

СИНТЕЗ ЭФИРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ И ЖИРНЫХ КИЛОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

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

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 20.04.2015 г.

Аннотация. Изучено взаимодействие метиловых эфиров жирных кислот растительных масел, триглицеридов растительных масел, индивидуальных жирных кислот с полиэтиленгликолями (ПЭГ-200). Показано, что особенности условий проведения процесса этерификации влияют на структуру синтезируемых эфиров.

Ключевые слова: эфиры полиэтиленгликолей и жирных кислот растительных масел, жирные кислоты, растительные масла, метиловые эфиры кислот растительных масел, жирные кислоты.

Abstract. Reaction between methyl esters of fatty acids of vegetable oils, triglycerides of vegetable oils, fatty acids and polyethylene glycol (PEG-200) has been studied. It is shown that features of esterification process conditions affect the structure of the synthesized esters.

Keywords: PEG-200 esters of fatty acids and vegetable oils, fatty acids, vegetable oils, methyl ester of vegetable oils, fatty acids.

Полиэтиленгликоли (ПЭГ) широкого диапазона молекулярных масс (от 200 до 10000), их простые (лауриловый, цетариловый, стеариновый, олеиновый) и сложные эфиры жирных кислот (лаураты, дилаураты, стеараты, дистеараты) являются безопасными для применения в косметической и текстильной промышленности. Также эти соединения могут быть использованы для борьбы с нефтяными загрязнениями, так как кроме эмульгирующих и диспергирующих свойств, они проявляют низкую токсичность по отношению к окружающей среде. Помимо вышеперечисленного эфиры полиэтиленгликолей применяются как компоненты смазочных жидкостей [1, 2].

Целью данной работы являлось изучение и сравнительный анализ способов получения сложных эфиров жирных кислот и ПЭГ-200, перспективных для использования в косметических средствах как альтернативы эпоксициклическим поверхностно-активным веществам.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Технологический контроль синтеза эфиров ПЭГ-200 и жирных кислот и оценку качества конечного продукта осуществляли методами ТСХ и ГХ/МС, описанными в работе [3]. В методе ТСХ использовали пластинки Silufol UV-254. ГХ/МС анализ проводили на хромато-масс-спектрометрическом комплексе Agilent Technologies 7890B GC с масс-селективным детектором Agilent Technologies 5977A MSD. 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. Объем вводимой пробы 1 мкл, без деления потока, давление 1.7 бар; температурный режим: 120°С – изотерма 5 мин., нагрев 10К/мин., до 310°С, изотерма – 19 минут. Регистрацию сигнала проводили по полному ионному току (ПИС) в диапазоне масс m/z 35-550.

Эфиры ПЭГ-200 и жирных кислот кокосового масла (I).

© Гринева А. А., Зорина А. В., Столповская Н. В., Фалалеев А. В., Крысин М. Ю., 2015

В 44 г ПЭГ-200 при нагревании растворили 0,56 г метилата натрия, который используется в качестве катализатора. Затем добавили 10 г кокосового масла. Колбу поместили в микроволновой реактор и выдержали 30 минут при температуре 190 °С и 20 минут при температуре 200 °С и повышенном давлении. Реакционную массу промывали 50 мл дистиллированной воды, затем 50 мл водного раствора соляной кислоты и снова 50 мл воды. Собирали верхний слой эфира. Для эффективного разделения водного и эфирного слоев процедуру производили при нагревании и центрифугировании. Выход 75 %. Хромато-масс-спектрометрический анализ: полиэтиленгликолькаприлат (9,49 %), полиэтиленгликольлаурат (6,13%), полиэтиленгликольмирилат (73,59%), полиэтиленгликольпальмитат (9,42%), полиэтиленгликольстеарат (1,37%).

Эфиры ПЭГ-200 и стеариновой кислоты(2).

а) В плоскодонную колбу, снабженную термометром и обратным холодильником, загрузили 22 г ПЭГ-200, при перемешивании с помощью магнитной мешалки, растворили в нем 0,08 г катализатора SnCl_2 . Затем добавили 25,56 г стеариновой кислоты. Реакцию проводили в вакууме водоструйного насоса (около 15 мм.рт.ст.) при температуре 200 °С в течение 6 часов.

Полученные эфиры ПЭГ-200 и стеариновой кислоты растворили в 100 мл этилацетата и промыли водным раствором хлорида натрия (6 г NaCl в 100 мл дистиллированной воды). Этилацетат удалили на ротаторном испарителе в вакууме водоструйного насоса. Выход 90 %. Хромато-масс-спектрометрический анализ: содержание моноацилпроизводных полиэтиленгликоля 75 %, диацилпроизводных полиэтиленгликоля 25 %.

