

УДК 541.64:547.24

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОАРИЛОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВ

© 2022 г. Ю. В. Биличенко^а, Фам Ван Тхуан^а, Р. С. Борисов^{а,б}, 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

*e-mail: kireev.v.v@mict.ru

Поступила в редакцию 05.10.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 20.11.2022 г.

Олигомерные арилоксициклотрифосфазены со смешанными функциональными группами синтезированы взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена и двух фенолов – метил-4-гидроксибензоата (парабен) и 4-аллил-2-метоксифенола (эвгенол) с различной последовательностью их введения. Гидролизом сложноэфирных групп арилоксициклотрифосфазенов получены соответствующие карбокси-феноксидциклофосфазены, а окислением аллильных групп *m*-хлорнадбензойной кислотой – эпоксидные производные. Найдены оптимальные условия указанных превращений строение образующихся олигомеров установлено спектроскопией ЯМР ¹H и ЯМР ³¹P, а также методом MALDI-TOF-масс-спектрометрией.

DOI: 10.31857/S2308113922700267

В последние годы синтезированы многочисленные функциональные олигоциклотрифосфазены, содержащие в связанных с атомами фосфора ароматических радикалах различные функциональные группы – гидроксиарилоксидные [1–6], эпоксидные [7–9] и другие [10].

Многие из этих соединений находят применение для синтеза полимеров и модификаторов полимерных композиционных материалов. В последнем случае функциональные олигофосфазены используют для улучшения механических и физико-химических характеристик отвержденных полимерных композиционных материалов за счет регулирования параметров образующейся сетки.

Не менее важным является также взаимодействие связующего с поверхностью наполнителя, которые можно изменять природой и числом функциональных групп, влияющих на межфазные процессы в системе наполнитель–связующее.

Цель настоящей работы – синтез олигомерных арилоксициклотрифосфазенов, содержащих в составе молекул одновременно различные функциональные группы, а также изучение некоторых превращений этих групп.

На схеме представлены исследованные реакции гексахлорциклотрифосфазена и двух исход-

ных фенолов – метилгидроксибензоата (парабен, ParOH) и 4-аллил-2-метоксифенола (эвгенол, EvgOH) с различной последовательностью их введения в реакционную смесь.

Для удобства в схеме и последующем изложении метилпарабен и эвгенол представлены формулами ParOH и EvgOH соответственно (см. схему).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты

Гексахлорциклотрифосфазен – белое кристаллическое вещество ($T_{пл} = 113.0^{\circ}\text{C}$; спектр ЯМР ³¹P – синглет с $\delta_p = 19.9$ м.д.) очищали перекристаллизацией из гексана.

4-Гидроксиметилбензоат (парабен) – белое кристаллическое вещество с характерным запахом ($T_{кип} = 275^{\circ}\text{C}$, $T_{пл} = 125^{\circ}\text{C}$), продукт компании “Acros”, CAS 99-76-3.

4-Аллил-2-метоксифенол (эвгенол) – бесцветная, желтеющая на воздухе жидкость с сильным запахом гвоздики ($T_{кип} = 252.7^{\circ}\text{C}$), очищали перегонкой под вакуумом.

в течение 2 ч при 64°C и постоянном перемешивании, получая раствор соединения I (схема).

В отдельной колбе готовили фенолят эвгенола на основе 7.08 г (0.0431 моля) эвгенола и 0.99 г (0.0431 моля) металлического натрия в 50 мл диоксана. После полного растворения натрия раствор натриевой соли эвгенола добавляли к ранее подготовленному раствору I и перемешивали смесь при 102°C в течение 8 ч.

По окончании процесса реакцию смесь фильтровали, растворители удаляли при пониженном давлении и обрабатывали остаток избытком дистиллированной воды для удаления хлорида натрия и непрореагировавшего фенолята. Продукт растворяли в CH_2Cl_2 , сушили безводным сульфатом магния, растворитель отгоняли, остаток досушивали в вакууме до постоянной массы. Выход соединения IIIa составил 10.67 г (70%).

Синтез трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис-(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена (IIIб). В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником вводили 150 мл диоксана, 7.08 г (0.0431 моля) эвгенола и 0.99 г (0.0431 моля) металлического натрия. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре до полного растворения натрия и добавляли 5 г (0.0144 моля) гексахлорциклотрифосфазена. Реакционную смесь нагревали до 102°C и перемешивали в течение 5 ч.

