

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547.241

ОЛИГОМЕРНЫЕ ГИДРОКСИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНЫ
НА ОСНОВЕ РЕЗОРЦИНА

© 2019 г. Ю. В. Биличенко^а, Зыонг Тьен Нгуен^а, Ю. В. Лобова^а, Р. С. Борисов^{б,с},
В. А. Поляков^а, И. С. Сиротин^а, С. Н. Филатов^а, В. В. Киреев^{а,*}

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

^бИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^сРоссийский университет дружбы народов
117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, Россия

* e-mail: kireev@muotr.ru

Поступила в редакцию 26.11.2018 г.

После доработки 10.01.2019 г.

Принята к публикации 17.01.2019 г.

Реакцией гексахлорциклотрифосфазена с резорцином в несмешивающейся системе пиридин–циклогексан синтезирован гекса-(*m*-гидроксифенокси)циклотрифосфазен, оптимальный выход которого 84% достигается в равнообъемной смеси указанных растворителей и мольном соотношении ГХФ : резорцин = 1 : 12. При использовании для синтеза олигомеров смесей хлорциклофосфазенов (PNCI₂)_{*n*}, где *n* = 3, 4 и 6, также происходит полное замещение атомов хлора и образование с выходом до 80% смешанных олигогидроксифеноксициклофосфазенов. Синтезированные олигомеры охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР ³¹P и масс-спектрометрии MALDI-TOF.

DOI: 10.1134/S2308113919030021

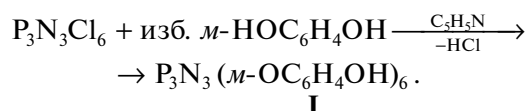
В последние годы достигнуты значительные успехи в области синтеза огнестойких фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, которые синтезируют или окислением аллильных групп в соединенных с атомами фосфора арилоксирадикалах, или взаимодействием эпихлоргидрина с гидроксиарилоксифосфазенами (ГАРФ) на основе циклических хлорфосфазенов [PNCI₂]_{3–8} и бисфенолов, в частности бисфенола А [1].

Основной проблемой синтеза ГАРФ является высокая функциональность хлорциклофосфазенов и склонность к частичному гелеобразованию при их взаимодействии с дифенолом даже при соотношении исходных веществ, близком к равномолярному. Поэтому для получения растворимых ГАРФ с максимальной степенью замещения атомов хлора в циклофосфазенах необходимо задействовать значительный избыток дифенола, отделение которого от целевых фосфазеновых полифенолов сложная и трудоемкая задача.

Синтез индивидуального полифенола P₃N₃(OAgOH)₆, где Ag – остаток дифенилолпропана, предложен в работе [2]. Однако этот метод многостадийный и не обеспечивает приемлемого выхода конечного фосфазенсодержащего полифенола.

Использование для реакции с гексахлорциклотрифосфазеном (ГХФ) натриевых монофенолятов бисфенола А в мольном соотношении 1 : 12 приводит к образованию гексагидроксиарилоксициклотрифосфазена, содержащего, по данным масс-спектрометрии MALDI-TOF, соединения с двумя полностью или частично замещенными трифосфазеновыми циклами, связанными диоксидифениленовым радикалом [3, 4]. Эпоксидирование этих полифенолов в среде избытка эпихлоргидрина в присутствии K₂CO₃ приводило к образованию фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров с эпоксидным числом 12–13 и содержанием фосфора до 3%. Отвержденные стандартными для эпоксидных олигомеров отвердителями, они обладали пониженной горючестью [5].

