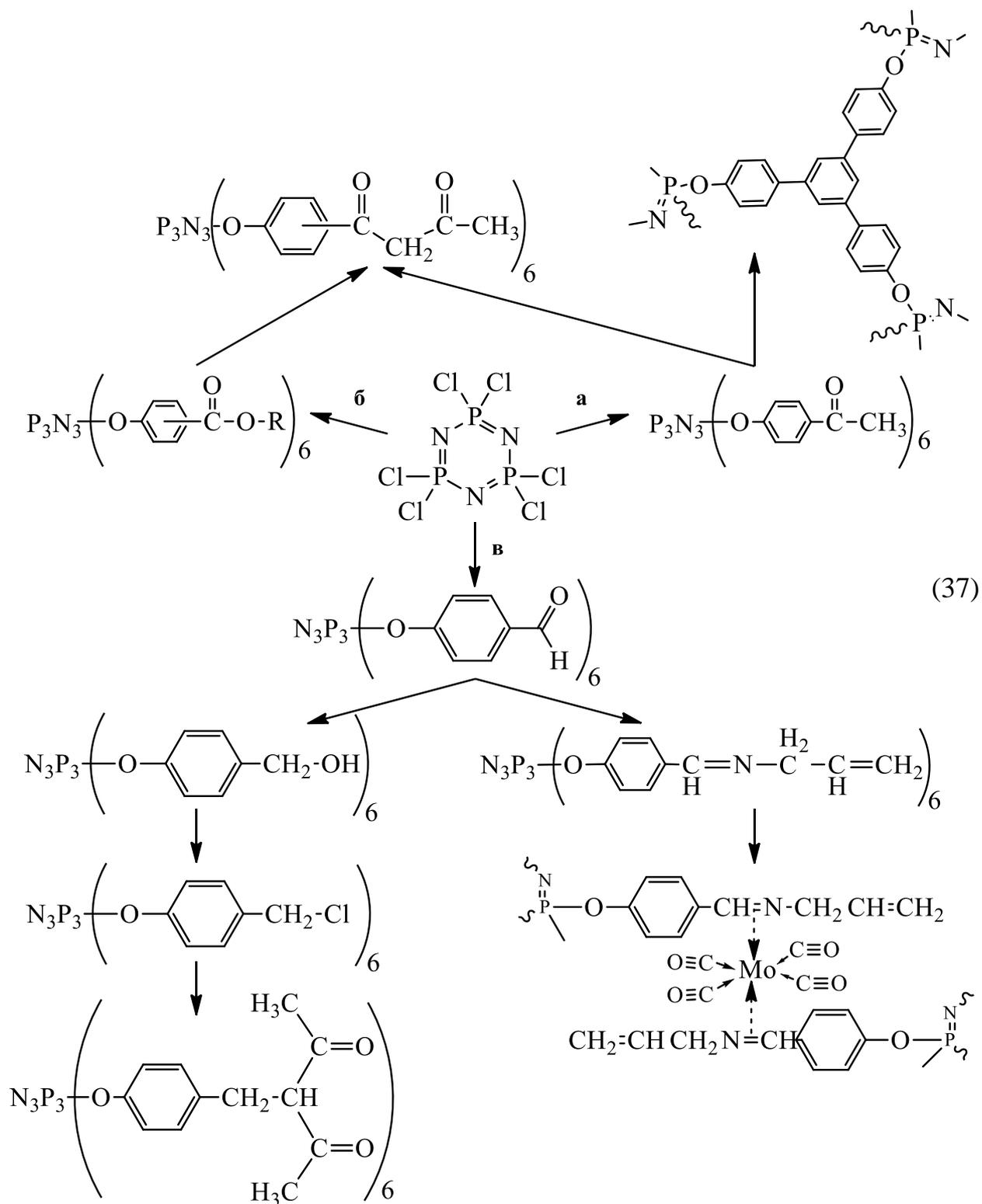
Для получения полимера, комплекс с европием (0,5 г, 0,23 ммоль) растворяли в N-метилпирролидоне, затем добавляли эквимольное количество α,ω-бис(3-аминопропил)диметилдисилоксана. Реакционную смесь перемешивали в присутствии осушителя (сульфата магния) при комнатной температуре в течение 72 часов, затем отделяли осушитель, полученный раствор использовали для получения плёнок.

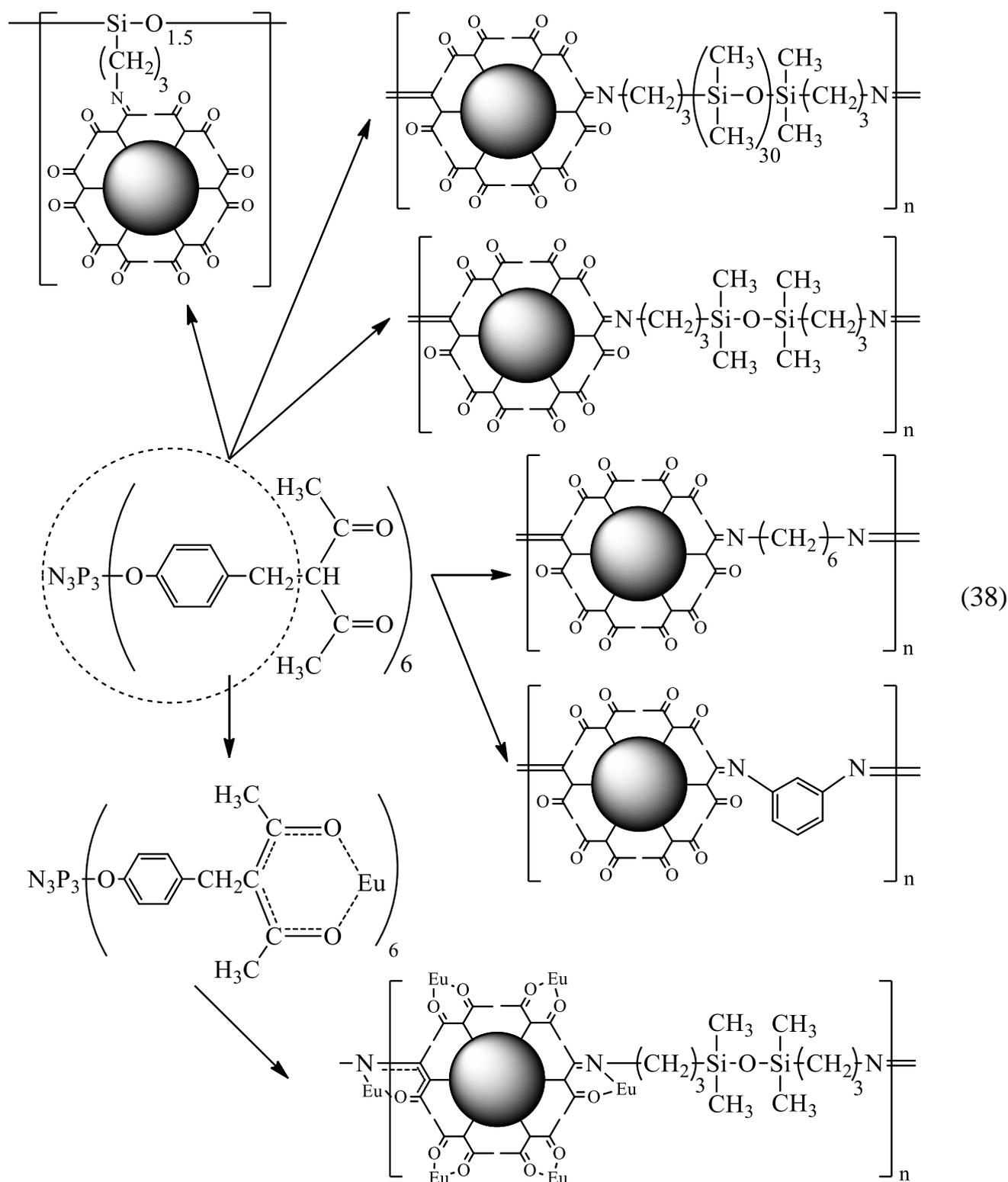
2.3. Методы анализа

^{31}P и ^1H ЯМР-спектры получены на приборе Bruker AV400 NMR при 25°C в CDCl_3 , ДМСО- d_6 . Твердотельный ^{13}C -ЯМР спектр регистрировали на спектрометре Bruker MSL 300 WB при частоте 90 МГц. MALDI масс-спектры были записаны с использованием Bruker autoflex speed instrument. ИК-спектры сняты на спектрометре Nicolet 380 при длине волны $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Термогравиметрические исследования выполнены на приборе Derivatograph_C (МОМ, Венгрия) в атмосфере аргона при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Кривые ДСК сняты на приборе Mettler Toledo DSC-822e при скорости нагревания $20\text{ К}/\text{мин}$ в токе аргона. Адгезия измерена в соответствии с ГОСТР 54563-2011 (ISO 2409:2007). Краевые углы смачивания определены с помощью прибора Goniometer LK-1 и программного обеспечения «DropShape». Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Shimadzu UV 2501 PC. Спектры фотолюминесценции измеряли на спектрофлуориметре АЛС-1М (разработка ИСПМ РАН) в режиме счета фотонов на последовательных интервалах времени.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совокупность всех путей синтеза комплексообразующих мономеров и полимеров на их основе, представленных в данной работе, можно представить в виде схем 37 и 38:





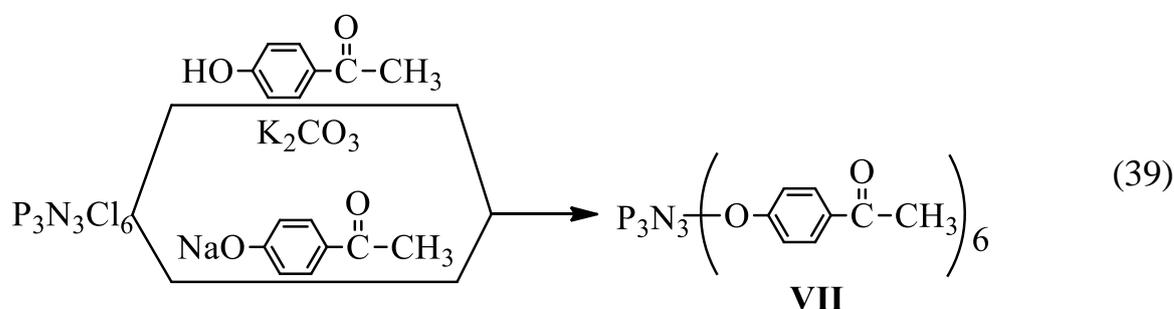
Для получения дикетосодержащих соединений была выбрана конденсация Кляйзена как наиболее простой способ синтеза. Широкое применение конденсации Кляйзена обусловлено возможностью подбора реагентов (ацилирующий агент, основание) и условий, способных обеспечить высокую селективность процесса. Поскольку данный вид конденсации представляет собой

взаимодействие сложного эфира и кетона в присутствии основания возможны два метода проведения данной реакции для получения дикетосодержащего фосфазена: на основе кето- (схема 37а) и эфирсодержащих арилоксифосфазенов (схема 37б).

3.1. Получение фосфазена, содержащего β-дикето-группы на основе кетосодержащего арилоксициклотрифосфазена.

3.1.1. Синтез и исследование гекса-пара-ацетофеноксициклотрифосфазена.

Функциональный арилоксифосфазен, содержащий в своём составе кето-группы (гекса-пара-ацетофеноксициклотрифосфазен (соединение VII)), синтезировали на основе ГХФ и промышленно доступного 4-гидроксиацетофенона (схема 39). Как фенолятный метод синтеза, так и акцепторный в присутствии поташа, показали схожие результаты, однако более удобным является последний, поскольку он не требует дополнительной стадии получения натриевого фенолята 4-гидроксиацетофенона.



¹H ЯМР-спектр соединения VII (рисунок 7б) соответствует предполагаемой структуре полученного соединения. На ³¹P ЯМР-спектре соединения VII (рисунок 7а) наблюдается синглет, что свидетельствует о полном замещении атомов хлора в ГХФ.

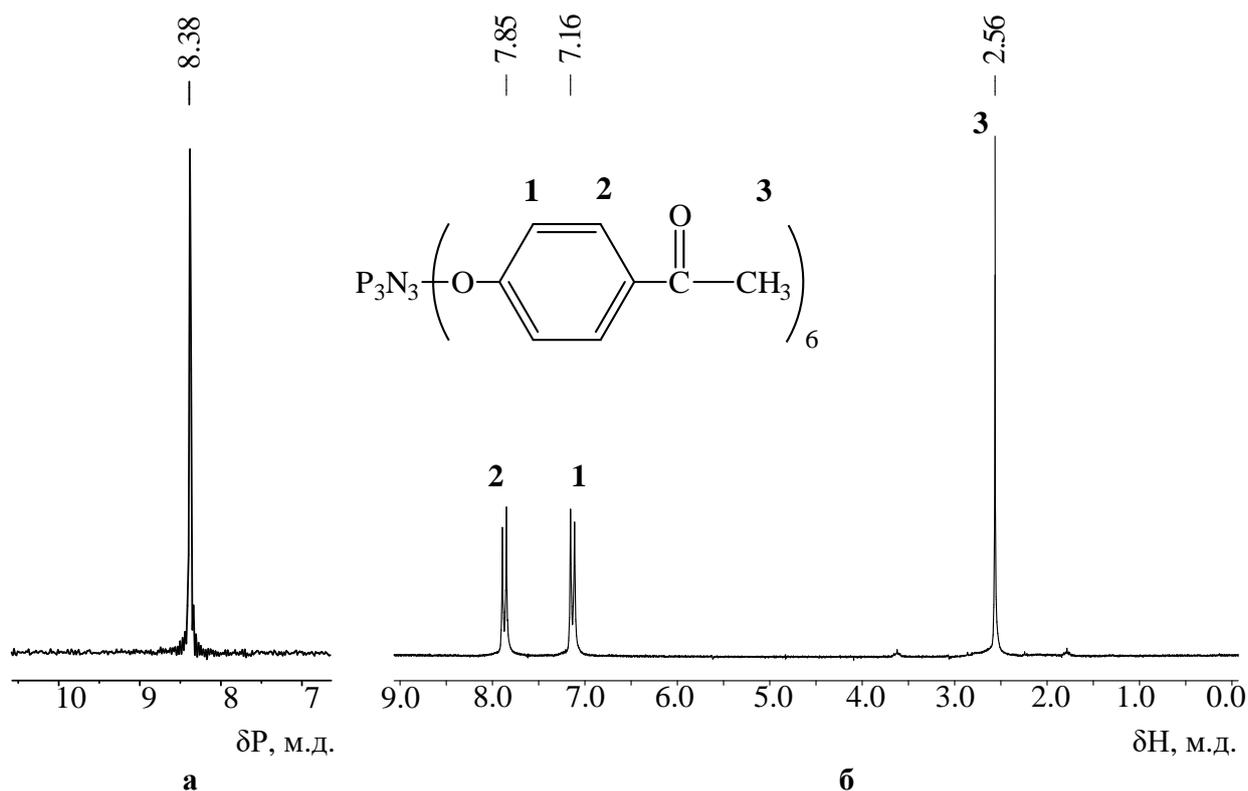


Рисунок 7— ^{31}P (а) и ^1H (б) ЯМР-спектры гекса-пара-ацетофеноксциклотрифосфазена.

Гекса-пара-ацетофеноксциклотрифосфазен является кристаллическим веществом, температуру плавления которого определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

На кривых ДСК соединения VII(рисунок 8), при первом нагревании наблюдается последовательно экзотермический и эндотермический пики. Экзотермический соответствует кристаллизации дефектной фазы. Возможно, образуются кристаллосольваты с растворителем, который удаляется при сушке с частичным разрушением кристаллической решетки. Эндотермический пик соответствует плавлению вещества при 175 град. На кривой охлаждения наблюдается медленная кристаллизация. При повторном нагревании наблюдается лишь один пик, соответствующий плавлению образца, из чего следует, что из

расплава образуется более упорядоченная кристаллическая решетка, чем из раствора.

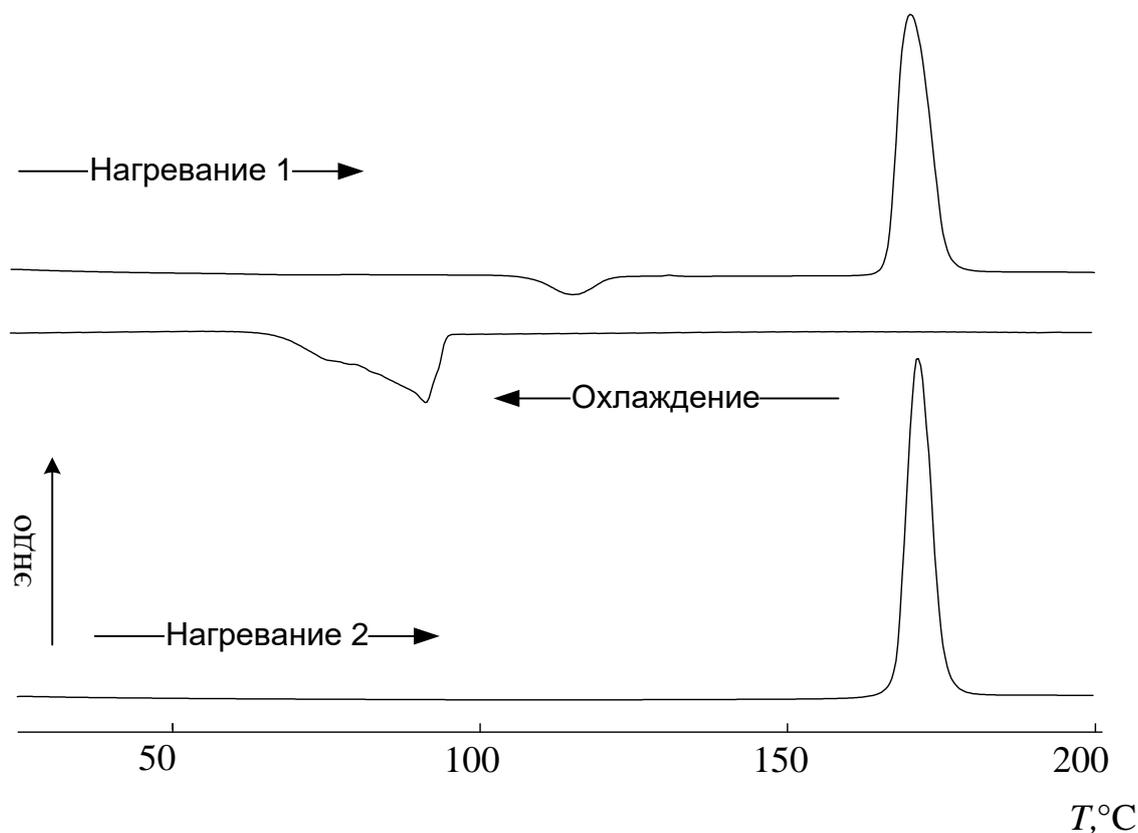


Рисунок 8 – Кривые ДСК гекса-пара-ацетофеноксифосфазена.

При проведении термогравиметрического анализа соединения **VII** была обнаружена термическая самоконденсация. На кривой ТГА (рисунок 9а) в интервале температур 290-360°C наблюдается быстрая потеря массы образца примерно на 12%, после чего, вплоть до 420°C, изменений массы не наблюдается.

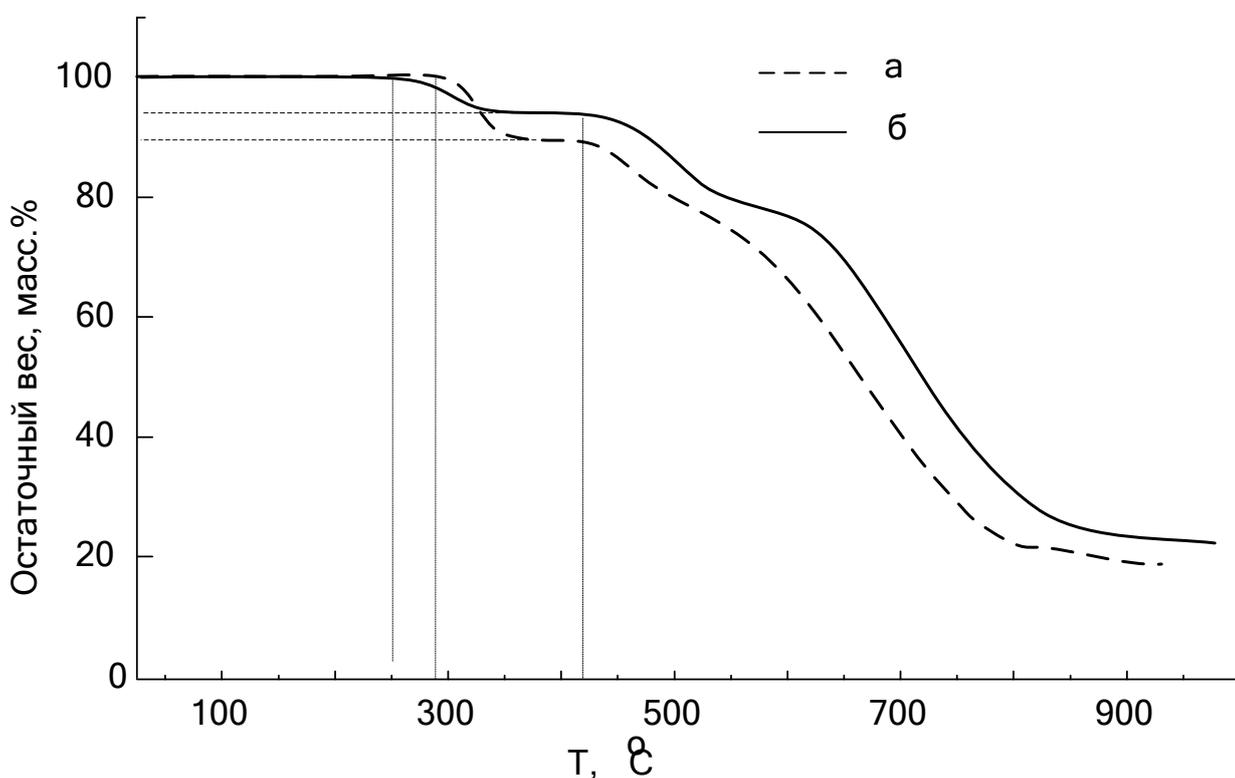


Рисунок 9 - ТГА кривые соединения VII (а) и с добавлением 0.5 масс. % пара-толуолсульфокислоты (б).

Такое поведение испытуемого вещества можно объяснить протеканием в нем химической реакции. В данном случае можно предположить, что протекает реакция альдольной конденсации кето-групп, присутствующих в ароматических заместителях при атомах фосфора соединения VII. Для подтверждения протекания реакции конденсации был произведён дополнительный ТГА анализ вещества, но с добавлением 0.5 масс.% пара-толуолсульфокислоты, выступающей в качестве катализатора альдольной конденсации. В результате на кривой (рисунок 9б), действительно, наблюдается более раннее начало реакции – в районе 250°C, однако, при этом, потеря массы образца существенно уменьшилась и составила порядка 6 мас.%. Это свидетельствует об ином протекании реакции конденсации кето-групп арилоксифосфазена в присутствии катализатора.

Для изучения взаимодействия функциональных групп соединения **VII** был проведен рентгеноструктурный анализ кристалла. Общий вид расположения молекул в кристалле представлен на рисунке 10.

