

ЭФИРЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

А. А. Гринева, А. В. Зорина, Н. В. Столповская, А. В. Фалалеев, М. Ю. Крысин

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 25.03.2014 г

Аннотация. Изучено взаимодействие метиловых эфиров жирных кислот растительных масел с этиленгликолем. Показано, что с метиловыми эфирами жирных кислот подсолнечного масла реакция протекает только с образованием моноэфира.

Ключевые слова: эфиры этиленгликоля и жирных кислот, поверхностно-активные вещества, растительное масло.

Abstract. Reaction between methyl esters of fatty acid vegetable oils and ethylene glycol has been studied. It is shown that synthesis of ethylenglycol esters of fatty acids of sunflower oil carry out only with formation of monoesters.

Keywords: esters ethylene glycol and fatty acid, surfactants, vegetable oil.

Из литературных данных известно, что этиленгликоли и их производные обладают поверхностно-активными свойствами и находят широкое применение как присадки к топливу [1] и составляющие косметических и моющих средств [2-4].

В настоящее время для получения поверхностно-активных веществ (ПАВ) с улучшенными характеристиками широко используются продукты этоксилирования спиртов, амидов, сложных эфиров и т.д. [5-6]. Введение в реакцию этиленгликолей позволяет синтезировать аналоги этоксилированных ПАВ без использования этиленоксида. В настоящей работе исследованы способы получения сложных эфиров этиленгликоля и жирных кислот растительных масел.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью синтезированных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на комплексе Agilent 7890B/5977A MSD с масс-селективным детектором. Температура узла ввода пробы 250 °С, аналитического интерфейса 150/230 °С. Разделение проводили на капиллярной колонке HP-5MS UI с неподвижной фазой

(30м x 0.250мм x 0.25 μм). Скорость потока газа-носителя 2.5 мл/мин, средняя линейная скорость газа-носителя 48.7 см/сек. Объём вводимой пробы 0.5 мкл, без деления потока, давление 1.7 бар; температурный режим: 60°С – изотерма 5 мин., нагрев 5К/мин., до 290°С, изотерма – 19 минут. Регистрацию сигнала проводили по полному ионному току (ПИС) в диапазоне масс m/z 50-550.

Эфиры этиленгликоля жирных кислот подсолнечного масла I.

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную ловушкой Дина-Старка с обратным холодильником, термометром и верхнеприводной мешалкой загружали 0.45 моль этиленгликоля, добавляли 1.2 г гидроксида натрия в качестве катализатора. После растворения катализатора к реакционной массе приливали 0.3 моль метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла, полученных по методике [7]. Смесь нагревали до 210 °С и выдерживали при данной температуре в течение 2-х часов. Реакционную массу промывали 50 мл нагретой до 50 °С дистиллированной воды, затем 50 мл 1% раствора лимонной кислоты и снова 50 мл теплой воды. Собирали верхний слой эфира. Для эффективного разделения водного и эфирного слоев использовали метод центрифугирования. Выход 75%. Хромато-масс-спектрометрический анализ: содержание моноэфиров 100%: 2-гидроксиэтилмирилат (0.08%), 2-гидроксиэтилпальмитат (15.50%), 2-гидрок-

© Гринева А. А., Зорина А. В., Столповская Н. В., Фалалеев А. В., Крысин М. Ю., 2014

сизетиллинолеат (64.24%), 2-гидроксиэтилолеат (13.39%), 2-гидроксиэтилстеарат (4.30%), 2-гидроксиэтиловый эфир октадекадиеновой кислоты (0.91%).

Эфиры этиленгликоля жирных кислот пальмового масла 2.

Получали аналогично. Выход 77%, т.пл. 46-48 °С. Хромато-масс-спектрометрический анализ: содержание моноэфиров 91.2%, диэфиров 8.8%: 2-гидроксиэтилмиристал (0.33%), 2-гидроксиэтилпальмитат (43.04%), 2-гидроксиэтиллинолеат (6,15%), 2-гидроксиэтилолеат (37.93%), 2-гидроксиэтилстеарат (3.20%), этилендипальмитат (4.08%), смесь гомологов 1,2-диилового эфира октадекадической кислоты (4.74%).

