

УДК 541.64:547(565.2+241)

## ОЛИГОМЕРНЫЕ ГИДРОКСИАРИЛОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНЫ ПОНИЖЕННОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ НА ОСНОВЕ РЕЗОРЦИНА

© 2020 г. Ю. В. Биличенко<sup>а</sup>, Зыонг Тиен Нгуен<sup>а</sup>, В. В. Киреев<sup>а,\*</sup>,  
Р. С. Борисов<sup>б,с</sup>, И. С. Сиротин<sup>а</sup>, С. Н. Филатов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

<sup>б</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

<sup>с</sup> Российский университет дружбы народов  
117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, Россия

\*e-mail: kireev@muctr.ru

Поступила в редакцию 22.01.2020 г.

После доработки 03.03.2020 г.

Принята к публикации 19.03.2020 г.

Поликонденсацией феноксилорциклотрифосфазенов общей формулы  $P_3N_3Cl_{(6-x)}(OC_6H_5)_x$  ( $x = 3.1$  и  $4.5$ ) с избытком резорцина при гомогенном (пиридин) и гетерогенном ( $K_2CO_3$ ) акцептировании  $HCl$  с выходом 60–85% синтезированы олигомерные гидроксиарилоксициклотрифосфазены  $P_3N_3Cl_n(OC_6H_5)_x(OC_6H_4OH)_y$ . Полное замещение атомов хлора в указанных олигомерах ( $n = 0$ ) при гомогенном акцептировании  $HCl$  пиридином достигнуто только при мольном соотношении феноксилорциклофосфазен : резорцин = 1 : 12; при соотношении 1 : 6 образующиеся олигомеры содержат до 3%  $Cl$ . Строение соединений, входящих в состав олигогидроксиарилоксициклотрифосфазенов, и их относительное содержание определены методом спектроскопии ЯМР  $^{31}P$  и масс-спектрометрии MALDI-TOF.

DOI: 10.31857/S2308113920040026

Продукты поликонденсации хлорциклофосфазенов (ХЦФ) с двухатомными фенолами – гидроксиарилоксициклофосфазенами (ГАРФ) – представляют интерес как для синтеза различного типа фосфазенсодержащих полимеров (полиэфиров, фенолоформальдегидных и эпоксидных смол), так и для модификации обычных органических полимеров с целью улучшения их физико-механических характеристик, термо- и огнестойкости [1].

Особенностью процессов синтеза ГАРФ можно назвать высокую функциональность ХЦФ, равную шести, даже в случае низшего гомолога гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ). Для исключения гелеобразования при взаимодействии ГХФ с дифенолами в соответствии с теорией гелеобразования Флори необходимо использование не менее, чем 15-кратного избытка дифенола [2]. Однако последующее удаление избытка дифенола является многостадийным трудозатратным процессом.

Использование для реакции с ХЦФ монофенолятов дифенолов позволяет уменьшить их избыток, но из-за наличия в монофеноляте равно-

весного количества дифенолята, образующиеся ГАРФ содержат в своем составе олигомеры, молекулы которых построены из соединенных диоксиароматическими радикалами двух или более частично или полностью замещенных фосфазеновых циклов [3].

Другая особенность реакции дифенолов с ХЦФ – необходимость полного замещения атомов хлора в циклах. Особенно это актуально для ГХФ, в котором полное замещение достигается или в более жестких условиях (высокая температура и продолжительность), или снова при большом избытке дифенола [4].

Уменьшить избыток дифенола удалось понижением функциональности ГХФ введением в состав его молекул инертных радикалов, в основном арилокси-групп [5]. Для повышения огнестойкости ГАРФ в последнее время при их синтезе все чаще вместо бисфенола А используют резорцин [6], осуществляя взаимодействие последнего с ХЦФ в гетерофазной системе циклогексан–пиридин [3].