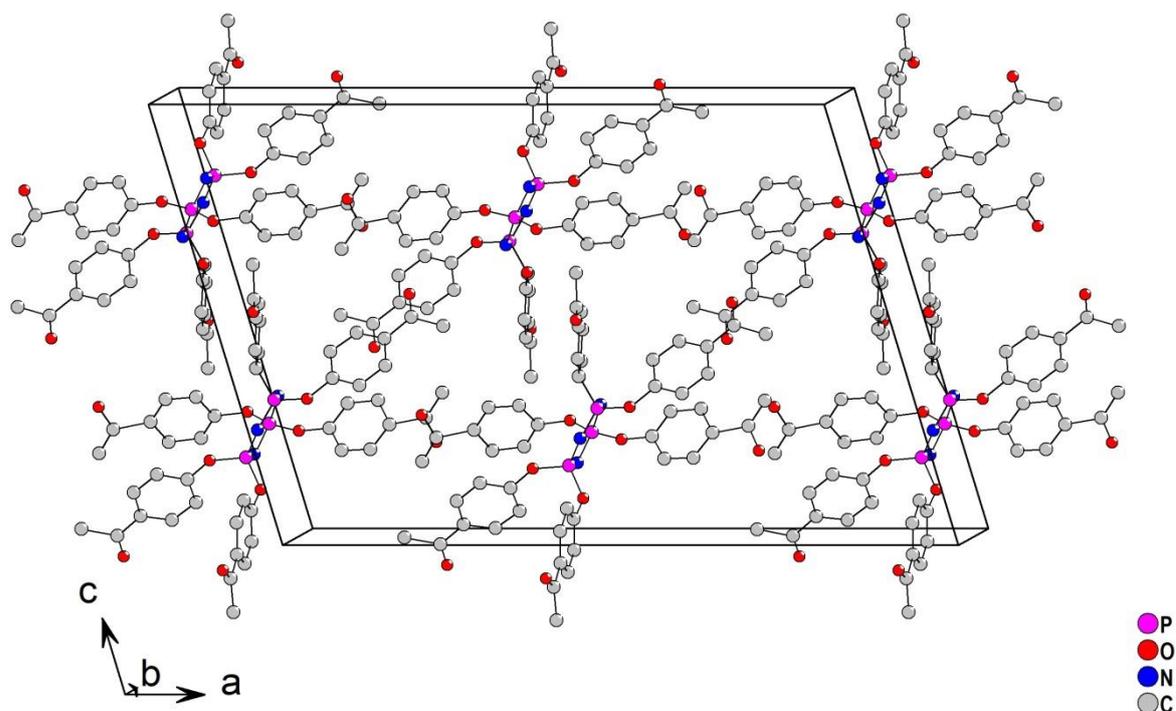
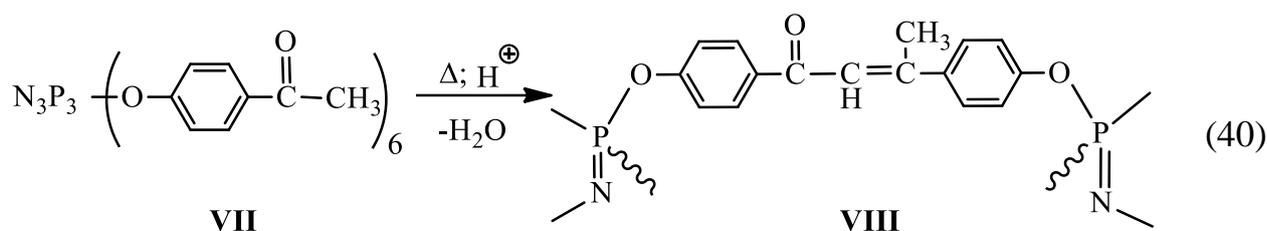
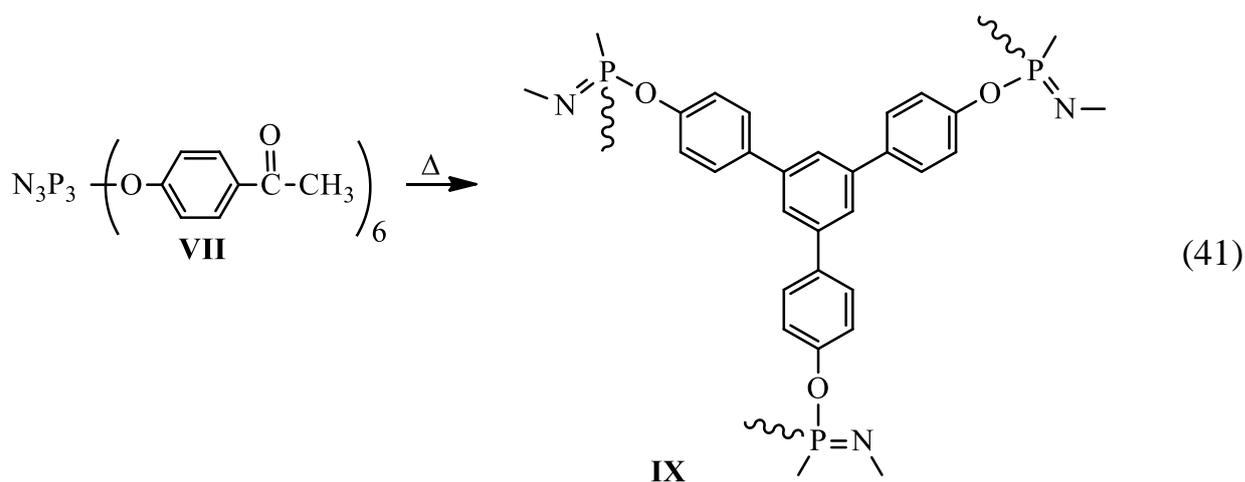


Рисунок 10 - Общий вид кристаллической структуры соединения **VII**.

Установлено, что за счет образования водородных связей между атомами кислорода карбонильных групп одной молекулы и атомами водорода метильных групп соседних молекул формируется плотный каркас. В его формировании участвуют все ацетофенокси-группы. Это подтверждает вероятность взаимодействия функциональных групп соединения **VII** в присутствии кислоты с образованием полимера **VIII** (схема 40):



В ходе реакции поликонденсации выделяется 1 молекула воды на каждые 2 ацетофенокси-группы, что составляет 5,7 масс.% от массы соединения **VII**, это соответствует данным термогравиметрического анализа (кривая б, потеря около 6 масс.%). Протекание предполагаемой реакции взаимодействия ацетофенокси-групп с образованием полимера **VIII** подтверждается ИК-спектроскопией (рисунок 11). На ИК-спектре полимера **VIII**, наряду с колебаниями метильных групп в области 1358 см^{-1} и карбонильных в области 1868 см^{-1} , наблюдаются колебания двойных связей в области 1653 см^{-1} . Однако на ИК-спектре образца, при прогревании которого катализатор не добавляли, пики вышеуказанных колебаний не наблюдаются, это можно объяснить протеканием реакции сразу трёх ацетофенокси-групп, сопровождающейся образованием ароматического кольца. В результате образуется сшитый полимер, структуру которого можно описать формулой **IX** (схема 41):



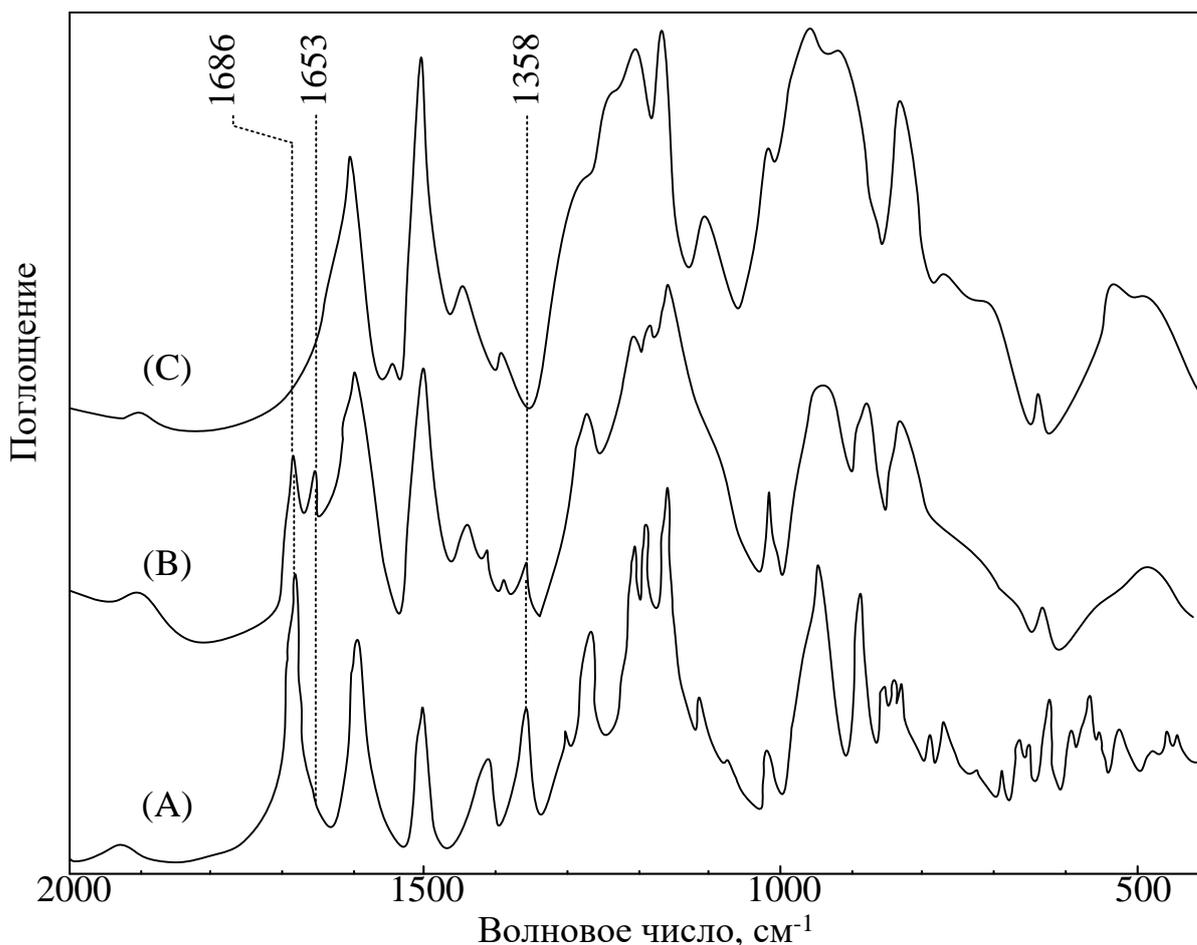


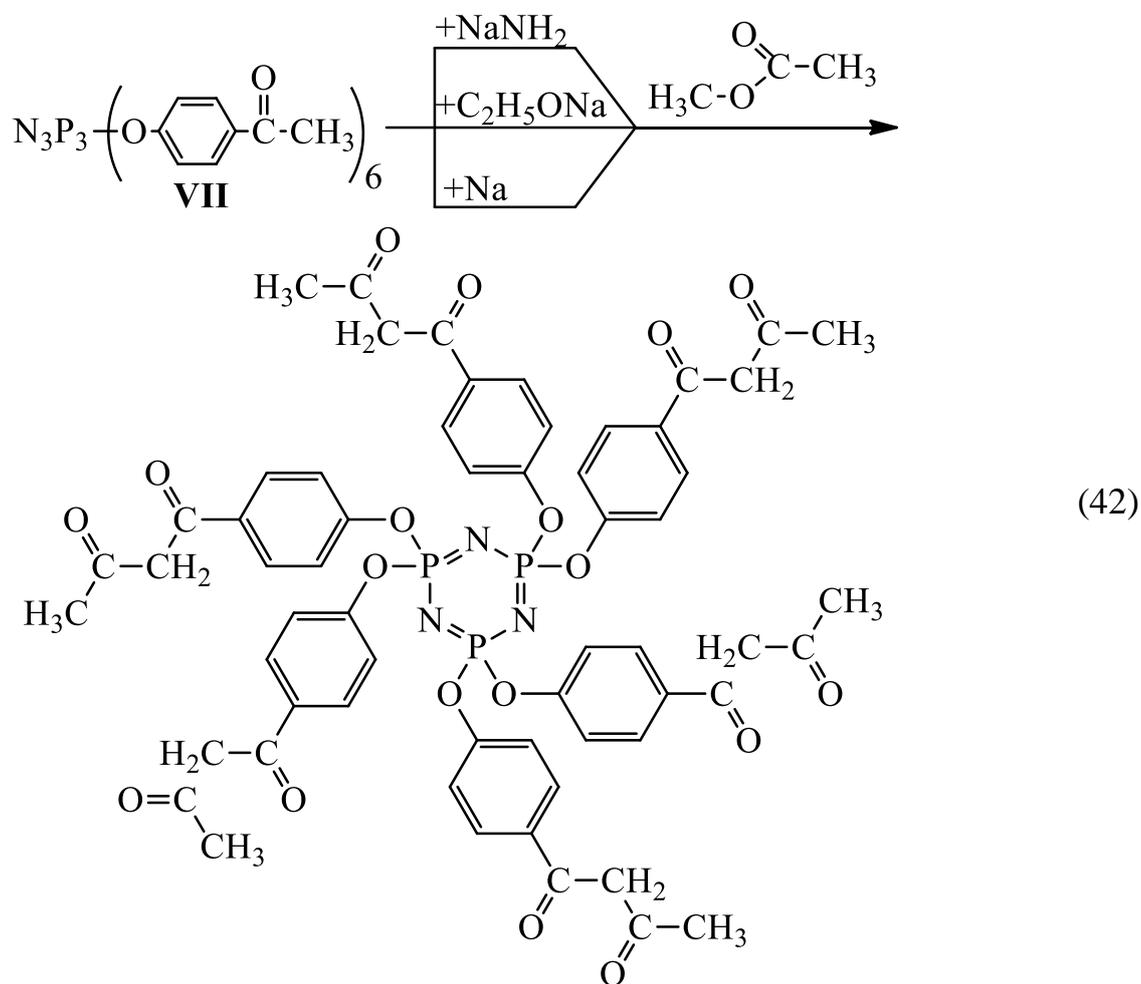
Рисунок 11 – ИК спектры соединения **VII** (A), полимеров **VIII** (B) и **IX** (C).

Протекание такой реакции объясняет данные, полученные из термогравиметрического анализа: на каждую ацетофенокси-группу, участвующую в реакции выделяется одна молекула воды, что составляет 11,4 масс.% от массы соединения **VII**, это соответствует потери массы образца порядка 12 масс.% на кривой «а» (рисунок 9).

Полученный полимер **IX** имеет в своём составе 1,3,5-фениленовые фрагменты, встречающиеся в таких соединениях, как полифенилены и фениленовые дендримеры, являющихся эффективными излучателями в синей области спектра. Поэтому полимер **IX** может найти применение в качестве термостойкого светоизлучающего материала в электронике.

3.1.2. Синтез и исследование β -дикетона на основе гекса-пара-ацетофеноксициклотрифосфазена.

Синтетический путь β -дикетонов на основе кетосодержащих арилоксифосфазенов (схема 37а) представляется менее эффективным из-за склонности кетонов к альдольной конденсации, что приведёт к сшиванию исходных соединений и значительному уменьшению выхода целевого продукта. Это было подтверждено путем проведения конденсации Кляйзена в присутствии различных оснований (схема 42):



Не зависимо от используемого основания, в результате протекания реакции образуется нерастворимый продукт, который исследовали посредством твердотельной ^{13}C ЯМР спектроскопии (рисунок 12).

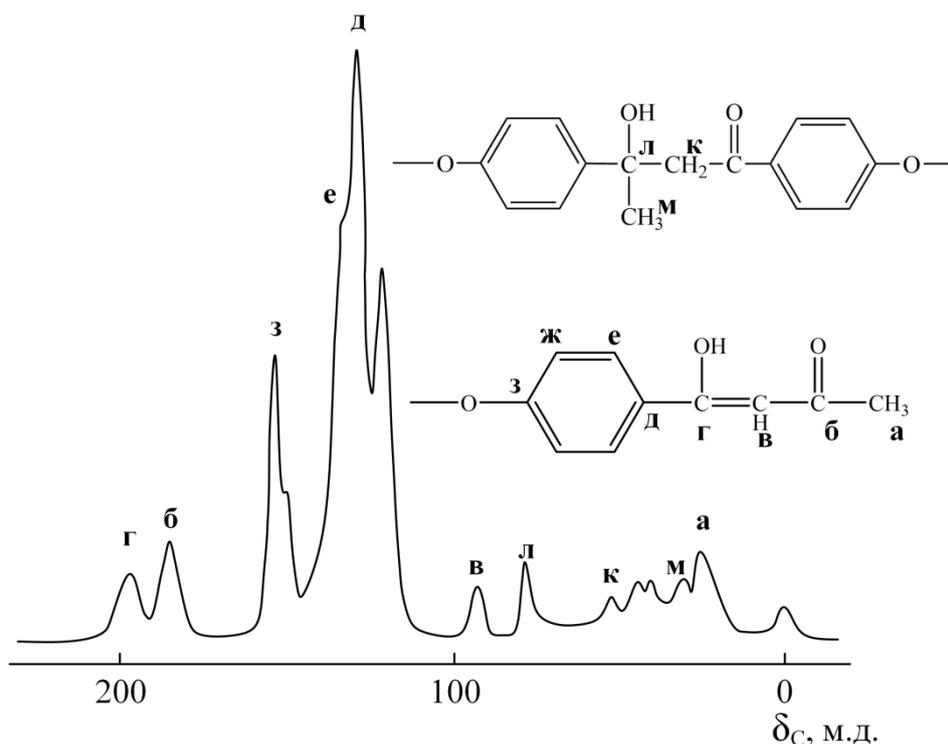


Рисунок 12 – ¹³C ЯМР-спектр продуктов реакции представленной на схеме 42.

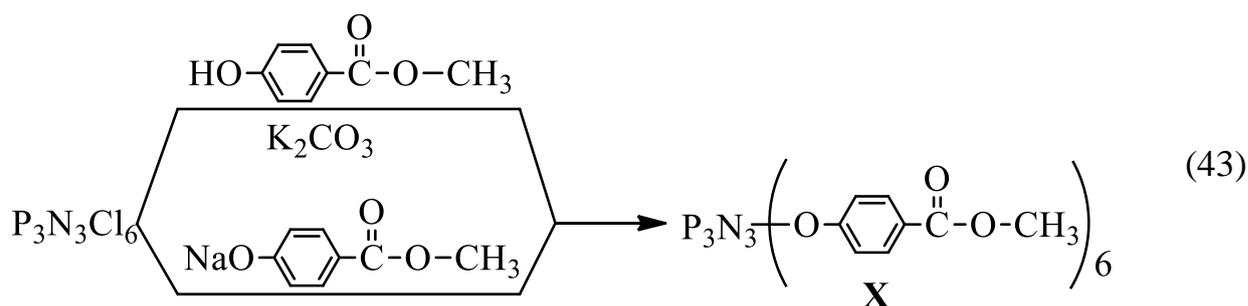
В спектре присутствуют сигналы дикето-групп, однако, из-за склонности соединения **VII** к самоконденсации, реакция приводит к получению сшитого трехмерного продукта. Изменение условий протекания реакции, а именно температуры и времени взаимодействия кето-содержащего реагента с основанием, не сильно влияет на результат синтеза, поэтому от данного метода получения дикето-фосфазенов следует отказаться.

В то же время последовательность реакций «б» (схема 37) представляется более эффективной, так как альдольная конденсация кетона не будет затрагивать фосфазеновое производное.

3.2. Получение фосфазена, содержащего β -дикето-группы на основе арилоксициклотрифосфазена, содержащего сложноэфирные группы

3.2.1. Синтез и исследование гекса-пара-ацетофеноксциклотрифосфазена и β -дикетона на его основе

Функциональный арилокси фосфазен, содержащий в своём составе сложноэфирные группы (гекса-пара-метилкарбоксифеноксциклотрифосфазен (соединение **X**)), синтезировали на основе ГХФ и промышленно доступного метилпарабена (схема 43). Однако, в отличие от соединения **VII**, для которого приемлемы как фенолятный, так и акцепторный, с использованием поташа в качестве акцептора, методы синтеза, для получения соединения **X**. Фенолятный метод показал значительно меньший выход, по сравнению с акцепторным, поэтому последний является более предпочтительным.



На ^{31}P ЯМР-спектре соединения **X** (рисунок 13 (Б)) наблюдается синглет, что свидетельствует о полном замещении атомов хлора в ГХФ. ^1H ЯМР спектр (рисунок 13 (А)) так же подтверждает строение полученного соединения.

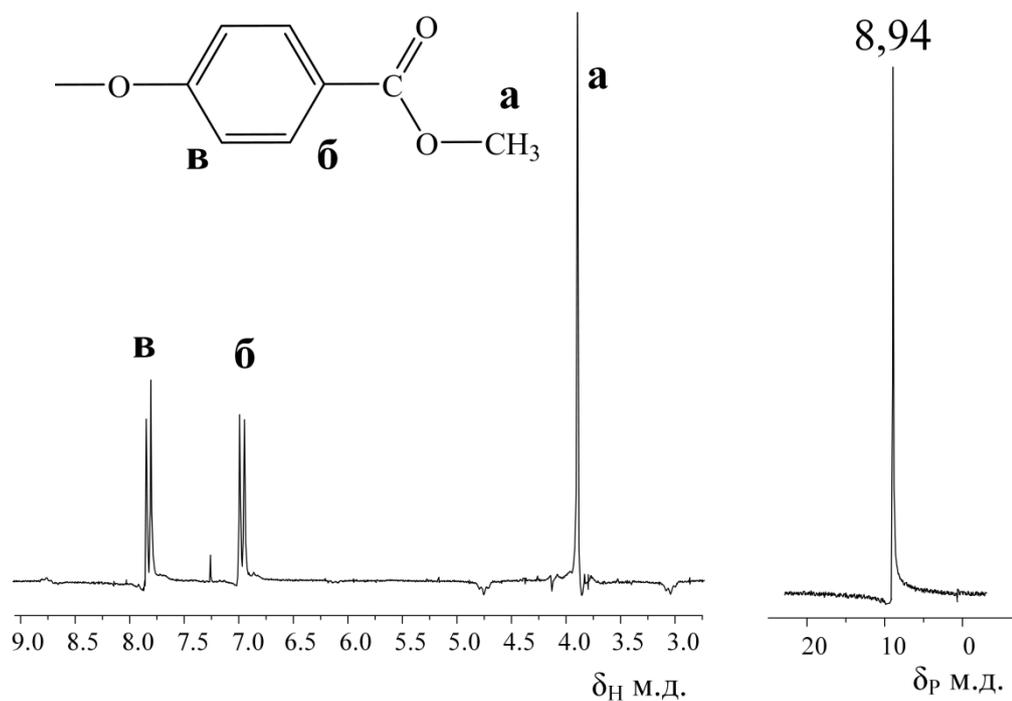


Рисунок 13 – ЯМР- ^1H (А) и ^{31}P (Б) спектры соединения **X**.

Соединение **X**, так же как и соединение **VII**, является кристаллическим, температуру плавления которого определяли методом ДСК.

При первом нагревании соединения **X** наблюдается эндотермический пик с максимумом при $155\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 14), соответствующий плавлению. При охлаждении образец быстро кристаллизуется, а при повторном нагревании на кривой наблюдаются последовательно два эндотермических пика. Первый соответствует плавлению дефектных кристаллов, второй – плавлению вещества. Из чего следует, что, в отличие от соединения **VII**, при кристаллизации соединения **X** из расплава образуются кристаллы с более дефектной структурой, чем из раствора.

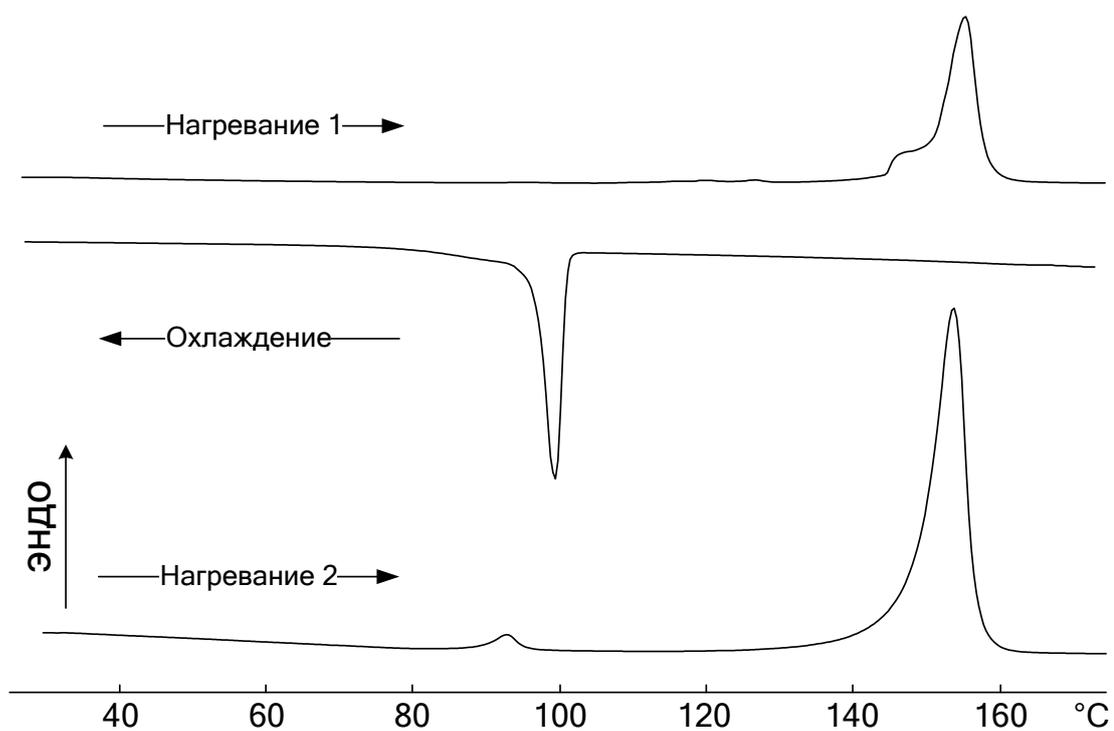


Рисунок 14 – Кривые ДСК гекса-пара-метилкарбоксифеноксифосфазена

По аналогии с синтезом дикето-фосфазена на основе ацетофенокси-производного был проведен синтез с участием гекса-пара-метилкарбоксифеноксифосфазена (схема 44):

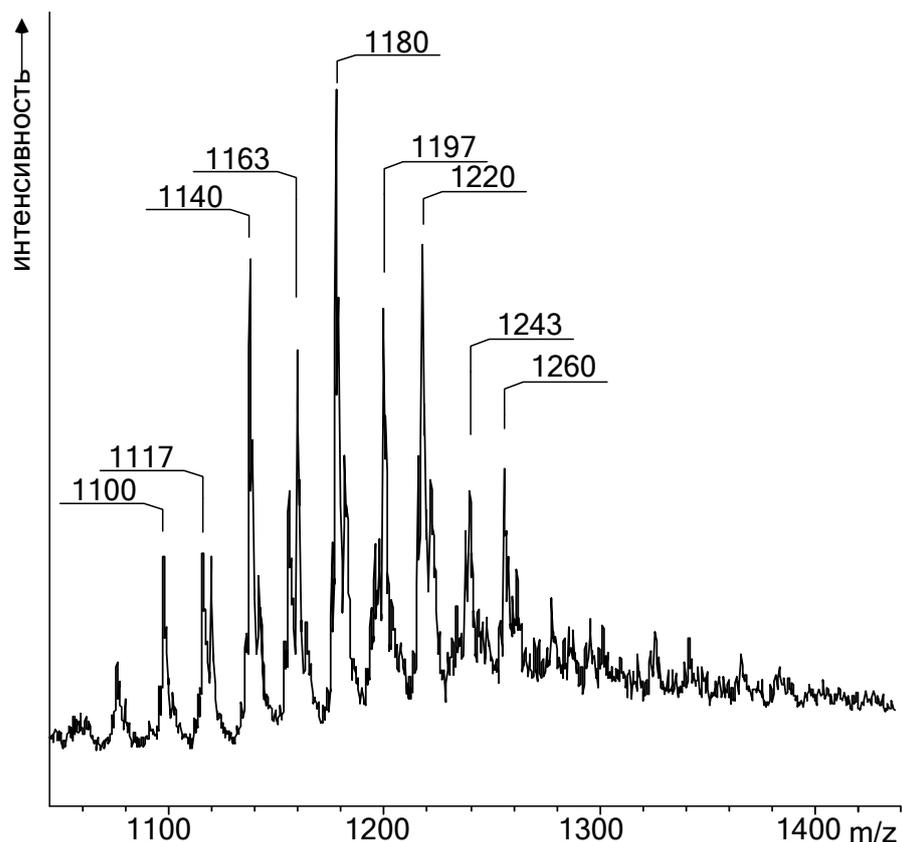


Рисунок 15 – MALDI-TOF – масс-спектр продуктов реакции, представленной на схеме 44.

