

УДК 541.64:547(241+422-31)

ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЭВГЕНОЛЬНЫХ ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

© 2008 г. В. В. Киреев*, Н. С. Бредов*, Ю. В. Биличенко*,
К. А. Лысенко**, Р. С. Борисов***, В. П. Чуев****

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

**Институт элементоорганических соединений
имени А.Н. Несмиянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

****Закрытое акционерное общество “ВладМиВа”
308002 Белгород, ул. Мичурина, 39а

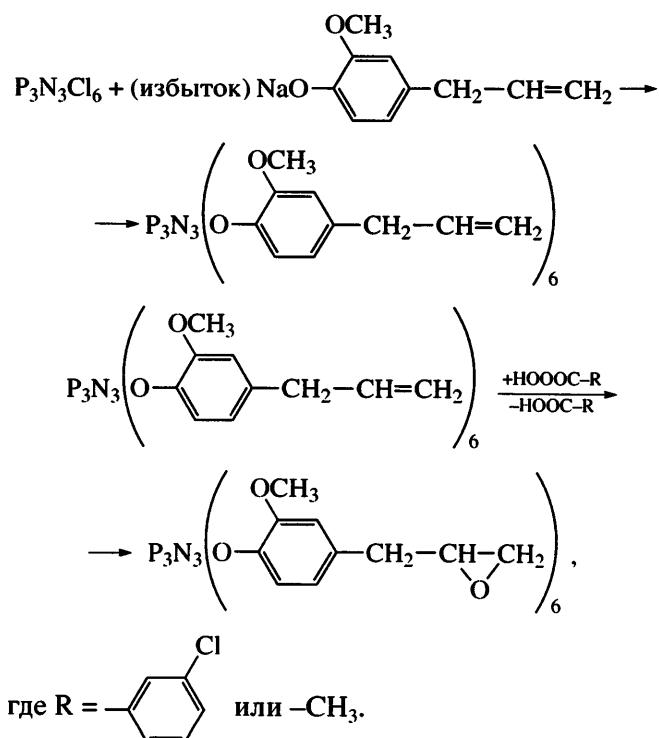
Поступила в редакцию 13.12.2007 г.
Принята в печать 16.01.2008 г.

Методом рентгенодифракционного анализа оценена структура молекулы гексакис-(4-аллил-2-метоксиленокси)циклотрифосфазена, установлена непланарность фосфазенового цикла с варьированием длины связи P–N и валентных углов N–P–N в достаточно узких пределах (1.5771–1.5894 Å и 117.80°–118.37° соответственно). При эпоксидировании гексакис-(4-аллил-2-метоксиленокси)циклотрифосфазена *m*-хлорнадбензойной или надкусусной кислотами наряду с гексаэпоксидным производным происходит образование соответствующего димера за счет частичного межмолекулярного взаимодействия эпоксидных групп.

Олигомерные и полимерные фосфазены являются предметом постоянного внимания исследователей и представляют все возрастающий интерес для получения полимерных материалов различного назначения [1, 2].

Одним из направлений является использование циклических олигофосфазенов для модификации органических полимеров [3, 4]. Другая перспективная возможность, выявившаяся в последнее время, – применение циклофосфазенов как матриц для синтеза полиаминокислотных звездообразных и колончатых полимерных структур [5–7]. В качестве таких циклофосфазеновых темплатов представляют интерес функциональные арилоксифосфазены и продукты их эпоксидирования [8]. Однако в работе [8] указанные соединения охарактеризованы недостаточно полно, поэтому с целью оптимизации метода их синтеза и последующего использования для получения различных полимерных структур в настоящей работе исследованы реакция 4-аллил-2-метоксиленола (эвгенола) с гексахлорциклотрифосфазеном

(ГХФ) и эпоксидирование образующихся эвгенольных производных



E-mail: kireev@muctr.edu.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГХФ получали реакцией частичного аммонолиза PCl_5 в среде пиридина [9]; хлорфосфазены выделяли экстракцией кипящим бензолом, осаждали маслообразные олигомеры петролейным эфиром и после отгонки летучих ГХФ очищали перекристаллизацией из гексана, $T_{\text{пл}} = 113^\circ\text{C}$; спектр ЯМР ^{31}P – синглет с $\delta_p = 19.8$ м.д.