С целью получения ГАРФ и фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на их основе с большим содержанием фосфора, в настоящей работе осуществлено взаимодействие ГХФ с резорцином:



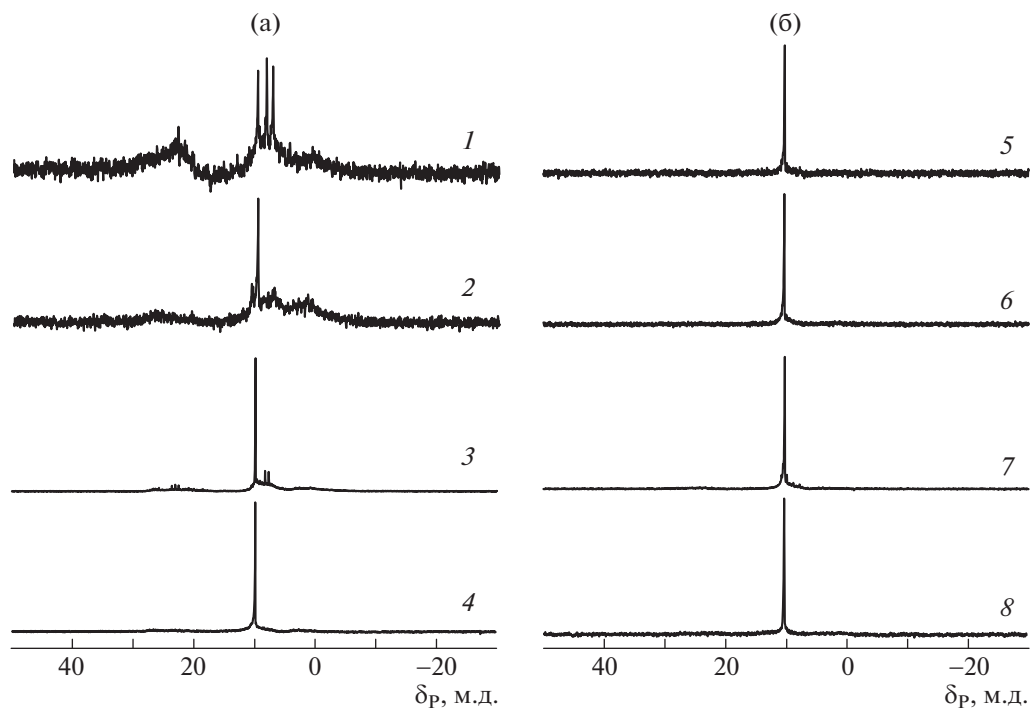


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{31}P продуктов реакции ГХФ с резорцином, полученных в среде пиридина (а) и в равнообъемной смеси пиридин–циклогексан (б) при мольном соотношении ГХФ : резорцин = 1 : 8 (1, 5), 1 : 10 (2, 6), 1 : 12 (3, 7) и 1 : 18 (4, 8).

В качестве акцептора образующегося HCl использовали сухой пиридин, проведение реакции в среде которого по данным спектров ЯМР ^{31}P влечет образование целевого продукта I с полностью замещенными циклами только при мольном соотношении ГХФ : резорцин = 1 : 18 (рис. 1, синглетный сигнал $\delta_p = 9.8$ м.д.). Лазерный масс-спектр этого продукта (рис. 2) демонстрирует наличие в его составе основного соединения с $m/z = 790$, точно соответствующего гекса(гидроксим-феноксид)циклотрифосфазену I. Незначительные по интенсивности сигналы в области $m/z > 1300$ соответствуют, видимо, соединениям, молекулы которых построены из связанных диоксифениленовыми мостиками двух полностью или частично замещенных фосфазеновых циклов.

Существенно понизить необходимый для получения продукта I избыток резорцина удалось осуществлением реакции (1) в системе двух несмешивающихся растворителей – пиридина и циклогексана [6]. Поскольку последний не растворяет резорцин, указанная реакция протекает в основном в фазе пиридина при локальном избытке дифенола. Как видно из спектров ЯМР ^{31}P (см. рис. 1), преимущественное образование соединения I наблюдается уже при мольном соотношении ГХФ : резорцин = 1 : 8, что также согласуется с масс-спектром MALDI-TOF (рис. 2), на кото-

ром проявляются лишь следовые пики упомянутых выше олигомеров с $m/z > 1300$.

