

УДК 542.91:1/28'118

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОПОЛИОЛОВ

© И.С.Низамов, Р.Р.Шамилов, Г.И.Василенко, Ф.Д. Ямбушев

Найдено, что гиперразветвленные полиэфиropолиолы Boltorn H20 реагируют с 2,4-бис(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)-1,3,2,4-дитадифосфетан-2,4-дисульфидом в суспензии хлороформ-бензол при 60°C в течение 2 ч с образованием полиэфиров 3,5-дитретбутил-4-гидроксифенилдитиофосфоновых кислот. Также получены соответствующие аммониевые соли дитиофосфоновых кислот. Установлено, что полиэфиropолиолы Boltorn H20 реагируют с 2-(N,N-диэтиламино)-1,3,2-диоксафосфоринаном при 180°C с образованием 2-(O-1,3,2-диоксафосфоринано)полиэфиров. Диэтиламин также выделен из реакционной смеси. Полученные фосфитные производные реагируют с серой при 120°C с образованием тиофосфонатов.

В последнее десятилетие все большее значение приобретают гиперразветвленные олигомеры в качестве нового типа наноразмерных материалов. Гиперразветвленные олигомеры представляют собой ветвящиеся симметричные макромолекулы. Эти соединения родственны дендримерам, но отличаются от них менее строгой топологической структурой. Гиперразветвленные олигомеры по своим специфическим свойствам являются наноконтейнерами, в полости которых можно включать гостевые молекулы, такие, как фармакологические препараты, катализаторы, хромофоры. Они широко применяются в качестве добавок в термопластические и термоактивные смолы как реологические модификаторы в термопластмассы, связующие смолы для красок, модификаторов эпоксидных смол и т.п. [1-6]. Среди них наибольшее распространение получили алифатические полиэфиropолиолы семейства Boltorn. Они содержат четыре ветви с различным числом сложноэфирных и гидроксильных групп. В полиэфиropолиолах семейства Boltorn марки H20 имеется в среднем 16 гидроксильных групп, в Болторне H30 – их 32, в Болторне H40 насчитывается до 64 гидроксиль-

ных групп. Молекулярные массы варьируются от 2100 до 5700. На рис. 1 представлена одна из возможных структурных формул полиэфиropолиолов семейства Boltorn марки H20.

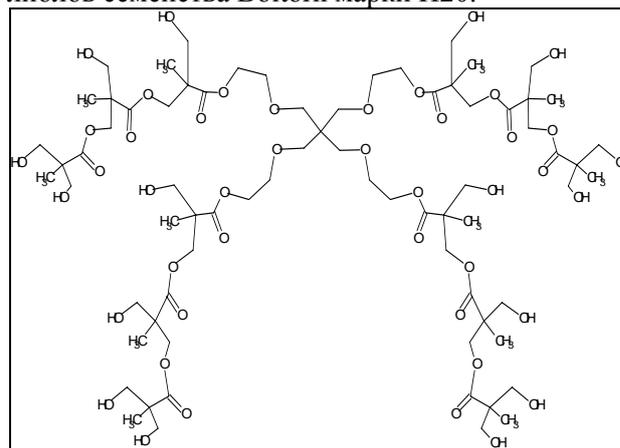
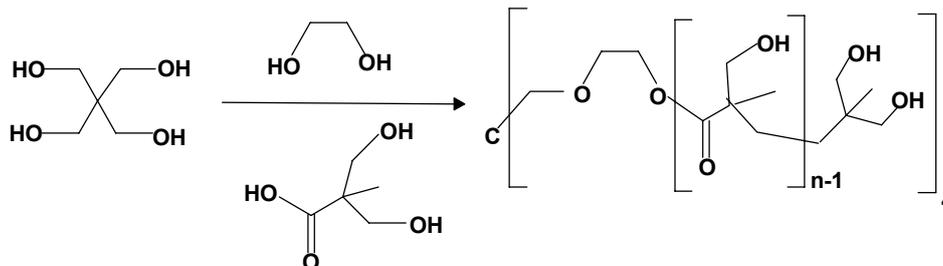


Рис.1. Структурная формула полиэфиropолиолов семейства Boltorn марки H20.

