

ISSN 1029-5151
ISSN 1029-5143 (on-line)



ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

1•2008

УДК 661.185.2

МОНОЭФИРЫ КСИЛИТА И ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

© А.В. Курзин*, А.Н. Евдокимов, О.С. Павлова, В.Б. Антипина

Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095
(Россия) E-mail: zakora@mail.ru

Исследована возможность получения моноэфиров ксилита и жирных кислот таллового масла перэтерификацией их метиловых эфиров. В качестве катализатора использована система $K_2CO_3-CH_3OH$. Предложенный способ может быть использован в синтезе моноэфиров на основе других глицидов и высших непредельных кислот.

Сложные эфиры углеводов и высших жирных кислот (ВЖК), так называемые жирсахара, являются перспективными и ценными неионогенными поверхностно-активными веществами, применяемыми в различных отраслях промышленности и в медицине [1, 2]. В особую группу жирсахаров выделяют эфиры на основе глицидов. В литературе представлены различные способы их получения. Так, например, одни из способов получения моно- и пентаэфиров ксилита и ВЖК основаны на его ацилировании хлорангидридами и ангидридами предельных кислот [1, 3]. Известен также способ получения эфиров ксилита с различной степенью замещения высокотемпературной (160–240 °С) некаталитической этерификацией, сопровождающейся его дегидратацией [4]. Значительно более перспективны химические и биохимические методы, основанные на перэтерификации метиловых или этиловых эфиров ВЖК (в том числе непредельных) глицидами, а также на взаимодействии алкиловых эфиров кислот с ацетатами глицидов [1, 2, 5].

В качестве химических основных катализаторов вышеуказанных реакций используются: щелочные металлы, их сплавы, а также гидроксиды, карбонаты и алкоксиды [1, 2, 5]. Ранее нами установлено [6], что эффективным катализатором в реакции перэтерификации метиловых эфиров жирных кислот сахарозой является система $K_2CO_3-CH_3OH$, в которой образуется метоксид калия [7].

Метиловые и этиловые эфиры высших жирных кислот могут быть получены перэтерификацией жиров и масел соответствующим спиртом. Перспективным возобновляемым источником жирных кислот является талловое масло – побочный продукт сульфат-целлюлозного производства. Основными составляющими жирных кислот таллового масла (ЖКТМ) являются непредельные C_{18} кислоты: олеиновая, линолевая и линоленовая [8].

Цель настоящей работы – получение жирсахаров перэтерификацией метиловых эфиров ЖКТМ ксилита с использованием в качестве катализатора системы $K_2CO_3-CH_3OH$.

Выбор растворителей и последовательности их применения для синтеза и очистки зависит от структуры требуемого эфира. В связи с тем, что трудно подобрать специфический растворитель для получаемых эфиров, нами предложено последовательно удалять примеси и исходные вещества различными растворителями. Предлагаемая методика очистки продукта реакции позволила выделить только моноэфиры ксилита и ЖКТМ. Полученные эфиры представляют собой некристаллизующееся мацеобразное вещество светло-желтого цвета.

Спектр ЯМР 1H полученного моноэфира ксилита записывали на спектрометре Bruker WM-400 (400,13 МГц) для раствора в $CDCl_3$, химические сдвиги определяли относительно внутреннего стандарта – ТМС. Для контроля протекания реакции и установления чистоты синтезированных соединений использован метод ТСХ на пластинках Silufol (UV 254) (элюент: *n*-бутанол – уксусная кислота – диэтиловый эфир – вода, 9 : 6 : 3 : 1 [9]).

* Автор, с которым следует вести переписку.

ЖКТМ (марка «А», производство ОАО «Сегежский ЦБК») дополнительно очищали перегонкой в вакууме, отбирая фракцию с температурой кипения 170–205 °С (1 мм рт. ст.). Метилловые эфиры ЖКТМ синтезировали кипячением кислот с трехкратным избытком метанола в присутствии *n*-толуолсульфокислоты [10]. Метоксид калия получали по методике [7]. В работе использовали пищевой ксилит с температурой плавления 93,5 °С.