Оптимальным для осуществления реакции в двухфазной системе является более чем равнообъемное соотношение пиридин–циклогексан. При увеличении доли пиридина в смеси растворителей образуются ГАРФ, спектры ЯМР ^{31}P которых свидетельствуют о неполном замещении атомов хлора в фосфазеновых циклах (рис. 3, спектр I).

Количественное замещение атомов хлора в ГХФ при его взаимодействии с резорцином указывает на возможность использования для синтеза ГАРФ также и высших хлорциклофосфазенов или их смесей с ГХФ.

В настоящей работе использована смесь трех хлорциклофосфазенов (тримера, тетрамера и гексамера), образующихся при аммонолизе PCl_5 хлористым аммонием в присутствии хлорида цинка [7].

Взаимодействие резорцина со смесью указанных хлорциклофосфазенов в условиях, аналогичных для индивидуального ГХФ (равнообъемная смесь пиридин–циклогексан $[\text{PNCI}_2]$: резорцин = 1 : 4), приводит к образованию ГАРФ, которые по данным спектров ЯМР ^{31}P (рис. 4) состоят преимущественно из смеси трех полностью замещенных циклических фосфазенов – тримерного

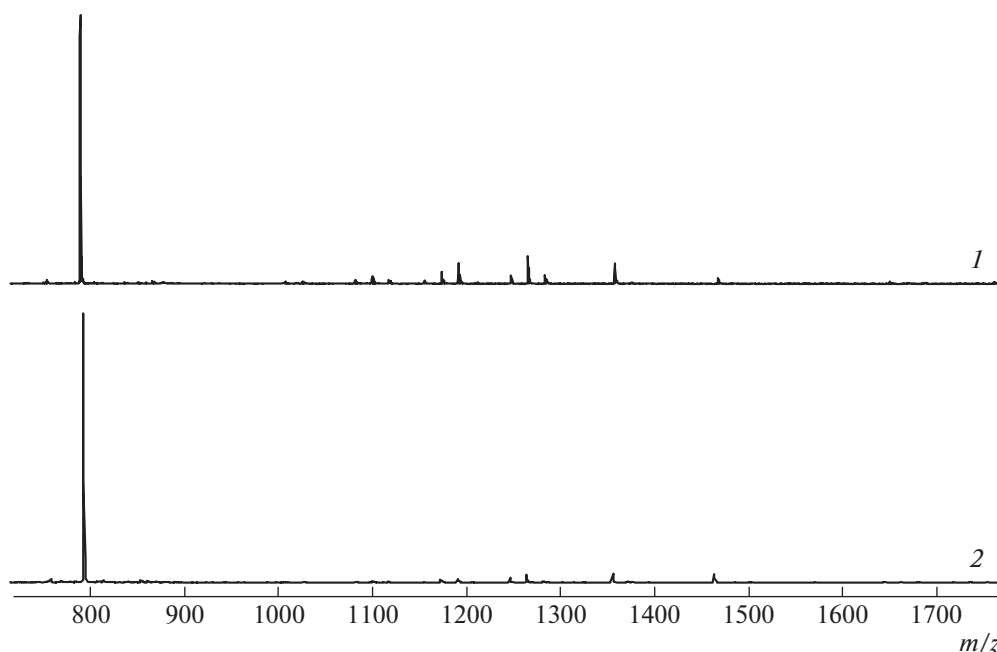


Рис. 2. Масс-спектры MALDI-TOF *m*-гидроксифеноксициклотрифосфазенов, полученных в среде пиридина (1) и равновесной смеси пиридин–циклогексан (2). Мольное соотношение ГХФ : резорцин = 1 : 18 (1) и 1 : 12 (2).