б) Синтез проводили аналогично **2 а**, но в течение 16 часов.

Выход 90 %. Хромато-масс-спектрометрический анализ: содержание моноацилпроизводных полиэтиленгликоля 25 %, диацилпроизводных полиэтиленгликоля 75 %.

в) В плоскодонную колбу, снабженную термометром и обратным холодильником, загрузили 22 г ПЭГ-200, при перемешивании с помощью магнитной мешалки, растворили в нем 0,08 г катализатора TsOH . Затем добавили 25,56 г стеариновой кислоты. Реакцию проводили в вакууме водоструйного насоса (около 15 мм.рт.ст.) при температуре 170 °С в течение 7 часов.

Очистку осуществляли способом, описанным в предыдущей методике. Выход 90 %. Хромато-

масс-спектрометрический анализ: содержание моноацилпроизводных полиэтиленгликоля 90 % и диацилпроизводных полиэтиленгликоля 10 %.

Эфиры ПЭГ-200 и пальмитиновой кислоты (3).

Получали аналогично **2 а**. Выход 90 %. Хромато-масс-спектрометрический анализ: содержание моноацилпроизводных полиэтиленгликоля 60 % и диацилпроизводных полиэтиленгликоля 40%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выделяют несколько подходов к получению эфиров полиэтиленгликолей, самый распространенный из них основан на использовании в качестве исходных субстратов свободных жирных кислот. Сложные эфиры полиэтиленгликолей из жирных кислот могут быть получены этоксилированием свободных жирных кислот окисью этилена или их этерификацией полиэтиленгликолем. В реакциях этерификации высокую эффективность для селективного получения моноацилзамещенных эфиров показал твердофазный катализ кислотной природы, по сравнению с классическим гомогенным катализом, например, в присутствии *p*-толуолсульфокислоты [4]. В настоящее время в процессах получения эфиров ПЭГ широко используется ферментативный катализ, который также отличается высокой избирательностью [5, 6]. Альтернативный вариант синтеза сложных эфиров ПЭГ – использование в качестве исходного субстрата триглицеридов жирных кислот. Метод позволяет получать эфиры в интервале средних молекулярных масс ПЭГ 200-400 [2].

Были исследованы реакции метиловых эфиров жирных кислот растительных масел, триглицеридов растительных масел и индивидуальных жирных кислот с ПЭГ-200 в различных условиях.

Как было установлено ранее [7], активность этиленгликолей в реакциях переэтерификации зависит от молекулярной массы этиленгликоля. С увеличением количества мономерных звеньев активность в таких процессах уменьшается.

Метиловые эфиры жирных кислот являются удобными субстратами, используемыми в реакциях переэтерификации. На их основе возможен синтез эфиров моно- и диэтиленгликоля [7]. Однако мониторинг условий реакции переэтерификации ПЭГ-200 и метиловых эфиров жирных кислот растительных масел показал (Схема 1), что максимальная степень конверсии исходных метиловых эфиров в различных условиях по данным тонкослойной хроматографии не превыша-

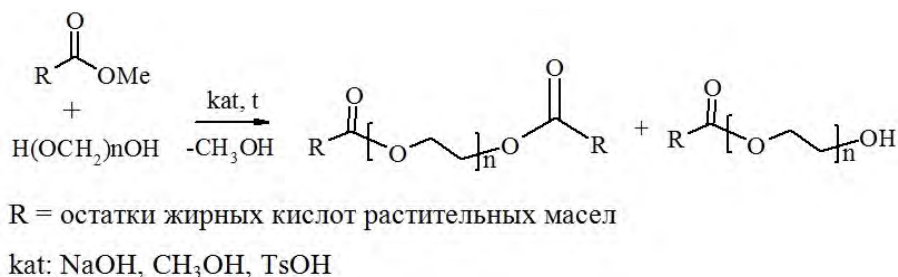


Схема 1. Синтез эфиров полиэтиленгликолькарбоксилатов из метиловых эфиров жирных кислот растительных масел. (2)

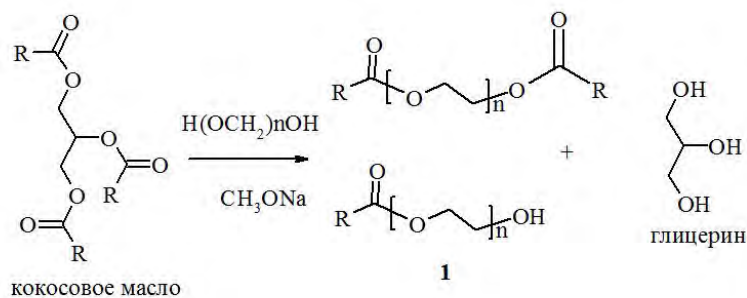
ет 40 %. Эти значения подтверждаются данными ГХ-МС анализа. Были исследованы различные типы катализаторов, в широком диапазоне варьировалось соотношение исходных реагентов, реакции проводились при высоких температурах, но добиться положительного результата не удалось.