Эфиры этиленгликоля жирных кислот кокосового масла 3а.

Получали аналогично. Выход 75%, т.пл. 36-38 °С. Хромато-масс-спектрометрический анализ: содержание моноэфиров 58%, диэфиров 42%: 2-гидроксиэтилоктаноат (1.53%), 2-гидроксиэтилдеcanoат (3.88%), 2-гидроксиэтиллаурат (33.63%), 2-гидроксиэтилмиристал (11.01%), 2-гидроксиэтилпальмитат (3.57%), 2-гидроксиэтиллинолеат (0.44%), 2-гидроксиэтилолеат (1.42%), 2-гидроксиэтилстеарат (0,23%), этилен-дикаприлат (3.40%), этилендикаприлат (5.57%), этилендилаурат (20.89%), этилендимиристал (9.61%), этилендипальмитат (2.50%).

Эфиры этиленгликоля жирных кислот кокосового масла 3б.

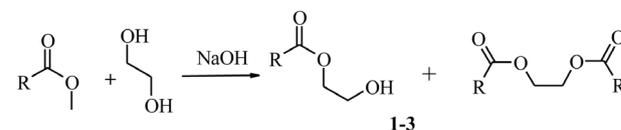
В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную ловушкой Дина-Старка с обратным холодильником, термометром и верхнеприводной мешалкой загружали 0.9 моль этиленгликоля, добавляли 1.2 г гидроксида натрия в качестве катализатора. После растворения катализатора к реакционной массе приливали 0.3 моль метиловых эфиров жирных кислот кокосового масла. Смесь нагревали до 210 °С и выдерживали при данной температуре в течение 2-х часов. Реакционную массу промывали 50 мл нагретой до 50 °С дистиллированной воды, затем 50 мл 1% раствора лимонной кислоты и снова 50 мл теплой воды. Собирали верхний слой эфира. Для эффективного разделения водного и эфирного слоев использовали метод центрифугирования. Выход 78%, т.пл. 38-40 °С. Хромато-масс-спектрометрический анализ: содержание моноэфиров 72%, диэфиров 28%: 2-гидроксиэтилоктаноат (1.85%), 2-гидроксиэтилдеcanoат (5.02%), 2-гидроксиэтиллаурат (42.56%), 2-гидроксиэтилмиристал (15.06%), 2-гидроксиэтилпальмитат (4.60%), 2-гидроксиэтиллинолеат (0.09%), 2-гидроксиэтилолеат (1.16%), 2-гидроксиэтилстеарат (0.27%), этилен-дикаприлат (1.74%), этилендикаприлат (3.68%), этилендилаурат (14.68%), этилендимиристал (6.60%), этилендипальмитат (1.55%).

доксиэтилпальмитат (4.60%), 2-гидроксиэтиллинолеат (0.09%), 2-гидроксиэтилолеат (1.16%), 2-гидроксиэтилстеарат (0.27%), этилен-дикаприлат (1.74%), этилендикаприлат (3.68%), этилендилаурат (14.68%), этилендимиристал (6.60%), этилендипальмитат (1.55%).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве исходного субстрата для получения эфиров этиленгликоля чаще всего используют свободные жирные кислоты. Реакция протекает в присутствии основного катализатора. Эквимолярное соотношение реагентов приводит к образованию смеси моно- и диэфиров, трехкратный избыток этиленгликоля приводит к увеличению содержания моноэфира [1, 8]. Кроме этого, получение эфиров этиленгликоля возможно переэтерификацией триглицеридов [9-10]. Для получения эфиров этиленгликоля широко используется ферментативный катализ [11-12].

В данной работе были исследованы реакции метиловых эфиров жирных кислот подсолнечно-го, пальмового и кокосового масел с этиленгликолем (Схема 1).