Эвгенол (4-аллил-2-метоксифенол) – продукт фирмы "Acros Organics" применяли в свежеперегнанном виде. Чистоту контролировали с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и по температуре кипения, равной 254°C , при атмосферном давлении.

Растворители, высушенные по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителей отвечали данным, приведенным в литературе [10].

m-Хлорнадбензойную кислоту с содержанием основного вещества 70–75% (продукт фирмы "Acros Organics") использовали без очистки.

Надуксусную кислоту получали по следующей методике. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, заливали 15 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида и нагревали на масляной бане до 100°C . По достижении этой температуры небольшими порциями через холодильник присыпали 3.29 г борной кислоты (ч.д.а.) до полного ее растворения. Смесь охлаждали до комнатной температуры и выделяли кристаллы образовавшегося боруксусного ангидрида. К полученным кристаллам на ледяной бане прикалывали 4.6 мл 85%-ной перекиси водорода, отфильтровывали смесь надуксусной и уксусной кислот от борной кислоты и использовали указанную смесь для дальнейшего эпоксидирования.

Синтез гексакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена (ГЭФ) осуществляли следующим образом. К раствору 11.81 г эвгенола в 35 мл ТГФ при перемешивании и комнатной температуре небольшими порциями вводили 1.66 г тонких пластинок металлического Na. После образования суспензии фенолята к ней добавляли раствор 3.13 г ГХФ в 25 мл ТГФ (мольное соотношение ГХФ : фенолят Na = 1 : 8) и нагревали при 50°C в течение 11 ч. Для удаления образовавшегося NaCl и избытка фенолята к реакционной смеси добавляли избыток дистиллированной воды, образовавшийся на стенках колбы вязкий

продукт светло-коричневого цвета растворяли в CH_2Cl_2 , промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили раствор безводным сульфатом натрия. После удаления растворителя продукт многократно перекристаллизовывали из смеси метиленхлорида и этанола (1 : 1 по объему) и получали белые моноклинные кристаллы ГЭФ с температурой плавления $82 \pm 1^\circ\text{C}$, $\delta_p = 9.2$ м.д. Спектр ЯМР ^1H этого соединения (рис. 1а) полностью соответствует его строению и содержит сигналы δ_H , м.д.: 3.3 (с, CH_2 -арил), 3.6–3.7 (т, CH_3O), 5.1 (д, $\text{CH}_2=$), 5.9 (т, $\text{CH}=$), 6.5–7.0 (м, ароматические протоны).

Эпоксидирование гексакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена проводили в 20%-ном (относительно массы реагентов) растворе метиленхлорида избытком *m*-хлорнадбензойной или надуксусной кислот при комнатной температуре и перемешивании в течение 70 ч. Полученный раствор эпоксидных производных в CH_2Cl_2 промывали водным раствором сульфита натрия, соды, затем дистиллированной водой и сушили прокаленным сульфатом натрия. После отгонки метиленхлорида и сушки при 40°C и остаточном давлении 1.3 кПа получали вязкий слабо окрашенный продукт с характерным для трифосфазенового цикла синглетным сигналом $\delta_p = 9.2$ м.д., что свидетельствует о сохранении при эпоксидировании неизменного фосфазенового цикла. Спектр ЯМР ^1H эпоксидного производного ГЭФ (рис. 1б) полностью соответствовал предполагаемой формуле; δ_H , м.д.: 2.5 (с, $\text{CH}-\text{O}$), 2.7 (с, CH_2-O), 3.1 (с, CH_2 -арил), 3.6–3.7 (т, CH_3O), 6.5–7.0 (м, протоны ароматических колец). Отсутствие на спектре сигналов протонов аллильных групп ($\delta_H = 5.1$ и 5.9 м.д.) указывает на полноту реакции эпоксидирования. Однако продукт эпоксидирования ГЭФ не является индивидуальным соединением с приведенной на рис. 1б формулой. Возможные причины обсуждены ниже.