Снижение функциональности образующихся ГАРФ в настоящей работе осуществлено заменой

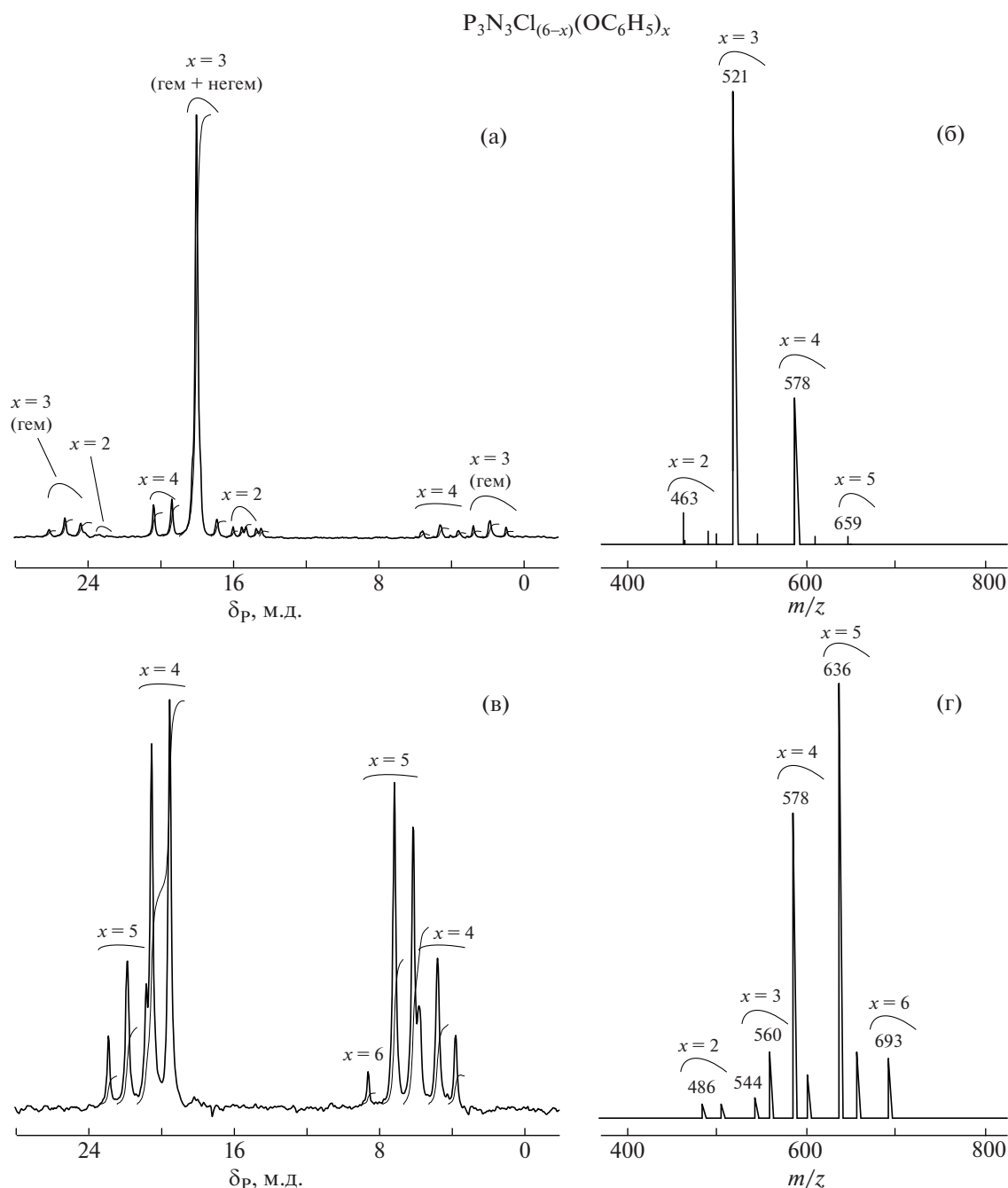
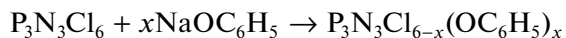


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{31}P$  (а, в) и масс-спектры MALDI-TOF (б, г) ФХФ-1 (а, б) и ФХФ-2 (в, г);  $P_3N_3Cl_{(6-x)}(OC_6H_5)_x$ .

