ТИОФОСФОРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ НАТРИЕВЫЕ СОЛИ РИЦИНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. Н. П. Шапкин^{*a*, *}, И. Г. Хальченко^{*a*}, Н. В. Маслова^{*a*}, В. Г. Савченко^{*a*}, Э. А. Токарь^{*a*,*b*}, Е. М. Заяц^{*a*}

^а Дальневосточный федеральный университет, о. Русский, п. Аякс 10, 690922 Россия ^b Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022 Россия *e-mail: npshapkin@gmail.com

> Поступило в редакцию 24 февраля 2022 г. После доработки 28 марта 2022 г. Принято к печати 29 марта 2022 г.

Исследовано взаимодействие рицинолеата натрия с тиофосфорилтрихлоридом в различных условиях. При высокой концентрации рицинолеата натрия с тиофосфорилтрихлоридом взаимодействует в первую очередь спиртовая OH-группа, в выделенном соединении присутствует натрийацильная группа, что подтверждено данными ИК, ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P спектроскопии и элементным анализом. При разбавлении раствора соли в 5 раз реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения как по карбоксилатной, так и по спиртовой группе. По данным гель-хроматографии, молекулярная масса продукта реакции близка к трехзамещенному тиофосфату, состав и структура которого подтверждены элементным анализом и данными ИК, ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P спектроскопии и дифрактометрии. При хроматографировании на силикагеле он распадается, как при гидролизе в слабокислой среде.

Ключевые слова: рицинолеат натрия, трихлортиофосфат, механизм нуклеофильного замещения, тиофосфорилзамещенные полирицинолеаты

DOI: 10.31857/S0044460X22080091, EDN: IOXMAX

Касторовое масло получают из клещевины, на 90-95% оно состоит из глицерила рицинолевой кислоты. Благодаря гидроксильной группе и двойной связи касторовое масло служит сырьем для производства косметических и смазочных материалов [1]. Из касторового масла в присутствии различных катализаторов получают полимеры и композиты [2, 3]. Были разработаны способы синтеза полирицинолевой кислоты с использованием 2-этилгексаноата олова(II) в качестве катализатора [4]. Исследована зависимость выделения конденсационной воды и рекуперации полимера в зависимости от продолжительности реакции, температуры, природы катализатора. На заключительном этапе получен полимер с превосходными функциональными свойствами, который может быть рекомендован в качестве природного биополимера. Рассчитано количество катализатора, необходимое для равновесия между реагентом и продуктом реакции в системе. Максимальная полимеризация наблюдается в присутствии 5% катализатора. Сложный полидодецилат рицинолевой кислоты получен из касторового масла с довольно высоким выходом в две стадии [5]. При его выдерживании при 160°С в атмосфере СО при повышенном давлении в присутствии кобальтопиридинового катализатора образуется полимер с высокой молекулярной массой. На основе касторового масла получены термопластичные полимеры с использованием катализатора октакарбонилдикобальта $Co_2(CO)_8$, а из производных касторового масла и титаната бария – новые наноструктурированные пьезоэлектрики [6].

Касторовое масло и рицинолевая кислота привлекают внимание многих исследователей не только возможностью получения из них композитов и

Схема 1.

полимеров, но также перспективой использования при производстве биотоплива [7–10], которое по сравнению с петродизелем способно к восстановлению, имеет более высокую биоразлагаемость, чем ископаемые виды топлива, нетоксично, характеризуется смазочными свойствами, не содержит серы и ароматических соединений, не приводит к увеличению уровня углекислого газа в атмосфере.

Сведения об элементоорганических эфирах рицинолевой кислоты довольно ограничены. При взаимодействии с силанами рицинолевая кислота образует эфирную связь Si–O–C [11], соли рицинолевой кислоты, растворимые в органических растворителях, взаимодействуют с тетрахлоридом кремния с образованием рицинолеатов кремния [12, 13].