Рентгенодифракционный анализ кристаллов ГЭФ проводили при 100 К на автоматическом трехкружном дифрактометре "Smart APEX2 CCD" (MoK_{α} -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} \leq 58^\circ$).

Кристаллы при 100 К моноклинные: $a = 11.1918(9)$ ¹, $b = 11.2271(8)$, $c = 24.812(2)$ Å, $\alpha =$

¹ Здесь, далее по тексту и в табл. 1 и 2 цифры в скобках указывают на точность определения.

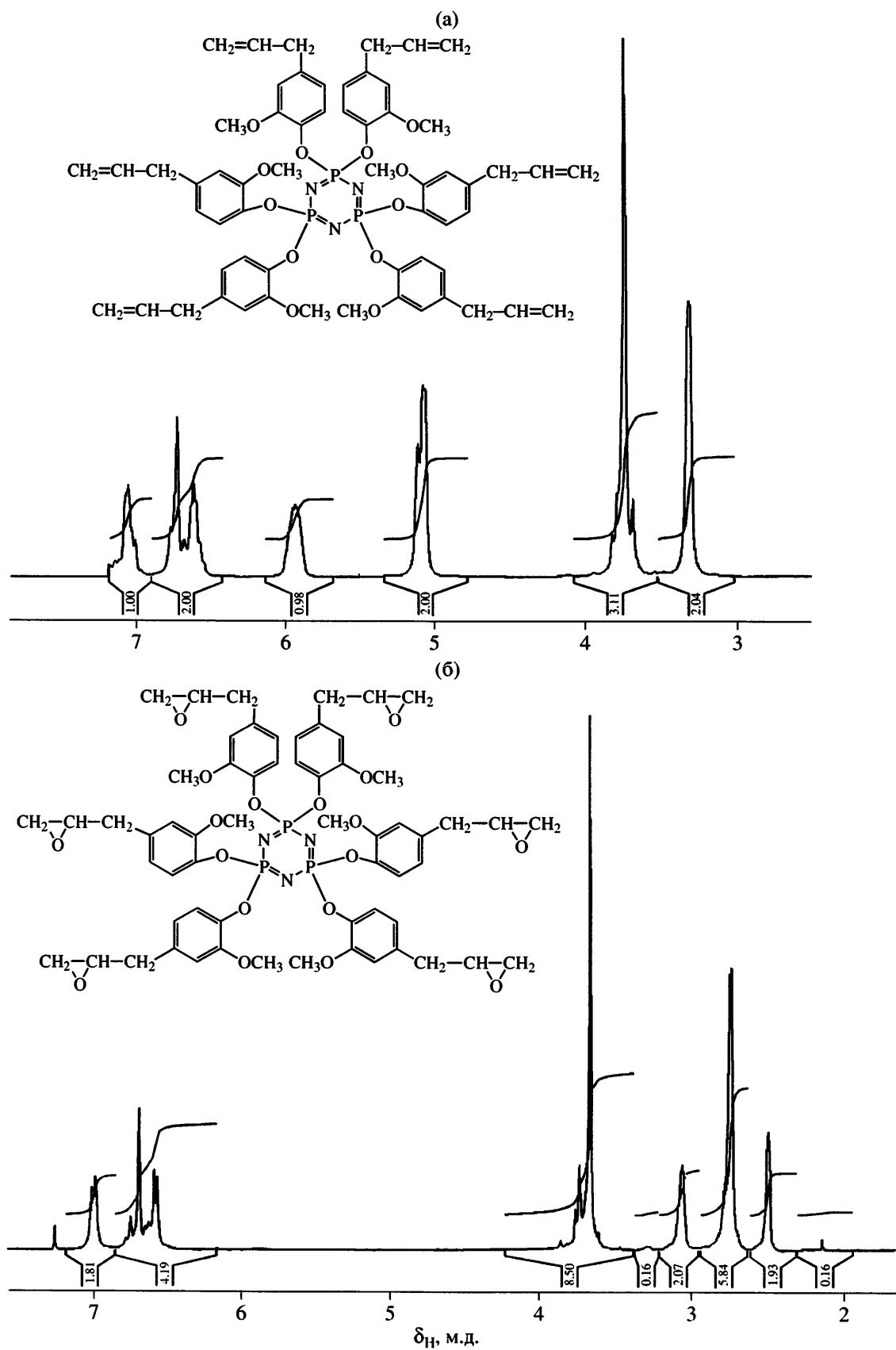


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H ГЭФ (а) и продукта его эпоксидирования (опыт 3 в табл. 3) (б).

Таблица 1. Длина связей в ГЭФ

| Связь | Длина связи, Å | Связь | Длина связи, Å |
|------------|----------------|-------------|----------------|
| P(1)–N(1) | 1.5825(16) | O(4)–C(32) | 1.409(2) |
| P(1)–N(2) | 1.5867(16) | O(5)–C(41) | 1.409(2) |
| P(1)–O(2) | 1.5880(14) | O(6)–C(51) | 1.397(2) |
| P(1)–O(1) | 1.5894(13) | O(7)–C(2) | 1.359(2) |
| P(2)–N(2) | 1.5771(15) | O(7)–C(10) | 1.432(2) |
| P(2)–N(3) | 1.5849(15) | O(8)–C(12) | 1.361(2) |
| P(2)–O(4) | 1.5920(13) | O(8)–C(20) | 1.432(3) |
| P(2)–O(3) | 1.5926(14) | O(9)–C(22) | 1.360(2) |
| P(3)–N(1) | 1.5814(16) | O(9)–C(30) | 1.431(2) |
| P(3)–N(3) | 1.5834(15) | O(10)–C(31) | 1.362(2) |
| P(3)–O(6) | 1.5846(13) | O(10)–C(40) | 1.436(3) |
| P(3)–O(5) | 1.5911(14) | O(11)–C(42) | 1.359(2) |
| O(1)–C(1) | 1.398(2) | O(11)–C(50) | 1.434(2) |
| O(2)–C(11) | 1.400(2) | O(12)–C(52) | 1.363(2) |