ГХФ на его частично замещенные производные — феноксихлорфосфазены (ФХФ), синтезируемые взаимодействием ГХФ с фенолятом Na в среде диоксана:

ФХФ



При выбранных в данной работе мольных соотношениях ГХФ :  $NaOC_6H_5 = 3.1$  и  $4.5$  образуются смеси индивидуальных соединений, обозна-

ченные как ФХФ-1 ( $x = 3.1$ ) и ФХФ-2 ( $x = 4.5$ ); строение этих олигомеров подтверждено их спектрами ЯМР  $^{31}P$  (рис. 1а, 1в).

В соответствии со статистическим характером замещения в обоих случаях ФХФ содержат в преобладающем количестве соединения, задаваемые соотношением исходных веществ. Более точно состав ФХФ был установлен по их масс-спектрам MALDI-TOF (рис. 1б, 1г), результаты количественного анализа которых представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Состав исходных феноксихлорциклотрифосфазенов по данным масс-спектрометрии MALDI-TOF  $P_3N_3Cl_{(6-x)}(OC_6H_5)_x$ 

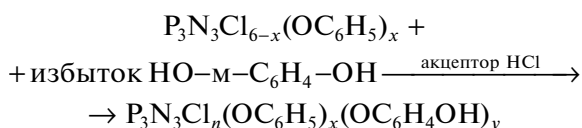
Значение $x$	Содержание соединений (мас. %) в составе ФХФ, полученных при мольном соотношении ГХФ : фенолят натрия	
	1 : 3.1 (ФХФ-1)	1 : 4.5 (ФХФ-2)
2	7	2
3	56	8
4	36	39
5	1	48
6	—	3

**Таблица 2.** Изменение во времени степени замещения атомов хлора в продуктах реакции ФХФ-1 с резорцином (равнообъемная смесь циклогексан : пиридин,  $T = 90^\circ C$ , мольное соотношение ФХФ-1 : резорцин = 1 : 6)  $P_3N_3Cl_n(OC_6H_5)_x(OC_6H_4OH)_y$ 

Продолжительность реакции, ч	Содержание соединений (мас. %) по данным спектров ЯМР $^{31}P$		
	гексазамещенные производные ГХФ ( $n = 0, x + y = 6$ )	пентазамещенные производные ГХФ ( $n = 1, x + y = 5$ )	продукты побочных превращений
3	29	62	9
4	52	29	19
6	66	34	0
12	0	8	92

Видно, что олигомер ФХФ-1 содержит преимущественно три- (56%) и тетрафеноксихлорциклофосфазены (36%), в то время как ФХФ-2 характеризуется более широким распределением гомологов со значением  $x$  от 2 до 6 с максимумами при  $x = 4$  (39%) и  $x = 5$  (48%).

Для замещения сохранившихся атомов хлора в ФХФ на остатки резорцина были использованы два акцепторных метода синтеза: система несмешивающихся растворителей циклогексан–пиридин, в которой последний выступал акцептором (метод 1); и в среде ацетонитрила с акцептором карбонатом калия (метод 2):



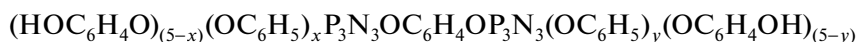
Контроль за степенью замещения атомов хлора в ФХФ, синтезируемых по методу 1, осуществлен по спектрам ЯМР  $^{31}P$  (рис. 2). При их анализе было установлено, что в случае ФХФ-1 максимальная степень замещения атомов хлора в образующихся ГАРФ при мольном соотношении фосфазен : резорцин = 1 : 6 за 6 ч достигает 66% (табл. 2), и лишь при повышении указанного соотношения до 1 : 12 формируются не содержащие хлора сме-