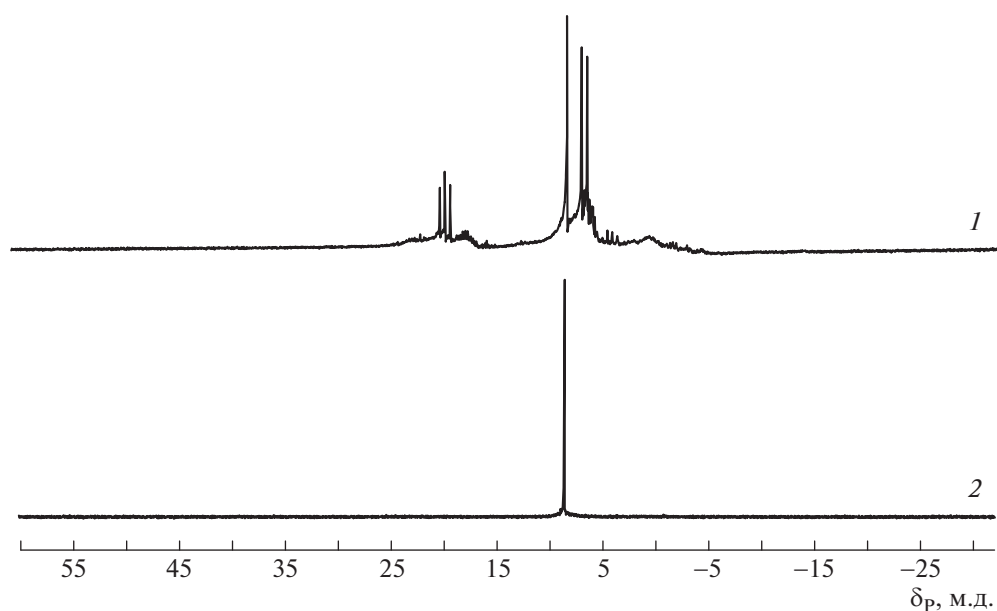


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{31}P гидроксиарилоксифосфазенов, синтезированных при мольном соотношении ГХФ : резорцин = 1 : 12 и объемном соотношении пиридин : циклогексан = 75 : 25 (1) и 25 : 75 (2).

($\delta_p = 9.8$ м.д.), тетрамерного ($\delta_p = -10.8$ м.д.) и гексамерного ($\delta_p = -17.0$ м.д.).

Спектры ЯМР ^{31}P ГАРФ на основе смеси хлорциклофосфазенов согласуются с масс-спектрами MALDI-TOF, содержащими пики соединений $\text{P}_n\text{N}_n(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_{2n}$ с $n = 3, 4$ и 6 ($m/z = 790, 1052,$

1578 соответственно). Незначительные по интенсивности пики в области значений $m/z = 1400$ – 1500 можно отнести к соединениям, молекулы которых построены из двух тримерных фосфазеновых циклов, связанных одним ($m/z = 1468$) или двумя ($m/z = 1358$) диоксифениленовыми радикалами.