R= остатки жирных кислот подсолнечного масла (1),
остатки жирных кислот пальмового масла (2),
остатки жирных кислот кокосового масла (3)

Схема 1. Синтез эфиров этиленгликоля и жирных кислот растительных масел.

Мониторинг различных основных катализаторов (гидроксид натрия, гидроксид калия, метилат натрия) показал, что природа последних практически не влияет на время протекания и выход продуктов реакции. В связи с этим для проведения процессов использовали наиболее доступный и недорогой гидроксид натрия в количестве 1 % от общей массы загрузки.

Интересные результаты были найдены в ходе проведения анализа структуры полученных эфиров этиленгликоля методом хромато-масс спектрометрии. Установлено, что в реакции метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла с этиленгликолем образуются только моноэфиры (рис. 1). Анализ эфиров этиленгликоля и жирных кислот пальмового масла показал, что в данном случае образуются незначительные количества (менее 10 %) диэфиров этиленгликоля (рис. 2).

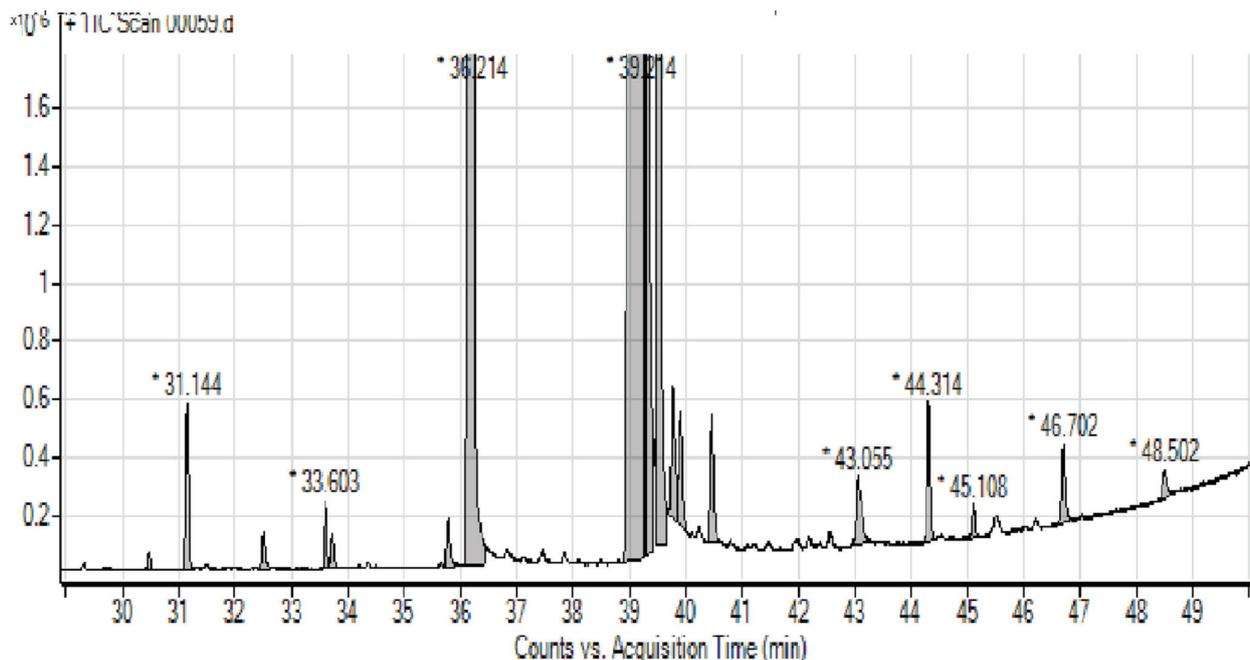


Рис. 1. Интегрированная сканированная хроматограмма (ТIC) 2-гидроксиэтиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла (1).

