

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ИНУЛИНА И ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

© А. В. Курзин¹, А. Н. Евдокимов^{1,*}, Н. С. Ильина²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18

² Национальный исследовательский университет ИТМО,
197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49

* E-mail: eanchem@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 марта 2023 г.

После доработки 14 июня 2023 г.

Принята к публикации 15 июня 2023 г.

Исследована возможность получения сложных эфиров полисахаридов на основе крупнотоннажных продуктов растительного происхождения: инулина и жирных кислот таллового масла. Сложные эфиры углеводов биополимера инулина и высших непредельных кислот синтезированы ацилированием хлорангидридами в различных условиях: в смеси вода–хлороформ в присутствии гидроксида натрия и натриевых солей жирных кислот таллового масла, а также в смеси пиридин–1,4-диоксан. Выход эфиров полисахаридов составил 67–82%, максимальный выход зафиксирован при ацилировании инулина в системе пиридин–1,4-диоксан.

Ключевые слова: инулин; фруктаны; жирные кислоты таллового масла; сложные эфиры углеводов; ацилирование

DOI: 10.31857/S0044461823020020; EDN: OUDK WG

Одним из видов сложных эфиров, широко применяющихся в различных отраслях, являются так называемые жирсахара — сложные эфиры углеводов и высших карбоновых кислот. Жирсахара не имеют вкуса и запаха, не оказывают раздражающего действия на кожный покров и слизистые человека, проявляют поверхностную активность в широком интервале pH. В зависимости от состава жирсахара при обычных условиях они могут иметь практически любую консистенцию. Эти особенности обуславливают применение жирсахаров в пищевой, косметической, фармацевтической и других областях промышленности в качестве стабилизирующих веществ, солюбилизаторов и эмульгаторов [1, 2].

Полифруктозаны, или фруктаны, являются линейными или разветвленными углеводами — полимерами D-фруктозы. Инулины — линейные фруктановые полимеры, имеющие концевой глюкозный остаток и $\beta(2 \rightarrow 1)$ гликозидные связи, они являются наиболее широко распространенными природными полисахаридами после крахмала. Из растений умеренного климата в наибольшем количестве инулин содержится в топинамбуре (клубнях) и цикории (корнеплодах), из которых его выделяют в промышленном масштабе [3, 4]. В литературе описаны различные производные инулина, прежде всего сложные эфиры различных карбоновых кислот [5]. Жирные кислоты таллового масла являются промышленным источ-

ником высших непредельных карбоновых кислот (олеиновой, линолевых, линоленовых и др.) [6] и широко используются в oleохимии, в том числе в виде сложных эфиров при получении биодизельного топлива и алкидов.

Цель работы — синтез сложных эфиров на основе фруктанов инулина ацилированием хлорангидридами жирных кислот таллового масла.

Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие реактивы [без дополнительной очистки и (или) сушки]: инулин (Inulin from chicory root, MP Biomedicals), PCl_3 (марка А, ООО «Неопротхим»), хлороформ (х.ч., АО «ЛенРеактив»), NaOH (ч.д.а., ООО «Октант»), 2-пропанол (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), бензол (ч.д.а., ООО «Октант»), пиридин (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), 1,4-диоксан (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»). Состав использованного в работе образца жирных кислот таллового масла (высший сорт, АО «Сегежский ЦБК») был таким же, как и в примененном в [7]: содержание жирных кислот 96.4 мас%. Дистиллированную воду для экспериментов получали с применением аквадистиллятора ДЭ-4-02 (ООО «Завод «Электромебоорудование»). ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре IRSpirit Shimadzu в тонком слое. Спектры ^{13}C ЯМР регистрировали на приборе Bruker Avance 400 на рабочей частоте 100.61 МГц [растворитель — $\text{DMCO-}d_6$ (99.8%, ООО «Кемикал Лайн»)]. Все реакции осуществляли с использованием магнитной мешалки с подогревом US-1500D (ULAB).

Водный раствор NaOH (15 мас%) готовили весовым методом. Хлорангидриды жирных кислот таллового масла синтезировали по методике [8].