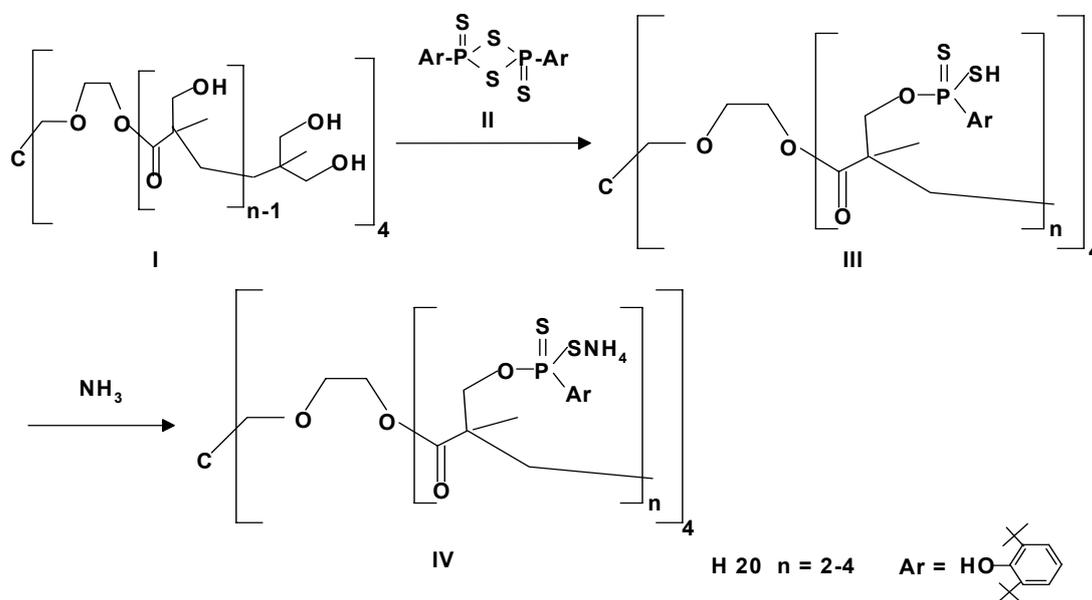
Полиэфиropолиолы семейства Boltorn H20, H30 и H40 получают конденсацией пентаэритрита с этиленгликолем и диметилпропионовой кислотой [1].



H 20	n = 2-4	(16 OH)	M	2100-2500
H 30	n = 5-7	(32 OH)	M	3600
H 40	n = 8-15	(64 OH)	M	5100-5700