| O(3)–C(21) | 1.387(2) | O(12)–C(60) | 1.431(2) |

= 78.902(2)°, β = 84.846(2)°, γ = 83.038(2)°, V = 3029.8(4) Å³, d_{выч} = 1.316 г/см⁻³, M = 1201.03, F(000) = 1264, μ = 2.50 см⁻¹, Z = 2 (Z' = 1), пространственная группа Р Bruker 1. Из общего числа 39844 измеренных отражений (*R*_{int} = 0.0331) в дальнейших расчетах и уточнении использовали

17610 независимых отражений. Учет поглощения проводили полуэмпирически по эквивалентным отражениям. Структуру расшифровывали прямым методом и уточняли методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном приближении по F_{hkl}^2 . Анализ разностных Фурье-синтезов показал, что атомы углерода одной из алильных групп разупорядочены по двум положениям с заселенностями, равными 0.3 и 0.7. Атомы водорода для упорядоченной части молекулы локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и включены в уточнение в изотропном приближении. Окончательные факторы расходимости: *R* = 0.0511 по 12891 отражению с *I* > 2σ(*I*), wR2 = 0.1457 и GOF = 0.957 по всем отражениям.

Все расчеты проводили по комплексу программ "SHELXTL PLUS". (G.M. Sheldrick, SHELXTL-97, Version 5.10, Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719, USA.)

Содержание эпоксидных групп находили меркуриметрическим методом [11].

Спектры ЯМР ³¹P и ЯМР ¹H снимали на спектрометре "Bruker CXP-200" при частоте 145 и 200 МГц соответственно [12].

