

СИНТЕЗ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗОКСАЗИНОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ БИСФЕНОЛА А И АНИЛИНА С РЕГУЛИРУЕМОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬЮ

Ю.Д. Кирьянова¹

И.В. Тарасов¹

И.Б. Сокольская²

А.А. Кузмич¹

И.С. Сиротин¹

kirianova.i.d@muctr.ru

tarasov.i.v@muctr.ru

irina-sokol@list.ru

kuzmich.a.a@muctr.ru

sirotin.i.s@muctr.ru

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

²ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва, Российская Федерация

Аннотация

Описан синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров с функциональностью фосфазенового компонента от одного до трех в смеси с бензоксазиновым мономером на основе бисфенола А и анилина. Трехстадийный синтез заключался в получении феноксихлорциклотрифосфазенов с различными целевыми степенями замещения (три, тетра, пента), последующем добавлении бисфенола А к смеси феноксихлорциклотрифосфазенов (получение смеси гидроксиарилоксифеноксифосфазенов) и осуществлении конденсации Манниха на заключительном этапе синтеза путем добавления анилина и парформальдегида к гидроксиарилоксифеноксифосфазенам. С применением ³¹P ЯМР-спектроскопии установлено время протекания реакции замещения при синтезе модельных систем феноксихлорфосфазенов: для трифенокситрихлорциклотрифосфазена (триФХФ) и тетрафеноксидихлорциклотрифосфазена (тетраФХФ) время протекания реакции 12 ч, для пентафеноксимонохлорциклотрифосфазена (пентаФХФ) 18 ч. Сопоставлены экспериментальные степени замещения с теоретическими. Состав и химическое строение продуктов подтверждены с использованием ¹H, ¹³C, ³¹P ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и рентгенофлуоресцентной спектрометрии (элементный анализ на фосфор и хлор)

Ключевые слова

Фосфазенсодержащие бензоксазины, органофосфазены, модификация бензоксазинов, гексахлорциклотрифосфазен, арилоксифосфазены, фосфазены

Поступила 15.04.2025

Принята 19.08.2025

© Автор(ы), 2026

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 22-73-10242)

Введение. Необходимость создания полимерных композиционных материалов (ПКМ) с улучшенными свойствами способствовала развитию исследований в области бензоксазинов и полибензоксазинов (ПБз), которые нашли применение в качестве компонентов связующих. Полибензоксазины — термореактивные смолы, получаемые термической или каталитической полимеризацией бензоксазиновых мономеров с раскрытием оксазинового цикла без выделения летучих побочных продуктов [1].

Научный и практический интерес к бензоксазиновым связующим обусловлен комплексом свойств, характерных для этого класса соединений: высокая тепло-, огне- и химическая стойкость, хорошие механические свойства, низкая усадка при отверждении и низкое влагопоглощение [2]. Наличие отечественного сырья для производства бензоксазиновых мономеров делает российское производство рентабельным и укрепляет его конкурентоспособность на мировом рынке связующих. Несмотря на достаточный уровень огнестойкости ПБз, базовые полибензоксазины на основе бисфенола А/Ф и анилина способны достигать только уровня огнестойкости с рейтингом V-1 по стандарту UL-94, поэтому для реализации максимального уровня огнестойкости в состав исходного мономера вводят фосфорсодержащие соединения [3].

Фосфорсодержащие соединения активно используют в качестве аддитивных и реактивных антипиренов [4, 5]. Использование аддитивных антипиренов зачастую приводит к образованию двухфазной системы и снижению механических свойств получаемых композиций, поэтому предпочтение в основном отдают реактивным антипиренам, которые имеют функциональные группы, позволяющие химически связываться с полимерной матрицей [6].

Среди различных фосфорсодержащих соединений применение нашли фосфазены — органо-неорганические соединения, содержащие в основной цепи атомы фосфора и азота, синергетический эффект которых позволяет значительно улучшать огнестойкость получаемых композиций [7]. Фосфазенсодержащие соединения способны к образованию вспученного слоя в процессе горения, который препятствует прониканию кислорода воздуха в зону горения материала [8].

Шестичленный гетероцикл гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) вследствие подвижных атомов хлора может подвергаться функционализации за счет их замещения. Таким образом, появляется возможность применения ГХФ в качестве основы для получения химически модифицированных бензоксазинов [3, 9, 10]. Функциональные фосфазены также применяют как модификаторы эпоксидных смол [11–13] и аддитивные антипи-

рены [14, 15]. Это позволяет не только снижать горючесть получаемых материалов, но и обеспечивать регулирование их механических свойств [16].

Цель работы — синтез фосфазенсодержащих бензоксазинов с регулируемой функциональностью на основе ГХФ, фенола, бисфенола А (БФА) и анилина для потенциального применения в качестве компонентов связующих ПКМ с повышенными механическими и термическими свойствами.

Предполагается, что полученные фосфазенсодержащие бензоксазины с разной функциональностью будут проявлять различные физико-механические свойства как в качестве индивидуальных добавок в связующие, так и при смешении с эпоксидными смолами в зависимости от функциональности. Полученные бензоксазины могут обеспечить доступ к широкому спектру материалов на их основе.

Материалы и методы. Материалы, используемые для синтеза:

- гексахлорциклотрифосфазен — белое кристаллическое вещество ($T_{пл} = 113,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; спектр ЯМР ^{31}P , синглет $\delta_P = 19,9$ м. д.), полученное методом, который описан в [17];

- фенол («РусХим») — постепенно розовеющие на воздухе бесцветные кристаллы с резким характерным запахом ($T_{пл} = 40,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) категории «ЧДА»;

- карбонат калия (Sigma-Aldrich, St. Louis, MI, США) — белое кристаллическое вещество без дополнительной очистки;

- бисфенол А (БФА) ($T_{пл} = 156...157\text{ }^{\circ}\text{C}$, ООО «МХК») — гранулы белого цвета;

- анилин («РусХим») — бесцветная масляная жидкость с характерным запахом ($T_{кип} = 184,13\text{ }^{\circ}\text{C}$) категории «ЧДА»;

- ацетонитрил («РусХим») — бесцветная жидкость со слабым эфирным запахом ($T_{кип} = 81,6\text{ }^{\circ}\text{C}$), категории «Ч» без дополнительной очистки;

- диэтиловый эфир — летучая жидкость со своеобразным запахом ($T_{кип} = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$) категории «ЧДА»;

- параформальдегид («БиоХим-НН») — белое гранулированное вещество с резким запахом, растворимое в воде при нагреве, содержание основного вещества 91 % ($T_{пл} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, разлагается);

- толуол («Компонент-Реактив») — бесцветная, прозрачная, летучая, пожароопасная жидкость с резким характерным запахом категории «ОСЧ».

Физико-химические характеристики исходных соединений и растворителей соответствуют данным, приведенным в [18].