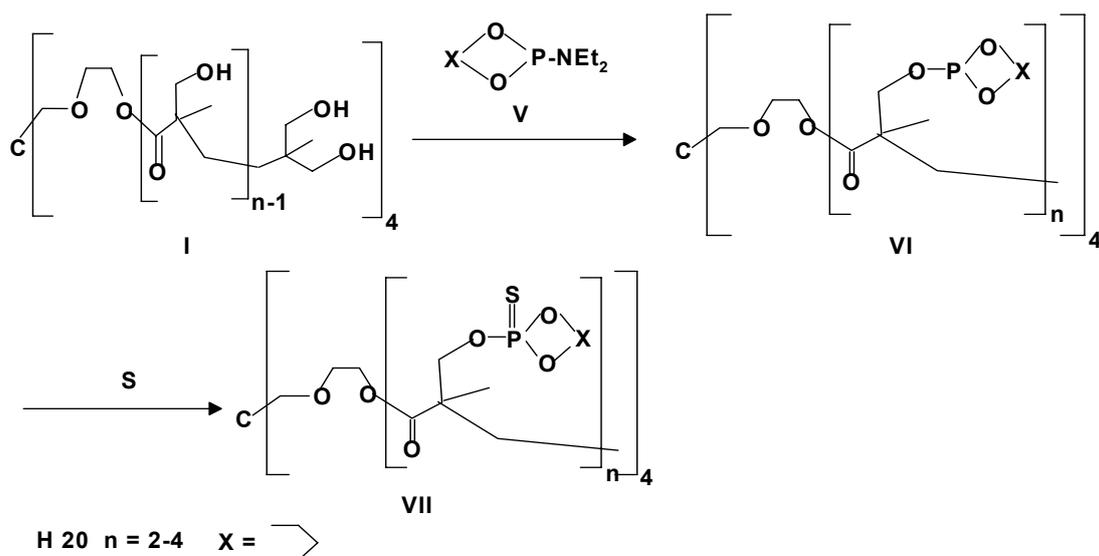
На каждой из четырех ветвей содержится несколько поколений сложноэфирных и гидроксильных групп. Химическая модификация полиэфирополиолов может быть, таким образом, проведена по гидроксильным группам. В литературе при химической модификации полиэфирополиолов основное внимание было уделено этерификации по гидроксильным группам предельными и непредельными карбоновыми кислотами и их хлорангидридами, эпихлоргидрином и другими кислородсодержащими карбонильными соединениями [1, 3]. Это привело к улучшению их реологических свойств (уменьшению вязкости и температуры стеклования, появлению кристаллической фазы, уменьшению водородного взаимодействия и т.п.). Анализ литературных данных показал, что до наших работ такого типа гиперразветвленные олигомеры не были модифицированы фосфорорганическими соединениями. Изменения реологических свойств можно ожидать также при фосфорилировании полиэфирополиолов по гидроксильным группам. В результате изучения этих новых реакций могут быть получены ранее неизвестные типы наноструктур, представляющих интерес для получения присадок к смазочным маслам, ингибиторов коррозии, антиоксидантов, пластификаторов, стабилизаторов полимеров, антипиреновых добавок в полимеры, экстрагентов, комплексонов, пестицидов.

Целью работы является разработка удобных методов синтеза фосфорилированных производных полиэфирополиолов Boltorn H20, обладающих потенциально полезными свойствами. В качестве фосфорилирующих агентов нами были выбраны доступные гомологи реагента Лоуссона и циклические амидофосфиты. Нами были разработаны методы модификации алифатических полиэфирополиолов Boltorn H20 (I) фосфорорганическими функциональными группами. Найдено, что полиэфирополиолы (I) тиофосфорилируются по всем гидроксильным группам 2,4-бис(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)-1,3,2,4-дителиофосфетан-2,4-дисульфидом (II) в среде хлороформ-бензол при 60°C в течение 2 ч с образованием твердых полиэфиров 3,5-дитретбутил-4-гидроксифенилдителиофосфоновых кислот (III), превращенных в соответствующие аммониевые соли (IV). В спектрах ЯМР ^{31}P продуктов (III) содержатся 2 синглетных сигнала при δ_{P} 88.8 и 89.2 м.д., то есть в области, характерной для дителиофосфоновых кислот. В ИК спектрах соединений (III) имеются полосы поглощения малой интенсивности при ν 2400 cm^{-1} , соответствующие связи S-H. В спектрах ЯМР ^{31}P аммониевых солей (IV) кислот (III) имеются синглеты с химическими сдвигами при δ_{P} 107 м.д., что характерно для солей дитиокислот четырехкоординированного фосфора:



В качестве фосфорилирующих агентов спиртов широко используются амидофосфиты с лабильными связями P-N. Циклические амидофосфиты нами также были введены в реакции с полиэфирополиолами. Найдено, что

полиэфирополиолы Boltorn H20 (I) реагируют с 2-(N,N-диэтиламино)-1,3,2-диоксафосфоринаном (V) при нагревании до 180°C с элиминированием диэтиламина и образованием 2-(O-1,3,2-диоксафосфоринано)полиэфиров (VI):



В спектре ЯМР ^{31}P соединения (VI) содержится синглетный сигнал в области, характерной для фосфитов, с δ_p 130.2 м.д., в отличие от сигнала исходного амидофосфита (V) при δ_p 145 м.д. Соединения (VI) с трехкоординированным атомом фосфора присоединяют серу в среде *n*-ксилола при 120°C, давая соответствующий тионофосфат (VII) с δ_p 62.0 м.д.