По окончании реакции полученную смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток сушили в вакууме до постоянной массы, выход соединения II равен 82%.

Полученное соединение II растворяли в 100 мл ацетона и добавляли натрий-парабен 12.5 г (0.0718 моля). Реакцию вели при 64°C в течение 8 ч. Образовавшуюся смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и обрабатывали остаток избытком дистиллированной воды для удаления хлорида натрия и избытка фенолята. Продукт растворяли в CH_2Cl_2 , осушали безводным сульфатом магния, растворитель отгоняли и после выдерживания в вакууме получили 8.8 г соединения IIIб с выходом 75%.

Синтез трис-(4-карбоксифенокси)-трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена (IV). В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механическим перемешивающим устройством и обратным холодильником, загружали 23.6 г *трет*-бутоксид натрия (0.2454 моля) и 150 мл ТГФ. Полученный раствор охлаждали до 0°C.

Второй раствор готовили в конической колбе, используя 5 г соединения IIIa (0.00464 моля) и 50 мл ТГФ.

К первому раствору добавляли 1 мл дистиллированной воды и затем вводили второй раствор,

реакционную смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре.

По окончании реакции смесь высаждали в 1000 мл воды при перемешивании и капельном добавлении HCl до кислой среды. Осадок отфильтровывали и многократно промывали дистиллированной водой, после чего сушили в вакууме до постоянной массы.

Продукт очищали многократным промыванием дистиллированной водой. Выход соединения IV составил 58% (2.8 г).

Синтез трис-(4-эпокси-2-метоксифенокси)-трис-(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена (V). В двугорлую колбу, снабженную дефлегматором и магнитной мешалкой, загружали 2 г (0.00186 моля) соединения IIIб и растворяли его в 10 мл хлористого метилена. К раствору при перемешивании добавляли по каплям 3.72 г (0.021 моля) *m*-хлорнадбензойной кислоты предварительно растворенной в 20 мл хлористого метилена. Реакцию вели при 25°C в течение 40 ч, затем реакционную массу промывали водным раствором сульфата натрия, соды, затем дистиллированной водой и сушили прокаленным сульфатом магния. После отгонки хлористого метилена продукт сушили при 40°C в вакууме до постоянной массы. Получили 1.4 г соединения V в виде желтого твердого продукта, выход 72%.

Методы исследования

Спектры ЯМР ^{31}P и ЯМР ^1H снимали при 25°C на спектрометре "Bruker СХР– 360" в различных растворителях (ацетон, диоксан, *d*-хлорформ) при частоте 81 и 200 МГц соответственно. В качестве внутренних стандартов использовали сигналы растворителей, химические сдвиги рассчитывали относительно стандартов – тетраметилсилана (ЯМР ^1H) и 80%-ной фосфорной кислоты (ЯМР ^{31}P).

Масс-спектрометрический анализ (MALDI-TOF) проводили на приборе "Bruker Auto Flex II".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия реакций, выход и основные параметры спектров ЯМР ^{31}P представлены в табл. 1. Минимальный выход (58%) наблюдается при синтезе соединения IV обработкой IIIa *трет*-бутанолом натрия.

Промежуточные триариллокситрихлорциклотрифосфазены I и II представляют собой смеси ди-, три- и тетразамещенных фосфазеновых циклов в которых, по данным спектров ЯМР ^{31}P (рис. 1), преобладают тризамещенные соединения с соответствующим синглетным сигналом в области $\delta_{\text{P}} = 17-18$ м. д. Интенсивность сигналов систем A_2B

Таблица 1. Условия синтеза, выход продуктов и данные их спектров ЯМР ³¹P

Соединение	Условия синтеза			Выход, %	ЯМР ³¹ P δ _p , м.д.
	растворитель	T, °C	время, ч		
I	Ацетон	64	2	86	17–18 (основной синглетный сигнал)
II	Диоксан	102	5	82	То же
IIIa	Диоксан	102	8	70	10.4
IIIб	Ацетон	64	8	75	10.4
IV	ТГФ	25	3	58	9.0
V	CH ₂ Cl ₂	25	40	72	9.8

и АВ₂, относящихся к ди- и тетразамненным арилоксилорциклотрифосфазенам, суммарно не превышает 10%.