Синтез феноксихлорциклотрифосфазенов (ФХФ) на основе ГХФ и фенола акцепторным способом в присутствии K_2CO_3 в ацетонитриле. В зависимости от целевой степени замещения фенол брали с соответствующими мольными избытками по отношению к ГХФ, карбонат калия брали с мольным избытком 2,05 по отношению к фенолу. Соотношения исходных компонентов ГХФ : фенол : K_2CO_3 для получения трифеноксихлорциклотрифосфазенов (триФХФ) 1 : 3 : 3,15; тетрафеноксихлорциклотрифосфазенов (тетраФХФ) 1 : 4 : 4,2; пентазамещенных (пентаФХФ) 1 : 5 : 5,25. Синтез проводили без последующего выделения продукта.

Синтез триФХФ. В трехгорлую круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой и термометром, загружали 6,059 г ГХФ (0,017 моль), 4,921 г фенола (0,052 моль) и 7,587 г карбоната калия (0,055 моль). В качестве растворителя использовали ацетонитрил (96 мл). Смесь кипятили при температуре 82 °С в течение 12 ч.

ТетраФХФ и пентаФХФ получали аналогично с учетом соотношений реагентов, приведенных выше. Время синтеза для тетраФХФ 12 ч, для пентаФХФ 18 ч.

Синтез смеси гидроксарилоксифеноксифосфазенов (ГАрФФ) и БФА акцепторным способом в присутствии K_2CO_3 в ацетонитриле. К образовавшимся ФХФ добавляли расчетное количество БФА и карбоната калия в зависимости от содержания атомов хлора в исходном ФХФ. Соотношение компонентов ФХФ : БФА : карбонат калия для синтеза триГАрФФ, диГАрФФ и моноГАрФФ составило 1 : 6 : 6, 1 : 4 : 4, 1 : 2 : 2 соответственно.

Синтез триГАрФФ. К смеси ФХФ с целевым замещением три в ту же колбу добавляли 23,843 г (0,105 моль) БФА и 14,431 г (0,105 моль) карбоната калия. Реакционную смесь кипятили при температуре 82 °С в течение 9 ч. Далее отгоняли ацетонитрил на роторно-вакуумном испарителе, к высушенной смеси добавляли диэтиловый эфир для растворения основной части органического продукта, затем разбавленную соляную кислоту и воду до момента полного растворения образовавшихся солей в ходе реакции при интенсивном перемешивании. После образования двухфазной системы верхний органический слой отделяли от нижнего водного на делительной воронке и промывали водой до нейтральной среды. Для удаления остатков воды сушили органический слой над прокаленным сульфатом магния, фильтровали и отгоняли диэтиловый эфир. Полученная смесь триГАрФФ с избыточным БФА представляла собой прозрачную смолу персикового оттенка. Выход продукта 20 г (64,5 %).

Синтез диГАрФФ и моноГАрФФ проводили аналогично с учетом соотношений реагентов, приведенных выше. Время синтеза для диГАрФФ и моноГАрФФ 6 ч. После выделения выход продукта диГАрФФ составил 45 г (76 %), моноГАрФФ — 12,6 г (83 %).

Синтез бензоксазиновых мономеров на основе ГАрФФ, БФА и анилина (Фз-БА-а). В круглодонную трехгорлую колбу объемом 250 мл (500 мл), снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали ГАрФФ соответствующей функциональности в смеси с БФА и толуол согласно описанным ниже загрузкам. Смесь растворяли в толуоле при температуре 70 °С, затем добавляли анилин, охлаждали до температуры 60 °С и добавляли расчетное количество параформа. Реакцию проводили при 85...90 °С в течение 9 ч. По окончании синтеза толуол отгоняли на роторно-вакуумном испарителе при температуре 80 °С. После отгонки продукт дополнительно сушили в вакуумном шкафу при температуре 80 °С. Продукт представлял собой желтый порошок.

Синтез тризамещенного фосфазенсодержащего бензоксазинового мономера в смеси с бензоксазином на основе БФА и анилина (Фз-триБА-а). В полученной смеси триГАрФФ с БФА расчетная масса триГАрФФ составила 10,468 г (0,01 моль), масса БФА — 6,532 г (0,029 моль). Исходя из этого взяты навески анилина 7,988 г (0,086 моль) и параформальдегида 5,666 г (0,172 моль). В качестве растворителя использовали толуол (128 мл). Выход продукта 26 г (90 %).

Синтезы ди- (Фз-диБА-а) и монозамещенного фосфазенсодержащего бензоксазинового мономера в смеси с бензоксазином на основе БФА и анилина (Фз-моноБА-а) проводили аналогично. Время синтезов 9 ч. Выход продукта Фз-диБА-а 59 г (91 %), Фз-моноБА-а — 15,2 г (96 %).

Методы анализа. ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P проведена на приборе *Bruker AV600* при значениях рабочей частоты 600, 151, 162 МГц. В качестве растворителя использован дейтерированный хлороформ. Полученные спектры обработаны с помощью программного обеспечения *MestReNova Lab*. Масс-спектрометрический анализ MALDI-TOF выполнен на приборе *Bruker Auto Flex II*, в качестве матрицы использована α -циано-4-гидроксикоричная кислота. Элементный анализ проведен методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с калибровкой по методу фундаментальных параметров на рентгенофлуоресцентном спектрометре *ARL PFX-101* (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Экубленс, Швейцария).

Результаты и их обсуждение. Фосфазенсодержащие бензоксазиновые мономеры получали в три стадии (рис. 1).

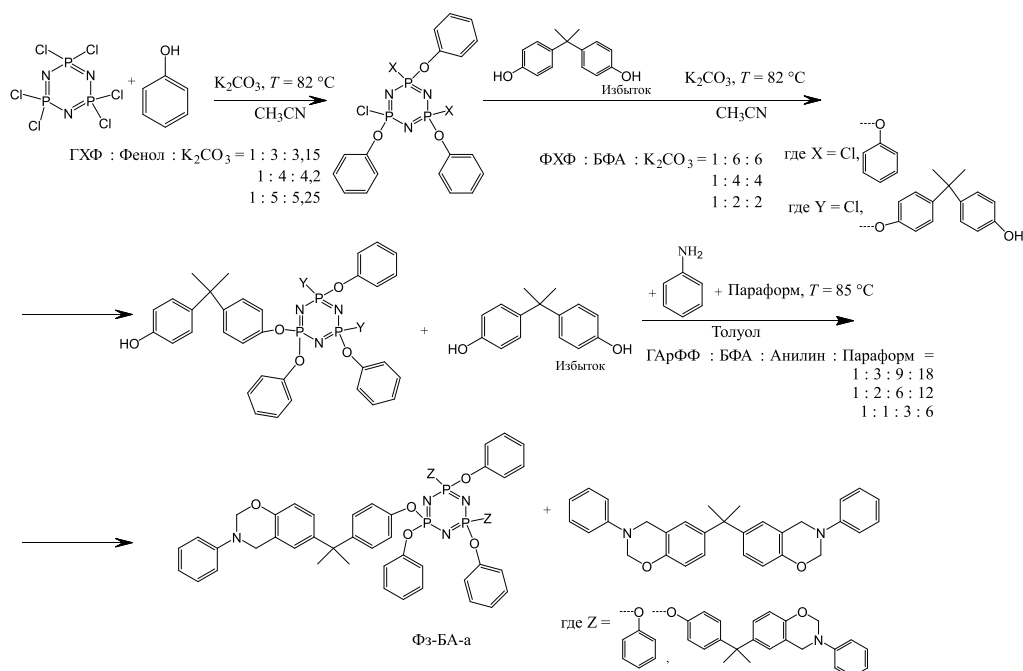


Рис. 1. Общая схема получения фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров с различной функциональностью