Были исследованы реакции переэтерификации ПЭГ-200 триглицеридов жирных кислот растительных масел (Схема 2). Установлено, что проведение процесса возможно только в условиях микроволновой активации при использовании основного катализатора и 2-х кратного избытка полиэтиленгликоля, при этом образуются соответствующие сложные эфиры с 95 % выходом. Эти данные подтверждаются результатами ГХ-МС исследования продуктов реакции. Так до очистки реакционная смесь содержит компоненты, которые согласно обобщенным признакам: дефрагментация, наличие характерных осколочных ионов, точное совпадение (от 70% и выше) с данными базы NIST-11, можно разделить на четыре группы. К первой группе относятся - исходные компоненты ПЭГ-200: ди-, три-, тетра- и пентаэтиленгликоли. На их долю приходится, порядка 50,6% от общей массы всех компонентов смеси. Ко второй, так же достаточно объемной группе,

можно отнести сложные эфиры этиленгликолей (продукты конденсации жирных кислот с моно-, ди- и полигликолями). На долю соединений данного класса приходится, около 42% от общей массы. К третьей группе относятся непрореагировавшие исходные глицериды, примеси и трудно интерпретируемые соединений.

Структура полученных эфиров ПЭГ-200 и жирных кислот кокосового масла доказана методом ЯМР ¹H-спектроскопии. Кокосовое масло содержит, в основном, остатки насыщенных жирных кислот, поэтому величина интеграла сигнала в области 5,3 м.д., соответствующего СН-протонам кратных связей, не велика. Уширенный синглет при 4,6 м.д. свидетельствует о наличии незамещенных гидроксильных групп в структуре продуктов. Видны в спектре и характеристические сигналы метиленовых групп в областях 3,5-3,7 м.д, 4,1-4,15 м.д.

Были исследованы реакции этерификации высших карбоновых кислот (пальмитиновой и стеариновой) ПЭГ-200 (Схема 3). При изучении подобных процессов для стеариновой кислоты было установлено, что условия проведения реакции (время и используемый катализатор) оказывают существенное влияние на образование



R = остатки жирных кислот кокосового масла.

Схема 2. Синтез полиэтиленгликолькарбоксилатов из триглицеридов.

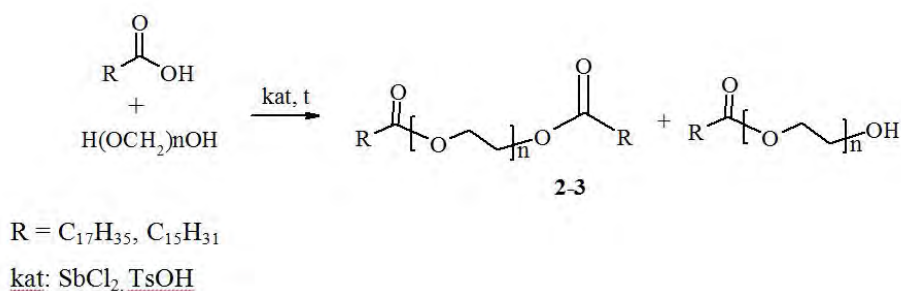


Схема 3. Синтез полиэтиленгликолькарбоксилатов из жирных кислот.

моно- и диацилпроизводных полиэтиленгликоля. ГХ/МС анализ продуктов реакции 6-ти часового синтеза эфиров ПЭГ-200 и стеариновой кислоты в присутствии хлорида олова (II) показал, что смесь состоит из компонентов, входящих в исходный ПЭГ-200 и полиэтиленгликольстеаратов,

из которых 54 % моно- и 18 % диацилпроизводных (соотношение = 3 : 1) (рис. 1). При увеличении времени процесса до 16 часов содержание диацилпроизводных полиэтиленгликоля в 3 раза превалируют над их монозамещенными гомологами (рис. 2).