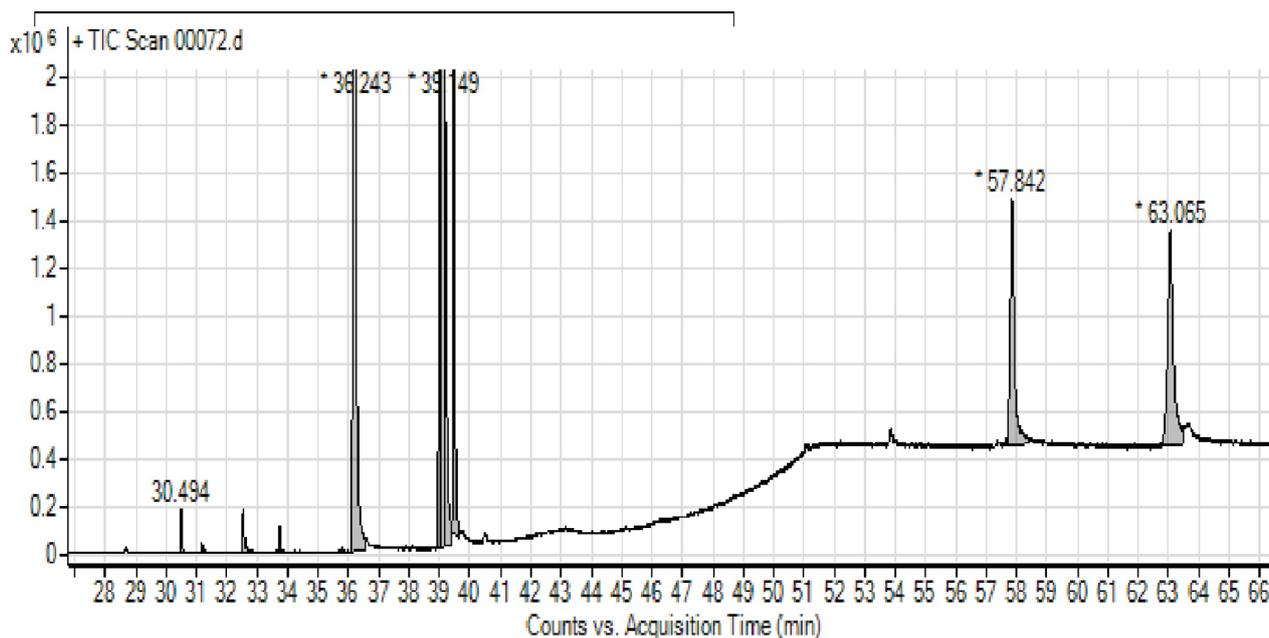


Рис. 2. Интегрированная сканированная хроматограмма (ТIC) смеси 2-гидроксиэтиловых и 1,2-этанediловых эфиров жирных кислот пальмового масла (2).

Исследование продуктов переэтерификации метиловых эфиров кокосового масла этиленгликолем показало, что в данном случае содержание диацилпроизводных этиленгликоля увеличивается. В исследуемой смеси, практически в равном соотношении, присутствуют моно- и диэфиры жирных кислот этиленгликоля (рис. 3).

В целях увеличения содержания моноацилпроизводных для метиловых эфиров кокосового

масла была исследована реакция переэтерификации с использованием 3-кратного избытка этиленгликоля. В полученной смеси, присутствующие моноацилпроизводные этиленгликоля практически в 2,5 раза преобладают над их дизамещёнными гомологами (рис. 4). Что позволяет говорить о зависимости соотношения получаемых моно- и диацилпроизводных от количества этиленгликоля введённого в реакцию.