Синтез ФХФ на основе ГХФ и фенола акцепторным способом в присутствии K_2CO_3 в ацетонитриле. Реакция между ГХФ и фенолом протекает по механизму S_N2 . В результате образуется смесь ФХФ с различными степенями замещения; целевым замещением являются триФХФ, тетраФХФ и пентаФХФ. Механизм предполагает образование тригонально-бипирамидального переходного состояния путем тыловой атаки, приводящей к обращению конфигурации. Преимущественно образуются негеминальные производные, так как при однократном замещении атома хлора феноксигруппой на атоме фосфора уменьшается частичный положительный заряд, что значительно снижает вероятность повторной атаки нуклеофильной частицей того же атома фосфора [19, 20].

Для оценки времени протекания реакции и динамики замещения атомов хлора в молекуле ГХФ на феноксигруппы в процессе синтеза отбирали пробы. Степень замещения определяли с использованием ^{31}P ЯМР-спектроскопии. Спектры по завершении протекания реакции показаны на рис. 2.

Сигналы моно- (при исследовании динамики, сигналы на рис. 2 отсутствуют) и тетразамещенных продуктов принадлежат системе сигналов

A_2B , а ди- и тетразамещенных — к AB_2 . Образование *цис*- и *транс*-изомеров для ди- и тетрапроизводных подтверждается появлением характерных спаренных сигналов. Особенность негеминально тризамещенных производных — появление синглета *цис*-изомера в области 18,1 м. д. и сигналов *транс*-изомера в виде расщепленного мультиплета из восьми сигналов, образующего «эффект крыши». Геминально тризамещенное производное представляет систему АМХ сигналов с тремя магнитно-неэквивалентными ядрами и дает три расщепленных триплета [21]. Для тетра- и пентаФХФ также наблюдаются сигналы гексазамещенного производного в виде синглета в области 8,5 м. д.

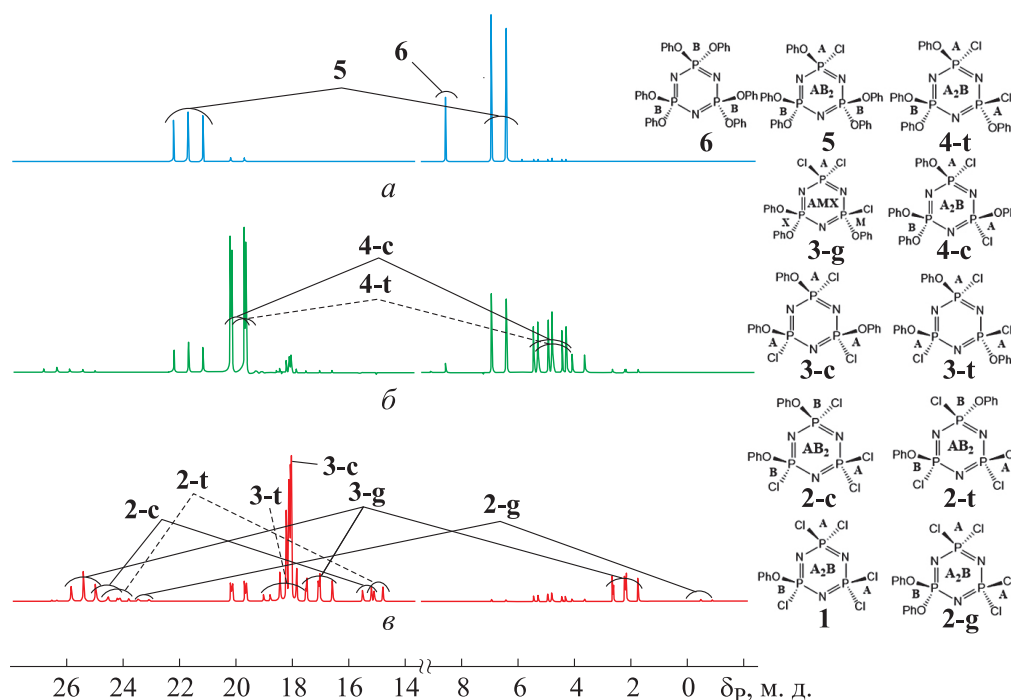


Рис. 2. ^{31}P -ЯМР спектры пента- (а), тетра- (б) и триФХФ (в):

- 1 — моноФХФ; 2-г — гем-диФХФ; 2-с — негем-*цис*-диФХФ; 2-т — негем-*транс*-диФХФ;
 3-г — гем-триФХФ; 3-с — негем-*цис*-триФХФ; 3-т — негем-*транс*-триФХФ;
 4-с — негем-*цис*-тетраФХФ; 4-т — негем-*транс*-тетраФХФ; 5 — пентаФХФ;
 6 — гексаФХФ

Спектры, отображающие динамику замещения атомов хлора в ГХФ при синтезе с целевым замещением триФХФ, тетраФХФ и пентаФХФ, приведены на рис. 3. Спустя 12 ч для триФХФ, 12 ч для тетраФХФ и 18 ч для пентаФХФ на спектрах образцов перестают наблюдаться изменения, что соответствует завершению протекания реакции.