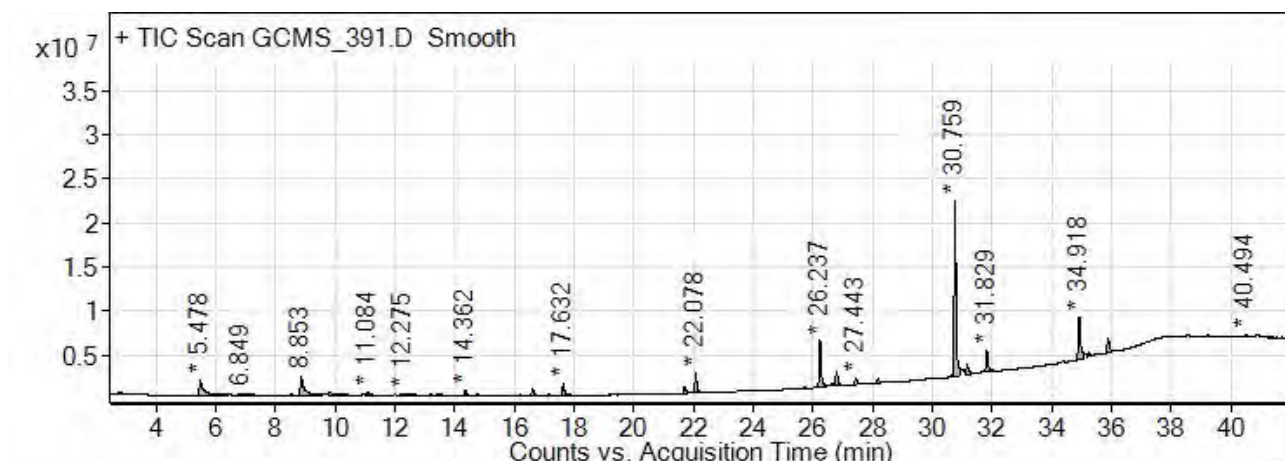


Рис. 1. Интегрированная сканированная хроматограмма полного ионного тока (ТИС). ПЭГ-200 эфиры стеариновой кислоты (6-ти часовой синтез).

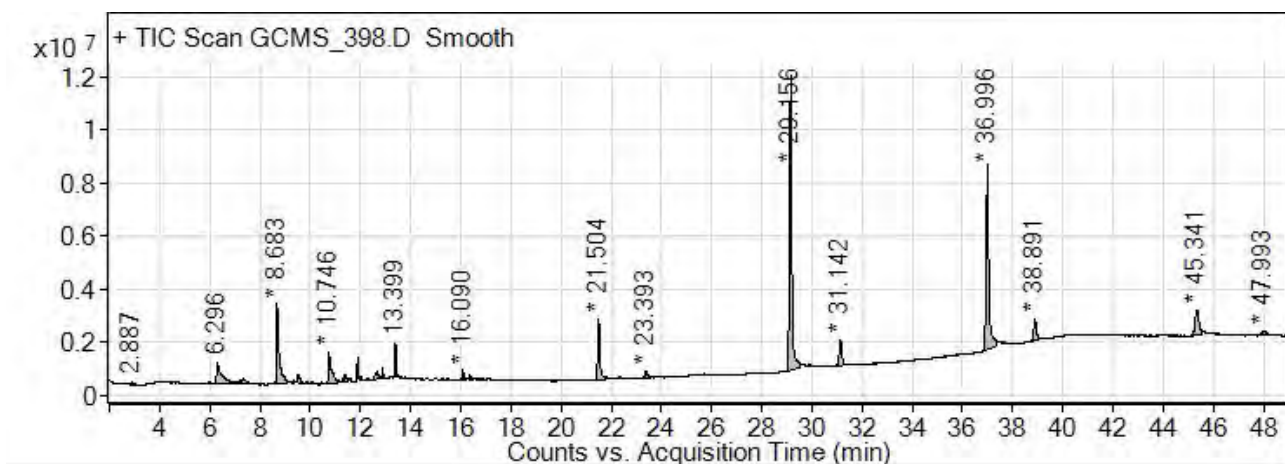


Рис. 2. Интегрированная сканированная хроматограмма полного ионного тока (ТИС). ПЭГ-200 эфиры стеариновой кислоты (16-ти часовой синтез).

Таблица 1.

Характеристики эфиров ПЭГ-200 и жирных кислот.