Последующее замещение остаточных атомов хлора в соединениях I и II на другие фенолы (EvгOH в случае IIIa и PaгOH при синтезе IIIб)

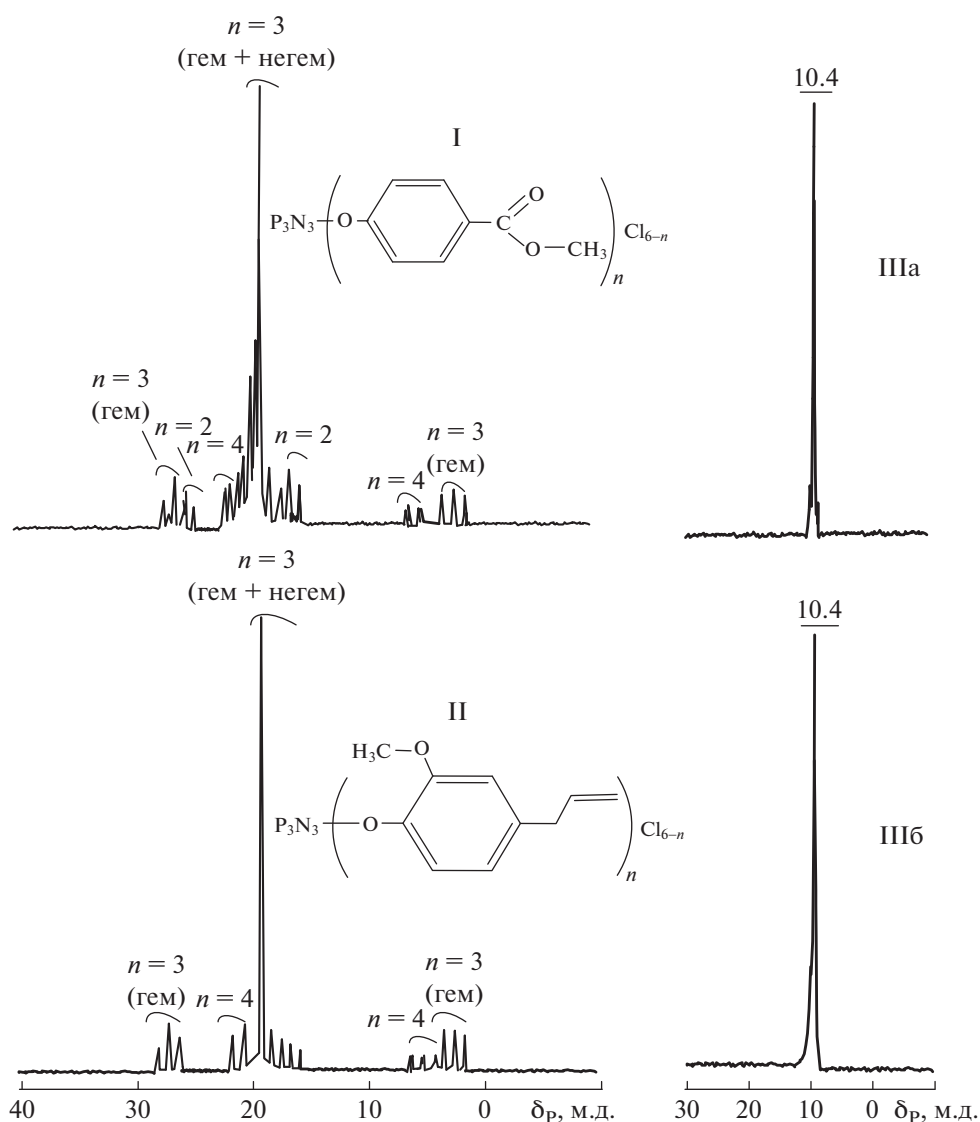


Рис. 1. Спектры ЯМР ³¹P соединений I, II, IIIa и IIIб.