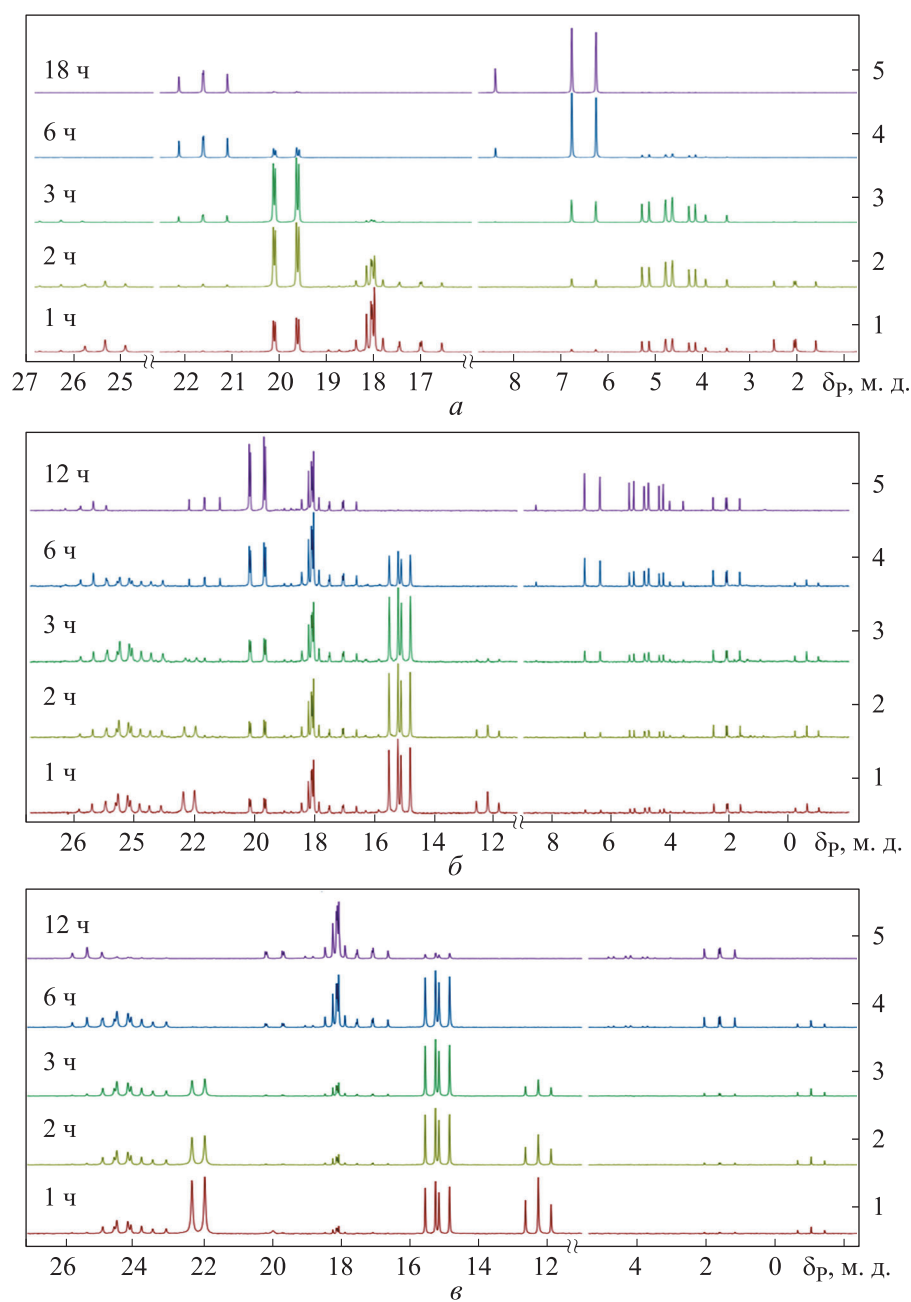


Рис. 3. ^{31}P -ЯМР спектры по мере протекания реакции синтеза образцов пентаФХФ (*a*), тетраФХФ (*б*) и триФХФ (*в*)

Для спектров с разной целевой степенью замещения рассчитаны характерные мольные доли ФХФ n_i интегрированием сигналов ЯМР и вычислены средние степени замещения ФХФ феноксигруппами $\bar{\Phi}$:

$$n_i = \frac{\text{ИИС}_i}{\sum_{j=1}^m \text{ИИС}_j}, \quad \bar{\Phi} = \sum_{i=1}^m \Phi_i n_i,$$

где ИИС_{*i*} — интегральная интенсивность (ИИС) сигнала соединения в относительных единицах; $\sum_{j=1}^m \text{ИИС}_j$ — сумма ИИС всех типов замещенных ФХФ; Φ_i — средняя степень замещения соответствующего *i*-го типа замещенного ФХФ.

Средние степени замещения продуктов синтеза триФХФ 3,01, тетраФХФ 4,13, пентаФХФ 5,05, что близко к расчетным значениям.

Синтез смеси ГАрФФ с БФА акцепторным способом в присутствии K₂CO₃ в ацетонитриле. На второй стадии синтеза избыток БФА использован для минимизации образования олигомеров, соединенных диоксарилильными мостиками. Карбонат калия использован в соотношении БФА : K₂CO₃ = 1 : 1.

Динамику протекания реакция отслеживали с использованием ³¹P ЯМР-спектроскопии (рис. 4). Через 30 мин после начала протекания реакции наблюдаются сигналы гексазамещенных производных в области δ_P = 9,5 м. д. в виде системы из синглетов. Полное замещение атомов хлора на гидроксарилоксигруппы для триГАрФФа происходило за 9 ч, для диГАрФФ — 6 ч, для моноГАрФФ — 6 ч. Сигналы фосфора в области 7,3...8,0 и 22,1...23,3 м. д. принадлежат дублету и триплету пентазамещенных производных.

Для определения качественного присутствия соединений и тенденций их образования в зависимости от условий синтеза применяли MALDI-TOF. По полученным масс-спектрам (рис. 5) отслеживали характерные закономерности образования замещенных продуктов, формулы которых представлены в таблице. Для спектра с целевым замещением три наблюдали преимущественный сигнал продукта P₃N₃(OPh)₃(OAr)₃ (*m/z* = 1096), для ди — P₃N₃(OPh)₄(OAr)₂ (*m/z* = 962), для моно — P₃N₃(OPh)₅(OAr) (*m/z* = 828). Это подтверждает образование в смеси ГАрФФ с БФА продуктов с различными степенями замещения и олигомерных структур с сигналами слабой интенсивности.

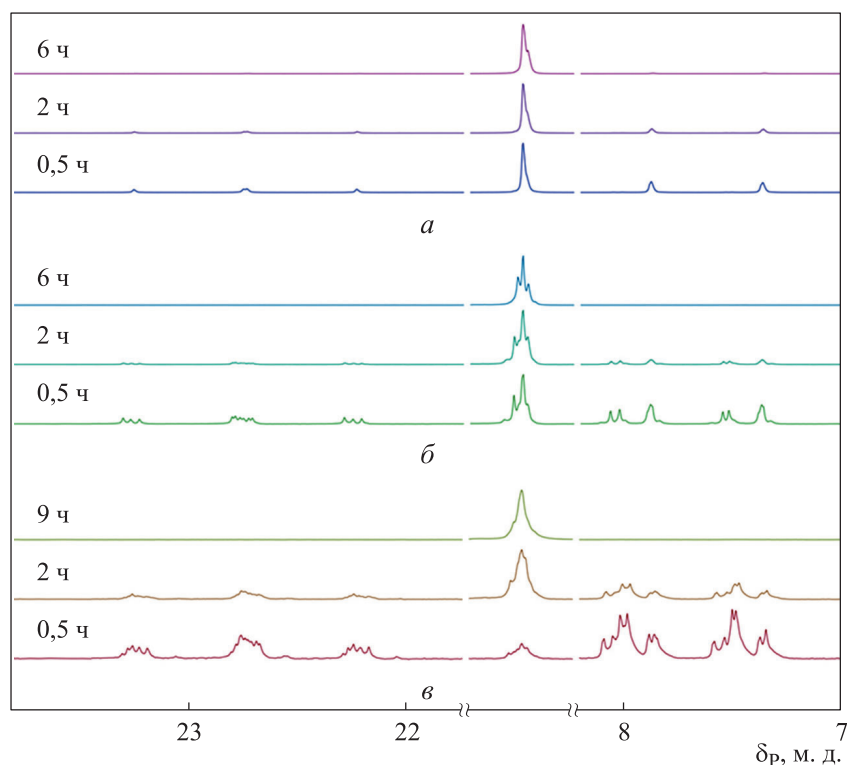


Рис. 4. ^{31}P -ЯМР спектры при протекании реакции для синтеза образцов моноГАрФФ (а), диГАрФФ (б) и триГАрФФ (в)

Синтез бензоксазиновых мономеров на основе ГАрФФ, БФА и анилина (Фз-БА-а). Синтез бензоксазиновых мономеров осуществляли взаимодействием смеси ГАрФФ соответствующей функциональности с избыточным БФА, анилином и параформальдегидом в среде толуола.