Таблица 2. Валентные углы в ГЭФ

| Угол | Величина угла, град | Угол | Величина угла, град |
|----------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| N(1)–P(1)–N(2) | 117.80(8) | O(6)–P(3)–O(5) | 98.92(7) |
| N(1)–P(1)–O(2) | 104.42(8) | P(3)–N(1)–P(1) | 120.63(10) |
| N(2)–P(1)–O(2) | 112.71(8) | P(2)–N(2)–P(1) | 121.63(10) |
| N(1)–P(1)–O(1) | 113.57(8) | P(3)–N(3)–P(2) | 120.76(9) |
| N(2)–P(1)–O(1) | 102.94(8) | C(1)–O(1)–P(1) | 126.65(11) |
| O(2)–P(1)–O(1) | 104.91(7) | C(11)–O(2)–P(1) | 122.06(12) |
| N(2)–P(2)–N(3) | 117.96(8) | C(21)–O(3)–P(2) | 124.72(12) |
| N(2)–P(2)–O(4) | 111.96(8) | C(32)–O(4)–P(2) | 118.57(11) |
| N(3)–P(2)–O(4) | 106.33(7) | C(41)–O(5)–P(3) | 122.41(11) |
| N(2)–P(2)–O(3) | 110.16(8) | C(51)–O(6)–P(3) | 124.91(11) |
| N(3)–P(2)–O(3) | 110.43(8) | C(2)–O(7)–C(10) | 117.03(15) |
| O(4)–P(2)–O(3) | 98.16(7) | C(12)–O(8)–C(20) | 116.95(17) |
| N(1)–P(3)–N(3) | 118.37(8) | C(22)–O(9)–C(30) | 116.19(16) |
| N(1)–P(3)–O(6) | 109.68(8) | C(31)–O(10)–C(40) | 116.59(18) |
| N(3)–P(3)–O(6) | 110.25(8) | C(42)–O(11)–C(50) | 117.05(15) |
| N(1)–P(3)–O(5) | 112.20(8) | C(52)–O(12)–C(60) | 116.89(16) |
| N(3)–P(3)–O(5) | 105.64(8) | | |

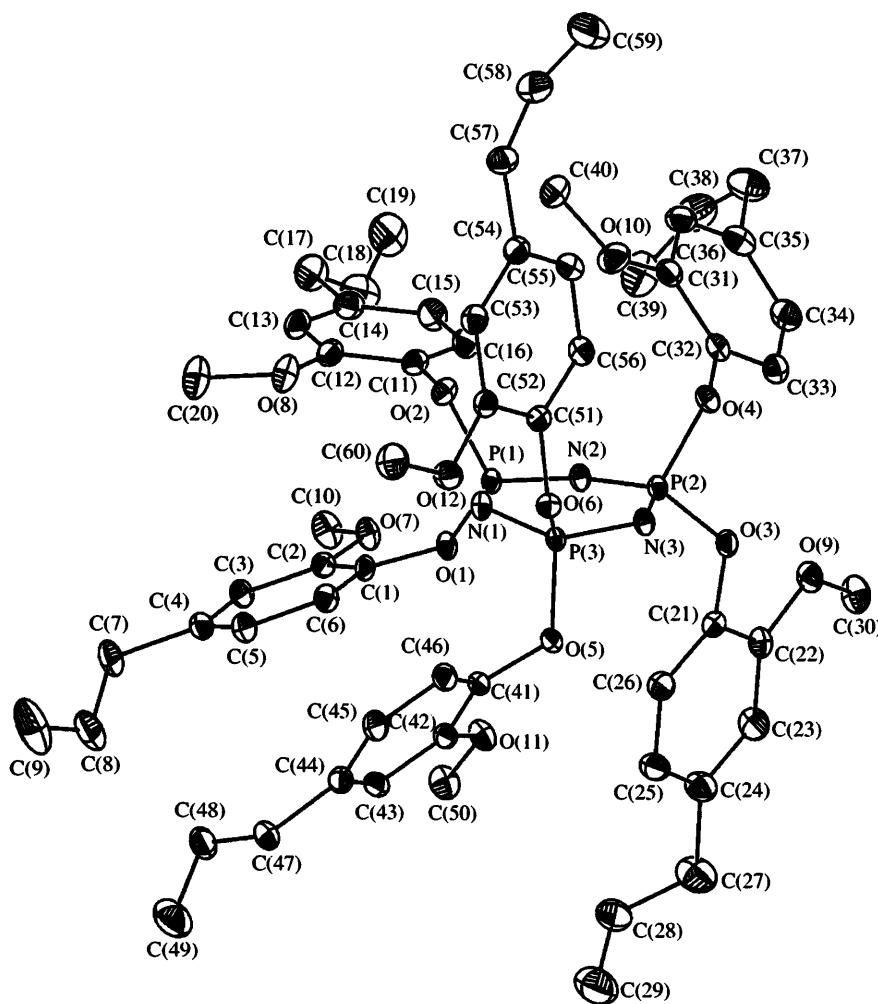
Масс-спектры MALDI-TOF получали на приборе "Bruker Auto Flex II".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гексаэвгенольные производные циклотрифосфазена упоминаются в ряде работ [3, 4, 8]; так, в работе [8] указано, что это – белое твердое вещество со спектральными характеристиками, аналогичными приведенным выше. В результате