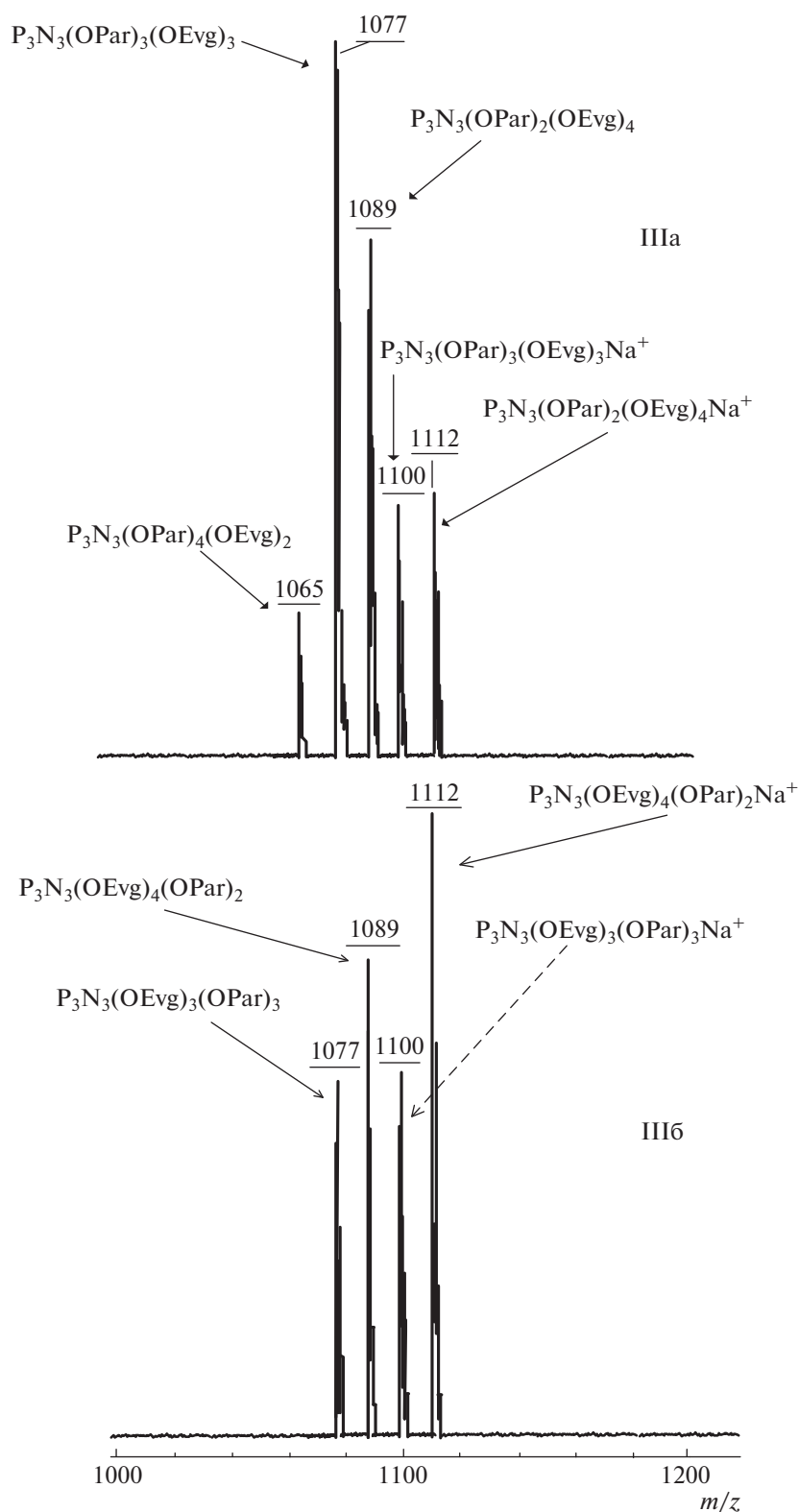


Рис. 2. MALDI-TOF масс-спектры соединений IIIa и IIIб.

протекает в мягких условиях с образованием полностью замещенных циклических структур.

Спектр ЯМР ^{31}P соединений IIIa и IIIб полностью идентичны и содержат синглетный сигнал

при $\delta_p = 10.4$ м.д., что свидетельствует об отсутствии побочных превращений. В то же время лазерные масс спектры соединения IIIa и IIIб (рис. 2) несколько различаются. В случае реакции проме-