Это же подтверждается протонным ЯМР-спектром (рисунок 16). Поскольку под влиянием ароматического кольца дикетон находится исключительно в енольной форме, то содержание дикето-групп легко оценить сопоставлением интегральных интенсивностей сигналов протонов (Б) и сигналов протонов ароматического кольца (Г).

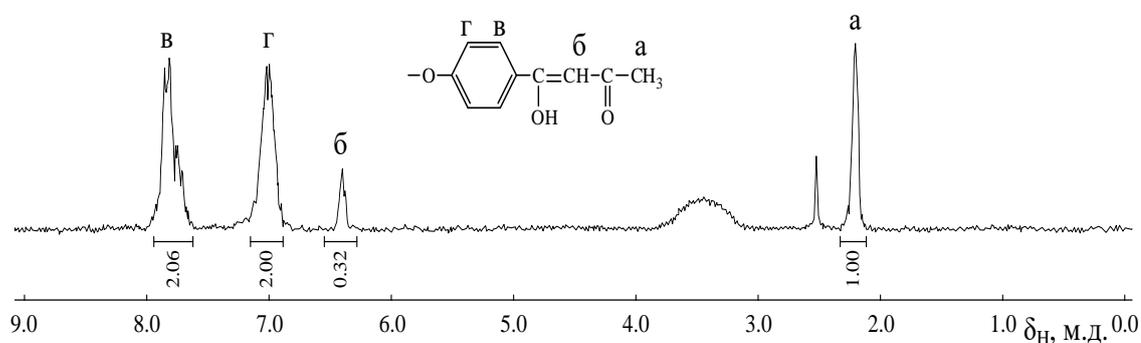
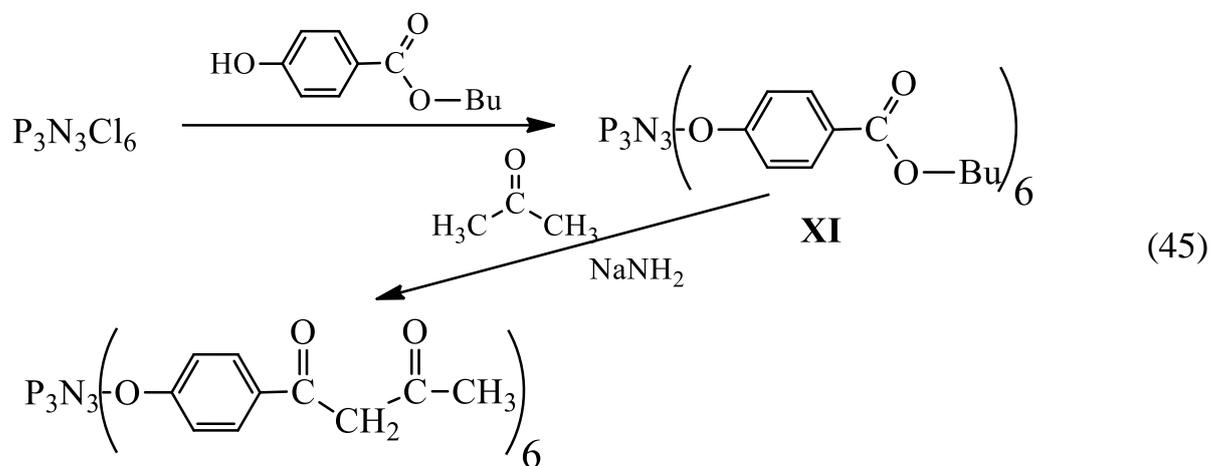


Рисунок 16 – ЯМР-¹H спектр фосфазена содержащего β-дикетогруппы.

Интенсивность сигнала протона (Б) в 3 раза меньше теоретической, что свидетельствует о неполном протекании процесса и наличие побочных реакций.

3.2.2. Исследование влияния на конденсацию арилоксифосфазена, содержащего сложноэфирные группы, и кетона длинны алкильного радикала и положения функциональной группы в фенильном кольце.

Для выявления причин нестандартного протекания конденсации Кляйзена с участием арилоксифосфазенов необходимо принять во внимание то, что данная реакция является равновесной, следовательно данное равновесие можно сместить. Как известно [165], наиболее удовлетворительных результатов можно достичь увеличив длину алкильного радикала в исходном сложном эфире и тем самым заместить уходящую метокси- группу на более благоприятную. К примеру, можно использовать бутиловый эфир (соединение **XI**) (схема 45).



Соединение **XI** является стерически затруднённым, что оказывает влияние не только на его участие в конденсации Кляйзена, но и на получение его самого. Так, в отличие от соединения **X**, синтез соединения **XI** протекает вдвое дольше – 22 часа, вместо 10. Получаемое соединение является кристаллическим, его температура плавления составляет 79 °С. Структура полностью подтверждена фосфорной и протонной ЯМР-спектроскопией и MALDI-TOF масс-спектроскопией (рисунок 17). Наилучшие результаты масс-спектроскопии были

показаны на матрице НРА (гидроксипиколиновая кислота). На масс-спектре наблюдается основной пик - с $M = 1294,8$ Да $[M^+]$ и минорный пик $M = 1316,9$ Да. Так как минорный пик имеет большую интенсивность, при облучении без матрицы – то, скорее всего, имеет собственный заряд, и стоит предположить, что данный сигнал соответствует сигналу молекулярного иона дополнительно содержащего катион Na^+ .

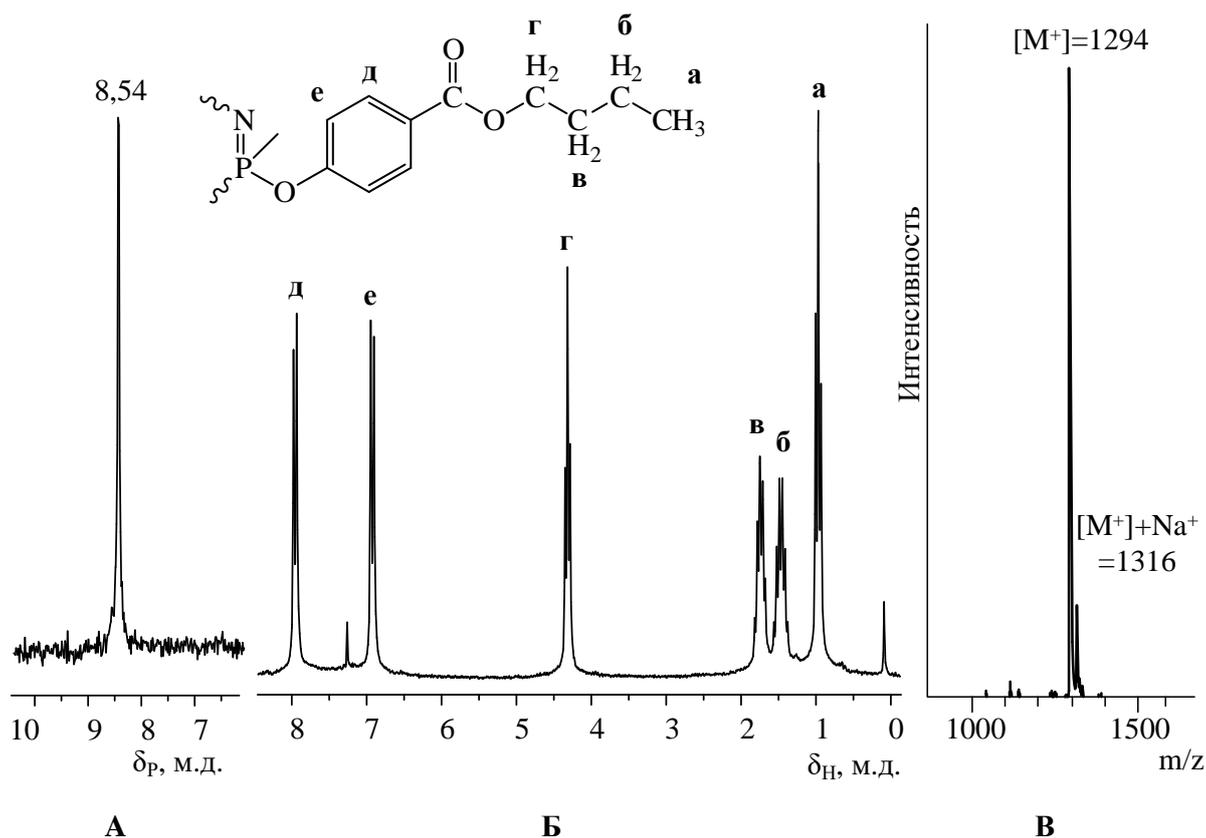


Рисунок 17 ^{31}P (А) и 1H (Б) ЯМР-спектры и MALDI-TOF масс-спектр (В) соединения **XI**.

При конденсации соединения **XI** с ацетоном, в присутствии основания – амида натрия, на 1H ЯМР-спектре продукта реакции наблюдаются сигналы дикето-групп, в том числе характерный для них сигнал в слабом поле (16 м.д.), но кроме этого наблюдаются так же сигналы карбоксильных групп (рисунок 18). Поскольку в продуктах сложноэфирной конденсации, например, ацетона и этилацетата не наблюдается подобных побочных реакций [165], подобное явление

следует связать с донорным эффектом атома кислорода и его влиянием на протекание реакции. В соответствии с интегральной интенсивностью сигналов на ^1H ЯМР-спектре (рисунок 18) дикето- и карбоксильных групп, на одно циклофосфазеновое кольцо приходится приблизительно две дикето-группы и четыре карбоксильных. Это же подтверждается углеродным ЯМР-спектром (рисунок 19 (А)). ^{31}P ЯМР-спектр отчетливо показывает наличие двух разных функциональных групп в фосфазеновом кольце (рисунок 19 (Б)).

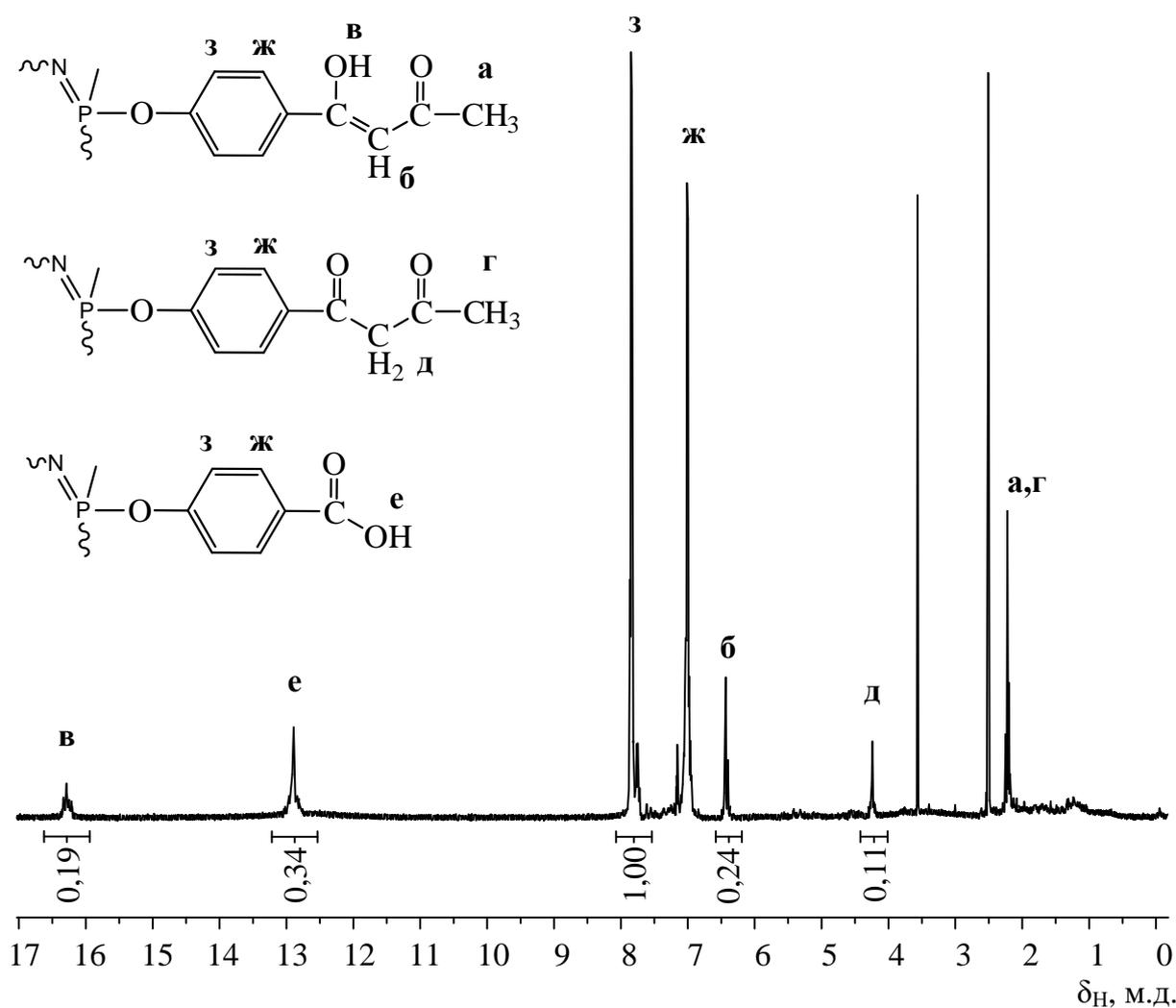


Рисунок 18 – ЯМР- ^1H спектры продуктов реакции представленной на схеме 45.

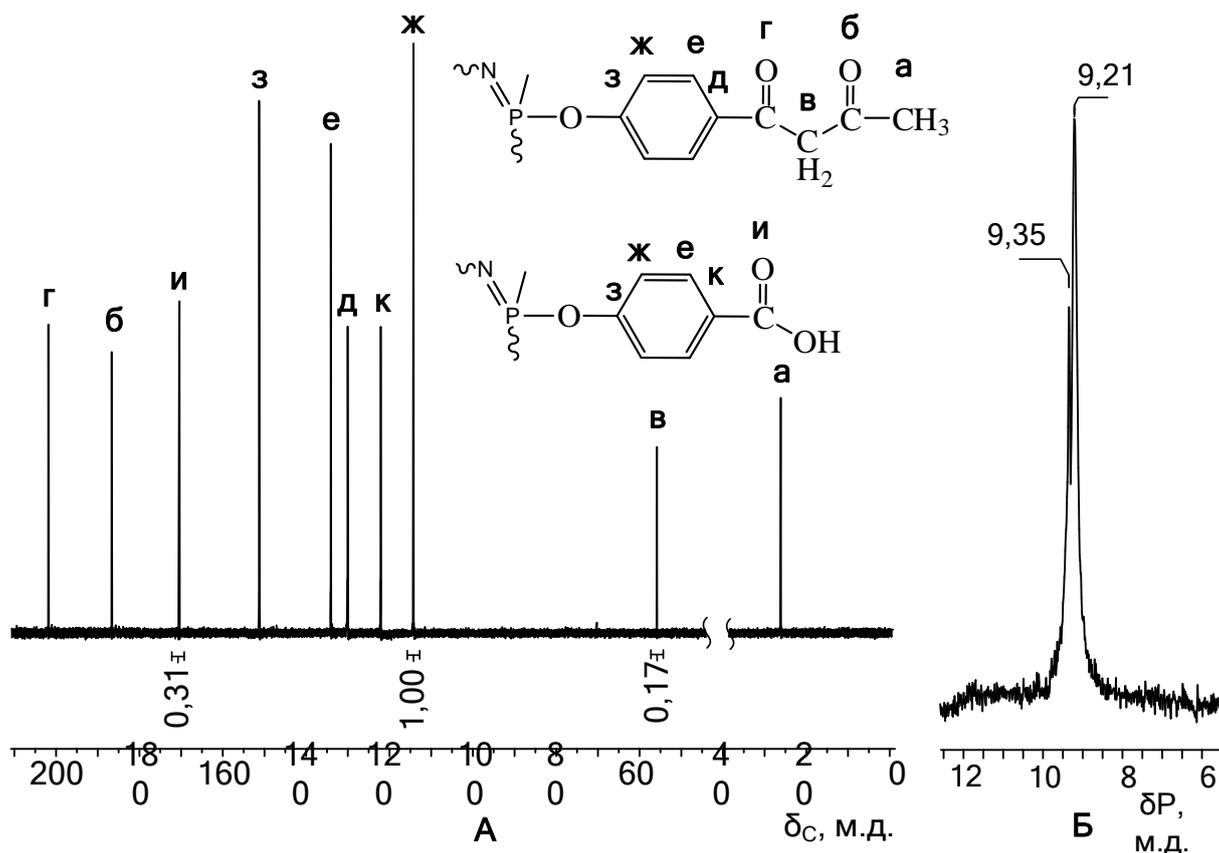
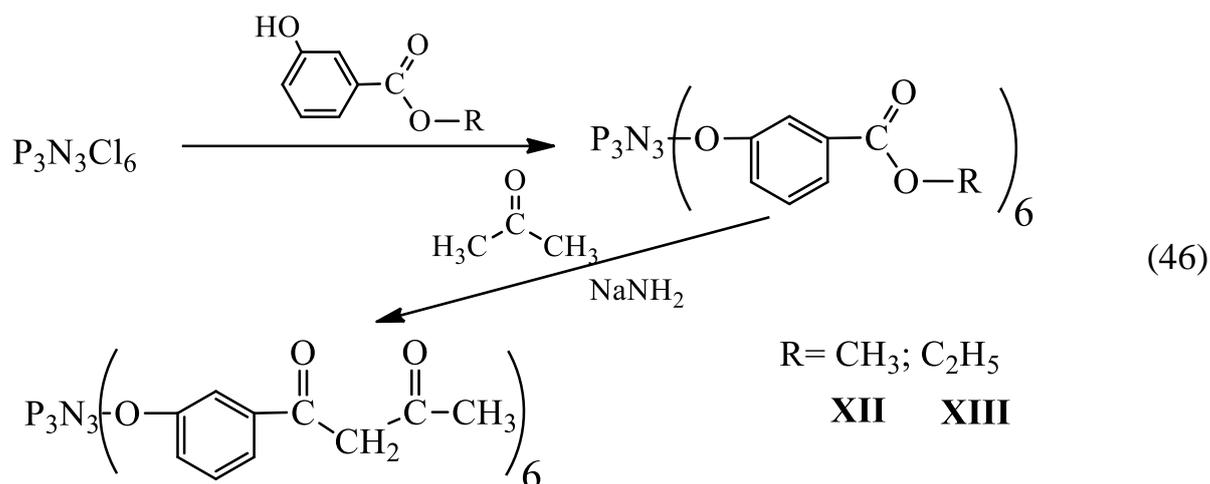


Рисунок 19 – ЯМР- ^{13}C (А) и ^{31}P (Б) спектры продуктов реакции представленной на схеме 45.

Для исключения влияния донорного эффекта атома кислорода при ароматическом кольце было решено использовать арилоксифосфазен со сложноэфирными группами в мета-положении, т.е. синтез эфирсодержащих фосфазенов проводили на основе эфиров м-гидроксибензойной кислоты. Кроме того, такой выбор связан с тем, что лиганд на его основе будет более затруднен стерически, что может повлиять на селективность при образовании комплексных соединений. Таким образом, можно провести ту же самую последовательность реакций как на схеме 45, только с использованием мета-гидроксибензоатов (схема 46). В результате были получены гекса-мета-метилкарбоксифеноксидотрифосфазен (XII) и гекса-мета-этилкарбоксифеноксидотрифосфазен (XIII).



Отличительной особенностью реакции по получению соединений **XII** и **XIII** является большее время ее протекания (18 часов, по сравнению с 10 часами для пара-изомера). Это можно объяснить стерическими затруднениями, которые испытывает данная молекула. Для доказательства структуры полученных соединений использовалась ^{31}P , и ^1H спектроскопия, а так же масс-спектроскопия (рисунки 19 и 20 для соединений **XII** и **XIII** соответственно).

Приведённые ниже спектры полностью подтверждают строение синтезируемых соединений. ^1H , и ^{31}P ЯМР спектры соединения **XII** (рисунок 19 (А), (Б)) подтверждают отсутствие побочных реакций. Синглет на ^{31}P ЯМР спектре (рисунок 19 (Б)) свидетельствует о полном замещении в фосфазеновом кольце. В масс спектре соединения **XII** (рисунок 19 (В)) наблюдается основной пик - с $M = 1042,5$ Да $[\text{M}^+]$ и минорный пик $M = 1064,5$ Да. Минорный пик соответствует сигналу молекулярного иона плюс катион Na^+ .

^1H , и ^{31}P ЯМР спектры соединения **XII** (рисунок 20 (А), (Б)) полностью согласованы со структурой предполагаемого продукта. В масс спектре соединения (рисунок 20 (В)), анализ которого проводилось без матрицы, наблюдается только пик молекулярного иона плюс катион Na^+ с $M = 1148,5$ Да $[\text{M}^+]$. Таким образом структуры соединений как **XII** так и **XIII** можно считать полностью подтверждёнными.

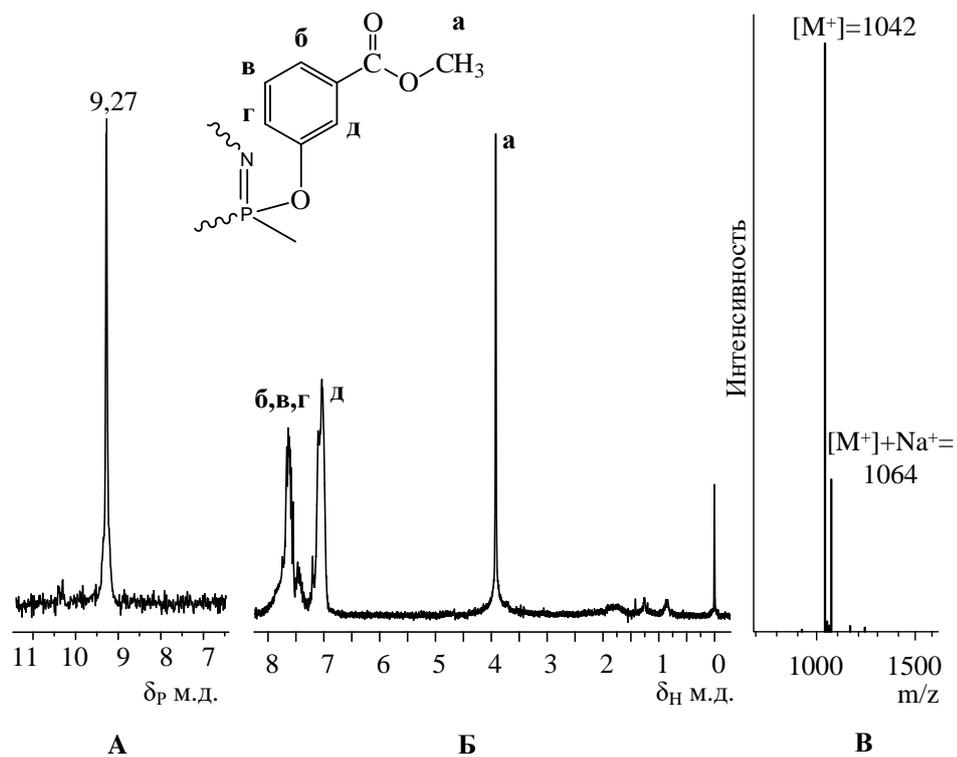


Рисунок 19 ^{31}P (А), ^1H (Б), ЯМР- спектры и MALDI-TOFF масс-спектр (В) соединения XII.