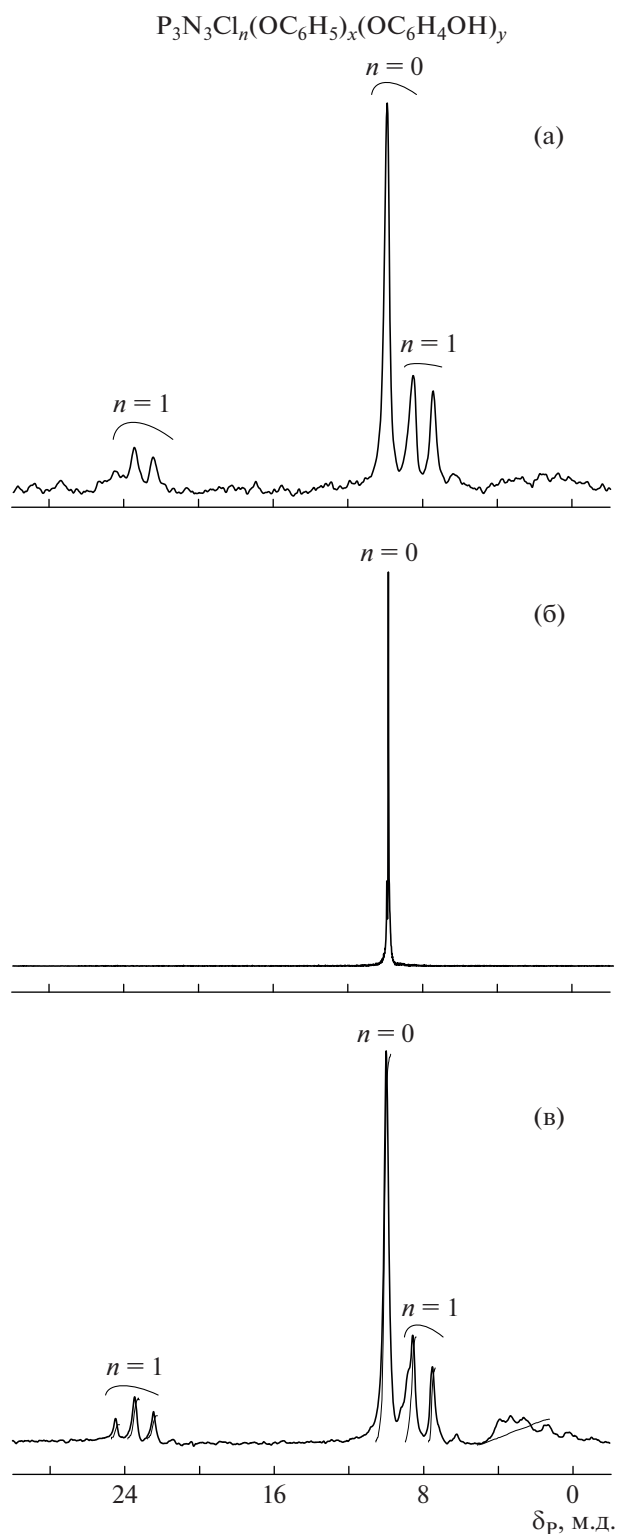
шанные арилоксифосфазены (рис. 2б). Увеличение продолжительности реакции до 12 ч, вместо повышения степени замещения, приводит к почти полному разрушению ГАРФ под действием пиридина и образованию водорастворимых побочных соединений.

В случае ФХФ-2 добиться полного замещения атомов хлора не удалось даже при мольном соотношении фосфазен : резорцин = 1 : 12 (рис. 2в).

Содержание индивидуальных соединений в ГАРФ, синтезируемых в смеси циклогексан–пиридин при мольных соотношениях ФХФ-1 : резорцин = 1 : 6 (ГАРФ-1-6) и 1 : 12 (ГАРФ-1-12) было установлено с помощью масс-спектров MALDI-TOF (табл. 3). Как следует из таблицы, в составе олигомера, полученного при большом избытке дифенола (ГАРФ-1-12), содержится всего четыре соединения вместо семи в ГАРФ-1-6, т.е. за счет конвертации части из этих семи в полностью замещенные гексаарилоксициклотрифосфазены.

Также особенностью ГАРФ-1-12 является содержание в них только одного соединения ( $m/z = 1372$ ), молекулы которого построены из соединенных  $m$ -диоксифениленовым мостиком двух пентазамещенных тримерных фосфазеновых циклов с наиболее вероятной брутто-формулой:





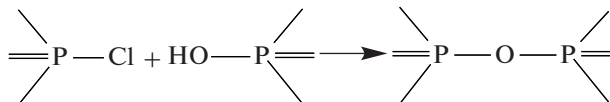
**Рис. 2.** Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  продуктов реакции резорцина с ФХФ-1 (а, б) и ФХФ-2 (в) в равнообъемной смеси циклогексан–пиридин при  $T = 90^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Мольное соотношение ФХФ : резорцин = 1 : 6 (а) и 1 : 12 (б, в).  $P_3N_3Cl_n(OC_6H_5)_x(OC_6H_4OH)_y$ .