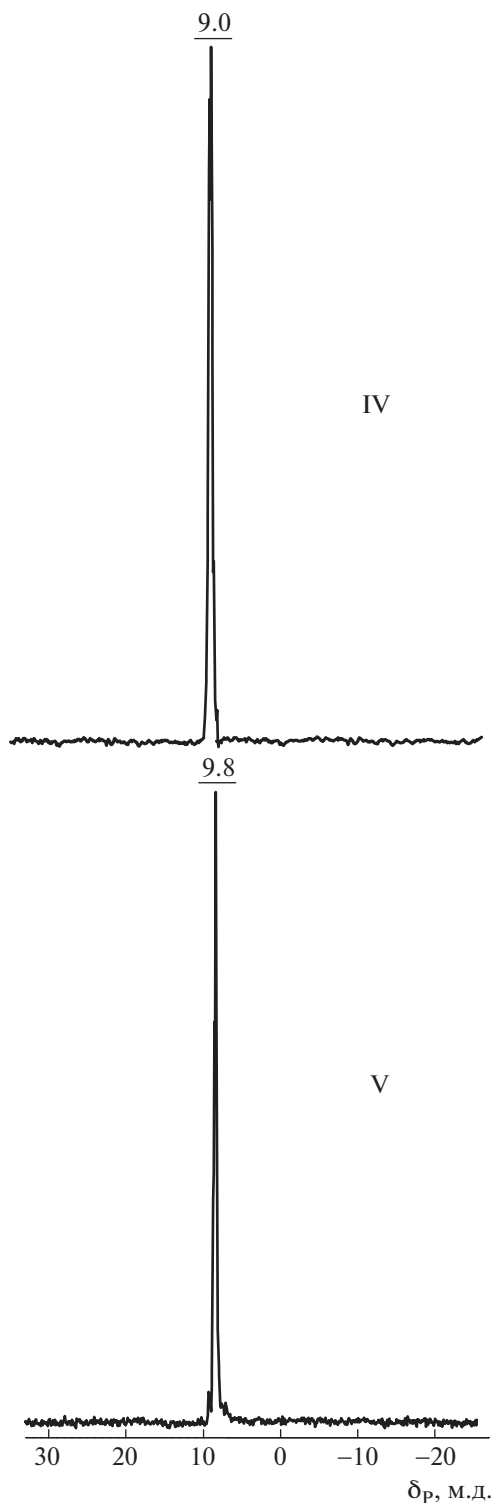


Рис. 3. Спектры ЯМР ³¹P соединений IV и V.

жуточного соединения I с EvgONa образующийся продукт IIIa содержит три соединения общей формулы $P_3N_3(OPar)_n(OEvg)_{6-n}$ с $n = 4$ ($\approx 7\%$), $n = 3$ (51% вместе с Na^+) и $n = 2$ ($\approx 42\%$). MALDI-

масс-спектр продукта взаимодействия II с ParONa (синтез соединения IIIб) содержит всего четыре пика, соответствующих двум соединениям с включением катионизированных ионом Na^+ форм указанной выше формулы с $n = 3$ (43%) и $n = 2$ (57%).

Химические превращения функциональных групп проводили на примере соединений IIIa обработкой его *трет*-бутилатом Na (синтез соединения IV) или эпоксирированием алильных групп *м*-хлорнадбензойной кислотой (синтез соединения V) по известным методикам. Перевод сложноэфирных групп в карбоксильные во фрагментах ParO проходит с образованием преимущественно двух соединений общей формулы $P_3N_3(PhCOOH)_n(OEvg)_{6-n}$, $n = 3$ ($\approx 24\%$) и $n = 2$ ($\approx 76\%$).

Необычным здесь является увеличенное количество эвгенольных радикалов в исходном соединении IIIa и образовавшемся из него продукте IV с 57 до 76% за счет понижения доли парабеновых остатков с 43 до 24 мас. %. Данный факт может быть связан с побочными превращениями сложноэфирных групп при их реакции с *трет*-бутилатом натрия и уменьшениям относительной доли карбоксильных групп в ароматических радикалах. Это предположение подтверждает пониженный выход соединения IV (58%, табл. 1) по сравнению с расчетным.

Нельзя также исключить возможность замены части парабеновых фрагментов на эвгенольные реакцией переариллирования, при этом значения сигналов атомов фосфора в фосфазеновых циклах не изменяются и составляют ~ 9.8 м.д (рис. 3).

Более сложным является состав продукта V, полученного окислением пропиленовых групп в соединении IIIб *м*-хлорнадбензойной кислотой (рис. 4). Как видно из табл. 2 в составе соединения V в большинстве случаев присутствует три типа соединений, большинство которых содержит 2–3 остатка парабена, 1–4 неконвертированных эвгенольных радикала и от 1 до 4 эпоксидных групп. Вместе с тем в соединении V содержится до 14% продуктов присоединения к эпоксидным группам воды и образовавшейся *м*-хлорбензойной кислоты.