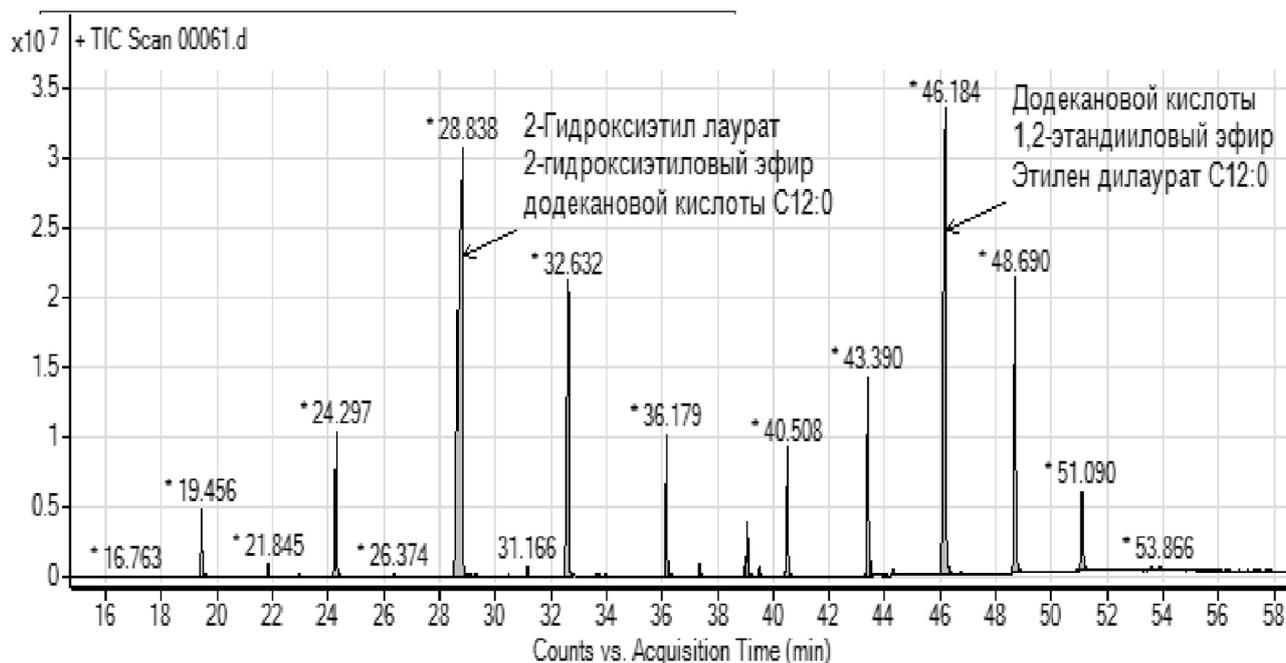


Рис. 3. Интегрированная сканированная хроматограмма (TIC) смеси 2-гидроксиэтиловых и 1,2-этанглиловых эфиров жирных кислот кокосового масла (3 а). Соотношение реагентов метиловые эфиры жирных кислот кокосового масла : этиленгликоль = 1 : 1,5.