Эфиры фосфорных кислот достаточно хорошо изучены [14–18], в то время как образование эфиров тиофосфорных кислот с высшими жирными кислотами практически не изучено. Органические тиофосфаты относятся к превосходным трибодобавкам в машинное масло [14]. Касторовое масло – один из компонентов смазок, но сведения о тиофосфорилпроизводных касторового масла отсутствуют. Нами исследовано взаимодействие натриевой соли рицинолевой кислоты с тиофосфорил трихлоридом, которое предположительно протекает с образованием сложноэфирной связи по гидроксильной группе (схема 1).

Г

Реакцию проводили в спиртово-бензольных растворах при 50°С при соотношениях спирт-бензол 1:1 и 5:1. В обоих случаях выпадал осадок хлорида натрия. После удаления растворителей выделены продукты реакции 1 и 2, которые очищали экстракцией петролейным эфиром. Для каждого продукта реакции было выделено по две фракции: А, Б (1) и В, Г (2). Фракции А и В представляли собой белые воскообразные вещества, нерастворимые в петролейном эфире. Фракции Б и Г – бесцветные жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях. В табл. 1 представлены выход, элементный анализ и брутто-формулы всех фракций.

Определение молекулярно-массового распределения растворимых фракций Б и Г проводили в толуоле. Главное соединение фракции В имеет молярную массу 800–900 ед., на хроматограмме фракции Г наблюдаются два максимума с массами 1000 и 600 ед. (рассчитанная молярная масса

Фракция	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %				Формула
		Na	С	S	Р	Na	С	S	Р	Формула
А	64.5	5.0	58.3	2.9	2.9	5.1	57.9	2.9	2.8	[NaOC(O)C ₁₇ H ₃₂ O] _{2.5}
										(OC ₁₇ H ₃₂ COO) _{0.5} PS·6H ₂ O
Б	18.6	1.4	62.7	3.0	2.7	1.1	62.5	3.1	3.0	(OC ₁₇ O ₃₂ COO) _{2.5}
										$[NaOC(OC_{17}H_{32}O)]_{0.5} \cdot 2H_2O$
В	32.8	5.2	62.7	3.0	2.7	5.5	61.8	3.0	2.9	[(NaOC(O)C ₁₇ H ₃₂ O] _{2.7}
										$(OC_{17}H_{32}COO)_{0.3}PS\cdot 2H_2O$
Г	45.9	1.5	62.5	3.1	2.8	1.0	61.8	3.0	2.9	[NaOC(O)C ₁₇ H ₃₂ O] _{0.4}
										$(OC_{17}H_{32}COO)_{2.6}\cdot 4H_2O$

Таблица 1. Элементный состав фракций А-Г продуктов синтеза 1 и 2

٦



Рис. 1. Дифрактограмма фракции А.

для фракций Б и Г 1050–1130 ед. в зависимости от количества воды и атомов натрия). Второй пик соответствует молярной массе ди(рицинолеато)тиофосфорной кислоте.

Для нерастворимой фракции А проведен рентгенофазовый анализ. Характер дифрактограммы соответствует кристаллической соли рицинолеата натрия [13], но количество отражений значительно больше (как в слоистой структуре муллита, рис. 1). Дифрактограммы воскообразных фракций А и В аналогичны между собой [13].

ИК спектры нерастворимых фракций А, В идентичны друг другу. В спектрах наблюдаются полосы поглощения при 645–650 см⁻¹ (валентные колебания связи P=S), 960–1033 см⁻¹ (колебания связи S=P–O–C), 2856–2920 см⁻¹ (валентные колебания связей С–H в группах CH₂ и CH₃), 1245, 1299, 1375 см⁻¹ (деформационные колебания связи С–H). Валентные колебания связи C=O в связанной эфирной карбоксильной группе наблюдаются в области 1735 см⁻¹, полоса при 1560 см⁻¹ принадлежит колебаниям связи C=O в координированной группе с ионом натрия [15, 19].