Моноэфиры ксилита и ЖКТМ получали по следующей методике. К раствору 0,15 моль ксилита в 250 мл ДМФА прибавляли 0,05 моль метиловых эфиров ЖКТМ и суспензию метоксида калия, приготовленную из 3,0 г K_2CO_3 и 40 мл CH_3OH . Реакционную массу перемешивали 12 ч при 95 °С под давлением 160 мм рт. ст., далее охлаждали до комнатной температуры. ТСХ-анализ реакционной массы показал наличие главного компонента – моноэфира и небольшую примесь эфиров с более высокой степенью замещения, а также исходных метиловых эфиров ЖКТМ. Реакционную массу промывали гексаном для удаления непрореагировавших метиловых эфиров ЖКТМ и отгоняли растворители в вакууме. Остаток растворяли в смеси, состоящей из 200 мл хлороформа и 50 мл воды, водную фазу отделяли, нейтрализовывали 5% раствором уксусной кислоты и экстрагировали хлороформом. Все хлороформные экстракты объединяли, сушили $MgSO_4$, растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Остаток экстрагировали холодным (5 °С) метанолом (3×150 мл), при этом растворяются только моноэфиры ксилита и жирных кислот. Анализ с помощью ТСХ показал отсутствие примесей исходных эфиров ЖКТМ и эфиров с более высокой степенью замещения. Растворитель отгоняли, продукт сушили в вакууме, выход моноэфиров ксилита и ЖКТМ составил 84%. Спектр 1H ЯМР, δ , м.д.: 0.86 т (3H, CH_3), 1.20–2.73 м (2H, CH_2), 5.31 м ($CH=CH$), 4.50 с (4 H, OH), 4.05 д (2H, C- CH_2 -O-CO), 2.25 д (2H, C- CH_2 -CO-O), 3,6 м (O-CH-C / O- CH_2 -C).

Выводы

1. Предложен метод синтеза моноэфиров ксилита и ЖКТМ с выходом 84%.
2. Эффективным катализатором переэтерификации метиловых эфиров ЖКТМ ксилитом является система K_2CO_3 – CH_3OH .

Список литературы

1. Жогло Ф.А. Жирсахара (Получение, свойства, применение). М., 1975. 112 с.
2. Патент 3600186 США. Low-calorie fat-containing food composition / Mattson F.H., Volpenheim R.A. // Chem. Abstr. 1971. V. 75. № 139614.
3. Carson J.F., MacLay W.D. Xylitol esters of fatty acids // J. Am. Chem. Soc. 1944. V.66. №9. P. 1609–1610.
4. Киселев В.С., Лубман А.М. Алкидные смолы на основе ксилита. II: Этерификация ксилита жирными и смоляными кислотами // Журнал прикладной химии. 1949. Т. 22. №2. С. 115–118.
5. Патент 422749 Швейцарии. Procédé de préparation d'esters non cycliques, tensio-actifs, de la xylite / Nobile L., Allegrini R., Poma A. // РЖхим. 1969. №1Р430П.
6. Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Павлова О.С., Антипина В.Б. Эфиры сахарозы и жирных кислот таллового масла // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. №2. С. 345–346.
7. Патент 2178402 РФ. Способ получения алколюлятов щелочных металлов / Евдокимов А.Н., Курзин А.В., Майорова Е.Д., Платонов А.Ю. и др. // БИ. 2002. №2. С. 219–220.
8. Коган В.Б., Трофимов А.Н. Получение карбоновых кислот на основе древесины. М., 1977. 256 с.
9. El-Sawy A.A. Synthesis of sucrose esters from rice bran oil fatty acids // Grasas y Aceites. 1989. V. 40. №6. P. 382–384.
10. Бычков Б.Н. Научные основы и технология синтеза алифатических карбоновых кислот C_{18} и их производных: автореф. дис. ... докт. техн. наук. Ярославль, 1995. 44 с.

Поступило в редакцию 6 августа 2007 г.