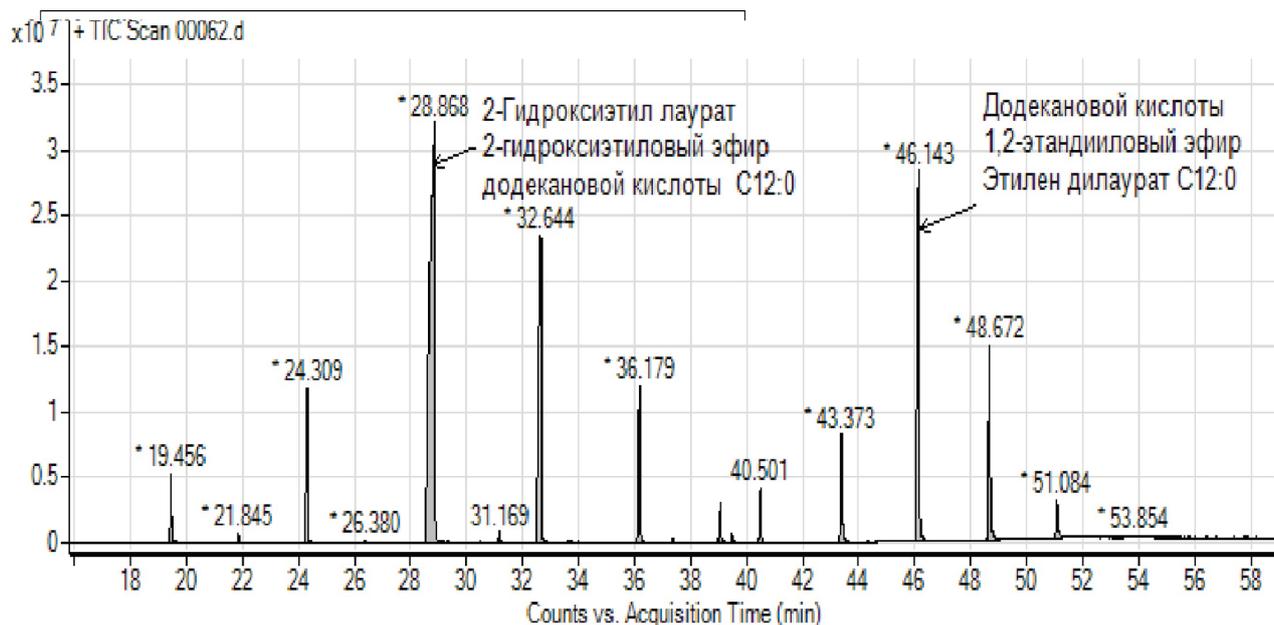


Рис. 4. Интегрированная сканированная хроматограмма (TIC) смеси 2-гидроксиэтиловых и 1,2-этанглиловых эфиров жирных кислот кокосового масла (3 б). Соотношение реагентов метиловые эфиры жирных кислот кокосового масла : этиленгликоль = 1 : 3.

Физико-химические характеристики эфиров этиленгликоля и жирных кислот растительных масел представлены в таблице 1.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о влиянии длины углеводородного радикала и степени ненасыщенности исходных жирных кислот на селективность реакции

ацилирования этиленгликоля. Метиловые эфиры подсолнечного масла, содержащие большое количество остатков ненасыщенных жирных кислот с длиной углеводородного радикала ≥ 15 , ацилируют одну гидроксильную группу этиленгликоля, в то время как метиловые эфиры кокосового масла, содержащие остатки насыщенных жирных кислот

Характеристики эфиров этиленгликоля и жирных кислот растительных масел.

Соединение	pH (5% р-р) (ГОСТ 22567.5-93)	Кислотное число, мгКОН/г (ГОСТ Р 52110-2003)	Эфирное число, мгКОН/г (ГОСТ 26549-85)	Число омыления, мгКОН/г (ГОСТ Р 26549-85)	Соотноше- ние моно- и диэфира	Содержание основного вещества, %
Эфиры этиленгликоля и жир- ных кислот подсолнечного масла 1	6,1	0,89	188,27	189,16	1:0	98
Эфиры этиленгликоля и жир- ных кислот пальмового масла 2	6,8	0,31	193,9	194,21	10:1	98
Эфиры этиленгликоля и жир- ных кислот кокосового масла 3 а	7,1	2,4	216,33	218,77	1:1	98
Эфиры этиленгликоля и жир- ных кислот кокосового масла 3 б	8,1	0,3	212,52	212,79	2,5:1	98

лот с короткой углеводородной цепочкой в равной степени образуют моно- и диацилпроизводные этиленгликоля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что на основе реакции метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла возможен синтез моноацилпроизводных этиленгликоля, из метиловых эфиров жирных кислот пальмового и кокосового масел образуется смесь моно- и диацилпроизводных в различных соотношениях.

Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N 02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Synthesis of ethylene glycol esters of petroleum acids and their use as diesel additives / T. A. Mamedova [et al] // Petroleum chemistry. — 2011. — V. 5, № 3. — P. 222-225.
2. Khromova Yu.L. Lecithin organogels containing poly(ethylene glycol) monolaurate / Yu. L. Khromova, E. V. Shumilina, Yu. A. Shchipunov // Colloid Journal. — 2001. — V. 63, No 2. — P. 242-247.
3. The influence of the polar head and the hydrophobic chain on the skin penetration enhancement effect of poly(ethylene glycol) derivatives / A. Casiraghi [et al] // AAPS PharmSciTech. — 2012. — V. 13, No 1. — P. 247-253.
4. Shelf stable skin cleansing liquid with gel forming polymer, lipid and crystalline ethylene glycol fatty acid ester: пат. US 5674511; США; МПК А61К 7/00; С11Д 9/24; С11Д 9/48; С11Д 17/00 / М. L. Kacher [et al].; заявитель и патентообладатель The

Procter & Gamble Company. — № US19960722699; заявл. 30.09.1996; опубл. 07.10.1997. — 11 с.