Название	pH (5% p-p) (ГОСТ 22567.5-93)	Содержание воды, %	Кислотное число, мг КОН/г (ГОСТ P 52110-2003)	Эфирное чис- ло, мгКОН/г (ГОСТ 26449- 65)	Число омыле- ния, мгКОН/г (ГОСТ P 26549-85)
Эфиры ПЭГ-200 и жирных кислот кокосового масла (микроволновая активация) 1	5,6	30	0,3	97,9	98,2
Полиэтиленгликольстеараты (SnCl ₂ , 6 часов) 2a	4,1	-	0,5	133,3	113,6
Полиэтиленгликольстеараты (SnCl ₂ , 16 часов) 2b	5,0	-	0,3	154,3	154,6
Полиэтиленгликольстеараты (TsOH) 2c	4,7	-	0,7	101,8	102,5
Полиэтиленгликольпальмитаты (SnCl ₂ , 6 часов) 3	4,0	-	2,8	118,4	121,2

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о зависимости соотношения моно- и диацилпроизводных от времени проведения процесса. Аналогичные результаты были получены для производных пальмитиновой кислоты.

Было установлено, что при использовании в качестве кислотного катализатора п-толуолсульфокислоты (Ts-OH) происходит образование преимущественно моноацилзамещенных эфиров полиэтиленгликоля.

Характеристики полученных эфиров ПЭГ-200 и жирных кислот представлены в таблице 1. Образцы характеризуются невысокими значениями кислотного числа, что свидетельствует о полной конверсии исходных жирных кислот в продукты реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что синтез эфиров ПЭГ-200 и жирных кислот растительных масел из триглицеридов растительных масел возможен только с использованием микроволновой активации. Оптимальным субстратом для получения эфиров ПЭГ-200 являются индивидуальные жирные кислоты. Состав полученных продуктов в результате реакции этерификации жирных кислот и ПЭГ-200 зависит от используемого катализатора и времени проведения реакции.

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. Safety assessment on polyethylene glycols (PEGs) and their derivatives as used in cosmetic

products / C. Fruijtier-Pöllöth [et al.] // Toxicology and Preclinical Affairs. — 2005. — V.214, № 1-2. — P. 1-38.

2. Esterification of triglyceride with polyethylene glycols and products: пат. US 3288824 A; США / E. Mahler; заявитель и патентообладатель Mahler Emile, Gattefosse Marcel; заявл. 15.05.1963; опубл. 29.11.1966. — 5с.

3. Применение методов ТСХ и ГХ/МС для технологического контроля синтеза изопропиловых и гексиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла / А.А. Гринева [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2014, № 3. — С.458-467.

4. Polyoxyethylene esters of fatty acids: an alternative synthetic route for high selectivity of monoesters / Sharifah Bee Abd Hamida [et al] // Catalysis Today. — 2004. — V. 97. — №. 4. — P. 271-276.

5. Ghosh M. Enzymatic Preparation of Polyethylene Glycol Esters of Castor Oil Fatty Acids and Their Surface-Active Properties / M. Ghosh, D.K. Bhattacharyya // Journal of Surfactants and Detergents. — 1998. V.1, № 4. — №1. — P.503-505.

6. Janssen Giselle G. Lipase-catalyzed synthesis of oleic acid esters of polyethylene glycol 400 / Giselle G. Janssen, Michael J. Haas // Biotechnology Letters. — 1994. — V.16, № 2. — P.163-168.

7. Особенности синтеза эфиров диэтиленгликоля и жирных кислот растительных масел / А.А. Гринева [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета. Серия. Химия. Биология. Фармация. — 2014. — №4. С. 19-23.

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

Воронежский Государственный Университет
Гринева А. А., студент кафедры органической
химии

E-mail: grinyova.alina@mail.ru
Тел.: (4732) 208521

Voronezh State University
Gryneva A. A., student, organic chemistry
department

Ph.: (4732) 208521
E-mail: grinyova.alina@mail.ru

Зорина А. В., к.х.н., доцент кафедры органи-
ческой химии

e-mail: khrum1@bk.ru
Тел.: (4732) 208521

Zorina A. V., PhD, senior lecturer, organic
chemistry department

E-mail: khrum1@bk.ru
Ph.: (4732) 208521

Столповская Н. В., к.х.н., доцент кафедры ор-
ганической химии

e-mail: gusnv@yandex.ru
тел.: (4732) 208521;

Stolpovskaya N. V., PhD, senior lecturer, organic
chemistry department

E-mail: gusnv@yandex.ru
Ph.: (4732) 208521;

Фалалеев А. В., к.х.н., старший научный со-
трудник

E-mail: my_job@smtp.ru
Тел.: (4732) 208521

Falaleev A. V., Ph. D., Senior Researcher

E-mail: my_job@smtp.ru
Ph.: (4732) 208521;

Крысин М. Ю., д.х.н., профессор кафедры ор-
ганической химии

E-mail: kaf261@rambler.ru
Тел.: (4732) 208433;

Krysin M. Yu., Dr. Sci., professor, organic
chemistry department

E-mail: kaf261@rambler.ru
Ph.: (4732) 208433