подбора смеси растворителей нам удалось получить данное соединение в виде белых моноклинных кристаллов, что сделало возможным оценить строение его молекулы.

Рентгенодифракционное исследование показало, что ГЭФ кристаллизуется в виде сольватата с молекулой хлористого метилена. Общий вид молекулы ГЭФ показан ниже.



Конформация фосфазенового цикла – полукаресло с выходом атомов N(1) и P(1) из плоскости остальных атомов цикла (среднеквадратическое отклонение 0.01 Å) на 0.23 и 0.34 Å соответственно. Длина связей P–N, а также валентные углы P–N–P и N–P–N в ГЭФ варьируются в достаточно узком диапазоне (табл. 1 и 2).

Заместители при атомах фосфора P(2) и P(3) расположены практически перпендикулярно плоскости фосфазена, тогда как фенильные циклы при атоме P(1), напротив, параллельны фосфазеновому кольцу и друг другу. С учетом достаточно коротких внутримолекулярных расстояний между атомами углерода бензольного цикла и

Таблица 3. Эпоксидирование ГЭФ

| Опыт, № | Эпоксирующий агент | Катализатор* | Выход, % | Эпоксидное число**, % |
|---------|------------------------------------|--------------|----------|-----------------------|
| 1 | <i>m</i> -Хлорнадбензойная кислота | Нет | 97 | 16.6 |
| 2 | <i>m</i> -Хлорнадбензойная кислота | Есть | 98 | 17.6 |
| 3 | Надуксусная кислота | Нет | 85 | 20.1 |
| 4 | Надуксусная кислота | Есть | 75 | 13.5 |

* $(\text{NH}_4)_10\text{W}_{12}\text{O}_{41}n\text{H}_2\text{O}$ (0.5% от массы ГЭФ).

** Вычисленное для гексаэпоксиизоцианата эпоксидное число равно 21.3%.

атомами кислорода метокси-групп (C(1)...O(8) и C(13)...O(7), равных соответственно 3.309(2) и 3.463(2) Å) для заместителей при атоме P(1) можно предположить наличие внутримолекулярного