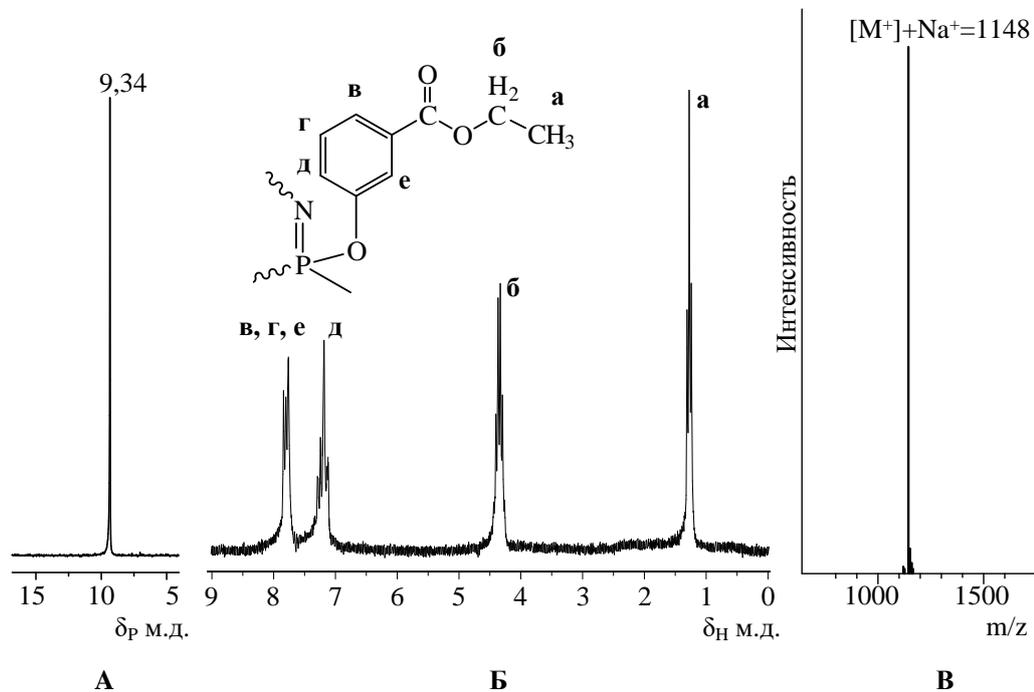


Рисунок 20 ^{31}P (А) и ^1H (Б) ЯМР спектры и MALDI-TOFF масс-спектр (В) соединения XIII.

Соединения **XII** и **XIII** представляют собой аморфные вещества, что не характерно для арилоксифосфазенов в целом.

При конденсации соединений **XII** и **XIII** с ацетоном в присутствии амида натрия реакция протекает так же, как и в случае пара-изомера. На ^1H ЯМР-спектре продукта реакции наблюдаются сигналы дикето-групп, в том числе сигнал енольной гидроксильной группы (16 м.д.), и сигналы карбоксильных групп (рисунк 21). Соотношение интегральных интенсивностей сигналов **а** метильной группы дикетона и сигнала **е** карбоксильной на ^1H ЯМР-спектре аналогично соответствующим интегральным интенсивностям соответствующих протонов пара изомера, т.е. на одно циклофосфазеновое кольцо приходится приблизительно две дикето-группы и четыре карбоксильных.

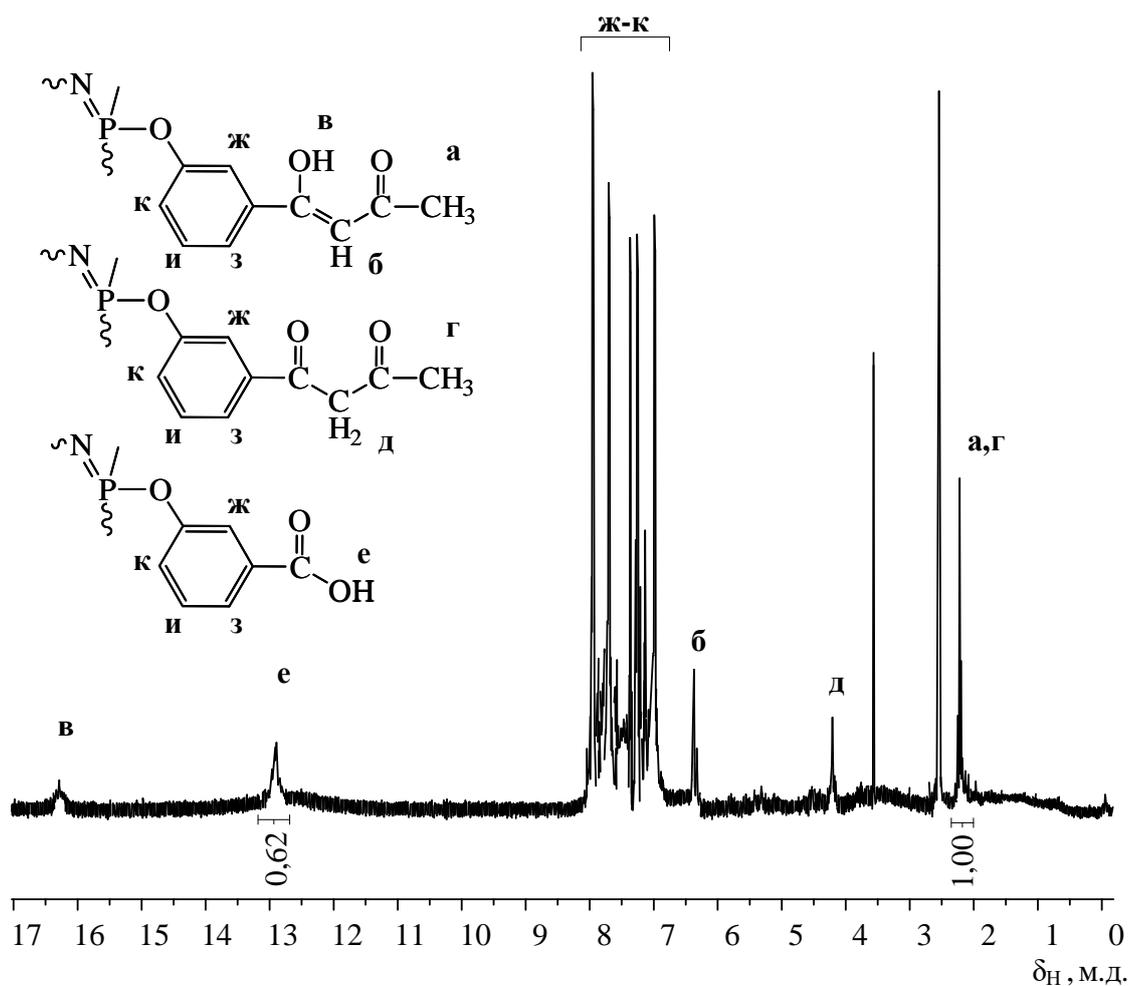
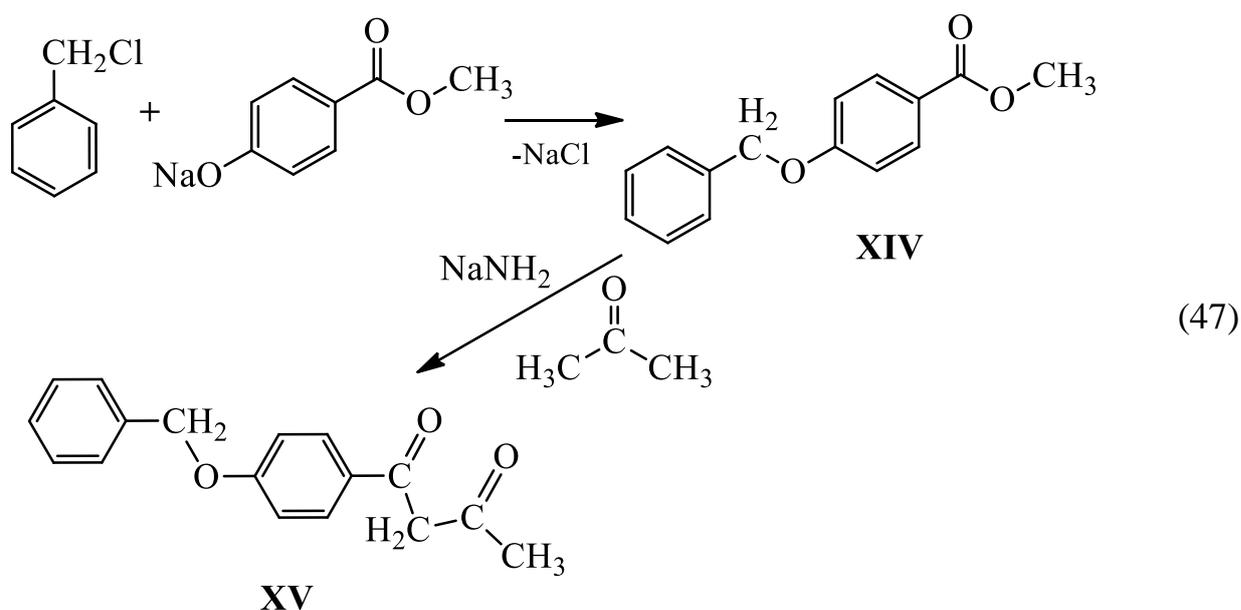


Рисунок 21 – ЯМР- ^1H (А) спектр продуктов реакции представленной на схеме 46.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что в данных условиях целевой продукт практически не образуется и преимущественно протекает реакция альдольной конденсации ацетона. Причиной подобного поведения, возможно, является влияние фосфазенового цикла. Для проверки этой теории был проведён опытный синтез β -дикетона (соединение **XV**) на основе метилпарабена с защитой на гидроксильной группе (соединение **XIV**) вместо фосфазенового кольца (схема 47):



При изучении ^1H ЯМР-спектров полученных соединений **XIV** и **XV** (рисунок 22) было обнаружено, что, несмотря на наличие в пара-положении атома кислорода, конденсация Кляйзена протекает без каких-либо аномалий, из чего следует сделать вывод, что именно наличие фосфазенового кольца оказывает воздействие на протекание реакции.

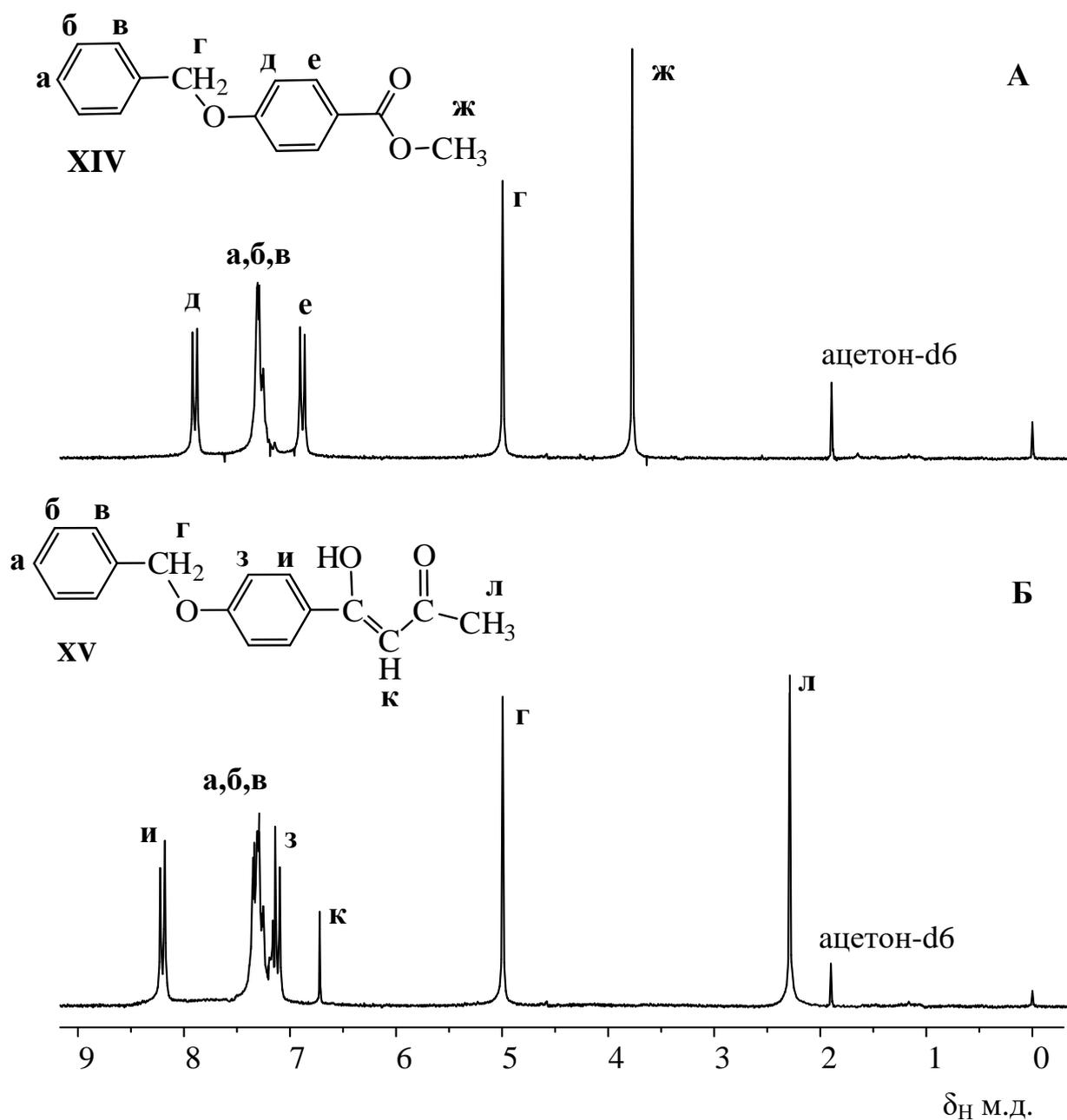
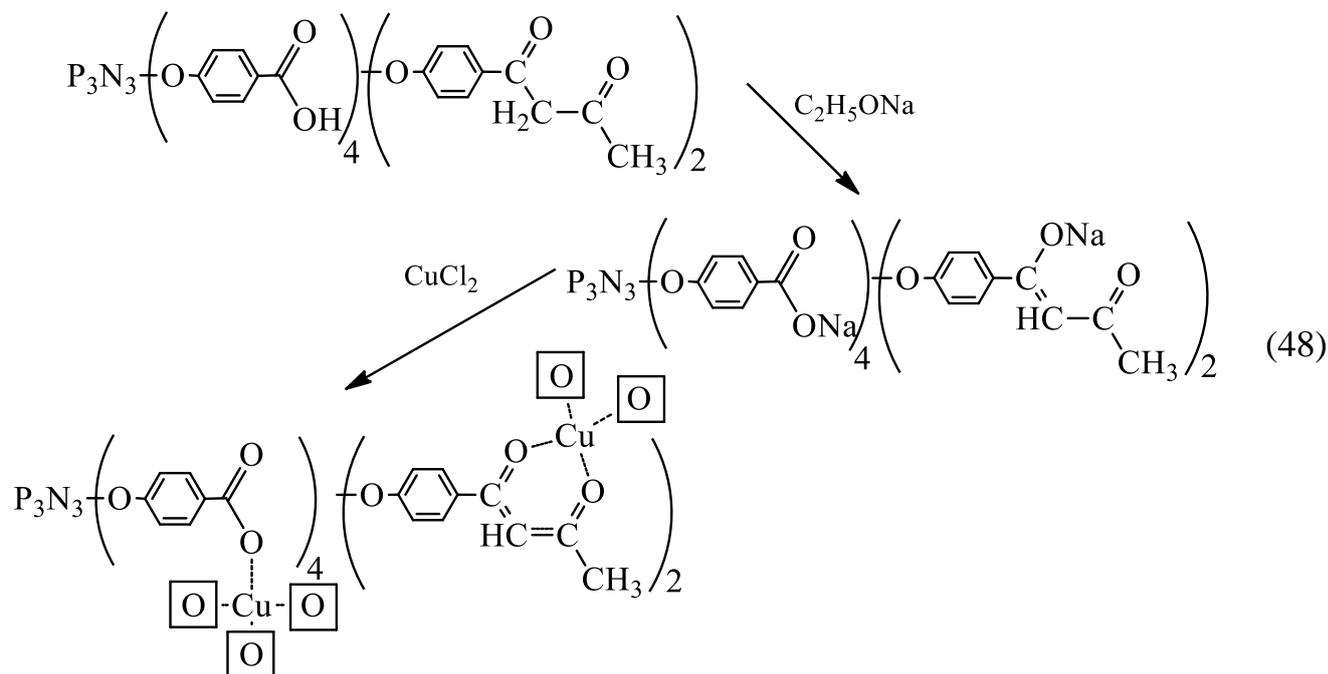


Рисунок 22 – ^1H ЯМР-спектры соединений **XIV**(А) и **XV**(Б).

Можно заключить, что арилоксифосфазены со сложноэфирными группами так же как и с кетогруппами не пригодны для синтеза дикетофосфазенов, по причине значительного протекания ряда побочных реакций. Тем не менее, полученные соединения так же являются полидентантными лигандами и пригодны для синтеза металлокомплексных соединений. Так, на основе

продуктов взаимодействия соединения **X** с ацетоном (согласно схеме 45) были получены полимерные комплексы меди (схема 48):



Поскольку подобные комплексы являются нерастворимыми, то изучение их структуры проводили методом ИК-спектроскопии. Ик спектры исходного соединения и продукта представлены на рисунке 23.

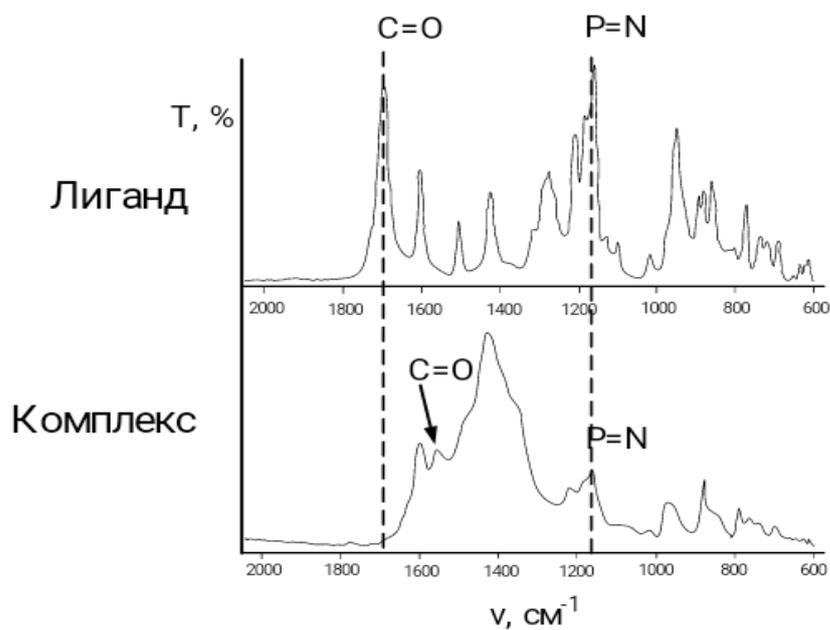


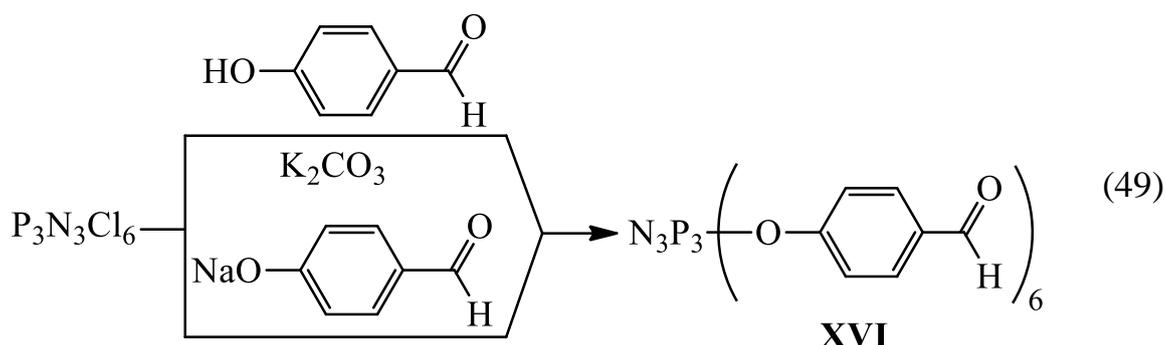
Рисунок 23 – ИК-спектры исходного лиганда и полученного на его основе комплекса полученные согласно схеме 48.

На спектре полученного комплекса наблюдается сдвиг деформационных колебаний карбоксильной группы с 1697 см^{-1} до 1552 см^{-1} , что свидетельствует об образовании комплекса, тримерный цикл при этом сохраняется.

3.3. Получение комплексообразующих мономеров на основе пара-гидроксibenзальдегидного производного циклотрифосфазена.

3.3.1. Синтез арилоксифосфазена содержащего азометиновые группы.

Первоначально, по аналогии с соединениями VII и VIII получали гекса-пара-формилфеноксиклотрифосфазен (соединение XVI) взаимодействием ГХФ с пара-гидроксibenзальдегидом (схема 49) фенолятным и акцепторным методами.



В обоих случаях выход составил 74-78%, поэтому технологически более рациональным методом является акцепторный с использованием поташа, поскольку он не требует дополнительной стадии переалкоголиза.

Соединение XVI представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 160°C . Как и в случае соединения X, плавление и кристаллизация образца, выращенного из раствора, проходит без каких-либо аномалий, в отличие от соединений VII и VIII. Фосфорный и протонный ЯМР-спектры (рисунок 24 (А) и (Б) соответственно) подтверждают структуру образовавшегося вещества. На ^{31}P - ЯМР спектре (рисунок 24 (А)) наблюдается

синглет в области 9,87 м.д., что свидетельствует о полном замещении атомов хлора фосфазенового кольца на ароматические заместители.

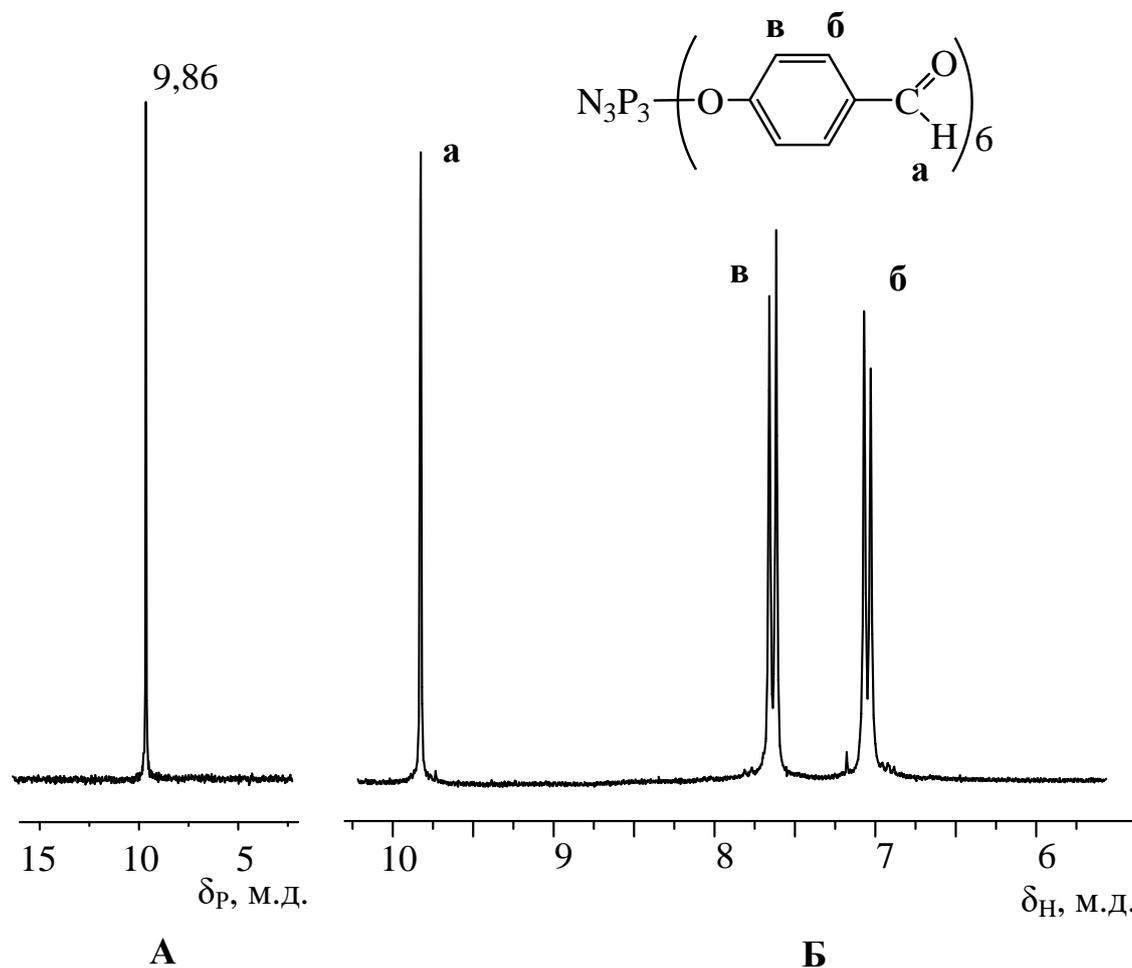
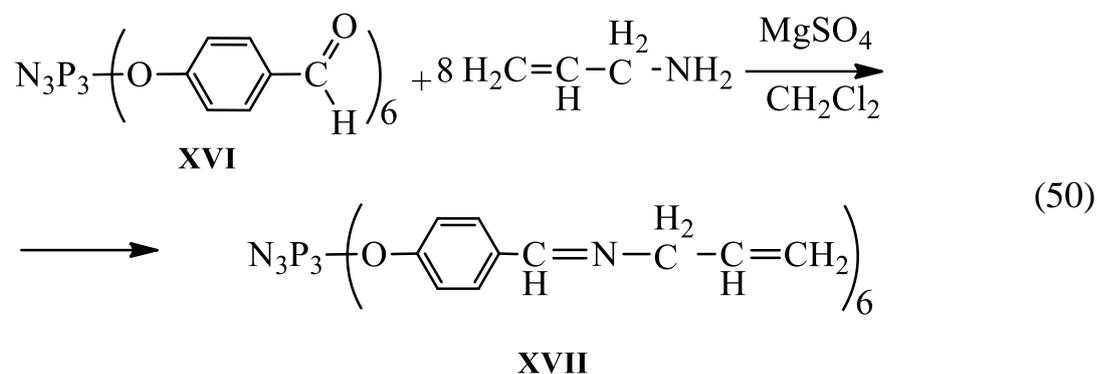


Рисунок 24 – ^{31}P (А) и ^1H (Б) ЯМР спектры соединения XVI.