Таким образом, нами впервые разработаны удобные методы фосфорилирования и тиофосфорилирования гиперразветвленных полиэфирополиолов Boltorn H20.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на инфракрасном Фурье-спектрометре Bruker Vector 22 (суспензия в вазелине или жидкая пленка, KBr). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометре Bruker Avance-600 (600 и 100.6 МГц соответственно) в CDCl_3 ; спектры ЯМР ^{31}P – на приборе Bruker CXH-100 (36.5 МГц) относительно внешнего стандарта (85%-ная H_3PO_4) в растворе $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CHCl}_3$.

О-(3,5-Дитретбутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато)полиэфир H20 (III). К раствору 1.1 г полиэфира (I) в смеси по 10 мл безводного бензола и CHCl_3 при 60°C в токе сухого аргона прибавляли порциями 3.0 г 1,3,2,4-дителиофосфетан-2,4-дисульфид (II) при перемешивании. Смесь перемешивали 2 ч при 60°C. После охлаждения до ~20°C смесь фильтровали, фильтрат выпаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40°C и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40°C. В остатке получили 3.9 г (95%) твердого О-(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато)-полиэфира H20 (III). Т.пл. 95-97°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3616 ср. ш $[\nu(\text{H-O}, \text{Ar})]$; 3075 сл $[\nu(\text{C-H}, \text{Ar})]$; 2400 сл. ш $[\nu(\text{S-H})]$; 1737 с $[\nu(\text{O=C-O})]$; 1581

ср $[\nu(\text{C=C}, \text{Ar})]$; 1463 о. с $[\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)]$; 1377 сл $[\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)]$; 1025 с. ш $[\nu(\text{P})\text{O-C}]$; 676 ср $[\nu(\text{P=S})]$; 507 ср $[\nu(\text{P-SH})]$. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д., (*J*, Гц): 1.41, 1.43 и 1.44 3 с (9Hx16, $\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.45 с {18Hx16, $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{Ar}$ }, 3.51 м [2Hx4, $\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}$], 4.37 м [2Hx4, $\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}$], 4.49 с [2Hx4, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OC})_4$], 5.67 м [1Hx16, HOAr], 7.72, 7.78 и 7.90 3 д [2Hx16, 3,5- H_2C_6 (Ar), $^3J_{\text{PH}}$ 13.2]. Спектр ЯМР ^{13}C (в скобках приведен вид сигнала в режиме $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$), δ , м.д., (*J*, Гц): 1.79 с (к) $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2, ^1J_{\text{HC}}$ 130.4]; 30.2 с (к) $[(\text{CH}_3)_3\text{C-Ar}, ^1J_{\text{HC}}$ 126.0]; 31.0 с (с) $[\text{CC}_4]$; 34.7 с (с) $[(\text{CH}_3)_3\text{C-Ar}]$; 46.9, 47.3 и 47.7 три с (три м) $[\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{O})_2]$; 65.2 и 65.8 два с (2 т) $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC=O}]$; 66.2, 66.4 и 66.6 три с (три т) $[\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{O})_2, ^1J_{\text{HC}}$ 146.6]; 70.3 и 70.6 с (т) $[\text{C}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC=O}, ^1J_{\text{HC}}$ 138.8]; 128.2 с (д) $[\text{PCC}^2\text{H}, \text{Ar}, ^1J_{\text{PC}}$ 134.0]; 128.5 с (д) $[\text{PCC}^2\text{H}, \text{Ar}, ^1J_{\text{HC}}$ 132.2]; 136.2 с (д) $[\text{PC}^1\text{Ar}, ^1J_{\text{PC}}$ 51.1]; 157.9 с (с) $[\text{PCCCC}^4, \text{Ar}]$; 171.7 с (с) $[\text{OC=O}]$. Спектр ЯМР ^{31}P , δ_p , м.д. (соотношение сигналов по интегральной интенсивности): 88.8 и 89.2 (~1:1). Найдено, %: С 54.60; Н 6.87; Р 7.39; S 15.41. $\text{C}_{297}\text{H}_{469}\text{O}_{60}\text{P}_{16}\text{S}_{32}$. Вычислено, %: С 54.77; Н 7.14; Р 7.61; S 15.72.