На спектре ^1H ЯМР (рис. 6) полученных бензоксазинов наблюдается синглет **a**, соответствующий протонам $-\text{CH}_3$ -групп при атоме углерода, связанных с бензольными кольцами в области $\delta_{\text{H}} = 1,58$ м. д. Характерными сигналами бензоксазинов являются сигналы **b** и **c** протонов метиленовых групп оксазинового кольца, наблюдающиеся при химических сдвигах $\delta_{\text{H}} = 4,59$ м. д. ($\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}-$) для CH_2 -группы между атомом азота и бензольным кольцом и $\delta_{\text{H}} = 5,34$ м. д. ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}-$) для CH_2 -группы между атомом азота и кислорода. Сигналы **d** соответствуют протонам бензольного кольца в области $\delta_{\text{H}} = 6,7 \dots 7,3$ м. д. Малоинтенсивные сигналы протонов $\delta_{\text{H}} = 4,5$ м. д. характерны для области частичного образования олигомеров с аминометиленовым мостиком Манниха. Синглет хлороформа находится при $\delta_{\text{H}} = 7,27$ м. д.

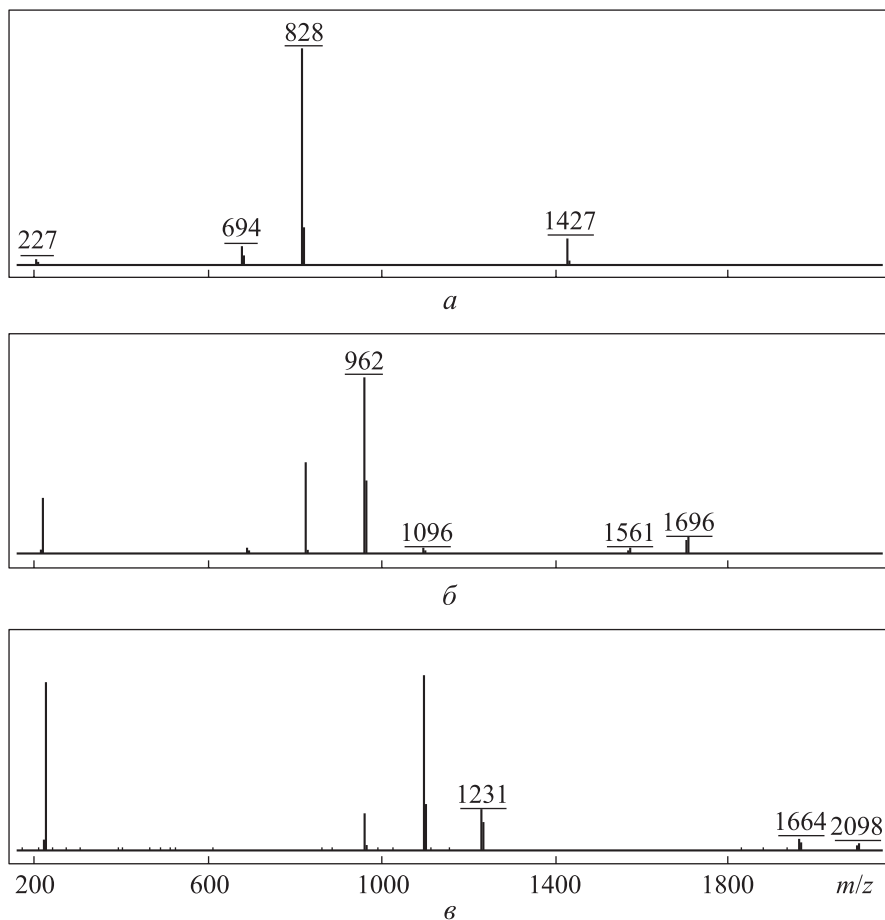
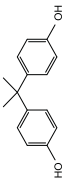
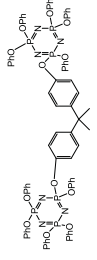
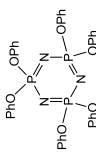
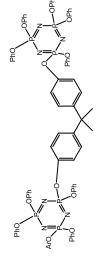
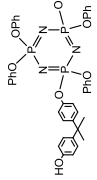
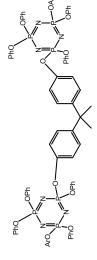
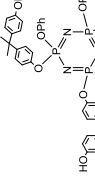
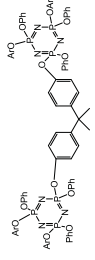
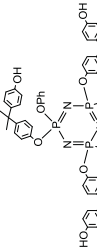
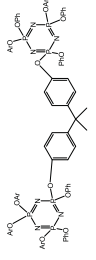
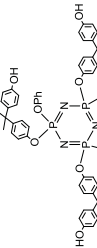


Рис. 5. Масс-спектры MALDI-TOF моноГарФФ (*a*), диГарФФ (*б*) и триГарФФ (*в*) соответствующей функциональности в смеси с избыточным БФА

По сравнению с Фз-диБА-а и Фз-триБА-а для монозамещенного бензоксазина наблюдаются более выраженные отличия в области ароматических колец, обусловленные большим относительным содержанием арилоксифосфазенового компонента в смеси.

Химическое строение бензоксазинов подтверждено ^{13}C ЯМР-спектроскопией (рис. 7). Сигнал **a** принадлежит $-\text{CH}_3$ -группам при атоме углерода, связанного с бензольными кольцами в области $\delta_{\text{C}} = 31$ м. д. Сигнал **б** указывает на углерод рядом с метильными группами $\delta_{\text{C}} = 41,85$ м. д. Триплет соответствует сигналу хлороформа $\delta_{\text{C}} = 76,88...77,33$ м. д. Сигналы **с** и **d** наблюдаются для атомов углерода в оксазиновом цикле $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}-$ в области $\delta_{\text{C}} = 50,7$ м. д. и в цикле $\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}-$ $\delta_{\text{C}} = 79,16$ м. д. В области **е** находятся сигналы атомов углерода бензольных колец.