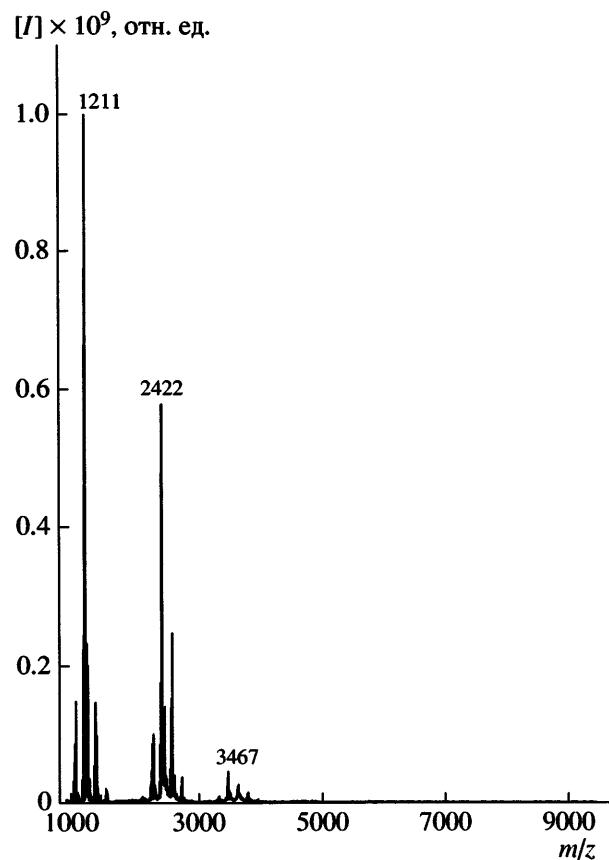


Рис. 2. MALDI-TOF масс-спектр продукта эпоксидирования ГЭФ (опыт 3 в табл. 3).

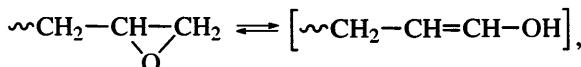
стекинг-взаимодействия. По-видимому, именно данное взаимодействие обусловливает выход атома P(1) из плоскости фосфазенового цикла.

Несмотря на существенно меньшее экранирование атома N(3) ароматическими циклами, атомы азота не участвуют в образовании укороченных контактов.

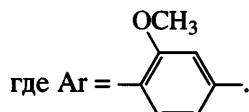
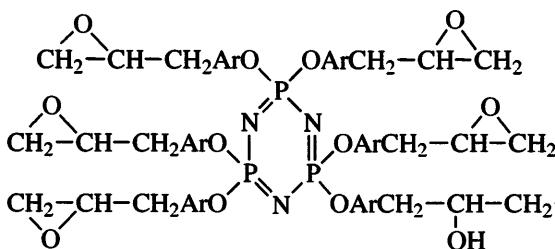
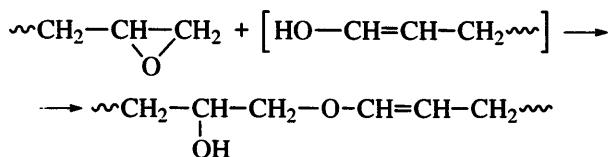
Анализ межмолекулярных взаимодействий в ГЭФ показал, что сольватная молекула хлористого метилена в кристалле образует симметричный укороченный бифуркатный контакт C–H...O типа (H...O 2.36–2.37 Å, C–H...O 130–135°, C...O 3.188(2)–3.226(2) Å).

В работах [3, 4, 8] приведены данные об эпоксидировании эвгенольных производных ГХФ *m*-хлорнадбензойной кислотой. Мы провели эпоксидирование выделенного нами кристаллического ГХФ указанной надкислотой в условиях, приведенных в работе [8]. Спектры ЯМР ^{31}P и ЯМР ^1H полученного вязкого светло-коричневого продукта, как и в работе [8], полностью соответствуют предполагаемой формуле гексаэпоксидного производного (рис. 1б). Однако содержание эпоксидных групп в полученных олигомерах было существенно ниже вычисленного для гексаэпоксидного производного ГЭФ (табл. 3). При этом повысить эпоксидное число не удалось даже при использовании катализатора – паравольфрамата аммония. При эпоксидировании ГЭФ надуксусной кислотой содержание эпоксидных групп возрастает до 20.1, но остается ниже вычисленного (21.3). В данном случае наличие катализатора понижает как выход олигомера, так и содержание в нем эпоксидных групп.