Аммониевая соль (IV) О-(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато)полиэфира H20 (III). Через раствор О-(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенилдитиофосфонато)полиэфира H20 (III) в 30 мл безводного бензола и 10 мл CHCl_3 барботировали в течение 1 ч сухой аммиак при 20°C при перемешивании. Смесь фильтровали, осадок промывали бензолом и сушили 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40°C и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40°C. Выделено 1.7 г (81%) твердой соли (IV), т. пл 148-149°C. ИК спектр, ν , см^{-1} :

3628 ср. ш [$\nu(\text{H-O, Ar})$; 3141 о.с.ш. [$\nu(\text{N}^+\text{H}_4)$]; 1725 с [$\nu(\text{O=C-O})$]; 1580 ср [$\nu(\text{C=C, Ar})$; 1462 о. с. ш [$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$]; 1377 о. с [$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$]; 1026 ср. ш [$\nu(\text{P-O-C})$]; 676 с [$\nu(\text{P=S})$]; 507 ср [$\nu(\text{P-S})$]. Спектр ЯМР ^{31}P , δ_{P} , м.д.: 108.8. Найдено, %: С 52.87; Н 7.33; N 3.31; P 7.46; S 15.21. $\text{C}_{297}\text{H}_{508}\text{N}_{16}\text{O}_{60}\text{P}_{16}\text{S}_{32}$. Вычислено, %: С 52.57; Н 7.57; N 3.30; P 7.31; S 15.09.

2-(O-1,3,2-Диоксафосфоринано)полиэфир Н20 (VI). Смесь 5.0 г полиэфира (I) и 8.3 г амидофосфита (V), приготовленную в токе сухого аргона, постепенно нагревали 1 ч в приборе для перегонки от 70 до 180°C с отгонкой легколетучих компонентов. Выделено 2.9 г (85%) диэтиламина с т. кип. 55-56°C, n_D^{20} 1.3865 (лит. [7]: т. кип. 55.5°C, n_D^{18} 1.3873). Остаток выпаривали 1 ч в вакууме (0.5 мм рт. ст.) при 40°C и 1 ч при 0.02 мм рт. ст. при 40°C. Получено 11.3 г (85%) соединения (III) в виде бесцветного вязкого масла. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 2966 о. с, 2891 о. с [$\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_2)$]; 1738 с [$\nu(\text{O=C-O})$]; 1471 с [$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$]; 1374 ср [$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$]; 1060 о. с, 1038 о. с [$\nu(\text{P-O-C})$]; 935 о. с [$\nu(\text{OC-C})$]; 783 ср, 725 о. с [$\nu_{\text{as,s}}(\text{PO}_2)$]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., (J , Гц): 1.23 уш. с [24H, $\text{OC}(\text{O})\text{CCH}_3$ внутренние фрагменты]; 1.51 и 1.52 два с [12H, $\text{OC}(\text{O})\text{CCH}_3$ терминальные фрагменты]; 1.80-1.36 м [$\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ цикл., $^3J_{\text{HH}}$ 5.9]; 2.91 и 3.01 два т [8H, $\text{SCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2]; 3.58 т [8H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2]; 3.72 с [8H, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OC})_4$]; 3.91 д. т [64H, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ цикл., $^3J_{\text{HH}}$ 5.9, $^3J_{\text{PH}}$ 8.6]; 4.23 д [32H, $\text{POCH}_2\text{CC}(\text{O})\text{O}$, $^3J_{\text{PH}}$ 8.1]; 4.34 уш. с [16H, $\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{OC}(\text{O})$]. Спектр ЯМР ^{13}C (в скобках