Продукты реакций образования Гарфф в смеси с избыточным БФА по данным MALDI-TOF

<i>m/z</i>	Брутто-формула	Структура	<i>m/z</i>	Брутто-формула	Структура
227	C ₁₅ H ₁₆ O ₂		1427	P ₆ N ₆ (OPh) ₉ O ₂ C ₁₅ H ₁₄	
694	P ₃ N ₃ (OPh) ₃		1561	P ₆ N ₆ (OPh) ₉ (OAr) ₁ O ₂ C ₁₅ H ₁₄	
828	P ₃ N ₃ (OPh) ₅ (OAr)		1696	P ₆ N ₆ (OPh) ₈ (OAr) ₂ O ₂ C ₁₅ H ₁₄	
962	P ₃ N ₃ (OPh) ₄ (OAr) ₂		1964	P ₆ N ₆ (OPh) ₆ (OAr) ₄ O ₂ C ₁₅ H ₁₄	
1096	P ₃ N ₃ (OPh) ₃ (OAr) ₃		2098	P ₆ N ₆ (OPh) ₅ (OAr) ₅ O ₂ C ₁₅ H ₁₄	
1231	P ₃ N ₃ (OPh) ₃ (OAr) ₃				

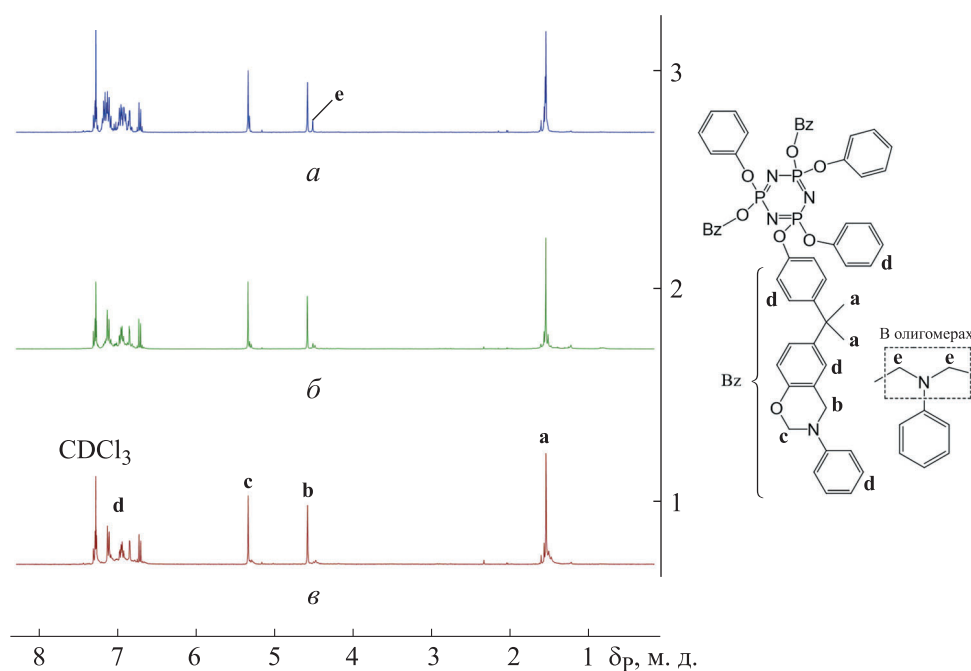


Рис. 6. ^1H ЯМР-спектры Фз-моноБА-а (а), Фз-диБА-а (б) и Фз-триБА-а (в) через 9 ч после начала реакции

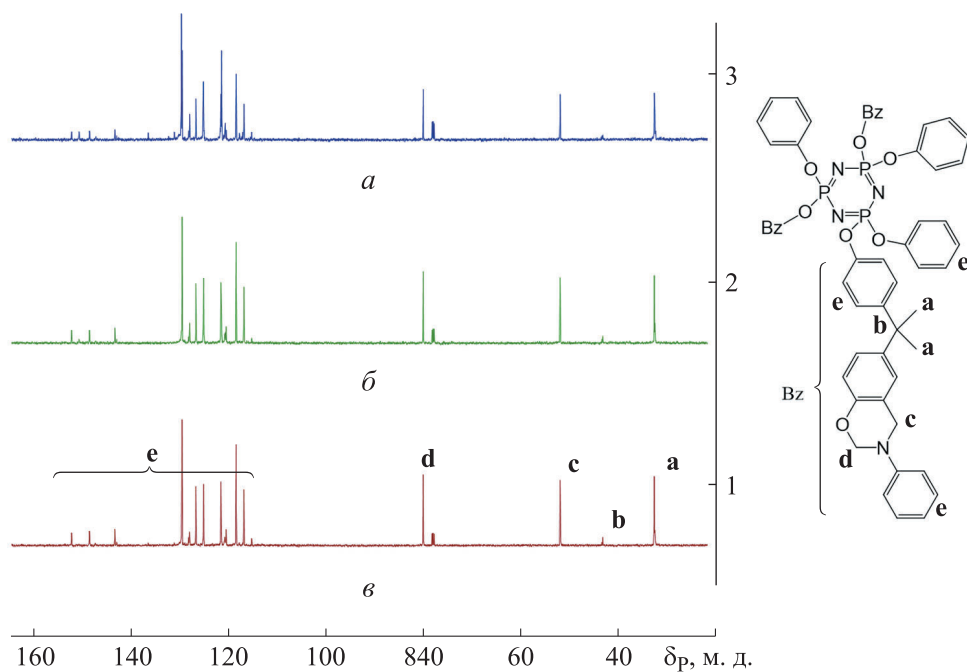


Рис. 7. ^{13}C ЯМР-спектры Фз-моноБА-а (а), Фз-диБА-а (б) и Фз-триБА-а (в)

Спектры ^{31}P -ЯМР аналогичны спектрам ГАрФФ соответствующих функциональностей, что подтверждает стабильность фосфазенового цикла. Характерный синглет наблюдался в области $\delta_{\text{P}} = 9,5$ м. д.

Для подтверждения функциональности полученных бензоксазиновых мономеров проведено сравнение теоретического и экспериментального соотношения протонов в каждой смеси. Для смеси Фз-триБА-а с БФА-а соотношение фосфазенсодержащего бензоксазина к бифункциональному БА-а составляет 1 : 3.

Теоретическое соотношение между протонами в смеси Фз-три-БА-а с БА-а $\text{Ar} : \text{CH}_3 : \text{CH}_2(\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}-) : \text{CH}_2(\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}-) = 99 : 36 : 18 : 18 = 5,5 : 2 : 1 : 1$.

Расчет экспериментального соотношения между протонами выполнен на основе ИИС на ^1H ЯМР-спектре Фз-триБА-а. Так, содержание протонов составило $\text{Ar} : \text{CH}_3 : \text{CH}_2(\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}-) : \text{CH}_2(\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}-) = 5,42 : 2 : 1 : 1$.

Теоретическое соотношение для Фз-диБА-а $\text{Ar} : \text{CH}_3 : \text{CH}_2(\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}-) : \text{CH}_2(\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}-) = 76 : 24 : 12 : 12 = 6,17 : 2 : 1 : 1$, экспериментальное — $6,23 : 2 : 1 : 1$.

Для Фз-моноБА-а теоретическое соотношение $\text{Ar} : \text{CH}_3 : \text{CH}_2(\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}-) : \text{CH}_2(\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}-) = 53 : 12 : 6 : 6 = 8,83 : 2 : 1 : 1$, экспериментальное — $11,01 : 2 : 1 : 1$.

