

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ЭФИРОВ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ 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 08.09.2014 г.

Аннотация. Изучено взаимодействие метиловых эфиров жирных кислот растительных масел с диэтиленгликолем. Показано, что особенности жирно-кислотного состава растительного масла влияют на условия проведения реакции и структуру синтезируемых эфиров.

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

Abstract. Reaction between methyl esters of fatty acids vegetable oils and diethylene glycol has been studied. It is shown that features of fatty acid composition of vegetable oil effect on reaction conditions and structure synthesized esters.

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

Эфиры этиленгликолей жирных кислот применяются в промышленности как ароматизаторы и эмульгаторы [1-2]. Физико-химические характеристики, такие как вязкость, температура вспышки и другие, позволяют использовать эти соединения в качестве добавок в смазочных маслах [3]. Главное применение ацилэтиленгликоли получили в составе косметических средств как увлажняющие агенты [4].

Эфиры ди- и полиэтиленгликоля представляют собой альтернативный вариант этоксилированных поверхностно-активных веществ (ПАВ), получаемых с использованием взрывоопасного и токсичного этиленоксида [5-6]. В настоящей работе исследованы особенности получения сложных эфиров диэтиленгликоля и жирных кислот подсолнечного, пальмового и кокосового масел переэтерификацией соответствующих метиловых эфиров.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Контроль за ходом реакций осуществляли методом тонкослойной хроматографии 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 диэтиленгликоля жирных кислот подсолнечного масла 1.

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную ловушкой Дина-Старка с обратным холодильником, термометром и верхнеприводной мешалкой, загружали 0,45 моль (47,7 г) диэтиленгликоля, добавляли 0,2 г сухого метилата натрия в качестве катализатора. После растворения катализатора к реакционной массе приливали 0,18 моль (52,6 г) метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла, полученных по методике [7]. Смесь нагревали до 210 °С и выдерживали при данной температуре в течение 3-х часов. Реакционную массу

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

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 %. Хромато-масс-спектрометрический анализ: содержание моноэфиров 100%: 2-(2-гидроксиэтокси)-этилпальмитат (2,7 %), 2-(2-гидроксиэтокси)-этиллинолеат (43,2 %), 2-(2-гидроксиэтокси)-этилолеат (51,2 %), 2-(2-гидроксиэтокси)-этилстеарат (2,9 %).

Эфиры этиленгликоля жирных кислот пальмового масла 2.

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную ловушкой Дина-Старка с обратным холодильником, термометром и верхнеприводной мешалкой, загружали 0,72 моль (76,3 г) диэтиленгликоля, добавляли 0,25 г сухого метилата натрия в качестве катализатора. После растворения катализатора к реакционной массе приливали 0,18 моль (51,1 г) метиловых эфиров жирных кислот пальмового масла, полученных по методике [7]. Смесь нагревали до 220 °С и выдерживали при данной температуре в течение 4-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 88,4 %, диэфиров 11,6 %: 2-(2-гидроксиэтокси)-этилмиририлат (15,4 %), 2-(2-гидроксиэтокси)-этилпальмитат (43,3 %), 2-(2-гидроксиэтокси)-этилолеат (23,4 %), 2-(2-гидроксиэтокси)-этилстеарат (6,5 %), смесь оксибисэтан-2,1-диоловых эфиров жирных кислот (11,6 %).

Эфиры этиленгликоля жирных кислот кокосового масла 3.

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную ловушкой Дина-Старка с обратным холодильником, термометром и верхнеприводной мешалкой, загружали 0,72 моль (76,3 г) диэтиленгликоля, добавляли 0,23 г сухого метилата натрия в качестве катализатора. После растворения катализатора к реакционной массе приливали 0,18 моль (40,1 г) метиловых эфиров жирных кислот кокосового масла, полученных по методике [7]. Смесь нагревали до 220 °С и выдерживали при данной температуре в течение 4-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 90,4 %, диэфиров 9,6 %: 2-(2-гидроксиэтокси)-этилкаприлат (3,4 %), 2-(2-гидроксиэтокси)-этилкапринат (5,0 %), 2-(2-гидроксиэтокси)-этиллаурат (59,9 %), 2-(2-гидроксиэтокси)-этилмиририлат (18,4 %), 2-(2-гидроксиэтокси)-этилпальмитат (3,3 %), 2-(2-гидроксиэтокси)-этилстеарат (0,4 %), смесь оксибисэтан-2,1-диоловых эфиров жирных кислот (9,6 %).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве исходного субстрата для получения эфиров диэтиленгликоля чаще всего используют свободные жирные кислоты. Ацилирование протекает в присутствии кислотных катализаторов, например, *p*-толуолсульфо кислоты с использованием трехкратного избытка диола [3]. Подобные процессы проводят и в присутствии основного катализа [8]. Возможно получение эфиров диэтиленгликоля переэтерификацией триглицеридов. Показана высокая эффективность использования карбонатов кальция, натрия и лития в качестве катализаторов этих реакций [3, 9]. В литературе встречаются единичные примеры получения эфиров диэтиленгликоля из метиловых эфиров жирных кислот растительных масел. Например, из метиловых эфиров жирных кислот частично гидролизованного соевого масла в присутствии смеси ацетатов кальция и бария получают смесь соответствующих моно- и диэфиров диэтиленгликоля [3].