Полученное арилокси-производное циклотрифосфазена, содержащее альдегидные группы, является перспективным соединением для синтеза на его основе комплексообразующих соединений, а именно оснований Шиффа. Арилоксициклотрифосфазены с азометиновыми группами представляют особый интерес, вследствие простой методики их получения, а так же ряду свойств, в том числе комплексообразующих. Соединения синтезируют через нуклеофильное присоединение амина к углероду альдегидной группы арилоксифосфазена с образованием нестойкого аминспирта и последующей его дегидратацией до имиона.

В качестве исходного амина был выбран аллиламин, поскольку обладает приемлимой температурой кипения, а так же имеет функциональную группу, благодаря которой возможна дальнейшая сополимеризация соединения. Синтез отличается своей простотой, реакция протекает при комнатной температуре в среде хлористого метилена в присутствии осушителя (схема 50).



В результате реакции образуется основание Шиффа (соединение **XVII**), представляющее собой кристаллический продукт желтого цвета. На фосфорном ЯМР-спектре (рисунок 25 (А)) соединения **XVII** наблюдается синглет в области 9,52 м.д., что свидетельствует о сохранении фосфазенового кольца в молекуле. Протонный ЯМР-спектр (рисунок 25 (Б)) подтверждает образование азометиновых групп. На MALDI-TOF масс-спектре соединения **XVII** (рисунок 26) наблюдается основной пик - с $M = 1095$ Да $[M^+]$ и минорный пик $M = 1204$ Да.

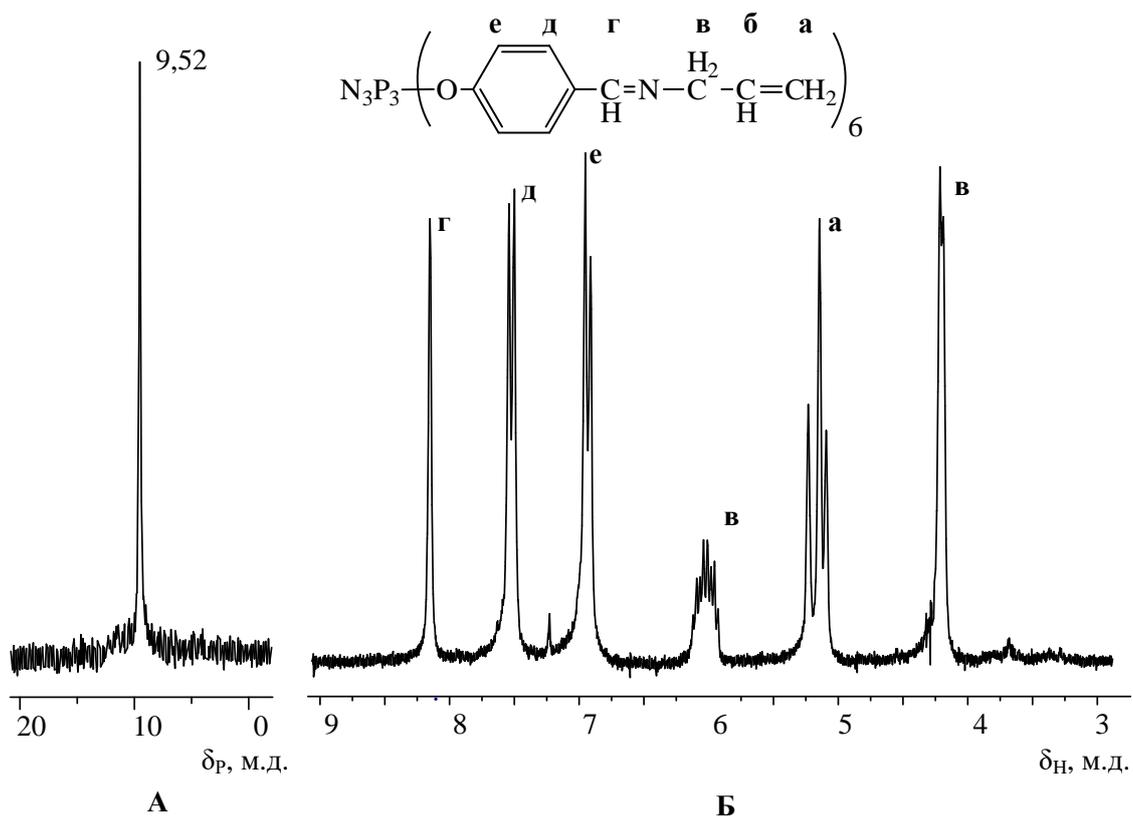


Рисунок 25 ^{31}P (А) и ^1H (Б) ЯМР спектры соединения XVII.

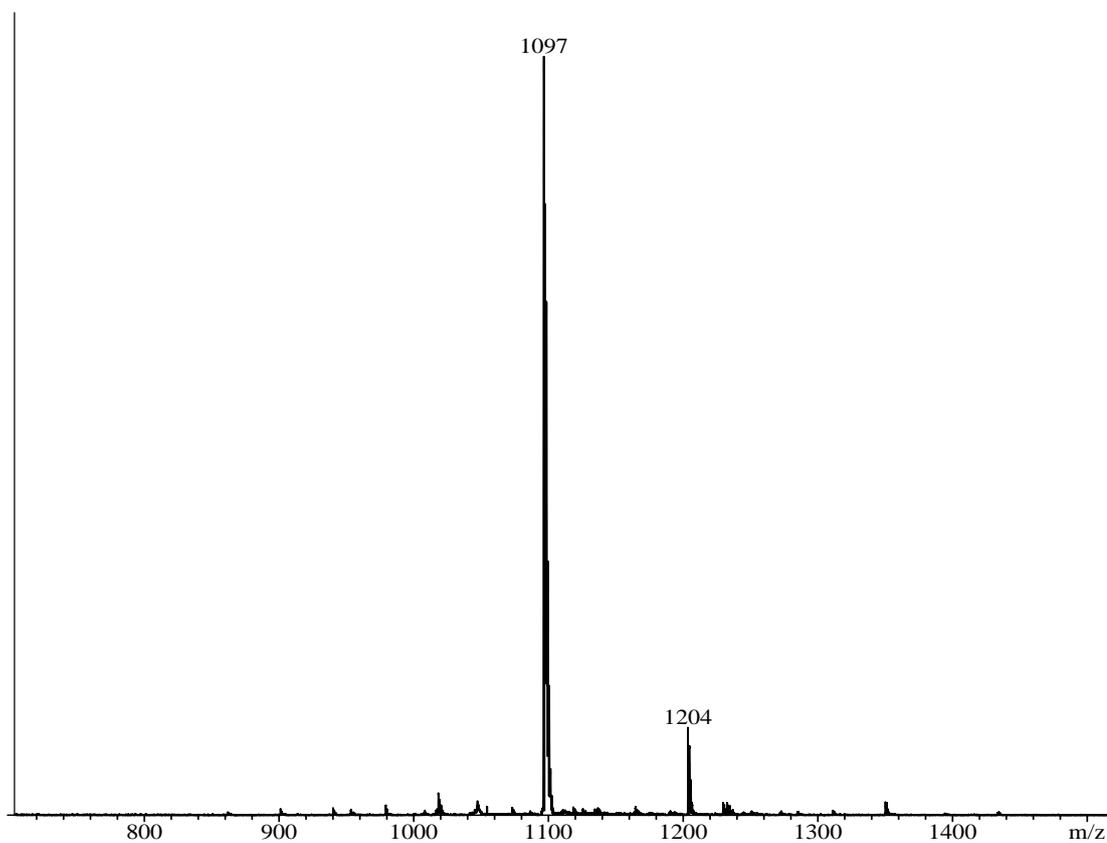


Рисунок 26 – MALDI-ToF масс-спектр соединения XVII

Соединение **XVII** является кристаллическим веществом, температуру плавления которого определяли методом ДСК (рисунок 27). На кривой нагревания наблюдается эндотермический пик с максимумом при температуре 81,7 °С, соответствующий плавлению вещества. Однако на кривой охлаждения не наблюдается пика, соответствующего кристаллизации образца, вместо него наблюдается стеклование образца, из чего следует вывод, что соединение **XVII** в кристаллической форме можно получить только из раствора.

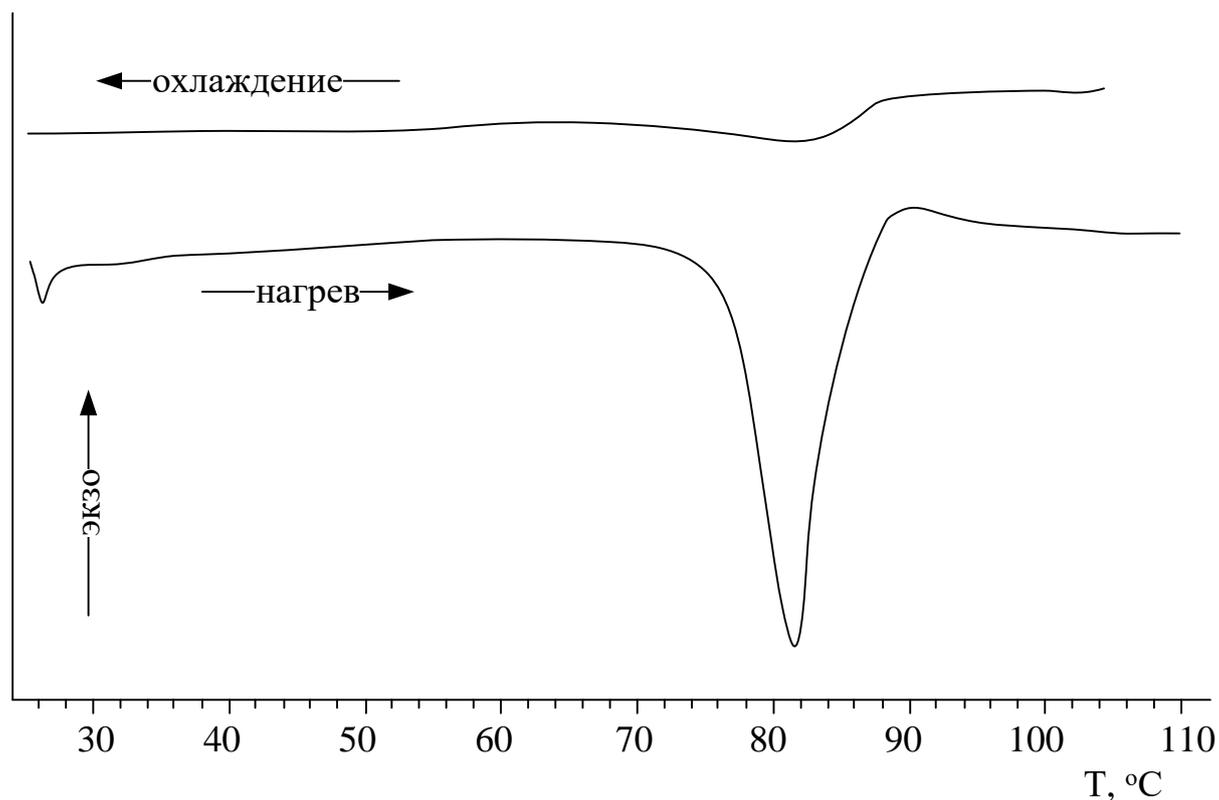


Рисунок 27 – Кривые ДСК соединения **XVII**

Отдельно стоит отметить, что ароматические основания Шиффа с азометиновой группой соединенной с бензольным кольцом метиленовой группой могут вступать в реакции орто-металлирования и, безусловно, представляет большой интерес для синтеза металлокомплексов используемых, например, в области катализа.

Синтез орто-металлированного соединения на основе соединения **XVII** проводили согласно схеме 51. Реакцию проводили с участием гексакарбонила

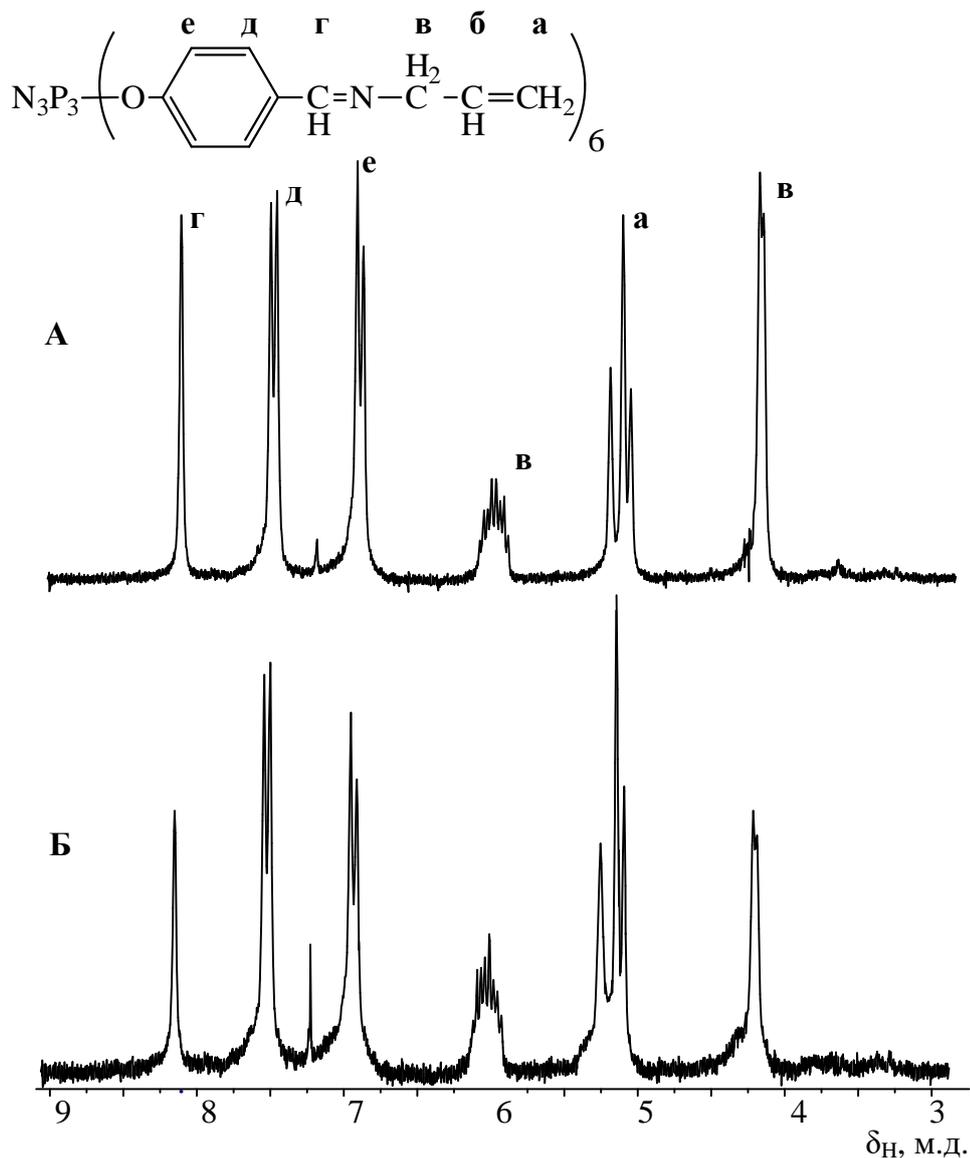
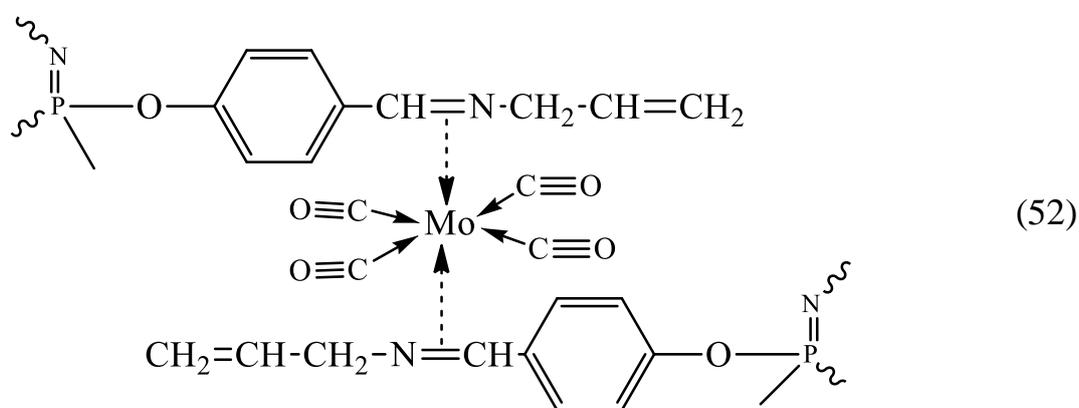


Рисунок 28— ^1H ЯМР-спектр комплекса на основе азометинового производного гексаарилоксициклотрифосфазена и карбонила молибдена (Б) и исходного соединения XVII.

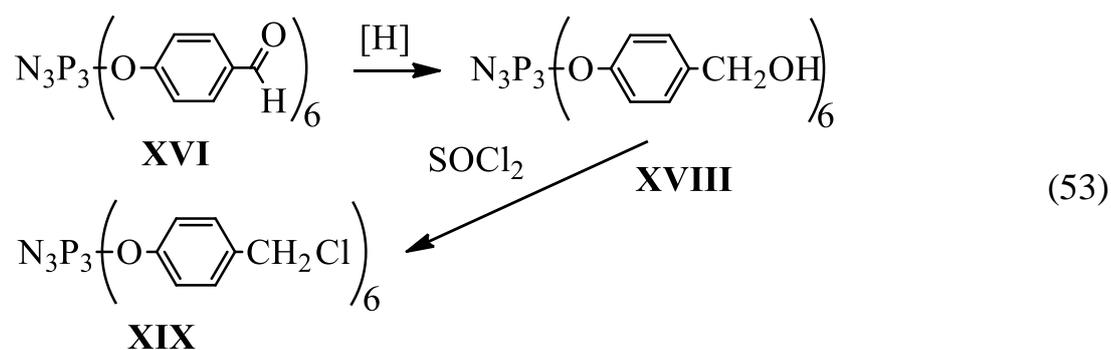


3.3.2. Синтез и исследование β -дикетона на основе гекса-пара-формилфеноксициклотрифосфазена.

Синтетические пути **а** и **б** (схема 37) не показали удовлетворительных результатов из-за полифункциональности используемых соединений, приводящей, в совокупности с протеканием побочных реакций и образованию продуктов с различными функциональными группами. Поэтому был выбран альтернативный способ синтеза дикетосодержащих соединений, подразумевающий взаимодействие β -дикетонов с алкилгалогенидами.

Присоединение β -дикетона к арилоксифосфазену осуществляется реакцией солевой формы первого с бензилхлоридными группами второго.

Получение соединения **XIX** напрямую из *p*-гидроксибензилхлорида и ГХФ невозможно из-за протекания конкурирующих побочных реакций, поэтому такие соединения получают последовательностью ряда реакций, а именно: превращение карбонильной группы в формилфосфазене (**XVI**) в гидроксиметильную (**XVIII**) и дальнейшем ее замещением на атом хлора (**XIX**) (схема 53).



Протонные и фосфорные ЯМР-спектры соединений **XVIII** (рисунок 29) и **XIX** (рисунок 30) полностью соответствуют теоретическим. Синглеты на фосфорных ЯМР-спектрах свидетельствует о сохранении фосфазенового кольца.

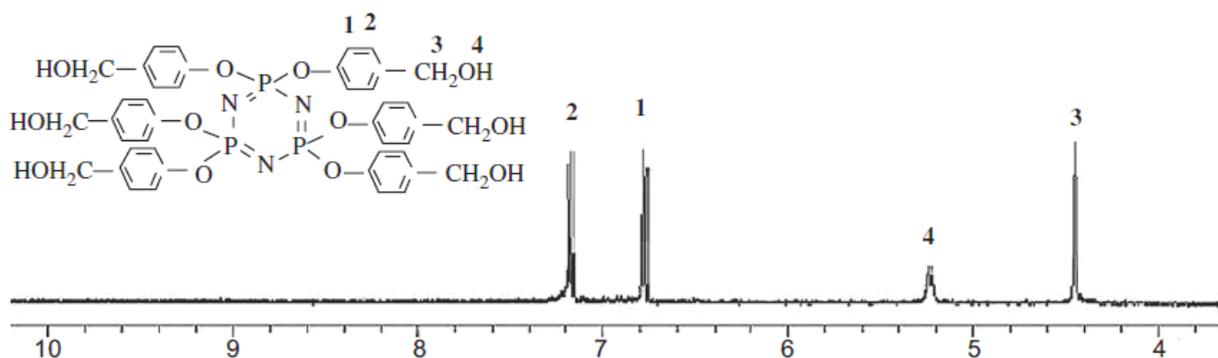


Рисунок 29— ^1H (Б) ЯМР спектр соединения XVIII.

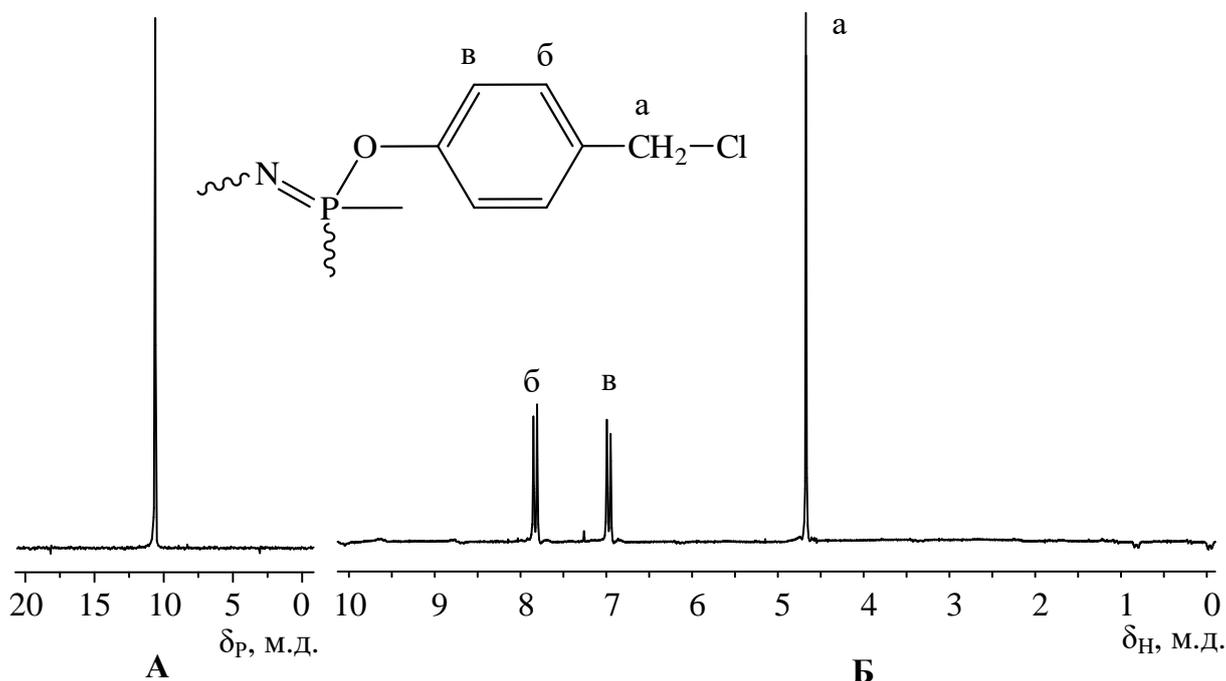
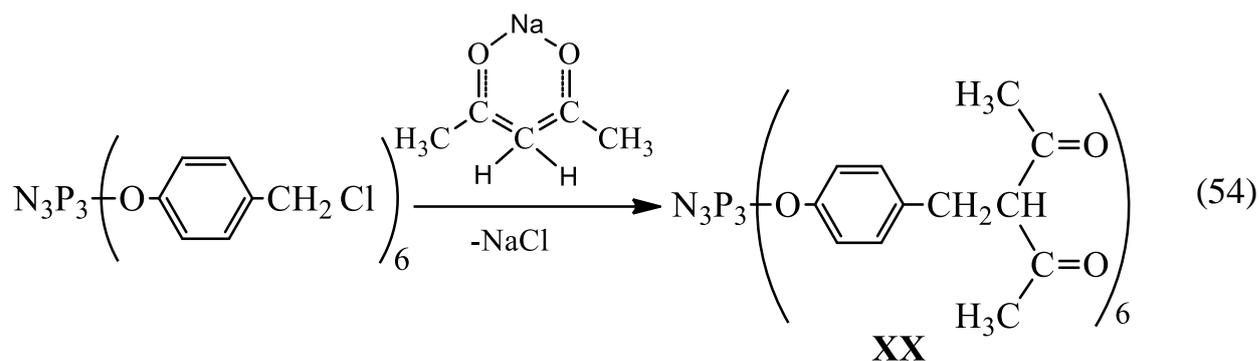


Рисунок 30— ^{31}P (А) и ^1H (Б) ЯМР спектры соединения XIX.