Повышенное значение ИИС ароматических протонов в Фз-моно-БА-а и пониженное содержание фосфора по сравнению с рассчитанным в образцах Фз-моно-БА-а и Фз-ди-БА-а предположительно обусловлено потерями ГАрФФ на стадии их выделения. Отсутствие атомов хлора в каждой смеси соответствует полному замещению атомов хлора в фосфазеновом кольце.

Теоретическое (числитель) и экспериментальное (знаменатель) содержание, %, фосфора и фосфазеновой фракции в полученных бензоксазинах

	Фосфор	Фосфазеновая фракция
Фз-триБА-а	3,3 / 4,0	50,4 / 60,8
Фз-диБА-а	4,4 / 3,8	55,8 / 47,8
Фз-моноБА-а	6,7 / 5,9	66,7 / 58,8

Заключение. Получены ранее не описанные в литературе моно-, ди- и тризамещенные бензоксазиновые мономеры на основе ГХФ, фенола, БФА и анилина. Продукты исследованы современными методами анализа:

ЯМР-спектроскопией, MALDI-TOF масс-спектрометрией и рентгенофлуоресцентной спектрометрией. Показана динамика протекания реакций образования феноксихлорциклотрифосфазенов и ГАрФФ. Структура полученных ГАрФФ подтверждена MALDI-TOF масс-спектрометрией: соотношение массы к заряду детектируемых фрагментов находится в диапазоне значений 227–2098. Содержание фосфора в образцах находится в интервале 4...5,9 %. Отсутствие атомов хлора свидетельствует о полном их замещении в фосфазеновом кольце. Полученные фосфазенсодержащие бензоксазины могут применяться в качестве компонента связующих для ПКМ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Zhang K., Liu J., Ishida H. An ultrahigh performance cross-linked polybenzoxazole *via* thermal conversion from poly(benzoxazine amic acid) based on smart *o*-benzoxazine chemistry. *Macromolecules*, 2014, vol. 47, no. 24, pp. 8674–8681.
DOI: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma502297m>
- [2] Ishida H., Agag T. Handbook of benzoxazine resins. Elsevier, 2011.
- [3] Sirotin I.S., Sarychev I.A., Vorobyeva V.V., et al. Synthesis of phosphazene-containing, bisphenol A-based benzoxazines and properties of corresponding polybenzoxazines. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 6, art. 1225.
DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12061225>
- [4] Van der Veen I., de Boer J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 2012, vol. 88, no. 10, pp. 1119–1153. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.067>
- [5] Weil E.D., Levchik S.V. Phosphorus flame retardants. In: *Kirk — Othmer encyclopedia of chemical technology*. Wiley, 2017, pp. 1–34.
DOI: <https://doi.org/10.1002/0471238961.1608151923050912.a01.pub3>
- [6] Lu S.Y., Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 2002, vol. 27, no. 8, pp. 1661–1712.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00018-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00018-7)
- [7] You G., Cheng Z., Peng H., et al. The synthesis and characterization of a novel phosphorus–nitrogen containing flame retardant and its application in epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, vol. 131, no. 22, art. 41079.
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.41079>
- [8] Zarybnicka L., Machotova J., Kopecka R., et al. Effect of cyclotriphosphazene-based curing agents on the flame resistance of epoxy resins. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 1, art. 8.
DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13010008>
- [9] Wu X., Zhou Y., Liu S., et al. Highly branched benzoxazine monomer based on cyclotriphosphazene: synthesis and properties of the monomer and polybenzoxazines. *Polymer*, 2011, vol. 52, no. 4, pp. 1004–1012.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.01.003>

- [10] Ma H., Zhao C., Qui J., et al. Synthesis of branched benzoxazine monomers with high molecular mass, wide processing window, and properties of corresponding polybenzoxazines. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, vol. 134, no. 6, art. 44453. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.44453>
- [11] Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., et al. Synthesis of oligomeric epoxycyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 2017, vol. 192, no. 5, pp. 544–554. DOI: <http://doi.org/10.1080/10426507.2016.1274752>
- [12] Tarasov I.V., Oboishichikova A.V., Borisov R.S., et al. Phosphazene-containing epoxy resins based on bisphenol F with enhanced heat resistance and mechanical properties: synthesis and properties. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 21, art. 4547. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14214547>
- [13] Sarychev I.A., Sirotin I.S., Borisov R.S., et al. Synthesis of resorcinol-based phosphazene-containing epoxy oligomers. *Polymers*, 2019, vol. 11, no. 4, art. 614. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11040614>
- [14] Zhao S., Pei L., He J., et al. Curing mechanism, thermal and ablative properties of hexa-(4-amino-phenoxy) cyclotriphosphazene/benzoxazine blends. *Compos. B Eng.*, 2021, vol. 216, art. 108838. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108838>
- [15] Bornosuz N.V., Gorbunova I.Yu., Kireev V.V., et al. Synthesis and application of arylaminophosphazene as a flame retardant and catalyst for the polymerization of benzoxazines. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 2, art. 263. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13020263>
- [16] Zhou H., Qiu S., Mu X., et al. Polyphosphazenes-based flame retardants: a review. *Compos. B Eng.*, 2020, vol. 202, art. 108397. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108397>
- [17] Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Suraeva O.V., et al. Synthesis of oligomeric chlorophosphazenes in the presence of $ZnCl_2$. *Polym. Sci. Ser. B*, 2013, vol. 55, no. 1-2, pp. 63–68. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1560090413020048>
- [18] Lide D.R., ed. CRC handbook of chemistry and physics. CRC Press, 2016.
- [19] Allcock H.R. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry. *Chem. Rev.*, 1972, vol. 72, no. 4, pp. 315–356. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr60278a002>
- [20] Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. М., Мир, 1976.
- [21] Биличенко Ю.В. Функциональные производные олигомерных и полимерных фосфазенов. Дис. ... канд. хим. наук. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008.

Кирьянова Юлия Дмитриевна — лаборант химического анализа технологического отдела РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Тарасов Илья Витальевич — канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Сокольская Ирина Борисовна — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» (Российская Федерация, 105118, Москва, ш. Энтузиастов, д. 38).

Кузмич Анастасия Анатольевна — начальник отдела аспирантуры и докторантуры РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Сиротин Игорь Сергеевич — канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Кирьянова Ю.Д., Тарасов И.В., Сокольская И.Б. и др. Синтез фосфазенсодержащих бензоксазиновых мономеров на основе бисфенола А и анилина с регулируемой функциональностью. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2026, № 2 (125), с. 74–93. EDN: VUBPHY

SYNTHESIS OF PHOSPHAZENE-CONTAINING BENZOXAZINE MONOMERS BASED ON BISPHENOL A AND ANILINE WITH ADJUSTABLE FUNCTIONALITY

I.D. Kirianova¹
I.V. Tarasov¹
I.B. Sokolskaya²
A.A. Kuzmich¹
I.S. Sirotin¹

kirianova.i.d@muctr.ru
tarasov.i.v@muctr.ru
irina-sokol@list.ru
kuzmich.a.a@muctr.ru
sirotin.i.s@muctr.ru

¹ **Mendeleev University, Moscow, Russian Federation**

² **State Research Center of the Russian Federation JSC “GNIICHTEOS”, Moscow, Russian Federation**