В ГАРФ-1-6 подобных соединений содержится три со значениями  $m/z = 1172, 1299$  и  $1372$ ; их суммарное содержание достигает 10%.

С целью упрощения стадии выделения и очистки ГАРФ их синтез был осуществлен по методу 2 в среде ацетонитрила в присутствии избытка карбоната калия в качестве акцептора  $\text{HCl}$  при температуре кипения растворителя  $80^\circ\text{C}$ .

Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$ , полученные по второму методу ГАРФ-2 (рис. 3), подобны спектрам олигомеров ГАРФ-1 (см. рис. 2). Единственным отличием является невозможность достижения полного замещения атомов хлора в исходных ФХФ-2: содержание хлора в конечных ГАРФ-2 составляет не более 5% независимо от использованного избытка резорцина. Причиной этого может быть гетерогенность процесса и недостаточная для этого метода температура реакции ( $80^\circ\text{C}$ ), ограниченная температурой кипения ацетонитрила. Относительно содержания индивидуальных соединений в ГАРФ, синтезируемых методом 2 (табл. 4), то по данным MALDI-TOF оно близко к таковому для олигомеров, полученных методом 1.

Остается непонятной причина появления в составе ГАРФ-2 молекул со связью  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  между двумя фосфазеновыми циклами (соединение  $m/z = 1232$ ). Видимо, они образуются вследствие побочных реакций гидролиза связи  $\text{P}-\text{Cl}$  и последующих взаимодействий по схеме:



Все синтезированные в настоящей работе ГАРФ – растворимые в ацетоне, ТГФ, хлороформе и ДМСО порошкообразные аморфные вещества с температурой размягчения  $80-120^\circ\text{C}$ . Они содержат 11–13% фосфора, являются полностью негорючими веществами и могут быть использованы для модификации органических полимеров с целью повышения их огнестойкости, а также для синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных смол и полибензоксазинов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Исходные вещества

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

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

Фенол – белые кристаллы ( $T_{\text{пл}} = 69^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} = 150^\circ\text{C}$ ); очищали перегонкой при атмосферном давлении.

Ацетонитрил – сушили прокаленным  $\text{CaO}$  и перегоняли при атмосферном давлении;  $T_{\text{кип}} = 81.6^\circ\text{C}$ .

**Таблица 3.** Соединения, образующиеся при взаимодействии ФХФ-1 с резорцином по данным масс-спектрометрии MALDI-TOF (равнообъемная смесь циклогексан : пиридин,  $T = 90^\circ\text{C}$ , 6 ч)

$m/z$	Предполагаемая формула соединений	Содержание (мас. %)	
		соединений	фосфора в соединениях*
Мольное соотношение ФХФ-1 : резорцин = 1 : 6 (ГАРФ-1-6)			
651	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$	14	14.3
668	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$	24	13.9
725	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$	12	12.8
741	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_3$	40	12.5
1172	$(\text{P}_3\text{N}_3)_2\text{Cl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_7(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2$	3	15.8
1299	$(\text{P}_3\text{N}_3)_2\text{Cl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_6(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2$	4	14.3
1372	$(\text{P}_3\text{N}_3)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_6(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})$	3	13.5
Мольное соотношение ФХФ-1 : резорцин = 1 : 12 (ГАРФ-1-12)			
726	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$	18	12.8
741	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_3$	63	12.5
757	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_4$	12	12.3
1372	$(\text{P}_3\text{N}_3)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_6(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})$	7	13.5

\*Вычислено.

**Таблица 4.** Основные соединения в составе олигомера ГАРФ-2-6, полученного из ФХФ-2 и резорцина по данным масс-спектрометрии MALDI-TOF (синтез в ацетонитриле, 10 ч, мольное соотношение ФХФ-2 : резорцин = 1 : 6)

$m/z$	Формула соединений	Содержание (мас. %)	
		соединений	фосфора в соединениях*
651	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$	10	14.3
710	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_5(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$	37	13.1
726	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$	16	12.8
1232	$(\text{P}_3\text{N}_3)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_9(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})(-\text{O}-)$	18	15.1
1324	$(\text{P}_3\text{N}_3)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_9(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})$	14	14.0
1939	$(\text{P}_3\text{N}_3)_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_{13}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2$	5	14.3

\*Вычислено.