Протекание указанных побочных реакций было установлено ранее при эпоксирировании эвгенольных производных гексахлорциклотрифосфазена и высших циклофосфазенов [10].

Из данных табл. 2 можно сделать следующие заключения. Во-первых, при увеличении мольного избытка *м*-хлорнадбензойной кислоты: IIIб до 12 : 1 в составе обнаружено два основных соединения с $m/z = 1127$ и 1155, содержащие три и четыре эпоксидные группы соответственно.

Во-вторых, в большом избытке надкислоты в составе образующегося соединения V в его соста-

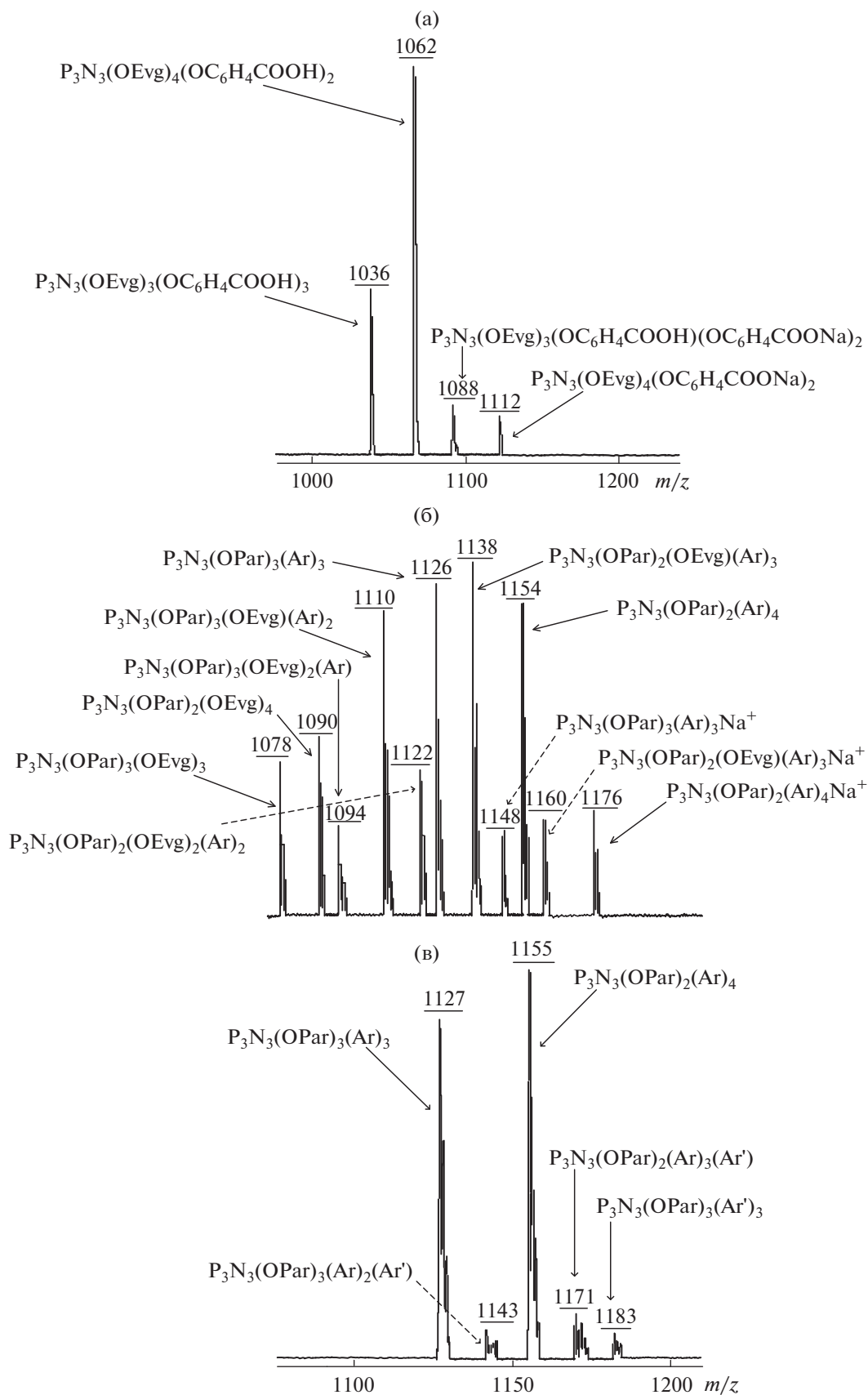
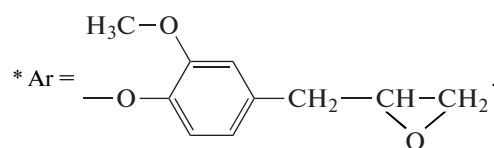