В данной работе были исследованы реакции метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного, пальмового и кокосового масел с диэтиленгликолем (Схема 1).

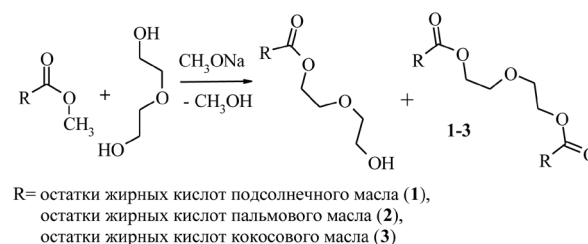


Схема 1. Синтез эфиров диэтиленгликоля и жирных кислот растительных масел.

Ранее [10] нами были изучены реакции этиленгликоля и метиловых эфиров жирных кислот растительных масел. Было показано, что полная конверсия исходных метиловых эфиров в продукты реакции достигается при использовании 1,5-кратного избытка этиленгликоля. При этом для жирных кислот подсолнечного масла характерно образование только моноэфиров, в то время как для производных пальмового и кокосового масла наблюдается образование смеси моно- и диэфиров в различных соотношениях. Введение в данных условиях в реакцию диэтиленгликоля не привело к положительному результату, степень конверсии метиловых эфиров по данным тонкослойной хроматографии варьировалась от 10 до 20 %. Увеличение количества катализатора и избытка диола не оказало существенного влияния на ход процесса. При замене гидроксида натрия на метилат натрия и использовании мольного соотношения метиловые эфиры : диэтиленгликоль = 1 : 2,5 для производных подсолнечного масла удалось добиться практически полной (более 98 %) конверсии метиловых эфиров жирных кислот в продукты реакции. Газохроматографический (ГХ-МС) анализ показал, что в данных условиях ацилирование протекает практически селективно, с образованием моноэфиров диэтиленгликоля.

При изучении подобных процессов для метиловых эфиров жирных кислот пальмового и кокосового масел было установлено, что оптимальным мольным соотношением исходных реагентов для получения эфиров диэтиленгликоля является: метиловый эфир : диэтиленгликоль = 1 : 4. На основании данных ГХ-МС анализа эфиров жирных кислот пальмового (2) и кокосового (3) масел показано, что и в этих случаях образуются преимущественно моноэфиры этиленгликоля и незначительное количество диэфиров (до 10 %).

Структура 2-гидроксиэтиоксиэтиловых эфиров жирных кислот растительных масел подтверждена методом ЯМР ^1H спектроскопии. В спектрах присутствуют характеристические уширенные синглеты протонов гидроксильной группы моноэфиров в области 4,55-4,60 м.д. Сигналы протонов метиленовых групп видны в области 3,60 и 4,10 м.д., причем в спектрах соединений 2 и 3 присутствуют дублирующие сигналы с гораздо меньшей интенсивностью в области 3,50 и 4,00 м.д., соответствующие, по-видимому, диэфирам. В области 5,30 м.д. для соединений 1, в отличие от спектров эфиров пальмового (2) и кокосового (3) масел, наблюдаются сигналы метиновых про-

тонов, что свидетельствует о сохранении ненасыщенных связей в производных подсолнечного масла. Эти данные подтверждаются значениями йодного числа для соединений 1-3, уменьшающимися при переходе от производных подсолнечного масла к производным кокосового масла.

Характеристики полученных эфиров диэтиленгликоля и жирных кислот растительных масел представлены в таблице 1. Образцы характеризуются невысокими значениями кислотного числа. Значения эфирного числа соответствуют расчетным.