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

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

Карбонат калия – белые гигроскопические кристаллы; осушали прокаливанием.

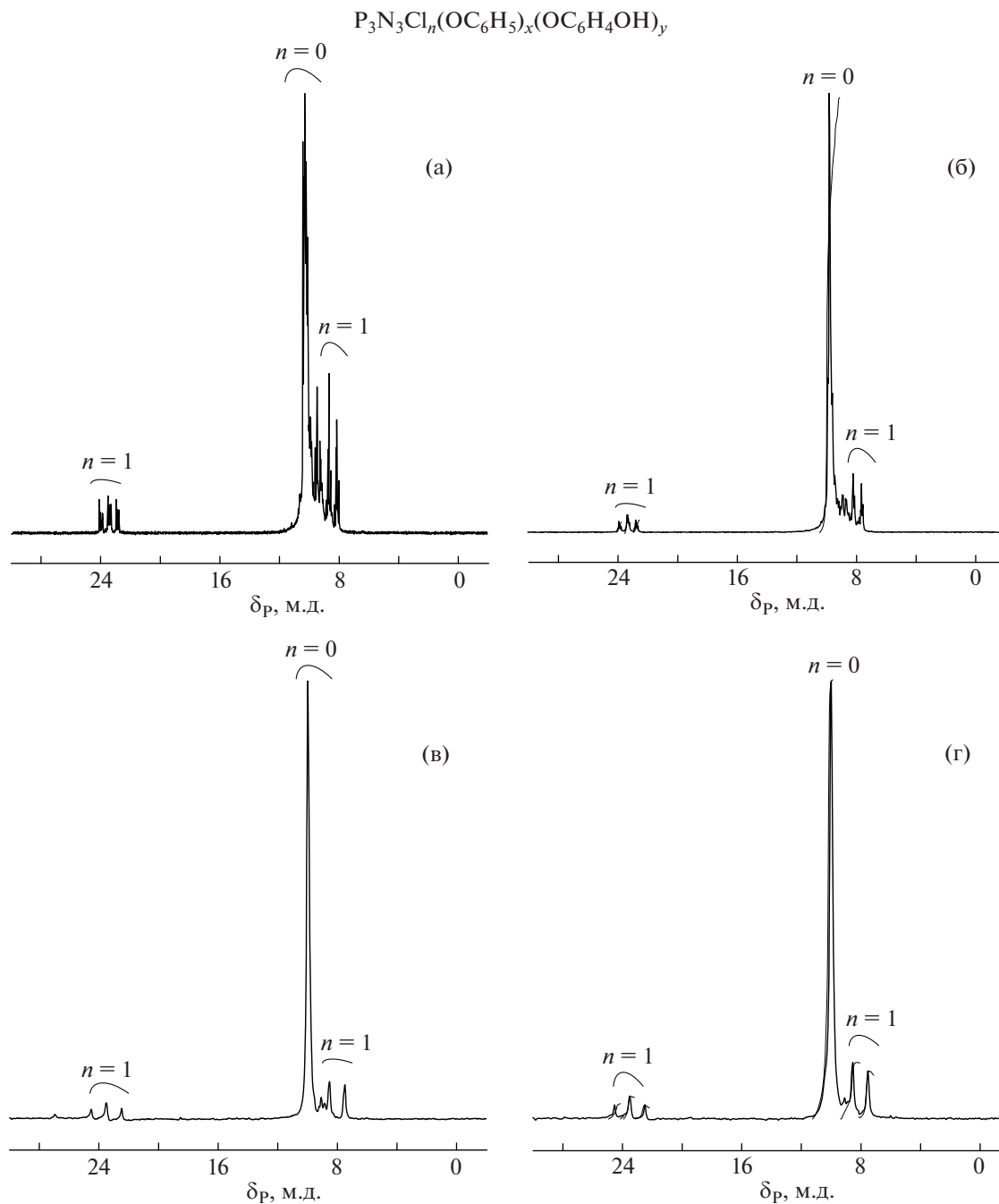
*Синтез смешанных  
гидроксиарилоксициклотрифосфазенов на основе  
ФХФ-1 и резорцина в смеси пиридина  
и циклогексана*

В круглодонную колбу с обратным холодильником и мешалкой, загружали циклогексан и ФХФ-1; после полного растворения последнего в колбу добавляли раствор резорцина в пиридине.