Собственно дикетосодержащий арилоксифосфазен XX синтезировали взаимодействием соединения XIX с солевой формой β -дикетона. В качестве исходного соединения был выбран простейший представитель данного класса — ацетилацетон. Синтез протекает при комнатной температуре в растворителе ДМСО или ДМФА (схема 54).



Полученное соединение охарактеризовано посредством ^1H и ^{31}P ЯМР – спектроскопии. Как видно из протонного ЯМР-спектра соединения **XX**, синтезированного в ДМСО и ДМФА (рис. 31), использование в качестве растворителя ДМСО при условиях синтеза, аналогичными с синтезом в ДМФА, не позволяют получить полностью замещённый продукт, о чем свидетельствует сигнал в области 4,6 м.д., относящийся к исходному соединению. На фосфорном ЯМР-спектре Соединения **XX**, синтезированном в ДМФА, наблюдается синглет в области 9,1 м.д. (Рис. 32)

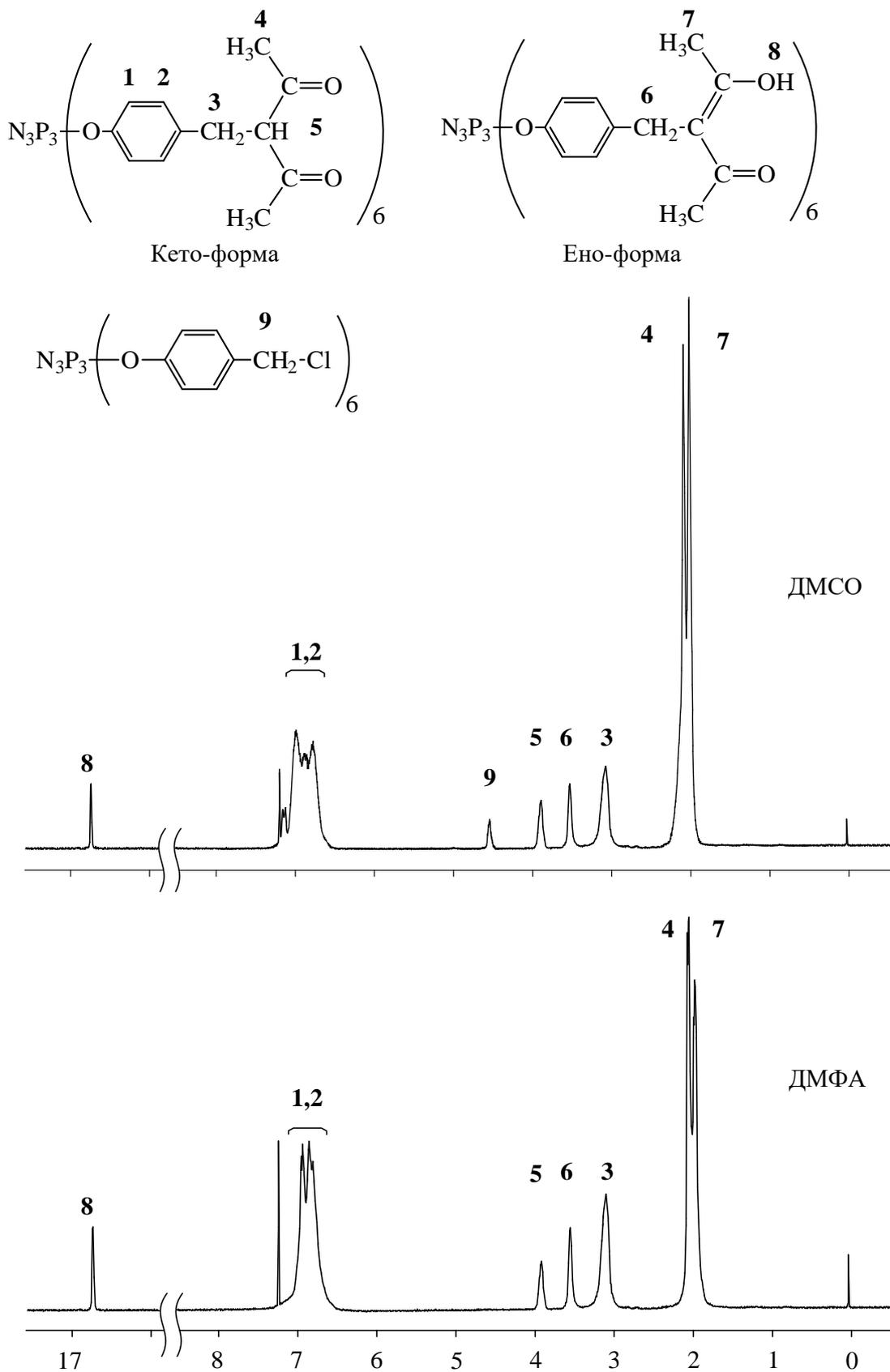


Рисунок 31 - ^1H ЯМР – спектры соединения **XX**, синтезированного в ДМСО и ДМФА.

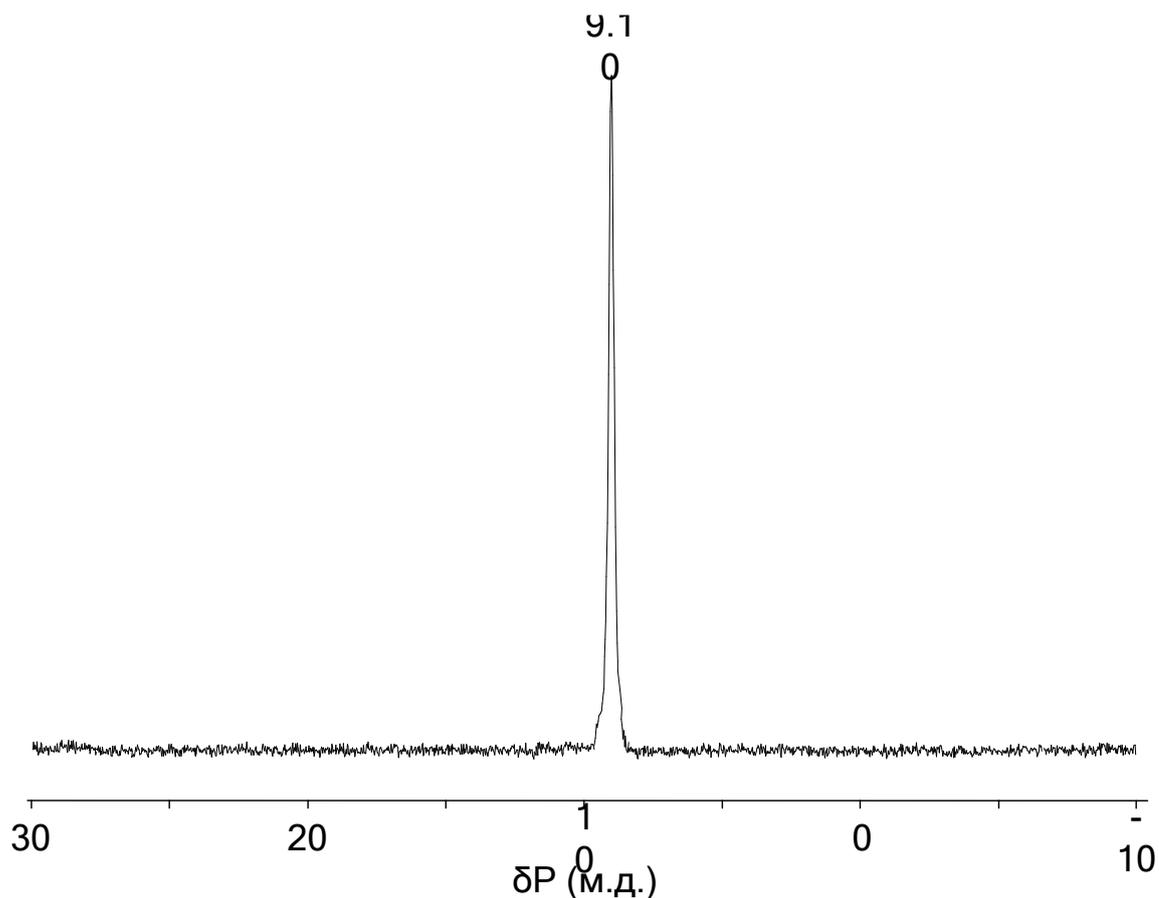


Рисунок 32 - P^{31} ЯМР – спектр Соединения **XX**.

Соединение **XX** было проанализировано посредством MALDI-TOF масс-спектрометрии (Рис. 33). На спектре наблюдается сигнал, соответствующий соединению **XX** ($m/z=1365$). Сигнал ($m/z=1389$) соответствует целевому соединению, у которого одна из дикето-групп образовала комплекс с натрием, а сигналы ($m/z=1266$) и ($m/z=1289$) соответствуют исходному соединению с частично фрагментированными дикето-группами.

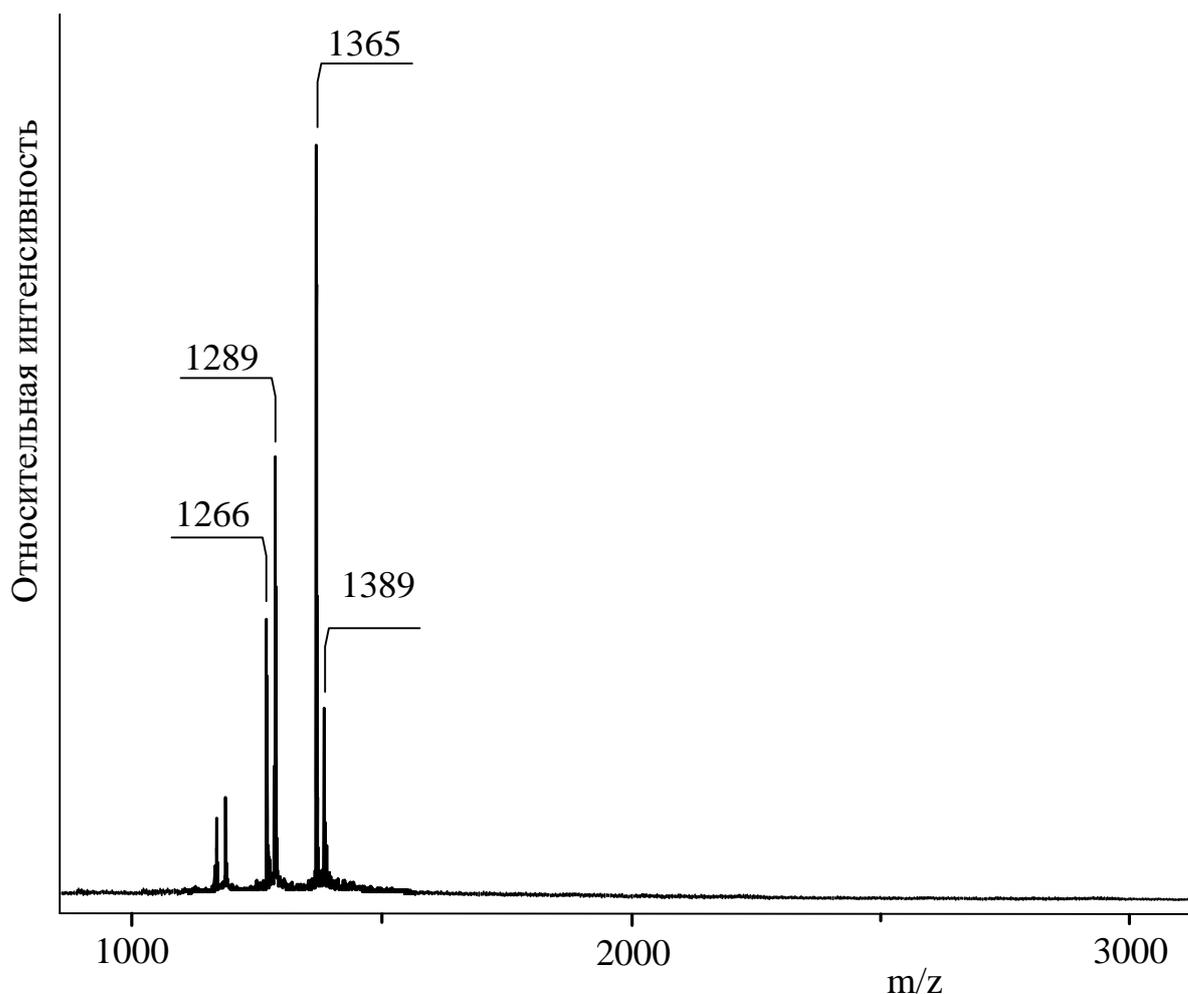
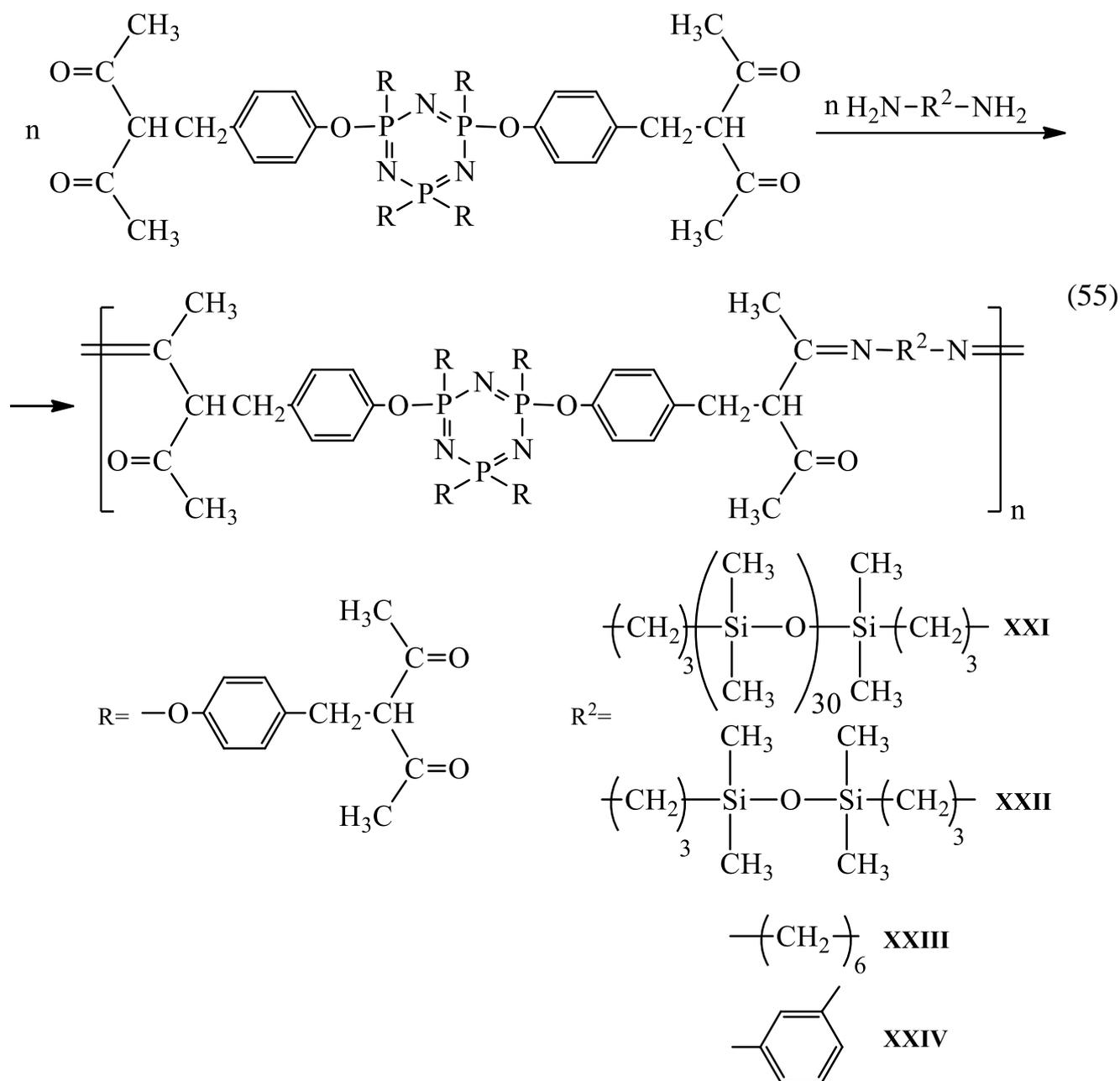


Рисунок 33 - MALDI-TOF масс-спектр Соединения **XX**.

3.3.3. Синтез и исследование полииминов на основе дикетофосфазена.

На основе полученного мономера был синтезирован ряд полимеров, взаимодействием соединения **XX** с различными диаминами, такими как α - ω -бис(3-аминопропил)олигодиметоксисилоксан(**XXI**), α - ω -бис(3-аминопропил)диметоксидисилоксан (**XXII**) гексаметилендиамин (**XXIII**), метафенилендиамин (**XXIV**), (схема 17). В дальнейшем продукты реакции будут называться Полимер **1**, **2**, **3** и **4** соответственно.



Реакцию проводили при комнатной температуре в растворе в присутствии водоотделяющего агента – сульфата магния.

Степень завершённости процесса поликонденсации оценивали определением гель-фракции в полученных полимерах при протекании реакции 24, 72 и 168 часов (таблица 1). Как видно из приведённых данных, скорость поликонденсации во всех случаях примерно одинакова.

Таблица 1 – содержание нерастворимого продукта в полученных полимерах (в %)

Время реакции, ч	24	72	168
Полимер 1	55,22	89,15	94,01
Полимер 2	40,10	85,60	92,40
Полимер 3	42,13	81,19	93,26
Полимер 4	44,59	79,93	92,78

Образцы полииминных плёнок изготавливались из раствора после 72 часов проведения реакции, поскольку более длительное протекание процесса значительно увеличивает вязкость реакционной смеси, что затрудняет отделение осушителя перед дальнейшим изготовлением опытных образцов.

Синтезированные полимеры не растворяются ни в одном органическом растворителе, но сильно набухают в хлороформе, ТГФ, диоксане, ДМСО, ДМФА. Это связано с наличием азометиновых групп в полимерной цепи, а так же с образованием сшитой структуры.

Дикетофосфазенсодержащий полимер, включающий азометиновые группы (Полимер 5) был синтезирован и другим способом, представленным на схеме 5б, для этого в качестве амина использовался АГМ-9. Синтез проводился по аналогии с предыдущими полимерами, за исключением отсутствия в реакционной среде осушителя, поскольку выделяемая в ходе образования азометина вода принимает участие в процессе гидролитической поликонденсации.

Образцы плёнок были исследованы ИК-спектроскопией, термогравиметрическим анализом, была определена адгезия к аппретированному стеклу, а также измерены краевые углы смачивания.

Полученные полимеры и исходное соединение **IV** охарактеризованы посредством ИК-спектроскопии (рисунок 34). Пик в области 1560 см^{-1} , характерный для азометиновой группы, подтверждает формирование полиимина. Малая интенсивность сигнала азометиновой группы Полимера **1** обусловлена использованием диамина, имеющего достаточно большие длину цепи и молекулярную массу.

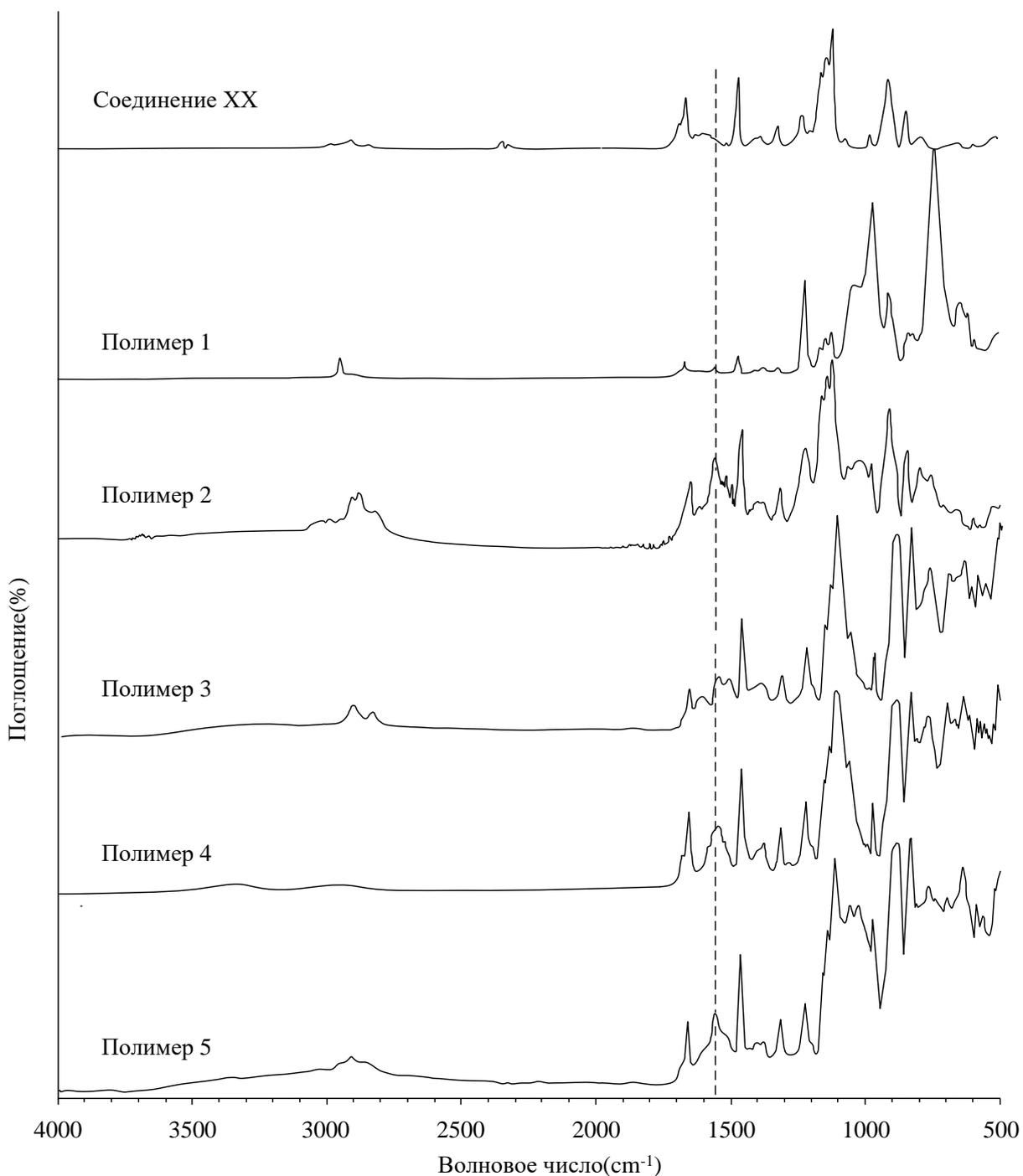


Рисунок 34 – ИК-спектры полученных полимеров и исходного diketона.

Термостабильность полученных полииминов была определена посредством термогравиметрического анализа и ДСК (рисунок 35). Как видно из кривых ТГА, синтезированные полимеры начинают разлагаться в районе 380°C. Так для полимеров **1**, **3**, **4** и **5** потеря веса в 5% достигалась при температуре 385,378, 379 и 380°C соответственно. Кривые ДСК показывают, что все полимеры имеют

достаточно высокую температуру стеклования (порядка 365°C), на исключением **1** (110 °C). Это связано с высокой гибкостью цепи используемого соединения **XXI**.