ИК спектры растворимых фракций Б и Г также идентичны друг другу. Главная особенность их спектров – отсутствие полос поглощения при 1735 и 1560 см⁻¹; полоса при 1710 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связи С=О в свободной карбоксильной группе. Для фракций А и Б записаны спектры ЯМР ²³Na в ДМСО. В спектре ЯМР ²³Na нерастворимой фракции А наблюдается сигнал при 2.5 м. д., в спектре растворимой фракции Б резонанс ядер натрия наблюдается при 0.5 м. д. Сдвиг в сторону слабого поля связан с уменьшением координации иона натрия с карбоксильной группой в тририцинолеат-анионе.

Спектры ЯМР ¹H, ¹³С и ³¹Р растворимых фракций Б и Г идентичны. В спектрах ЯМР ¹H фракций Б и Г наблюдается сигнал в диапазоне 0.86– 0.88 м. д. с интенсивностью 9H, принадлежащий протонам группы CH₃. В диапазоне 1–4 м. д. наблюдается сигнал протонов алифатических групп в цепи рицинолевого фрагмента, сигналы в области 6–5.4 м. д. соответствуют резонансу протонов при двойной связи.

В спектрах ЯМР ¹³С фракций Б и Г сигналы в области 14.0–36.3 м. д принадлежат атомам углерода в группах CH₃ и CH₂. В области 60–63 м. д. наблюдается резонанс атома углерода в группе С–ОН, в области 125, 128–132.5, 132.9 м. д. регистрируются сигналы групп атомов углерода в двух различных фрагментах с двойными связями, при 173.7 м. д. – сигнал атома углерода карбоксигрупны. В спектре ЯМР ³¹Р фракции Б фиксируются два сигнала при 67.7 и 57.5 м. д. с соотношением 0.1:1.0. Это свидетельствует о присутствии примеси в количестве 10%.



Рис. 2. Гель-хроматограмма фракции Д.

Для нерастворимых фракций A и B записаны твердотельные спектры ЯМР³¹Р. В спектре наблюдается интенсивный сигнал при 57 м. д. и слабый сигнал при 68.3 м. д. Исходя из данных ЯМР³¹Р, можно предположить несколько вариантов окружения атома фосфора: $P^1 - 67-68$, $P^2 - 63-64$, $P^3 - 57$ м. д. (схема 2).

Для определения состава фракций Б и Г, растворимых в толуоле, проведена тонкослойная хроматография. На хроматограмме наблюдались два пятна: одно оставалось на старте, второе имело $R_{\rm f}$ 0.3. После пропускания фракций Б и Г через слой силикагеля выделены фракции Д и Е (табл. 2). На гель-хроматограмме фракции Д наблюдалось большое число пиков (рис. 2). Такое количество пиков на гель-хроматограмме связано с разрушением эфирной связи С-О-Р(S) при взаимодействии с гидроксильными группами на поверхности силикагеля, так как связь элемент-кислород в карбоксигруппе легко разрушается под действием кислоты [13]. Это подтверждается снижением соотношения серы к фосфору, которое колеблется от 1.5 до 2 (табл. 2), и образованием соединений с различными молярными массами.

ИК спектры фракций Д и Е имеют более простую структуру. Вместо трех полос в области





Схема 3.

$$(C_{18}H_{32}O_{3}Na)_{3}P(S) + H_{2}O$$

 $\xrightarrow{3HCl}$ $(C_{18}H_{32}O_{3}H)_{2}P(S)OH + C_{18}H_{34}O_{3}$

1735–1560 см⁻¹ наблюдается полоса свободной карбоксильной группы при 1710 см⁻¹. Интенсивность полосы колебаний связи P=S [14] снижается, и появляется полоса связи P=O при 1282 см⁻¹ [18], т. е. после взаимодействия фракций Д и Е с поверхностью силикагеля протекает гидролиз с перераспределением атомов в окружении атома фосфора.

Для выяснения строения нерастворимых фракций А и В был проведен гидролиз фракции А 2%ным раствором соляной кислоты (схема 3) с последующей экстракцией эфиром продукта гидролиза.