Таким образом, для синтеза эфиров этиленгликоля жирных кислот растительных масел необходимо использование значительного избытка диэтиленгликоля. Во всех случаях, в отличие от аналогичных процессов для этиленгликоля [10], преимущественно протекает образование моноэфиров диэтиленгликоля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что на основе реакции метиловых эфиров жирных кислот растительных масел возможен синтез эфиров диэтиленгликоля при использовании 2,5-кратного избытка диола в случае производных подсолнечного масла и 4-х кратного избытка в случае производных пальмового и кокосового масел. При этом в качестве мажорного продукта (более 90%) образуются моноацилпроизводные, то есть структурные особенности жирных кислот растительных масел не оказывают существенного влияния на процессы переэтерификации метиловых эфиров жирных кислот под действием диэтиленгликоля.

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. Stamatis H. Esterification of hydrophilic diols catalysed by lipase in microemulsions / H. Stamatis, J. Macris, F. N. Kolisis // *Biotechnology Letters*. — 1996. — V. 18, No 5. — P. 541-546.
2. Kirby E. M. Determination of the length of polymethylene chains in salts of saturated and unsaturated fatty acids by infrared spectroscopy / E. M. Kirby, M. J. Evans-Vader, M. Adele Brown // *J. Am. Oil Chem. Soc.* — 1965. — V. 42, No 5. — P. 437-446.
3. N. Jiratumnukul Preparation of Glycol Esters of Soybean Oil Fatty Acids and Their Potential

Таблица 1.

Характеристики эфиров диэтиленгликоля и жирных кислот растительных масел.

Название	Внешний вид	Выход продукта, %	Средняя молекулярная масса, г/моль	Йодное число, 1г I ₂ /100 г (ГОСТ Р ИСО 3961-2010)	рН (5 % р-р), (ГОСТ 22567.5-93)	Содержание воды, %	Кислотное число, мг КОН/г (ГОСТ Р 52110-2003)	Эфирное число, мг КОН/г (ГОСТ 26549-85)	Число омыления, мг КОН/г (ГОСТ 26549-85)
Эфиры диэтиленгликоля жирных кислот подсолнечного масла (1)	Прозрачная жидкость желтого цвета	78	368	122	6,74	-	3,5	156,4	159,9
Эфиры диэтиленгликоля жирных кислот пальмового масла (2)	Прозрачная жидкость коричневого цвета	75	358	38,1	6,88	10	2,2	154,6	156,8
Эфиры диэтиленгликоля жирных кислот кокосового масла (3)	Прозрачная жидкость бежевого цвета	75	316	4,5	7,80	10	1,4	156,5	157,9

as Coalescent Aids in Paint Formulations / N. Jiratumnukul, Michael R. // JAOCS. — 2000. — V. 77, № 7. — P. 691-697.

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; C11D 9/24; C11D 9/48; C11D 17/00 / M. L. Kacher [et al.]; заявитель и патентообладатель The Procter & Gamble Company. — № US19960722699; заявл. 30.09.1996; опубл. 07.10.1997. — 11 с.

5. Carlson K. D. Epoxydation of lesquerella and limnanthes oils / K. D. Carlson, R. Kleiman, M. O. Bagby // J. Am. Oil Chem Soc. — 1994 — V. 71, № 3. — P. 175-182.

6. Samuelsson J. A study of fatty methyl esters with epoxy or alkine functionalities / J. Samuelsson, M. Johansson // J. Am. Oil Chem. Soc. — 2001 — V. 78, № 12. — P. 1191-1196.

7. Гетерогенная система гидроксид калия / ак-

тивированный уголь как катализатор в реакции переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла метанолом / X. С. Шихалиев [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2013. — Т.15, № 4. — С.454-456.

8. Alkali-cation affinities of polyoxyethylene dodecylethers and helical conformations of their cationized molecules studied by electrospray mass spectrometry / Y. Yokoyama [et al.] // J. Am. Soc. for Mass Spectrometry. — 2007. — V. 18, No 11. — P. 1914-1920

9. Calcium Carbonate Catalyzed Alcoholysis of Fats and Oils / G.J. Suppesa [et al.] // JAOCS. — 2000. — V. 77, No 7. — P. 691-697.

10. Эфиры этиленгликоля и жирных кислот растительных масел / А. А. Гринева [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета. Серия. Химия. Биология. Фармация. — 2014. — № 3. С. 55-61.

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

Krysin Mikhail Yu. — Dr. Sci., professor of organic chemistry department, Voronezh State University, tel.: (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

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