28.2 г (0.1 моль в пересчете на олеиновую кислоту) жирных кислот таллового масла смешивали с 100 мл бензола, добавляли 5.5 г (0.04 моль) PCl_3 и нагревали при 60°C в течение 6 ч. По окончании бензольный раствор отделяли от образовавшейся фосфористой

кислоты, далее удаляли растворитель на ротационном испарителе и остаток перегоняли в вакууме, собирая фракцию 174–180°C/3 мм рт. ст. Натриевые соли жирных кислот таллового масла получали смешиванием 28 г жирных кислот с 42 г NaOH в 200 мл воды. Реакционную массу перемешивали при кипячении на водяной бане в течение 2 ч, далее охлаждали до 23–24°C, выдерживали в течение 1 сут, отделяли верхний слой, промывали холодной водой (7°C) и сушили в вакууме при 60°C.

Сложные эфиры фруктанов инулина и жирных кислот таллового масла синтезированы с выходом 67–82% (см. таблицу) по следующим методикам:

1. К 5 г (0.01 моль) инулина в 100 мл воды (4°C) добавляли 30 мл 15 мас%-ного раствора NaOH и 0.2 г натриевых солей жирных кислот таллового масла (либо без использования натриевых солей). Полученную реакционную массу охлаждали до 4°C и к ней прибавляли 3.11 г (0.011 моль, в пересчете на хлорангидрид олеиновой кислоты) хлорангидридов жирных кислот таллового масла в 100 мл хлороформа и перемешивали на скорости не более 200 мин⁻¹ при 35°C в течение 6 ч. По окончании реакционную смесь выливали в 2 л смеси 2-пропанол–вода (1:1, по объему), маслообразное вещество отделяли, промывали 2-пропанолом (3 × 100 мл) и сушили в вакууме при 50°C.

2. К 5 г (0.01 моль) инулина добавляли 20 мл пиридина и 25 мл 1,4-диоксана и полученную смесь перемешивали 0.5 ч. Далее к ней добавляли 3.11 г (0.011 моль, в пересчете на хлорангидрид олеиновой кислоты) хлорангидридов жирных кислот таллового масла и нагревали при 55°C в течение 8 ч при перемешивании на скорости 350 мин⁻¹. По окончании реакционную массу выливали в воду, масляный слой отделяли, промывали смесью 2-пропанол–вода (3 × 100 мл, 1:1, по объему) и сушили в вакууме при 50°C.

Обсуждение результатов

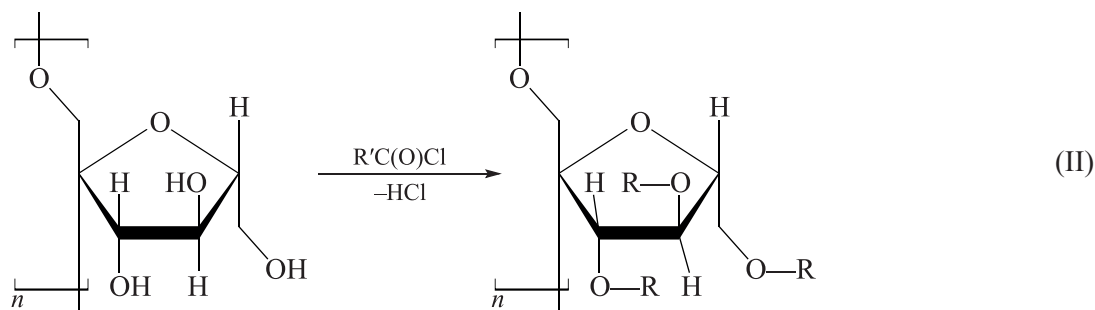
В литературе описаны различные методы синтеза сложных эфиров углеводов и высших карбоновых кислот, например ацилирование хлорангидридами,

Ацилирование инулина хлорангидридами жирных кислот таллового масла

Реагенты, используемые для ацилирования инулина хлорангидридами жирных кислот таллового масла	Выход эфиров, %
$\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$, NaOH [9]	67
$\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$, NaOH , Na -соли жирных кислот таллового масла	73
Пиридин–1,4-диоксан	82

перезэтерификация метиловых эфиров полисахаридов и др. [1, 2, 5, 10]. Выбранные в работе условия ацилирования фруктанов инулина хлорангидридами жирных кислот таллового масла (II) основаны, с одной стороны, на способах, предложенных для получения сложных эфиров инулина в целом [5], с другой — на

описанных методах ацилирования фруктанов инулина хлорангидридами карбоновых кислот, имеющих в своей структуре двойную связь [9], а также на собственном опыте получения сложных эфиров водорастворимых полисахаридов (на основе амилозы и жирных кислот таллового масла) [10].



где $R'COCl$ — хлорангидриды жирных кислот таллового масла, R' — остаток жирной кислоты без карбоксильной группы, R — $C(O)R'$.