приведен вид сигнала в режиме $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, δ , м.д., J , Гц: 17.7 с (к) [CH_3C , $^1J_{\text{HC}}$ 126.8]; 28.5 с (т) [$\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ цикл., $^1J_{\text{HC}}$ 127.4]; 41.9 с (с) [CC_4]; 46.6 с (с) [$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OP})$]; 48.1 с (с) [$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OC})\text{CH}_2\text{OP}$ средние фрагменты]; 49.3 с (с) [$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OC})\text{CH}_2\text{OP}$ внутренние фрагменты]; 53.9 д (д. т) [$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OP})_2$ внутренние фрагменты, $^2J_{\text{PC}}$ 18.3, $^1J_{\text{HC}}$ 147.2]; 59.6 д (д. т) [$\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ цикл., $^2J_{\text{PC}}$ 10.7, $^1J_{\text{HC}}$ 146.0]; 64.0 д (д. т) [$\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OP}(\text{OCH}_2\text{C}$, $^2J_{\text{PC}}$ 19.3, $^1J_{\text{HC}}$ 135.2]; 64.7 м (м) (CH_2O); 65.2 м (м) (CH_2O); 67.10 и 67.14 два с (два т) [$\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_4$, $^1J_{\text{HC}}$ 150.2]; 172.2 с (с) [$\text{OC}=\text{O}$ внутренние фрагменты]; 174.0 с (с) [$\text{OC}=\text{O}$ терминальные фрагменты]. Найдено, %: С 43.44; Н 6.33; P 14.32. $\text{C}_{121}\text{H}_{204}\text{O}_{76}\text{P}_{16}$. Вычислено, %: С 43.09; Н 6.11; P 14.71.

1. Королев Г.В., Бубнова М.П. Гиперразветвленные полимеры – новый мощный стимул дальнейшего развития области трехмерной полимеризации и революция в полимерном материаловедении. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2006.
2. Kim Y.H. J. Polym. Sci.: A. Polym. Chem. 1998. Vol.36. P.1685.
3. Yates C.R., Hayes W. Europ. Polym. J. 2004. Vol.40. P.1257.
4. Teertstra S.J., Gauthier M. Prog. Polym. Sci. 2004. Vol.29. P.277.
5. Zagar E., Zigon M. Macromol. 2002. Vol.35. P.9913.
6. Zagar E., Zigon M. J. Chromatography. A. 2004. P.77.
7. Перельман В.И. Краткий справочник химика. М., 1954.

PHOSPHORYLATION OF NANOSIZE HYPERBRANCHED ALIPHATIC POLYESTERPOLYOLS

I.S.Nizamov, R.R.Shamilov, G.I.Vasilenko, F.D.Yambushev

The hyperbranched polyesterpolyols of Boltorn H20 have brought about to react with 2,4-bis(3,5-ditretbutyl-4-hydroxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides in the chloroform-benzene suspensions at 60°C for 2 h with the formation of the O-(3,5-ditretbutyl-4-hydroxyphenyl)dithiophosphonate)polyesters H20. The corresponding ammonium salts of dithiophosphonic acids obtained were also prepared. The reaction of polyesterpolyols of Boltorn H20 with 2-(N,N-diethylamido)-1,3,2-dioxaphosphorinane at 180°C has been found to bring about 2-(O-1,3,2-dioxaphosphorinano)polyesters. Diethylamine was also isolated from the reaction mixture. Phosphite derivatives obtained react with sulfur at 120°C to form corresponding thionophosphates.