Синтез вели в течение 6 ч при постоянном перемешивании и температуре  $90^\circ\text{C}$ . После окончания реакции растворители отгоняли в вакууме на ротормном испарителе. Остаток растворяли в ледяной уксусной кислоте, после чего осаждали в 10-кратный избыток воды; выпавший осадок многократно промывали, отфильтровывали и высушивали. Загрузки компонентов и выход продуктов приведены в табл. 5.

*Синтез смешанных гидроксиарилоксисодержащих  
циклотрифосфазенов на основе ФХФ-2 и резорцина  
в ацетонитриле в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$*

В круглодонную колбу с обратным холодильником и мешалкой загружали ФХФ-2, резорцин и ацетонитрил. В образовавшийся раствор добав-



**Рис. 3.** Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  продуктов реакции резорцина с ФХФ-1 (а, б) и ФХФ-2 (в, г) в среде ацетонитрила при  $T = 80^\circ\text{C}$  в присутствии избытка  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в течение 10 ч. Мольное соотношение ФХФ : резорцин = 1 : 6 (а, в) и 1 : 12 (б, г);  $P_3N_3Cl_n(OC_6H_5)_x(OC_6H_4OH)_y$ .

ляли избыток карбоната калия и при кипении ацетонитрила перемешивали реакционную смесь 10 ч.

По окончании реакции и охлаждения раствор отфильтровывали от солей и отгоняли растворитель на роторном испарителе. К остатку добавляли хлороформ, в котором растворим продукт ре-

акции, но не растворяется избыток резорцина; для растворения последнего добавляли 10-кратное количество воды. После разделения образовавшейся двухфазной системы из органического слоя отгоняли на роторном испарителе хлороформ, а остаток высушивали. Загрузки компонентов и выход продуктов приведены в табл. 6.

**Таблица 5.** Загрузка исходных компонентов и выход ГАРФ-1

Мольное соотношение ФХФ-1 : резорцин	Количество, моль		Объем, мл		Выход ГАРФ-1, %
	ФХФ-1	резорцин	циклогексан	пиридин	
1 : 5	0.0019	0.0095	15	15	60
1 : 6	0.0019	0.0115	0	30	64
			15	15	80
			20	10	60
			10	20	78
1 : 8	0.0019	0.0154	15	15	82
1 : 10	0.0019	0.0192	25	25	82
1 : 12	0.0019	0.0231	15	15	83
			25	25	76
1 : 12	0.0057	0.069	30	30	83

**Таблица 6.** Загрузки исходных компонентов и выход ГАРФ-2 (ацетонитрил 50 мл, 0.0016 моля ФХФ-2, 0.0197 моля  $K_2CO_3$ )

Количество резорцина, моль	Мольное соотношение ФХФ-2 : резорцин	Выход ГАРФ-2, %
0.0096	1 : 6	73
0.0128	1 : 8	72
0.016	1 : 10	77
0.0192	1 : 12	74

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Спектры ЯМР  $^{31}P$  и ЯМР  $^{1}H$  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".

Исследование выполнено при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Проект номер Г-2020-025.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Levchik S.V., Weil E.D.* // J. Fire Sci. 2006. № 24. P. 345.
2. *Бригаднов К.А.* Дисс. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018.
3. *Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Prudskov B.M., Borisov R.S.* // Polymer Science B. 2011. V. 53. № 7–8. P. 412.
4. *Сиротин И.С.* Дисс. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013.
5. *Kireev V.V., Bilichenko Y.V., Borisov R.S., Jianxin Mu, Kuznetsov D.A., Eroshenko A.V., Filatov S.N., Sirotnin I.S.* // Polymers. 2019. V. 11. № 12. P. 1914.
6. *Bilichenko Y.V., Nguyen D.T., Lobova Y.V., Borisov R.S., Polyakov V.A., Sirotnin I.S., Filatov S.N., Kireev V.V.* // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 3. P. 309.