5. El-Shattory Yo. A. Ethoxylation of fatty acids fractions of overused vegetable oils / Yo. A. El-Shattory, G. A. Abo El-Wata, S. M. Aly // J. Surfact. Deterg. — 2011. — V. 14. — P. 151-160.

6. Direct ethoxylation of longer-chain aliphatic ester / W. Hreczuch [et al] // J. Surfact. Deterg. — 2001. — V. 4, No 2. — P. 167-173.

7. Гетерогенная система гидроксид калия / активированный уголь как катализатор в реакции переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла метанолом / Х. С. Шихалиев [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2013. — Т.15, No 4. — С.454-456.

8. Chemistry and Technology of Surfactant / Edited by Richard J. Farn, 2006. 353 p.

9. Jiratumnukul N. Preparation of glycol esters of soybean oil fatty acids and their potential as coalescent aids in paint formulations / N. Jiratumnukul, M. R. Van De Mark // JAOCS. — 2000. — V. 77, No 7. — P. 691-697.

10. O'Lenick A. J. Evaluation of polyoxyethylene glycol esters of castor, high-erucic acid rapeseed, and soybean oils / A. J. O'Lenick // J. Surfact. Deterg. — 2000. — V. 3, No 2. — P. 201-206.

11. Kinetics and quantitative structure-activity relationships for Pseudomonas sp. lipase-catalyzed hydrolysis of both monoesters and diesters of ethylene glycol / Shyh-Ying Chiou [et al.] // JAOCS. — 2006. — V. 83, No 3. — P. 201-207.

12. Ghosh M. Enzymatic preparation of polyethylene glycol esters of castor oil fatty acids and their surface-active properties / M. Ghosh, D. K. Bhattacharyya // J. Surfact. Deterg. — 1998. — V. 1, No 4. — P. 503-505.

Крысин Михаил Юрьевич — д.х.н., профессор кафедры органической химии; Воронежский Государственный Университет; тел.: (4732) 208433; e-mail: kaf261@rambler.ru

Зорина Анна Вячеславовна — к.х.н., доцент кафедры органической химии; Воронежский Государственный Университет; тел.: (4732) 208521; e-mail: khrum1@bk.ru

Фалалеев Александр Владимирович — к.х.н., старший научный сотрудник Воронежский Государственный Университет; тел.: (4732) 208521; e-mail: my_job@smtp.ru

Столповская Надежда Владимировна — к.х.н., доцент кафедры органической химии; Воронежский Государственный Университет; тел.: (4732) 208521; e-mail: gusnv@yandex.ru

Гринева Алина Алексеевна — студент кафедры органической химии; Воронежский Государственный Университет; тел.: (4732) 208521; e-mail: grinyova.alina@mail.ru

Krysin Mikhail Yu. — Dr. Sci., professor of organic chemistry department, Voronezh State University, tel.: (4732) 208433; e-mail: kaf261@rambler.ru

Zorina Anna V. — PhD, senior lecturer of organic chemistry department, Voronezh State University, tel.: (4732) 208521; e-mail: khrum1@bk.ru

Falaleev Alexandr V. — Ph. D., Senior Researcher, Voronezh State University, tel.: (4732) 208521; e-mail: my_job@smtp.ru

Stolpovskaya Nadezhda V. — PhD, senior lecturer of organic chemistry department, Voronezh State University, tel.: (4732) 208521; e-mail: Gusnv@yandex.ru

Gryneva Alina A. — student of organic chemistry department, Voronezh State University, tel.: (4732) 208521; e-mail: grinyova.alina@mail.ru