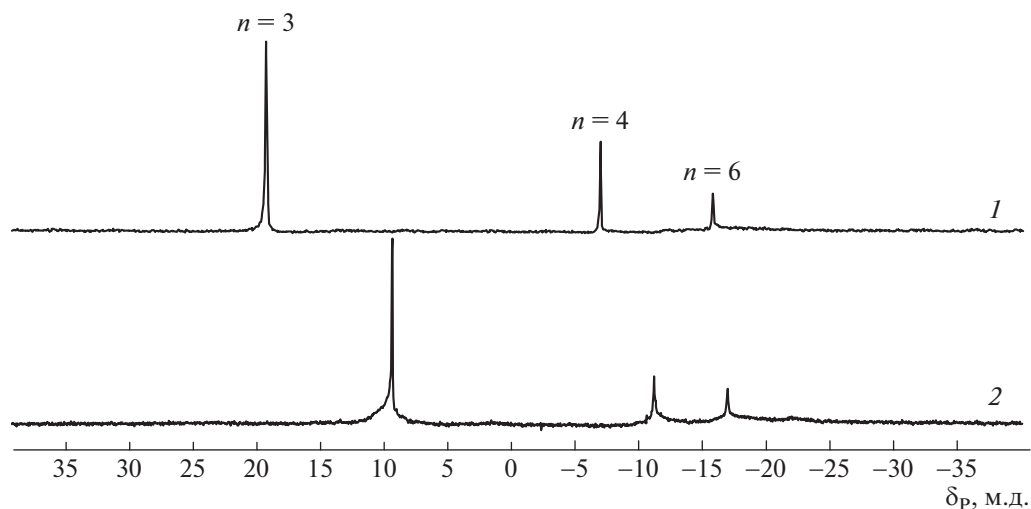


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{31}P исходной смеси хлорциклофосфазенов $(\text{PNCI}_2)_n$ (1) и продуктов их реакции с резорцином (2). Здесь и на рис. 5 мольное соотношение $[\text{NPCI}_2]$: дифенол = 1 : 4, объемное соотношение пиридин : циклогексан = 50 : 50.

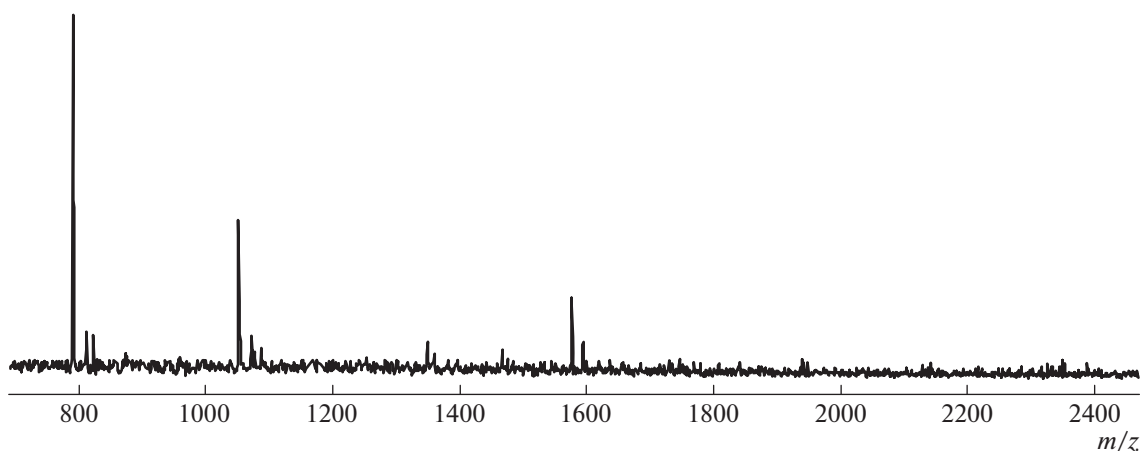


Рис. 5. Масс-спектры MALDI-TOF олигомерных *m*-гидроксифеноксициклофосфазенов на основе смеси хлорциклофосфазенов.

Реакцией синтезированных ГАРФ с эпихлоргидрином в присутствии щелочных агентов получены олигоэпоксифосфазены, которые имеют эпоксидное число до 20%, содержат 7–8% фосфора и отверждаются обычными отвердителями с образованием самозатухающих или полностью негорючих композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Гексахлорциклотрифосфазен – белое кристаллическое вещество ($T_{\text{пл}} = 113.0^\circ\text{C}$; спектр ЯМР ^{31}P – синглет с $\delta_{\text{P}} = 19.9$ м.д.) получали по методике, описанной в работе [7].

Смесь гексахлорциклотрифосфазена, октахлорциклотетрафосфазена и додекахлорциклогексафосфазена – белый или светло-серый порошок, хорошо растворимый в органических растворителях. Состав по данным спектроскопии ЯМР ^{31}P : 68% $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ ($\delta_{\text{P}} = 19.9$ м.д.); 21% $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_8$ ($\delta_{\text{P}} = -6.6$ м.д.) и 11% $\text{P}_6\text{N}_6\text{Cl}_{12}$ ($\delta_{\text{P}} = -15.0$ м.д.).

Резорцин – белые кристаллы ($T_{\text{пл}} = 110.8^\circ\text{C}$) очищали многократной перекристаллизацией из толуола.