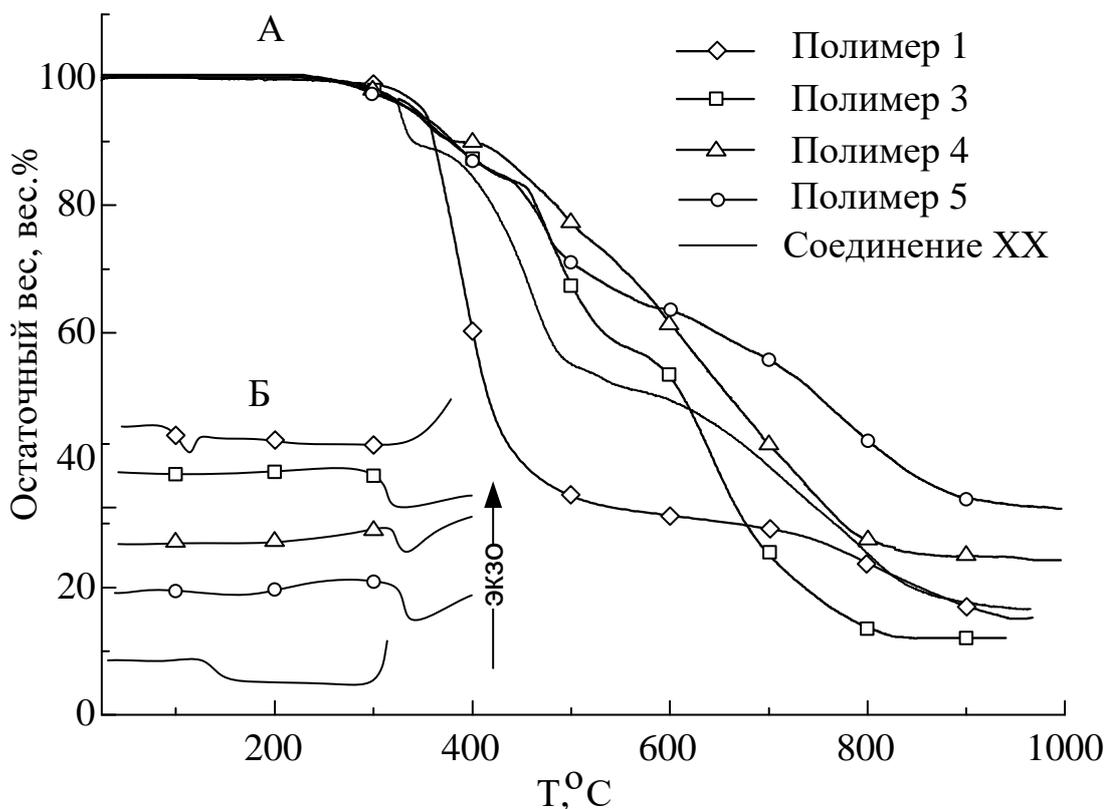


Рисунок 35 – Кривые ТГА (А) и ДСК (Б) полученных полимеров и Соединения **XX**.

Для оценки комплексообразующей способности синтезируемых полииминов, на основе соединения **XX** был получен хелатный комплекс европия и дальнейший синтез полиимина взаимодействием комплекса с соединением **XXII** (схема 38).

Адгезия полученных полимеров и полимерного комплекса с европием к стеклу, аппретированному АГМ-9 (в случае Полимера **5** использовалось обычное стекло), была определена методом решетчатых надрезов в соответствии с ГОСТ 15140-78. Для определения указанных соединений были измерены краевые углы смачивания (рисунок 36). Измерения производились на приборе Гониометр ЛК-1

и обрабатывались с помощью программы «DropShape». Результаты измерений сведены в таблицу 2.

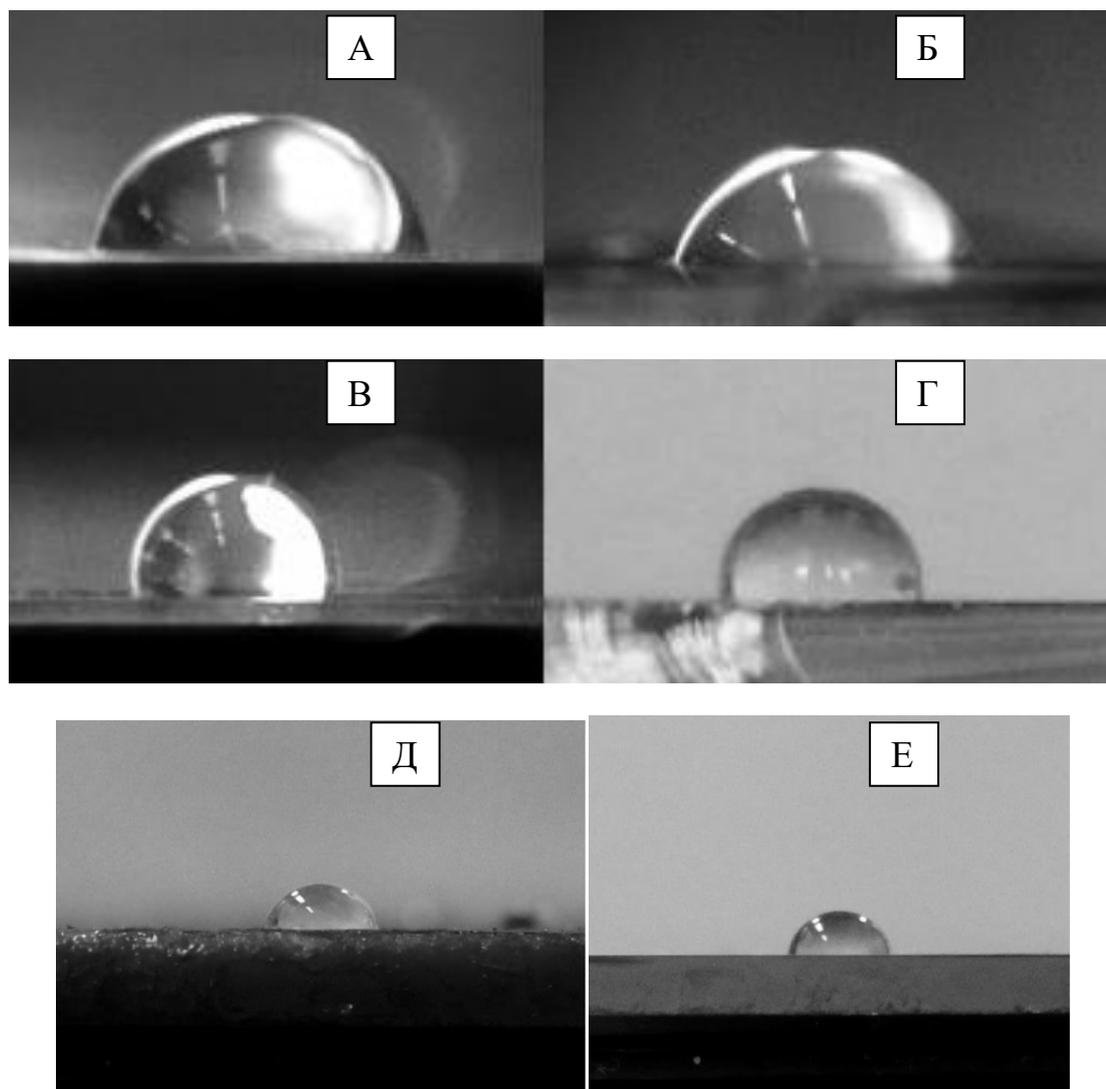


Рисунок 36 – Фотографии капель, нанесённых на Полимер 3 (А), Полимер 4 (Б) Полимер 1 (В) Полимер 2 (Д) и Полимер 5 (Г), а также полимерного комплекса с европием на основе Полимера 2 для измерения краевых углов смачивания, полученные на приборе Гониометр ЛК-1.

Таблица 2 - результаты измерений гидрофобности и адгезии синтезированных полимеров.

	П-1	П-2	П-3	П-4	П-5	П2-Eu
Угол смачивания, град.	101	67	70	84	99	87
Оценка адгезии, балл	1	3	2	4	0	2

Наилучшие результаты показали полимер 1 и 5, это связано, в случае первого, с применением гибкоцепного диаминсодержащего олигосилоксана, в случае второго - благодаря высокому сродству со стеклом используемого в синтезе плёнки АГМ-9. Отдельно стоит отметить, что введением в состав полимера 2 ионов европия была повышена адгезия к аппретированному стеклу и гидрофобность получаемого полимера.

Исследование спектров поглощения и люминесценции полимерного комплекса европия (рис. 37) показало, что поглощение происходит преимущественно в ультрафиолетовой области спектра и достигает максимума при жестком УФ-облучении. Излучение комплекса лежит в очень узкой области спектра и достигает максимума при 612нм.

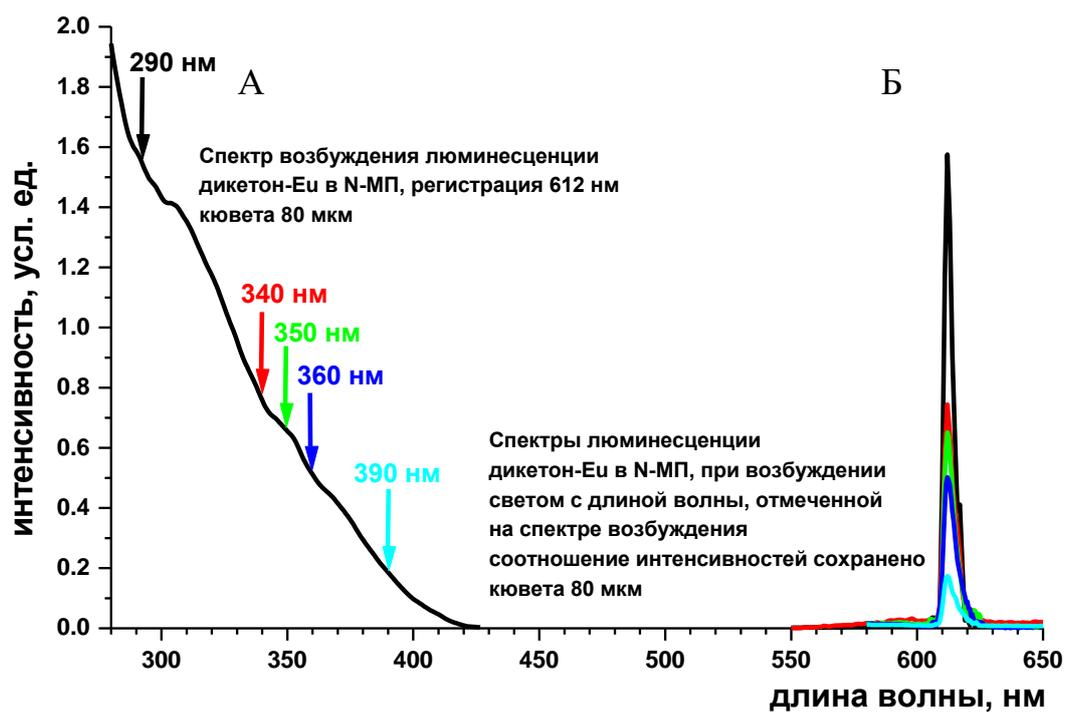


Рисунок 37 - Спектр возбуждения люминесценции (А) при регистрации на длине волны 612 нм и спектры люминесценции (Б) комплекса европия при различных длинах волны возбуждающего света.

ВЫВОДЫ

Синтезированы арилоксифосфазены, имеющие в ароматических радикалах такие функциональные группы, как: ацето-, метилкарбоксо-, этилкарбоксо-, бутилкарбоксо-, формильные, гидроксиметильные, хлорметильные, β -дикето-, а так же азометиновые. На основе β -дикетопроизводного арилоксифосфазена реакцией поликонденсации получены новые термостойкие полиимины, способные к комплексообразованию с ионами различных металлов, таких как алюминий, медь, европий. Изучены люминесцентные свойства комплексных соединений с европием на основе синтезированных полииминов.

- Обнаружена термическая поликонденсация гексаацетофеноксиклотрифосфазена. Установлено, что в присутствии кислоты, выступающей в качестве катализатора, реакция протекает с образованием дипиноновых фрагментов, в то время, как конденсация без катализатора сопровождается тримеризацией ацетильных групп с образованием ароматических колец.

- При проведении конденсации Кляйзена с участием арилоксифосфазенов, содержащих кето- и сложноэфирные функциональные группы установлено, что использование арилоксифосфазенов, содержащих ацето- группы, сопровождается межмолекулярной конденсацией кето-групп, что приводит к образованию сшитых нерастворимых продуктов, дальнейшее использование которых не представляется возможным. В то же время, конденсация с участием арилоксифосфазенов, содержащих сложноэфирные группы, сопровождается их частичным омылением, не зависимо от положения функциональной группы в ароматическом кольце.

- Показано, что наиболее эффективным способом получения арилоксифосфазенов содержащих бета-дикето-группы является многоступенчатый синтез заключающийся в последовательном превращении

функциональных формильных групп содержащихся в ароматических радикалах вначале в гидроксиметильные, затем в хлорметильные и дальнейшем замещением атомов хлора бета-дикетонатом натрия. Несмотря на многостадийность процесса, продукт образуется с высоким выходом.

- Выявлено, что оптические свойства, адгезия к аппретированному стеклу, гидрофобность полииминов получаемых реакцией поликонденсации β -дикетоарилорксифосфазена и различных диаминов значительно зависят от используемого в реакции диамина. Так, при использовании олигодиметилсилоксана, имеющего концевые амино-группы, получается оптически прозрачный, гибкий полимер, имеющий высокую гидрофобность, а также хорошую адгезию к аппретированному стеклу. Аналогичные свойства, за исключением гибкости, проявляет полимер, для получения которого использовали короткоцепной дисилоксан с концевыми амино-группами. Полимер, полученный при использовании гексаметилендиамина не отличается высокими показателями, а использование м-фенилендиамина, напротив, приводит к образованию хрупкого оптически непрозрачного полимера с низкой гидрофобностью и адгезией. Однако термостойкость получаемых полимеров, определяется, в первую очередь, термостойкостью исходного дикетона, поэтому температура начала разложения для всех полученных полииминов практически одинакова. Синтезированные полиимины сохраняют способность к комплексообразованию.

- Полученные полимеры с координированными ионами европия обладают интенсивной люминесценцией, характеризующейся поглощением в дальней ультрафиолетовой и излучением в красной области спектра, что делает такие полимеры хорошими индикаторами жесткого ультрафиолетового излучения.

- На основе нового синтезированного основания Шиффа, полученного взаимодействием гекса-пара-формилфеноксиклотрифосфазена с аллиламином,

был получен металлокомплекс с карбонилем молибдена, при изучении которого обнаружилось, что вместо предполагаемого орто-металлирования происходит межмолекулярное координирование иона металла азометиновыми группами.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- AIBN – азобисизобутиронитрил
4,4'-bpy – 4,4'-бипиридин
Vtfa – 4,4,4-трифтор-1-фенил-1,3-бутандион
DHB – 2,5-дигидроскибензойная кислота
OLED – органический светодиод
ГХФ – гексахлорциклотрифосфазен
M – катион металла
HRA – гидроксипиколиновая кислота
HTTA – бис(теноилтрифторацетона)
ДСК – дифференциально сканирующая калориметрия
ИК - инфракрасный
УФ – ультрафиолетовое
ПВП – поливинилпиридин
ПММА – полиметилметакрилат
ПМА – полиметакриловая кислота
РЗМ – редкоземельный металл
ТГА – термогравиметрический анализ
ТГФ – тетрагидрофуран
ЯМР – ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skotheim, T.A.; Elsenbaumer, R.L.; Reynolds, J.R. Handbook of Conducting Polymers; 2nd Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1998.
2. Messier, J.; Kajzar, F.; Prasad, P.N. Non-linear Optical Effects in Organic Polymers; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1993.
3. Novel organic materials and technological advances for photonics. In Synth. Metals. Proceedings of Symposium R of the 2001 E-MRS Spring Conference, Strasbourg, France, June 5–8, 2001; Ledoux-Rak, I., Blom, P.W.M., Dodabalapur, A., Eds.
4. Hsieh, B.R. Polymeric Materials Encyclopedia; Salamone, J.C., Ed.; CRC Press, Inc.; 1996; Vol. 9, 6537.
5. Adams, R.; Bullock, R.E.; Wilson, W.C. Contribution to the structure of benzidine. *J. Am. Chem. Soc.* 1923, 45, 521–527.
6. Steinkopf, W.; Eger, N. Thiophene series. XLII. Reactions of 3,4-dibromothiophene-2,5-dialdehyde. *Liebigs Ann. Chem.* 1938, 533, 270–278.
7. Marvel, C.S.; Bosiguore, P.V. Heat stability studies on chelates from Schiff bases and polyazines of salicylaldehyde derivatives. *J. Amer. Chem. Soc.* 1959, 81, 2668–2670.
8. D'Alelio, G.F.; Strazik, W.F.; Feigl, D.M.; Schoenig, R.K. Polymeric Schiff bases. XVII. Azomethine copolymers. *J. Macromol. Sci. Chem. A* 1968, 2, 1457–1490.
9. Burroughes, J.H. and est.. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* 1990, 347 (6293), 539–541.

10. Millaud, B.; Strazielle, C. Dilute properties of the thermotropic polymers: aromatic polyazomethines. *Polymer* 1979, 20 (5), 563–570.
11. Millaud, B.; Strazielle, C.; Weill, G. Characterization of polyazomethines in dilute solution. Correlation between the light-scattering parameters and the UV-visible absorption spectrum. *Polymer* 1980, 21, 639–644.
12. Preston, J. Rigid chain polymers. *Angew. Makromol. Chem.* 1982, 109/110, 1–19.
13. Morgan, P.W.; Kwolek, S.L.; Pletcher, T.C. Aromatic azomethine polymers and fibers. *Macromolecules* 1987, 20, 729–739.
14. Yang, H.H. *Aromatic High-Strength Fibers*; Wiley-Interscience: New York, 1989; 641–672.
15. Saegusa, Y.; Sekiba, K.; Nakamura, S. Synthesis and characterization of novel 1,3,4-oxadiazole- or 1,3,4-thiadiazole-containing wholly conjugated polyazomethines. *J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem.* 1990, 28, 3647–3659.
16. Al-Jumah, K.B.; Wagener, K.B.; Hogen-Esch, T.E.; Musfeldt, J.L.; Tanner, D.B. Planarizing polyaromatics polymers based on imine chemistry. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 1990, 31, 173–174.
17. Patel, M.S.; Patel, S.R. Poly-Schiff bases. I. Preparation of poly-Schiff bases from 4,4'-diacetyl diphenyl ether (DDE) with various diamines. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1982, 20, 1985–1992.
18. Yang, C.J.; Jeneckhe, S.A. Conjugated aromatic poly(azomethines). 1. Characterization of structure, electronic spectra, and processing of thin films from soluble complexes. *Chem. Mater.* 1991, 3, 878–887.
19. Rudzinski, W.E.; Guthrie, S.R.; Cassidy, P.E. Poly(Schiff base) polymer based on substituted biphenyl. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1988, 26, 1677–1680.

20. D'Alelio, G.F.; Schoenig, R.K. The synthesis of thermally stable polymeric azomethines by polycondensation reactions. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Sci.* 1969, 3 (1), 105–234;
21. Pron, A. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Prog. Polym. Sci.* 2001, 27 (1), 135–190;
22. Krassig, H.; Greber, G. The reaction of aromatic ether dialdehydes with aliphatic diamines. *Makromol. Chem.* 1956, 17 (131–153), 158–180.
23. Suematsu, K.; Nakamura, K.; Takeda, J. Polyimine, a C=N double bond-containing polymer: synthesis and properties. *Polym. J. (Tokyo, Japan)* 1983, 15 (1), 71–79.
24. Weaver, M.S.; Bradley, D.D.C. Organic electroluminescence devices fabricated with chemical vapor deposited polyazomethine films. *Synth. Met.* 1996, 83 (1), 61–66.
25. Rohlfiing, F.; Bradley, D.D.C. Non-linear Stark effect in polyazomethine and poly(p-phenylene-vinylene): the interconnection of chemical and electronic structure. *Chem. Phys.* 1998, 227 (1, 2), 133–151.
26. McElvain, J.; Tatsuura, S.; Wudl, F.; Heeger, A. Linear and nonlinear optical spectra of polyazomethines fabricated by chemical vapor deposition. *J. Synth. Met.* 1998, 95 (2), 101–105.
27. Destri, S.; Porzio, W.; Dubitsky, Yu. A. Design preparation and properties of regularly alternating conjugated low molecular weight copolymers based on thienylene-azomethine moieties. *Synth. Met.* 1995, 75 (1), 25–36.
28. Simionescu, C.I.; Ivanoiu, M.; Grigoras, M.; Cianga, I. Electroinitiated polymerization of some new monomers with Schiff's base structure and pyrrole moieties. *Angew. Makromol. Chem.* 1994, 221, 103–115.

29. Simionescu, C.I.; Ivanoiu, M.; Cianga, I.; Grigoras, M.; Duca, A.; Cocarla, I. Electrochemical polymerization of some monomers with Schiff's base structure. *Angew.Makromol. Chem.* 1996, 239, 1–12.
30. Grigoras, M.; Stoica, G.; Cianga, I.; Simionescu, C.I. Synthesis and characterization of some pyrrole-based aldimine monomers. *Rev. Roum. Chim.* 1997, 42 (10), 993–998.
31. Grigoras, M.; Catanescu, O.; Colotin, G. Poly(Schiff)bases containing 1,1'-bis-naphthyl moieties: synthesis and characterization. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202 (11), 2262–2266.
32. Ng, S.C.; Chan, H.S.O.; Wong, P.M.L.; Tan, K.L.; Tan, B.T.G. Novel heteroarylene polyazomethines: their synthesis and characterization. *Polymer* 1998, 39 (20), 4963–4968;
33. Tanaka, S. Sato, M.; Kariyama, K. Electrochemical polymerization of dithienylethylene, -butadiene, and hexatriene. *Makromol. Chem.* 1985, 186, 1685–1694.
34. Tatsuura, S. et al. Polyazomethine conjugated polymer film with second-order non-linear optical properties fabricated by electric-field-assisted chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 1993, 62 (18), 2182–2184.
35. Nalwa, H.S. et al. Third-order nonlinear optical properties of polyazine derivatives. *Synth. Met.* 1993, 7 (1), 3901–3906.
36. Amari, C.; Pelizzi, C.; Predieri, G.; Destri, S.; Porzio, W.; Einseidel, H.; Menges, B.; Mittler-Neher, S. Optical waveguide fabrication using a polymeric azine containing the 3-dodecylthiophene moiety. *J. Mater. Chem.* 1996, 6 (8), 1319–1324.
37. Yang, C.J.; Jenekhe, S.A.; Vanherzeele, H.; Meth, J.S. Cubic nonlinear optics of polymer thin films. 3. Structure⁽³⁾ relationships in conjugated aromatic

- polyazomethines. Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 1991, 32 (3), 165–166.
38. Wang X., et al. Novel polyimine as electroluminescent material prepared by vapor deposition polymerization. Thin Solid Films. 2003. 438-439 (22). 75-79.
 39. Kissounko D. A., Taynton P., Kaffer C. New material: vitrimers promise to impact composites //Reinforced Plastics. – 2017.
 40. Yeh L. C. et al. Synthesis of electroactive polyazomethine and its application in electrochromic property and electrochemical sensor //Surface and Coatings Technology. – 2016. – T. 303. – C. 154-161.
 41. Şenol D., Kaya İ. Synthesis and characterization of azomethine polymers containing ether and ester groups //Journal of Saudi Chemical Society. – 2017. – T. 21. – №. 5. – C. 505-516.
 42. Li H. et al. Environmental friendly polymers based on schiff-base reaction with self-healing, remolding and degradable ability //Polymer. – 2016. – T. 85. – C. 106-113.
 43. Hattori, K.; Kagawa, K.; Iguchi, M.; Matsumoto, K. Polymer composites materials of liquid crystalline polyazomethines, polycarbonate, and polyarylates and their manufacture. Jpn. Kokai Tokkyo Koho. JP09302199; 1997: Chem. Abstr., 128:212872.
 44. Hattori, K.; Kagawa, K.; Iguchi, M.; Matsumoto, K. Molecular composite material composed of polyazomethine and thermoplastic polymer. Eur. Pat. Appl. EP750016, 1996: Chem. Abstr. 126: 144987.
 45. Cerrada, P.; Oriol, L.; Pinol, M.; Serrano, J.L.; Alonso, P.J.; Puertolas, J.A.; Iribarren, I.; Munoz Guerra, S. Influence of hydroxy functionalization and metal cross-linking on fiber properties of liquid-crystalline polyazomethines. Macromolecules 1999, 32 (11), 3565–3573.