После отгонки эфира был выделен продукт гидролиза Ж (найдено, %: С 66.9; S 2.9; Р 1.9). Из фракции В аналогично получен гидролизат З. По данным гель-хроматографии продукта гидролиза Ж, молекула тиофосфорилпроизводного рицинолевой кислоты разрушается, о чем свидетельствует образование нескольких соединений с различными молярными массами.

В ИК спектре гидролизата Ж появляется полоса C=O в свободной карбоксильной группе

Drowing		Driver 0/			
Фракция	С	Р	S	- Быход, 70	
Д	69.9	1.4	2.2	43.3	
E	69.2	1.5	2.2	25.1	

Таблица 2. Элементный состав фракций Д и Е



Рис. 3. Структура поли-120,120',120''-тиофосфорилтрис(рицинолеата натрия). (а) – упаковка в двухмерном пространстве, (б) – упаковка в трехмерном пространстве.

при 1708–1710 см⁻¹ в результате разрыва связи (S)Р–С(O), а также полоса при 1280–1290 см⁻¹ (связь Р=О [18]). В спектрах ЯМР ³¹Р гидролизатов Ж и З наблюдаются сигналы при 63.8, 67.0 м. д. и сигналы меньшей интенсивности при 29, 19, 0.9, 0.36 м. д., которые принадлежат атомам фосфора в различном окружении (схема 4).

Появление в спектре ЯМР ³¹Р сигналов при 26, 20, 19, 0.9, 0.4 м. д. обусловлено протеканием побочных реакций (схема 5) [14, 21, 22]. Присоединение интермедиата HSC₁₈ по двойной связи в рицинолеат-ионе [22] приводит к образованию сульфанилпроизводных.

В результате гидролиза или пропускания через слой силикагеля образуются полимеры за счет по-

лиэфирной конденсации [4], при этом получаются фрагменты полимерной цепи (рис. 3). Различие полимеров, образовавшихся после гидролиза или хроматографирования, заключается в количестве рицинолеатных групп в брутто-формуле (схема 6).

Таким образом, при взаимодействии тиофосфорилтрихлорида с натриевой солью рицинолевой кислоты в смесях спирт-бензол, 1:1 и 5:1, получены два полимера, которые различается количеством натрия, уменьшающимся с увеличением соотношения спирт-бензол, и вариантами окружения пятивалентного атома фосфора в тригональной пирамиде. Реакция протекает как по спиртовому гидроксилу, так и по натрийкарбоксигруппе. Полимеры, содержащие натрий, имеют слоистую структуру, легко гидролизуются в слабокислой



Схема 5.

$$NaC_{18}PS + H_2O \rightarrow NaOH + (HC_{18}O)_2PSOH + C_{18}H$$



Схема 6.

{[(C₁₈)_x(SC₁₈)₂—P(O)₉]_y[(C₁₈)_x—P(S)]_{1-y}}_n
|
OH
$$x = 2, 3, 4.$$

Для полимера с *x* = 4, *y* = 0.33 (0.2 до 1) найдено, %: С 70.5; S 1.8; P 1.3; вычислено, %: С 69.9; S 2.2; P 1.5. Для полимера с *x* = 6, *y* = 0.5 найдено, %: С 68.5; S 2.2; P 1.4; вычислено, %: С 68.5; S 2.5; P 1.6.

среде с образованием полимеров с сульфанильными группами, различающихся вариантами окружения атомов фосфора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы: ацетон (ЧДА), касторовое масло, толуол, диэтиловый эфир – перед синтезом перегоняли, этиловый спирт сушили над металлическим кальцием.

ИК спектры образцов в КВг записаны на приборе PerkinElmer-1000. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе Advance D-8. Спектры ЯМР записывали на приборе Bruker для ядер ¹Н (400.13МГц), ¹³С (100.61 МГц) в ДМСО- d_6 . Для гель-хроматографии использовали колонку высотой 1 м и диаметром 1 см. Колонку заполняли полистиролом, сшитым 2% дивинилбензола, элю-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 8 2022

ент – толуол. Калибровку колонки проводили по триметилтрифенилциклотрисилоксану (408 ед.), трис(ацетилацетату) хрома (350 ед.), октавинилциклосилсесквиоксану (632 ед.), октафенилциклосилсесквиоксану (1030 ед.).