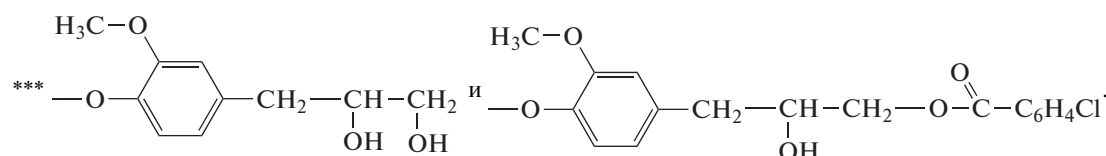
Рис. 4. MALDI-TOF масс-спектры соединений IV (а) и V (б, в). Продукт V получен при мольном соотношении ШБ : надкислота = 1 : 6 (б) и 1 : 12 (в). Значения радикалов Ar и Ar' указаны в табл. 2.

Таблица 2. Основные соединения в продуктах V по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии

Значения <i>m/z</i>		Число остатков фенолов в формулах соединений			Относительное содержание (%) соединений в смеси при мольном соотношении IIIб : надкислота	
найдено	расчитано по формулам соединений	ParO	EvgO	Ar*	1 : 6	1 : 12
1078	1077	3	3	—	6	—
1090	1089	2	4	—	8	—
1094	1093	3	2	1	4	—
1110	1109	3	1	2	14	—
1122	1121	2	2	2	7	—
1126	1125	3	—	3	15	38
1148**	1148	3	3	—	4	—
1138	1137	2	1	3	17	—
1160**	1160	2	1	3	5	—
1154	1153	2	—	4	15	48
1176**	1176	2	—	4	5	—
1282–1309		Побочные соединения ***			—	до 14%



** Ar + Na⁺.



ве появляются до 14% указанных выше продуктов побочных превращений. Это обусловлено, с одной стороны, наличием в реакционной смеси большего количества воды, вносимой вместе с надкислотой, а, с другой, — более высоким содержанием эпоксидных групп (табл. 2).

Аналогично избыток надкислоты оказывает влияние на взаимодействие эпоксигрупп с образующейся при окислении *m*-хлорбензойной кислотой.

Соединения IV и V с карбоксильными и эпоксидными группами могут быть использованы для модификации связующих полимерных композиционных материалов с целью регулирования физико-химических и механических характеристик

последних, а также для улучшения огнестойкости. Например, самоотвержденная при 200°C равновесовая смесь IV и V с количественным содержанием гель-фракции содержит более 8% фосфора и является полностью негорючей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FSSM-2022-0010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Medici A., Fantin G., Pedrini P., Gleria M., Minto F. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 10. P. 2569.*

2. *Alekperov D., Shiroasaki T., Sahurai T., Popova G., Kireev V., Ihara H.* // Polym. J. 2003. V. 35. № 5. P. 417.
3. *Chandrasekhar V.* Inorganic and Organometallic Polymers. Berlin: Springer Verlag, 2005.
4. *Andrianov A.K.* Polyphosphazenes for Biomedical Applications. Hoboken: Wiley, 2009.
5. *Jaeger R. De., Gleria M.* Phosphazenes: A Worldwide Insight. New York: Nova Sci. Publ., 2011. 2nd Quarter.
6. *Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Borisov R.S., Prudskov B.M.* // Polymer Science B. 2011. V. 53 № 7–8. P. 412.
7. *Liu J., Tang J., Wang X., Wu D.* // RSC Adv. 2012. V. 2. № 13. P. 5789.
8. *Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 10. P. 1600.
9. *Sirotnin I.S., Bilichenko Yu.V., Solodukhin A.N., Kireev V.V., Buzin M.I., Borisov R.S.* // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 5–6. P. 241.
10. *Сиротин И.С.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Менделеева, 2013.