46. Puertolas, J.A.; Carod, E.; Diaz-Calleja, R.; Cerrada, P.; Oriol, L.; Pinol, M.; Serrano, J.L. Influence of the metal crosslinking on the dielectric, mechanical, and thermal properties of a liquid crystalline polyazomethine. *Macromolecules* 1997, 30 (4), 773–779.
47. Lee, Y.K.; Jang, S.M. Synthesis and electrical conductivity of polyazomethines-I. *Poliimo* 1986, 10 (2), 125–133; Chem. Abstr. 1986, 10, 70670d.
48. Lee, Y.K.; Oh, C.H.; Baek, D.J. Synthesis and electrical conductivity of polyazomethines-II. *Poliimo* 1988, 12 (4), 355–363.
49. El-Shekeil, A.G.; Khalid, M.A.; Al-Yusuf, F.A. A comparative study of some undoped aromatic polyazomethines. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202 (15), 2971–2979.
50. Weng, J.; Sun, W.; Jiang, L.; Shen, Z. Synthesis and magnetic properties of novel poly(Schiff base)-Fe(2+) complexes. *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21 (15), 1099–1102.
51. Saegusa, Y.; Takashima, T.; Nakamura, S. Synthesis and characterization of 1,3,4-thiadiazole-containing polyazomethines and copolyazomethines. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1992, 30 (7), 1375–1381.
52. El-Shekeil, A.G.; Al-Saady, H.A.; Al-Yusufy, F.A. Synthesis and characterization of some soluble conducting polyazomethine polymers. *New Polym. Mater.* 1998, 5 (2), 131–140;
53. Imai, Y.; Kakimoto, M. Soluble high-temperature polymers containing a tetraphenylthiophene unit. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 1989, 28 (4), 371–414;
54. Jeong, H.J. Synthesis and characterization of soluble five-membered heterocyclic polyazomethines containing pendant phenyl structure. *Hanguk Somyu Konghakhoechi* 1999, 36 (2), 148–154; Chem. Abstr. 131: 59202.

55. Spiliopoulos, I.K.; Mikroyannidis, J.A. Soluble, rigid-rod polyamide, polyimides, and polyazomethine with phenyl pendent groups derived from 4,4"-diamino-3,5,3",5"-tetraphenyl-p-terphenyl. *Macromolecules* 1996, 29 (16), 5313–5319.
56. Fomina, L.; Garcia, A.; Fomine, S.; Tlenkopatchev, M.A.; Ogawa, T. Synthesis and characterization of novel soluble aromatic diacetylene- and thiophene-containing polyazomethines. *Polymer J. (Tokyo)* 1997, 29 (7), 626–629.
57. Matsumoto, T.; Yamada, F.; Kurosaki, T. Fully conjugated and soluble polyazomethines. *Macromolecules* 1997, 30 (12), 3547–3552.
58. Bryant, R.G. Polyazomethines containing pendent trifluoromethyl groups. *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 1992, 33 (2), 182–183
59. Park, K.H.; Tani, T.; Kakimoto, M.; Imai, Y. Synthesis and characterization of new diphenylfluorene-based aromatic polyazomethines. *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199 (6), 1029–1033;
60. Li, X.; Li, C.; Li, S. Synthesis, characterization and electrical properties of soluble conjugated poly-Schiff bases. *Synth. Met.* 1993, 60 (3), 285–288.
61. Park, S.B.; Kim, H.; Zin, W.C.; Jung, J.C. Synthesis and properties of polyazomethines having flexible (n-alkyloxy)methyl side chains. *Macromolecules* 1993, 26 (7), 1627–1632.
62. Reinhardt, B.A.; Unroe, M.R. The preparation of aromatic polyazomethines with oxydecyl pendants for improved solubility. *Polym. Commun.* 1991, 32 (3), 85–88;
63. Thomas, O.; Inganaes, O.; Andersson, M.R. Synthesis and properties of a soluble conjugated polyazomethine with high molecular weight. *Macromolecules* 1998, 31 (8), 2676–2678.

64. Kim, H.; Park, S.B.; Jung, J.C.; Zin, W.C. Structure and phase behaviour of polyazomethines having flexible (n-alkyloxy) methyl side chains. *Polymer* 1996, 37 (13), 2845–2852.
65. Destri, S.; Pasini, M.; Pelizzi, C.; Porzio, W.; Predieri, G.; Vignali, C. Synthesis and characterization of conjugated polyazines and polyazomethines containing the thienylene moiety and flexible hydrocarbon side chains. *Macromolecules* 1999, 32 (2), 353–380.
66. Destri, S.; Khotina, I.A.; Porzio, W. 3-Hexyl tetrasubstituted sesquithienylene phenylene polyazomethines with high molecular weight. Mechanistic considerations. *Macromolecules* 1998, 31 (4), 1079–1086.
67. Wang, C.; Shieh, S.; LeGoff, E.; Kanatzidis, M.G. Synthesis and characterization of a new conjugated aromatic poly(azomethine) derivative based on the 3',4'-dibutyl-a-terthiophene building block. *Macromolecules* 1996, 29 (9), 3147–3156.
68. Lee, T.S.; Kim, J.; Kumar, J.; Tripathy, S. Synthesis and self-assembled multiplayer thin film formation of water-soluble conjugated aromatic polyimines. *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199 (7), 1445–1450.
69. Jeffries-El, M.; Ambroso, K.C.; Tarkka, R.M. Synthesis and characterization of asymmetrically substituted head-to-tail aromatic Schiff-base polymers. *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 2001, 42 (1), 446–447
70. Олжок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976.
71. Allcock H. Heteroatom Ring Systems and Polymers, Academic Press: New York, 1967
72. Steudel R. (ed.). *The chemistry of inorganic ring systems*. Elsevier, 2013. T. 14.
73. Heal, H. G. *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulfur, Nitrogen and Phosphorus*; Academic Press: New York, 1980.

74. Allcock H. R. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry //chemical Reviews. – 1972. – Т. 72. – №. 4. – С. 315-356.
75. Allcock H. R. Small-molecule phosphazene rings as models for high polymeric chains //Accounts of Chemical Research. – 1979. – Т. 12. – №. 10. – С. 351-358.
76. Shaw R. A. Aspects of cyclic and acyclic phosphorus-nitrogen compounds //Pure and Applied Chemistry. – 1980. – Т. 52. – №. 4. – С. 1063-1097.
77. Shaw R. A., Fitzsimmons B. W., Smith B. C. The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds) //Chemical Reviews. – 1962. – Т. 62. – №. 3. – С. 247-281.
78. Allen C. W. Regio-and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes //Chemical Reviews. – 1991. – Т. 91. – №. 2. – С. 119-135.
79. Krishnamurthy S. S., Sau A. C., Woods M. Cyclophosphazenes //Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. – 1978. – Т. 21. – С. 41-112..
80. Chandrasekhar V., Thomas K. R. J. Recent aspects of the structure and reactivity of cyclophosphazenes //Structures and Biological Effects. – Springer Berlin Heidelberg, 1993. – С. 41-113.
81. Elias A. J., Kirchmeier R. L., Shreeve J. M. Polyfluoroalkoxy and Aryloxy Cyclic Phosphazenes: An Alternative Synthetic Route to Substitution Reactions Using Siloxanes in the Presence of Fluoride Ion Catalysts //Inorganic Chemistry. – 1994. – Т. 33. – №. 13. – С. 2727-2734.
82. Lund L. G. et al. 514. Phosphonitrilic derivatives. Part I. The preparation of cyclic and linear phosphonitrilic chlorides //Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1960. – С. 2542-2547.
83. Живухин С. М. и др. Аммонолиз пятихлористого фосфора хлористым аммонием в присутствии пиридина //Ж. неорган. химии. – 1970. – Т. 15. – №. 5. – С. 1229-1233.
84. Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Сураева О.В., Солодухин А.Н., Киреев В.В. // Высокомолекулярные соединения. 2013.(55)№2. С.218-224.

85. Allcock H. R. et al. A New Route to the Phosphazene Polymerization Precursors, $\text{Cl}_3\text{P NSiMe}_3$ and $(\text{NPCl}_2)_3$ // *Inorganic Chemistry*. – 1999. – T. 38. – №. 2. – C. 280-283.
86. Elias A. J., Twamley B., Shreeve J. M. Syntheses and Reactions of the Fluorinated Cyclic Thionylphosphazene $\text{NSO}(\text{Ar})[\text{NPF}_2]_2$ ($\text{Ar} = 4\text{-t-BuC}_6\text{H}_4\text{-}$) with Difunctional Reagents // *Inorganic chemistry*. – 2001. – T. 40. – №. 10. – C. 2287-2291.
87. Heuer L. et al. Preparation of ortho-substituted aryldifluorophosphines, $2\text{-XC}_6\text{H}_4\text{PF}_2$ ($\text{X} = \text{MeO}$ or Me_2N), and some of their derivatives. X-ray crystal structure determination of $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{P})_4$ and of the platinum complex, $\text{Cl}_2\text{Pt}(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{PF}_2)_2$ // *Polyhedron*. – 1987. – T. 6. – №. 6. – C. 1295-1307.
88. Elias A. J., Jean'ne M. S. Perfluorinated cyclic phosphazenes // *Advances in Inorganic Chemistry*. – 2001. – T. 52. – C. 335-358.
89. Krishnamurthy S. S., Woods M. Nuclear magnetic resonance of cyclophosphazenes // *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. – Academic Press, 1987. – T. 19. – C. 175-320.
90. Allcock H. R., Harris P. J. Synthesis of new 1-halo-1-alkyltetrachlorocyclotriphosphazenes, including the first cyclophosphazenes with a phosphorus-iodine bond // *Inorganic Chemistry*. – 1981. – T. 20. – №. 9. – C. 2844-2848.
91. Kuan J. F., Lin K. F. Synthesis of hexa-allylamino-cyclotriphosphazene as a reactive fire retardant for unsaturated polyesters // *Journal of applied polymer science*. – 2004. – T. 91. – №. 2. – C. 697-702.
92. Sournies F. et al. "DRY MEDIA PROCESS": A CHEMAC (CHEMICAL MACHINERY) FOR THE AMINOLYSIS OF HEXACHLOROCYCLOTRIPHOSPHAZENE ON SOLID SUPPORTS

- //Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 1994. – T. 86. – №. 1-4. – C. 1-12.
93. He L. L. et al. Study on synthesis of cyclotriphosphazene containing aminopropylsilicone functional group as flame retardant //Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications, 2013. – T. 683. – C. 25-29.
94. Xu J. et al. Thermally stable blue-light-emitting hybrid organic– inorganic polymers derived from cyclotriphosphazene //Macromolecules. – 2008. – T. 41. – №. 24. – C. 9624-9636.
95. Moriya K. et al. Thermal and Structural Study on Liquid-Crystalline Phase Transition in Hexakis (4-(4 ‘-alkyloxy) biphenoxy) cyclotriphosphazene //Chemistry of materials. – 1997. – T. 9. – №. 1. – C. 255-263.
96. Uslu A., Kılıç A., Güvenaltın Ş. The investigation of structural and thermosensitive properties of new phosphazene derivative bearing glycol and aminoalcohol //Inorganica Chimica Acta. – 2010. – T. 363. – №. 14. – C. 3721-3726.
97. Fushimi T., Allcock H. R. Cyclotriphosphazenes with sulfur-containing side groups: refractive index and optical dispersion //Dalton Transactions. – 2009. – №. 14. – C. 2477-2481.
98. Jung O. S. et al. Synthesis, Structure, and Properties of 2, 2-Bis (2-pyrimidinylthio)-4, 4, 6, 6-tetrachlorocyclotri (λ 5-phosphazene) s. Insight into Bonding Mode //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1997. – T. 70. – №. 9. – C. 2125-2130.
99. Çoşut B. et al. Synthesis, thermal and photophysical properties of phenoxy-substituted dendrimeric cyclic phosphazenes //Inorganica Chimica Acta. – 2011. – T. 366. – №. 1. – C. 161-172.

100. Januszewski R. et al. Synthesis and characterization of new (dimethylsilyl) phenoxy and (dimethyl (vinyl) silyl) phenoxy substituted cyclotriphosphazenes //Journal of Organometallic Chemistry. – 2017. – T. 853. – C. 64-67.
101. Evans T. L., Allcock H. R. The partial aminolysis of (NPF₂)₃, 4 //Inorganic Chemistry. – 1979. – T. 18. – №. 9. – C. 2342-2344.
102. Feistel G. R., Moeller T. The geminal structure of the compound N₃P₃Cl₄ (NH₂)₂ //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1967. – T. 29. – №. 11. – C. 2731-2737.
103. Lehr W. Formation of Phosphorousnitride Chloride from Ammonium Chloride //Z. anorg. allg. Chem. – 1967. – T. 352. – C. 27.
104. Myer C. N., Allen C. W. N-(ferrocenylmethyl)-N-methylaminocyclotriphosphazenes //Inorganic chemistry. – 2002. – T. 41. – №. 1. – C. 60-66.
105. Das R. N. et al. Phosphorus–nitrogen compounds. Part XXXIV. The reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with ethylamine: comparisons with isopropylamine and t-butylamine //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1973. – №. 7. – C. 709-715.
106. Chandrasekhar V., Thomas K. R. J. Recent aspects of the structure and reactivity of cyclophosphazenes //Structures and Biological Effects. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1993. – C. 41-113.
107. van der Huizen A. A. et al. Aziridinolysis patterns of (NPCl₂)₃ and (NPCl₂)₄; crystal structures of trans-N₃P₃(NC₂H₄)₂Cl₄ and 2, trans-4-N₄P₄(NC₂H₄)₂Cl₆ //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1986. – №. 7. – C. 1317-1327.
108. Chandrasekhar V. et al. Cycloalkylaminocyclo- and Polyphosphazenes: X-ray Crystal Structures of gem-Tetrakis (cyclohexylamino)

- dichlorocyclotriphosphazene and Octakis (cyclopropylamino) cyclotetraphosphazene //Inorganic Chemistry. – 1998. – T. 37. – №. 24. – C. 6192-6198.
109. Krause W. E. et al. Synthesis and structure of adamantane-containing phosphazenes //Inorganic Chemistry. – 1996. – T. 35. – №. 21. – C. 6337-6338.
110. Ferrar W. T., DiStefano F. V., Allcock H. R. Thermal Rearrangement of [NP (OCH₃)₂]₃ and [NP (OCH₃)₂]₄ //Macromolecules. – 1980. – T. 13. – №. 6. – C. 1345-1350.
111. Brown D. E., Allen C. W. (Vinyloxy) chlorocyclotetraphosphazenes. The use of two-dimensional phosphorus-31 NMR spectroscopy in phosphazene chemistry //Inorganic Chemistry. – 1987. – T. 26. – №. 6. – C. 934-937.
112. Milani R. Chlorinated phosphazene materials for surface functionalization, synthesis of monomeric precursors and supramolecular chemistry. – 2008.
113. Schmutz J. L., Allcock H. R. Phosphorus-nitrogen compounds. XXIII. Reaction of sodium 2, 2, 2-trifluoroethoxide with hexachlorocyclotriphosphazene //Inorganic Chemistry. – 1975. – T. 14. – №. 10. – C. 2433-2438.
114. Uslu A., Yeşilot S. Chiral configurations in cyclophosphazene chemistry //Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – T. 291. – C. 28-67.
115. Allcock H. R. et al. Small-molecule model phosphazenes with para-substituted phenoxy side groups: synthesis, crystal structures and comparisons with corresponding high polymers //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1996. – №. 17. – C. 3549-3559.
116. Yuan W., Huang X., Tang X. Synthesis of star-shaped PCL-b-PMMA/PSt from cyclotriphosphazene initiator by ring-opening polymerization and atom transfer radical polymerization //Polymer Bulletin. – 2005. – T. 55. – №. 4. – C. 225-233.

117. Сиротин И. С. и др. Модификаторы эпоксидных олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена и дифенилолпропана // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25. – №. 3 (119).
118. Allcock H. R. Phosphonitrilic Compounds. II. 1 Reactions of Phosphonitrilic Chlorides with Catechol and Triethylamine // Journal of the American Chemical Society. – 1964. – Т. 86. – №. 13. – С. 2591-2595.
119. Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Kireev V.V., Volkov V.V., Bobrov M.F. Synthesis and properties of hexakis-(β -carboxyethenylphenoxy)cyclotriphosphazene // Journal of Molecular Structure. 2017. V. 1148. P. 1-6.
120. Сиротин И.С. и др. Эпоксидные олигомеры на основе смеси хлорциклофосфазенов и эвгенола // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 4 (133). С. 93-97.
121. Сиротин И.С. и др. Эвгенольные производные высших циклических хлорфосфазенов и эпоксидные олигомеры на их основе // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2013.Т. 55.№ 5.С. 551-561.
122. Чистяков Е.М., Киреев В.В., Биличенко Ю.В., Бредов Н.С. Метакриловые производные олигомерных арилоксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 5 (85). С. 101.
123. Киреев В.В., Чуев В.П., Гапочкина Л.Л., Бузов А.А. Метакрилатсодержащие олигофосфазены как перспективные модификаторы полимерных композиционных материалов для стоматологии // Институт стоматологии. 2010. № 3.С. 94-96.
124. Горлов М.В., Шпорта Е.Ю., Бредов Н.С., Киреев В.В. Метакриловые производные трихлорфосфазодихлорфосфонила для модификации полимерных стоматологических композиций // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 3 (132). С. 77-80.

125. Сураева О.В., Бригаднов Е.М., Савинцева Е.М., Биличенко Ю.В., Сиротин И.С. Арилоксифосфазены на основе гексахлорциклотрифосфазена и гидрохинона // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 3. С. 108-112.
126. Чистяков Е.М., Киреев В.В., Филатов С.Н., Бабушкина М.А. Эпоксидные производные олигомерных арилоксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. 2009. Т. 23. № 5. С. 75-77.
127. Terekhov I.V., Filatov S.N, Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V. Synthesis of oligomeric epoxycyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. 2017. V. 192. № 5. P. 544-554.
128. Пат. 2589057 РФ, МПК С 08 G 59/14, С 08 К 5/5399, С 09 К 21/00, С 08 L 63/02. Способ получения термостойких негорючих эпоксидных связующих на основе циклофосфазенов / Киреев В.В., Филатов С.Н., Чистяков Е.М., Терехов И.В. (РФ); заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ВЕСТЭОС». – №2014152791/04; заявл. 25.12.14; опубл. 10.07.16, Бюл. №19.
129. Биличенко Ю.В., Бригаднов К.А., Суворова А.А., Чучалов А.В., Мусинов Р.А. Синтез аминофосфазенов на основе гексахлорциклотрифосфазена и 4,4'-метилен-(2-хлоранилина) // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 10. С. 14-16.
130. Ражева Т.М., Никовский И.А., Тупиков А.С. Получение гекса-п-ацетофеноксциклотрифосфазена и β-дикетона на его основе // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 10. С. 82-84.
131. Itaya T., Honda T., Kusumoto N., Matsumoto A., Inoue K. Fluorescence behavior of water-soluble copolymers with pendant (4-

- carboxylatophenoxy)cyclotriphosphazene/europium ion complexes // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 2927–2932.
132. Шокова Э., Ким Д.К., Ковалев В. 1,3-Дикетоны. Синтез и свойства // *Журн. орг. химии*. 2015. V. 51. № 6. P. 773-847.
133. Hauser C.R., Swamer F.W., Adams J.T. The Acylation of Ketones to Form β -Diketones or β -Keto Aldehydes // *Organic Reactions*. 1954.
134. Paulsen H. [et al.]. Stereoselective Mukaiyama-Michael/Michael/Aldol domino cyclization as the key step in the synthesis of pentasubstituted arenes: an efficient access to highly active inhibitors of cholesteryl ester transfer protein (CETP) // *Angewandte Chemie International Edition*. 1999. V. 38. № 22. P. 3373-3375.
135. Beck A.K., Hoekstra M.S., Seebach D. 1,3-diketones by 1: 1-reactions of Li-enolates with acid chlorides generation of kinetic enolates with mesityl lithium // *Tetrahedron Letters*. 1977. V. 18. № 13. P. 1187-1190.
136. Ying T., Bao W., Zhang Y. β -Diketone Synthesis by Reaction of α -Haloketones with Acid Chlorides or Acid Anhydrides Promoted by Samarium Triiodide // *Synthetic communications*. 1996. V. 26. № 15. P. 2905-2909.
137. Hagiwara H. [et al.]. The First Total Synthesis of (-)-Solanapyrone E Based on Domino Michael Strategy / *Organic letters*. 2001. V. 3. № 2. P. 251-254.
138. Bansode T.N., Meshram G.A. Synthesis of New 2-Phenylpyrano [3, 2-b] phenothiazin-4 (6H)-one Derivatives // *Chinese Journal of Chemistry*. 2011. V. 29. № 9. P. 1917-1921.
139. Sankararaman S., Nesakumar J. Highly chemo- and regioselective rearrangement of α , β -epoxy ketones to 1, 3-dicarbonyl compounds in 5 mol dm⁻³ lithium perchlorate–diethyl ether medium // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 1999. № 21. P. 3173-3175.

140. Diana G.D.[et al.]. Antiviral activity of some. beta.-diketones. 2. Aryloxy alkyl diketones. In vitro activity against both RNA and DNA viruses / Journal of medicinal chemistry. 1977. V. 20. № 6. P. 757-761.
141. Belova N.V.[et al.]. Tautomeric and conformational properties of β -diketones / Journal of Molecular Structure. 2010. V. 978. № 1. P. 282-293.
142. Hansen P.E., Borisov E.V., Lindon J.C. Determination of the tautomeric equilibria of pyridoyl benzoyl β -diketones in the liquid and solid state through the use of deuterium isotope effects on ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts and spin coupling constants // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. V. 136. P. 107-112.
143. Kuznik W.[et al.]. Role of tautomerism and solvatochromism in UV–VIS spectra of arylhydrazones of β -diketones. / Journal of Molecular Liquids. 2012. V. 171. P. 11-15.
144. Mahmudov K.T. [et al.]. Tautomeric equilibria of para-bromophenyl substituted arylhydrazones of β -diketones. / A.J. Journal of Molecular Structure. 2011. V. 1006. № 1. P. 576-579.
145. Zharkova G.I. [et al.]. Synthesis, properties and crystal structures of volatile β -ketoiminate Pd complexes, precursors for palladium chemical vapor deposition. / Polyhedron, 2009, V. 28№12, P. 2307-2312
146. Farhadipour A., Bayat-Mokhtari M. Silica supported $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$ as an efficient, heterogeneous and recyclable catalyst for synthesis of β -enaminones and β -enamino esters. / Eshghi H.[et al.]. J. Molecular Catalysis A: Chemical, 2012, P. 363-364.
147. Moynagh J., Schimmel H. Tests for BSE evaluated // Nature. 1999. V. 400. № 6740. P. 105.

148. Hemmilä I. Luminescent lanthanide chelates—a way to more sensitive diagnostic methods // *Journal of Alloys and Compounds*. 1995. V. 225. № 1-2. P. 480-485.
149. Li Y., Zhao Y. Intramolecular Energy Transfer and Co-luminescence Effect in Rare Earth Ions (La, Y, Gd and Tb) Doped with Eu 3+ β -diketone Complexes // *Journal of fluorescence*. 2009. V. 19. № 4. P. 641-647.
150. Ma D., Wu Y., Zuo X. Rare earth doped β -diketone complexes as promising high-density optical recording materials for blue optoelectronics // *Materials Letters*. 2005. V. 59. № 28. P. 3678-3681.
151. Kido J., Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials // *Chemical Reviews*. 2002. V. 102. № 6. P. 2357-2368.
152. Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. 2009. V. 253. № 7. P. 1099-1201.
153. Xingwang L., Na W., Quanling S. Synthesis and luminescence properties of rare earth ternary complexes consisting of Eu (III), β -diketones and 1, 10-phenanthroline // *Journal of rare earths*. 2008. V. 26. № 6. P. 778-782.
154. Баюшева В., Белозерова О., Чередниченко А. Синтез и люминесцентные свойства комплексов редкоземельных металлов (РЗМ) с замещенным 1, 10-фенантролином и β -дикетонами // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. V. 28. № 6 (155).
155. Investigations into the synthesis and fluorescence properties of Eu (III), Tb (III), Sm (III) and Gd (III) complexes of a novel bis- β -diketone-type ligand. [et al.]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2008. V. 69. № 2. P. 513-516.

156. Synthesis and photoluminescent properties of four novel trinuclear europium complexes based on two tris- β -diketones ligands. / Yang C.[et al.]. *Dyes and Pigments*. 2012. V. 92. № 1. P. 696-704.
157. Князев А. [и др.]. Светопреобразующий композит на основе ПММА и мезогенного комплекса европия. // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. V. 16. № 22.
158. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials // *Chemical reviews*. 2009. V. 109. № 9. P. 4283-4374.
159. Zhang S., Turnbull G.A., Samuel I.D. Highly efficient solution-processable europium-complex based organic light-emitting diodes // *Organic Electronics*. 2012. V. 13. № 12. P. 3091-3096.
160. Kalyani N.T., Dhoble S. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. V. 16. № 5. P. 2696-2723.
161. Reyes R. [et al.]. Voltage color tunable OLED with (Sm, Eu)- β -diketonate complex blend. / *Chemical physics letters*. 2004. V. 396. № 1-3. P. 54-58.
162. Liu K. [et al.]. Nano/micro-scaled La (1, 3, 5-BTC)(H₂O) 6 coordination polymer: Facile morphology-controlled fabrication and color-tunable photoluminescence properties by co-doping Eu³⁺, Tb³⁺. / *Journal of Solid State Chemistry*. 2010. V. 183. № 10. P. 2309-2316.
163. Lima P.[et al.]. White OLED based on a temperature sensitive Eu³⁺/Tb³⁺ β -diketonate complex. / *Organic Electronics*. 2014. V. 15. № 3. P. 798-808.
164. Drozd J., Brandt K., Kupka T. New Heterofunctional Cyclophosphazenes with Carbonyl and Double Bond Functions // *Inorganic Chemistry*. 1994. V. 33. № 16. P. 3602-3604.

165. Hauser C.R., Swamer F.W., Adams J.T. The Acylation of Ketones to Form β -Diketones or β -Keto Aldehydes // Organic Reactions. 1954.