Abstract

The article describes the synthesis of phosphazene-containing benzoxazine monomers with one to three phosphazene components in a mixture with a benzoxazine monomer based on bisphenol A and aniline. The three-stage synthesis consisted of obtaining phenoxychlorocyclotriphosphazenes with different target substitution degrees (tri, tetra, penta) in the first stage,

Keywords

Phosphazene-containing benzoxazines, organophosphazenes, polybenzoxazines, modification of benzoxazines, hexachlorocyclotriphosphazene, aryloxcyclotriphosphazene

then adding bisphenol A to the resulting mixture of phenoxychlorocyclotriphosphazenes (obtaining a mixture of hydroxyaryloxyphenoxyphosphazenes) and performing Mannich condensation in the final stage of the synthesis by adding aniline and paraformaldehyde to the resulting hydroxyaryloxyphenoxyphosphazenes. Using ^{31}P NMR spectroscopy, the substitution reaction time was determined in the synthesis of model systems of phenoxychlorophosphazenes: for triphenoxytrichlorocyclotriphosphazene (triPhChPh), the reaction time was 12 h, for tetraphenoxydichlorocyclotriphosphazene (tetraPhChPh) was 12 h, for pentaphenoxymonochlorocyclotriphosphazene (pentaPhChPh) was 18 h. The experimental degrees of substitution were compared with the theoretical ones. The composition and chemical structure of the products were confirmed using ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spectroscopy, MALDI-TOF mass spectrometry and X-ray fluorescence spectrometry (elemental analysis for P and Cl)

Received 15.04.2025

Accepted 19.08.2025

© Author(s), 2026

The work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 22-73-10242)

REFERENCES

- [1] Zhang K., Liu J., Ishida H. An ultrahigh performance cross-linked polybenzoxazole *via* thermal conversion from poly(benzoxazine amic acid) based on smart *o*-benzoxazine chemistry. *Macromolecules*, 2014, vol. 47, no. 24, pp. 8674–8681. DOI: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma502297m>
- [2] Ishida H., Agag T. Handbook of benzoxazine resins. Elsevier, 2011.
- [3] Sirotin I.S., Sarychev I.A., Vorobyeva V.V., et al. Synthesis of phosphazene-containing, bisphenol A-based benzoxazines and properties of corresponding polybenzoxazines. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 6, art. 1225. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12061225>
- [4] Van der Veen I., de Boer J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 2012, vol. 88, no. 10, pp. 1119–1153. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.067>
- [5] Weil E.D., Levchik S.V. Phosphorus flame retardants. In: Kirk — *Othmer encyclopedia of chemical technology*. Wiley, 2017, pp. 1–34. DOI: <https://doi.org/10.1002/0471238961.1608151923050912.a01.pub3>
- [6] Lu S.Y., Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 2002, vol. 27, no. 8, pp. 1661–1712. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00018-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00018-7)

- [7] You G., Cheng Z., Peng H., et al. The synthesis and characterization of a novel phosphorus–nitrogen containing flame retardant and its application in epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, vol. 131, no. 22, art. 41079. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.41079>
- [8] Zarybnicka L., Machotova J., Kopecka R., et al. Effect of cyclotriphosphazene-based curing agents on the flame resistance of epoxy resins. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 1, art. 8. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13010008>
- [9] Wu X., Zhou Y., Liu S., et al. Highly branched benzoxazine monomer based on cyclotriphosphazene: synthesis and properties of the monomer and polybenzoxazines. *Polymer*, 2011, vol. 52, no. 4, pp. 1004–1012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.01.003>
- [10] Ma H., Zhao C., Qui J., et al. Synthesis of branched benzoxazine monomers with high molecular mass, wide processing window, and properties of corresponding polybenzoxazines. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, vol. 134, no. 6, art. 44453. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.44453>
- [11] Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., et al. Synthesis of oligomeric epoxycyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 2017, vol. 192, no. 5, pp. 544–554. DOI: <http://doi.org/10.1080/10426507.2016.1274752>
- [12] Tarasov I.V., Oboishichikova A.V., Borisov R.S., et al. Phosphazene-containing epoxy resins based on bisphenol F with enhanced heat resistance and mechanical properties: synthesis and properties. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 21, art. 4547. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14214547>
- [13] Sarychev I.A., Sirotin I.S., Borisov R.S., et al. Synthesis of resorcinol-based phosphazene-containing epoxy oligomers. *Polymers*, 2019, vol. 11, no. 4, art. 614. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11040614>
- [14] Zhao S., Pei L., He J., et al. Curing mechanism, thermal and ablative properties of hexa-(4-amino-phenoxy) cyclotriphosphazene/benzoxazine blends. *Compos. B Eng.*, 2021, vol. 216, art. 108838. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108838>
- [15] Bornosuz N.V., Gorbunova I.Yu., Kireev V.V., et al. Synthesis and application of arylaminophosphazene as a flame retardant and catalyst for the polymerization of benzoxazines. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 2, art. 263. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13020263>
- [16] Zhou H., Qiu S., Mu X., et al. Polyphosphazenes-based flame retardants: a review. *Compos. B Eng.*, 2020, vol. 202, art. 108397. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108397>
- [17] Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Suraeva O.V., et al. Synthesis of oligomeric chlorophosphazenes in the presence of ZnCl₂. *Polym. Sci. Ser. B*, 2013, vol. 55, no. 1-2, pp. 63–68. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1560090413020048>
- [18] Lide D.R., ed. CRC handbook of chemistry and physics. CRC Press, 2016.

- [19] Allcock H.R. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry. *Chem. Rev.*, 1972, vol. 72, no. 4, pp. 315–356. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr60278a002>
- [20] Allcock H.R. Phosphorus-nitrogen compounds. Cyclic, Linear, and High Polymeric Systems. N.Y., London, Academic Press, 1972.
- [21] Bilichenko Yu.V. Funktsionalnye proizvodnye oligomernykh i polimernykh fosfazenov. Diss. kand. khim. nauk [Functional derivatives of oligomeric and polymeric phosphazenes. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, Mendelev Univ., 2008 (in Russ.).

Kirianova I.D. — Laboratory Assistant of Chemical Analysis, Technological Department, Mendelev University (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Tarasov I.V. — Cand. Sc. (Chem.), Assist. Professor, Department of Chemical Technology of Plastics, Mendelev University (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Sokolskaya I.B. — Cand. Sc. (Phys.-Math.), Senior Research Fellow, State Research Center of the Russian Federation JSC “GNIICHTEOS” (Entuziastov schosse 38, Moscow, 105118 Russian Federation).

Kuzmich A.A. — Head of Department of Postgraduate and Doctoral Studies, Mendelev University (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Sirotnin I.S. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemical Technology of Plastics, Mendelev University (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Kirianova I.D., Tarasov I.V., Sokolskaya I.B., et al. Synthesis of phosphazene-containing benzoxazine monomers based on bisphenol A and aniline with adjustable functionality. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2026, no. 2 (125), pp. 74–93 (in Russ.). EDN: VUBPHY