Рицинолеат натрия. Использовали касторовое масло высокой чистоты медицинского назначения. К 60 мл (0.058 моль) триглицирида рицинолевой кислоты приливали 100 мл водного раствора щелочи (4.6 г, 0.12 моль) и 200 мл ацетона. Раствор нагревали и перемешивали несколько минут. Если масло не растворялось полностью, добавляли водный раствор NaOH (2.3 г в 50 мл воды). Полученный раствор приливали к 800 мл ацетона. Выпавшие бесцветные кристаллы отделяли вакуумным фильтрованием, промывали ацетоном. После промывания из фильтрата продолжали выпадать кри-

сталлы. Общий выход 15.3 г (85%). Количество натрия определяли обратным титрованием. Найдено, %: С 60.2; Na 6.8. $C_{18}H_{33}NaO_3 \cdot 2H_2O$. Вычислено, %: С 60.6; Na 6.4.

Тиофосфорилтрихлорид. К 62.41 г (0.3 моль) PCl₅ порциями прибавляли 22.2 г пентасульфида дифосфора и нагревали, пока смесь не становилась жидкой. Полученный PSCl₃ перегоняли при 120–129°C, затем еще раз при 124–125°C. Выход 80%.

Трис(рицинолеат) тиофосфата. *а.* В 50 мл спирта растворяли 19.2 г рицинолеата натрия при нагревании до 50°С и интенсивном перемешивании. После полного растворения соли приливали по каплям 3.39 г. (0.02 моль) PSCl₃, растворенного в 50 мл бензола, в течение 1 ч. Раствор оставляли на 18 ч. Образовавшийся эфир пятивалентного фосфора 1 хорошо растворим в смеси бензол–спирт, 1:1. Осадок хлорида натрия отфильтровывали и взвешивали. Масса хлорида натрия 2.7 г, выход 70%. Растворитель упаривали на роторном испарителе при пониженном давлении, остаток высушивали в вакуумном шкафу до постоянной массы.

б. Реакцию в смеси бензол-спирт, 1:5, проводили аналогично. Смешивали 19.2 г рицинолеата натрия и 250 мл спирта. После полного растворения соли к раствору приливали раствор 3.39 г PSCl₃ в бензоле. Раствор оставляли на 18 ч. Образовавшийся эфир пятивалентного фосфора **2** хорошо растворим в смеси бензол-спирт, 1:1. Осадок хлорида натрия отфильтровывали и взвешивали. Масса хлорида натрия 2.7 г, выход 70%. Растворитель упаривали на роторном испарителе при пониженном давлении, остаток высушивали в вакуумном шкафу до постоянной массы.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шапкин Николай Павлович, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-4287-8917

Хальченко Ирина Григорьевна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-5541-2200

Маслова Наталья Валерьевна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-1814-0234