Как показало рассмотрение MALDI-TOF масс-спектра продукта 3 в табл. 3 (рис. 2), в нем содержится два соединения с $m/z = 1211$ и 2422. Первое соответствует искомому гексаэпоксиизоцианату ГЭФ, а второе – его димеру. Учитывая способность эпоксидных групп к энолизации



можно допустить взаимодействие энольной формы с эпоксидной группой собственной или другой молекулы [13]:



Отсутствие на спектрах ЯМР ^1H димера сигналов протонов групп $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-$ обусловлено их относительно малым содержанием: на 60 атомов водорода в эпокси-группах димера приходится всего один протон в группе $-\text{C}-\text{OH}$ и два – в группе $-\text{CH}=\text{CH}-$. Поскольку по данным масс-спектроскопии продукт опыта 3 в табл. 3 содержит только два соединения и имеет эпоксидное число 20.1, легко рассчитать содержание гексаэпоксидного производного (эпоксидное число 21.30) и димера (эпоксидное число 17.75): содержание последнего в смеси составляет около 30 %.

Авторы выражают благодарность В.Г. Заикину за помощь в снятии масс-спектров и А.Г. Гроздову за дискуссию и ценные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gleria M., De Jaeger R. // J. Inorg. Organomet. Polymers. 2001. V. 11. № 1. P. 1.
2. Inoue K., Itaya T. // Chem. Soc. Jpn. 2001. V. 74. № 8. P. 1381.
3. Gleria M., Po R., Giannotto G., Fiacco L., Bertani R., Fambri L., La Mantia F.P., Scaffaro R. // Macromol. Symp. 2003. V. 196. P. 249.
4. Eur. pat 0313863. 1989.
5. Popova G., Kireev V., Spytsyn A., Ihara H., Shcherbinina M., Chvalun S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2002. V. 390. № 1. P. 91.
6. Ванцян М.А., Бобров М.Ф., Попова Г.В., Киреев В.В., Церельсон В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 533.
7. Alekperov D., Shirosaki T., Sahurai T., Popova G., Kireev V., Ihara H. // Polym. J. 2003. V. 35. № 5. P. 417.
8. Bertani R., Boscolo-Boscoletto A., Dencheva N., Chedini E., Gleria M., La Mantia F., Pace G., Pannochia P., Sassi A., Scaffaro R., Venzo A. // Designed Monomers and Polymers. 2003. V. 6. № 3. P. 245.
9. Живухин С.М., Киреев В.В., Колесников Г.С., Попилин В.П., Филиппов Е.А. // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 4. С. 1051.
10. Вайсбергер А., Проксауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд.-во иностр. лит., 1958.
11. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1971.
12. Олкок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976.
13. Ли Х., Невил К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. Пер. с англ. под ред. Н.В. Александрова. М.: Энергия, 1973.

Epoxy Oligomers Based on Eugenol Cyclotriphosphazene Derivatives

V. V. Kireev^a, N. S. Bredov^a, Yu. V. Bilichenko^a, K. A. Lysenko^b,
R. S. Borisov^c, and V. P. Chuev^d

^a Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

^b Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^c Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

^d ZAO VladMiVa,
ul. Michurina 39a, Belgorod, 308002, Russia
e-mail: kireev@muctr.edu.ru

Abstract—The molecular structure of hexakis(4-allyl-2-methoxyphenoxy)cyclotriphosphazene has been studied by the X-ray analysis. The nonplanar character of a phosphazene cycle is established, and the bond lengths P–N and valence angles N–P–N are shown to change in narrow ranges (1.5771–1.5894 Å and 117.80°–118.37°, respectively). During epoxidation of hexakis(4-allyl-2-methoxyphenoxy)cyclophosphazene by *m*-chloroperbenzoic acid or peracetic acid, in addition to hexaepoxy derivatives, a partial intermolecular dimerization of epoxy groups takes place and the corresponding dimer is formed.