Пиридин осушали над КОН с добавкой небольшого количества ГХФ и перегоняли при атмосферном давлении; $T_{\text{кип}} = 115.6^\circ\text{C}$.

Циклогексан сушили прокаленным СаО и при атмосферном давлении; $T_{\text{кип}} = 80.7^\circ\text{C}$.

*Синтез гекса-(*m*-гидроксифенокси)циклотрифосфазена в смеси пиридина и циклогексана*

В трехгорлую колбу, снабженную механическим перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром, загружали 1 г (0.0029 моля) ГХФ и при перемешивании растворяли в 15 мл циклогексана. После полного растворения ГХФ приливали раствор 3.79 г (0.0345 моля) резорцина в 15 мл пиридина (мольное соотношение ГХФ : резорцин = 1 : 12). Реакционную смесь перемешивали при 90°C в течение 2 ч, после чего смесь пиридина и циклогексана отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в ледяной уксусной кислоте и высаживали в 500 мл воды. Твердый осадок декантировали, отфильтровывали и промывали подкисленной, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Продукт сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

По данным хромато-масс-спектрометрии соединение I содержит незначительное количество исходного резорцина, полностью удалить который не удалось высаживанием уксуснокислого раствора реакционной смеси в большой избыток воды.

Полученное вещество представляет собой белый или бледно-желтый порошок, не растворимый в воде и хорошо растворимый в полярных растворителях. Выход гекса-(*m*-гидроксифенокси)циклотрифосфазена I составляет 1.89 г (84% от расчетного); $\delta_p = 9.8$ м.д., $m/z = 790$:

	C	H	N	P
Найдено, %:	55.29	3.74	5.52	12.10
Вычислено для	54.75	3.80	5.32	11.78
$P_3N_3C_{36}H_{24}O_2$, %:				

Синтез олигомеров на основе смеси хлорциклофосфазенов

В трехгорлую колбу, снабженную механическим перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром, загружали 1 г (0.0087 моля в пересчете на звено $NPCl_2$) смеси хлорциклофосфазенов и при перемешивании растворяли в 15 мл циклогексана (мольное соотношение $NPCl_2$: резорцин = 1 : 4). После полного

растворения хлорфосфазенов к образовавшемуся раствору приливали раствор 3.79 г (0.0345 моля) резорцина в 15 мл пиридина. Реакционную смесь перемешивали при 90°C в течение 2 ч.

Продукт выделяли аналогично описанному выше, получая белый или бледно-желтый порошок, не растворимый в воде и хорошо растворимый в полярных растворителях. Выход смеси олиго-(*m*-гидроксифенокси)циклофосфазенов составил 1.81 г (80.4%).

Методы исследования

Спектры ЯМР ^{31}P и ЯМР 1H записывали на приборе "Bruker AM-360" на частотах 146 и 360 МГц соответственно. Масс-спектрометрический анализ MALDI-TOF осуществляли на приборе "Bruker Auto Flex II", количественное определение углерода, водорода и азота (конфигурация CHNS/O) – на приборе "Thermo Flash-2000".

Авторы выражают благодарность К.А. Бригаднову за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Исследование клеевых материалов, стойких к циклическому воздействию высоких и низких температур и пламени" (проект 14.583.21.0056, уникальный идентификатор RFMEFI58316X0056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kireev V.V., Bilichenko Y.V., Borisov R.S., Sirotin I.S., Filatov S.N. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 3. P. 243.
2. Terekhov I.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Kireev V.V., Borisov R.S. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. № 3. P. 154.
3. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Prudskov B.M., Borisov R.S. // Polymer Science B. 2011. T. 53. № 7–8. P. 412.
4. Биличенко Ю.В., Киреев В.В., Чистяков Е.М., Чуев В.П., Гапочкина Л.Л. // Хим. пром-ть сегодня. 2008. № 3. P. 27.
5. Филатов С.Н. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016.
6. Pat. 000001309H. USA. 03.05.94.
7. Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Suraeva O.V., Solodukhin A.N., Kireev V.V. // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 1–2. P. 63.