Савченко Вячеслав Георгиевич, ORCID: https:// orcid.org/0000-0001-8430-6194

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Danlami J.M., Arsad A.B., Zaini M.A.A. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2015. Vol. 47. P. 99. doi 10.1016/j. jtice.2014.10.012
- Scholz V., da Silva J.N. // Biomass & Bioenergy. 2008.
 Vol. 32. N 2. P. 95. doi 10.1016/j.biombioe.2007.08.004
- 3. Долгов Б.Н. // ЖОХ. 1954. Т. 24. С. 861.
- Vadgama R.N., Anil A., Lali A.M. // Heliyon. 2019. N 5. P e01944. doi 10.1016/j.heliyon.2019.e01944
- Quinzler D., Mecking S. // Chem. Commun. 2009. N 36. P. 5400. doi 10.1039/b912294j
- Tang D., Liangsheng Q., Zheng J., Weimin C. // J. Appl. Polymer Sci. 2002. Vol. 84. N 4. P. 709. doi 10.1002/ app.10024.abs
- 7. *Martini N., Schell J.S.* // Plant Oils as Fuels. Berlin: Spinger, 1998. P. 276.
- Demirbas A. // Energy Convers. Manage. 2009. Vol. 50. P. 14. doi 10.1016/j.enconman.2008.09.001
- Ma F., Hanna M.A. // Bioresour. Technol. 1999. Vol. 70. P. 1.
- Keera S.T., El Sabagh S.M., Taman A.R. // Egypt. J. Petrol. 2018. Vol. 27. P. 979. doi 10.1016/j. ejpe.2018.02.007
- Boyer F., Post H.J. // Org. Chem. 1952. Vol. 17. P. 1389. doi 10.1021/jo50010a019
- 12. Pat. 1918338 (1933). Germany.
- Шапкин Н.П., Хальченко И.Г., Маслова Н.В., Грибова В.В., Савченко В.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 7. С. 1385; Shapkin N.P., Khalchenko I.G., Maslova N.V., Gribova V.V., Savchenko V.G. // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. N 7. P. 1385. doi 10.1007/s11172-020-2913-5
- 14. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 752 с.
- Исмаилов В.М., Зыкова Т.В., Москва В.В., Новрузов С.А., Разумов А.И., Ахмедов Ш.Т., Салахутдинов Р.А. // ЖОХ. 1973. Т. 43. № 6. С. 1247.
- Ismailov V.M., Aydin A., Kantaeva M.M. // Phosphorous, Sulfur, Silicon. 1999. Vol. 149. P. 137. doi 10.1080/10426509908037028

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 8 2022

- 17. Аллахвердиева Г.Э., Исмаилов В.М., Мамедов И.А., Гасымов Р.А., Ахундова М.А., Юсубов Н.Н. // Kimya Problemleri. 2019. Vol. 17. N 3. P. 450.
- Lira L.M., Vasilev D., Pilli R.A., Wessjohann L.A. // Tetrahedron Lett. 2013. Vol. 54. P. 1690. doi 10.1016/j. tetlet.2013.01.059
- Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение ИК, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: ВШ, 1971. 264 с.
- 20. Кутырев Г.А., Кашура А.А., Черкасов Р.А., Пудовик А.Н. // ЖОХ. 1985. Т. 55. Вып. 10. С. 2162.
- 21. Кабачник М.И., Мастрюкова Т.А., Курочкин Н.И. // ЖОХ. 1956. Т. 26. С. 2228.
- Оаэ С. Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975. 512 с.

Thiophosphorus-Containing Sodium Salts of Ricinoleic Acid

N. P. Shapkin^{*a*,*}, I. G. Khal'chenko^{*a*}, N. V. Maslova^{*a*}, V. G. Savchenko^{*a*}, E. A. Tokar^{*a*,*b*}, and E. M. Zayats^{*a*}

^a Far Eastern Federal University, Vladivostok, 690922 Russia ^b Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia *e-mail: npshapkin@gmail.com

Received February 24, 2022; revised March 28, 2022; accepted March 29, 2022

The reaction of sodium ricinoleate with thiophosphoryl trichloride under various conditions was studied. At a high concentration of sodium ricinoleate, thiophosphoryl trichloride reacts primarily with the alcohol OH group, and the isolated compound contains a sodium acyl group, which was confirmed by IR, ¹H, ¹³C, ³¹P NMR spectroscopy and elemental analysis data. When the salt solution is diluted 5 times, the reaction proceeds by the mechanism of nucleophilic substitution both on the carboxylate and on the alcohol group. According to gel chromatography data, the molecular weight of the reaction product is close to trisubstituted thiophosphate, the composition and structure of which are confirmed by elemental analysis and IR, ¹H, ¹³C, ³¹P NMR spectroscopy and diffractometry data. During chromatography on silica gel, it decomposes, as during hydrolysis in a slightly acidic medium.

Keywords: sodium ricinoleate, trichlorothiophosphate, nucleophilic substitution mechanism, thiophosphoryl-substituted polyricinoleates