В ИК-спектрах полученных эфиров инулина и жирных кислот таллового масла присутствуют полосы поглощения в области $1710\text{--}1740\text{ см}^{-1}$, характерные для сложных эфиров, а в спектрах ^{13}C ЯМР — сигналы при 162 м. д., относящиеся к углеродному атому сложноэфирной группы.

Применение столь небольших количеств натриевых солей жирных кислот таллового масла позволило сохранить гетерогенность системы хлороформ–вода и в то же время осуществить катализ ацилирования. Низкий выход эфиров фруктанов в случае использования смеси хлороформ–вода можно объяснить частичным гидролизом хлорангидридов. Тем не менее эту систему можно рекомендовать для получения сложных эфиров углеводов и жирных кислот. Наибольший выход эфиров фруктанов инулина и жирных кислот таллового масла был получен при ацилировании в смеси пиридин–1,4-диоксан.

Выводы

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о возможности получения сложных эфиров фруктанов промышленно производимого инулина и жирных кислот таллового масла ацилированием полисахаридов соответствующими хлорангидридами. Максимальный выход эфиров углеводов и жирных кислот таллового масла составил 82% при ацилировании фруктанов инулина хлорангидридами жирных кислот таллового масла в смеси пиридин–1,4-диоксан. Подобные сложные эфиры могут быть получены на основе других высших жирных кислот и углеводов

и использованы в качестве пищевых или кормовых добавок, а также биоразлагаемых эмульгаторов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Курзин Александр Вячеславович, к.х.н., доцент кафедры органической химии, Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6108-041X>

Scopus Author ID: 6602875595

Евдокимов Андрей Николаевич, к.х.н., заведующий кафедрой материаловедения и технологии машиностроения, Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1419-9017>

Scopus Author ID: 7006217216

ResearcherID Web of Science: G-5637-2016

Ильина Наталья Сергеевна, заведующая лабораторией, Центр химической инженерии, Национальный исследовательский университет ИТМО (г. Санкт-Петербург)

ORCID: <http://orcid.org/0009-0002-1293-3089>

Список литературы

- [1] *Ahmad M. U., Xu X.* Polar lipids: Biology, chemistry, and technology. Urbana: AOCS Press, 2015. P. 215–243. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-02381-4>

- [2] Tracy P., Dasgupta D., More S. Challenges and opportunities for production of C5 sugar fatty acid esters (SFAEs) from renewable resources // *Ind. Crops Prod.* 2023. V. 193. ID 116170. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116170>
- [3] Bhanja A., Sutar P. P., Mishra M. Inulin-A Polysaccharide: Review on its functional and prebiotic efficacy // *J. Food Biochem.* 2022. V. 46. N 12. e14386. <https://doi.org/10.1111/jfbc.14386>
- [4] Mensink M. A., Frijlink H. W., van der Voort Maarschalk K., Hinrichs W. L. J. Inulin, a flexible oligosaccharide I: Review of its physicochemical characteristics // *Carbohydr. Polym.* 2015. V. 130. P. 405–419. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.026>
- [5] Stevens C. V., Meriggi A., Booten K. Chemical modification of inulin, a valuable renewable resource, and its industrial applications // *Biomacromolecules.* 2001. V. 2. N 1. P. 1–16. <https://doi.org/10.1021/bm005642t>
- [6] Головин А. И., Трофимов А. Н., Узлов Г. А., Жукова И. П., Куприянов А. И., Прохорчук Т. И., Ковалев В. Е. Лесохимические продукты сульфат-целлюлозного производства. М.: Лесн. пром-сть, 1988. С. 64–68.
- [7] Evdokimov A. N., Kurzin A. V., Popova L. M., Franchuk V. B. Purification of tall oil fatty acids by removing of stilbenes // *Eur. J. Wood Prod.* 2021. V. 79. N 4. P. 1027–1029. <https://doi.org/10.1007/s00107-021-01663-9>
- [8] Wang S.-F., Furuno T., Cheng Z. Synthesis of new amino acid-type amphoteric surfactants from tall oil fatty acid // *J. Wood Sci.* 2001. V. 47. N 6. P. 470–475. <https://doi.org/10.1007/BF00767900>
- [9] Торлопов М. А., Удоратина Е. В., Кучин А. В. Синтез эфиров инулина и фенолкарбоновых кислот // *ЖОрХ.* 2013. Т. 49. № 5. С. 719–723. EDN: PZEQTP
[Torloпов M. A., Udoratina E. V., Kuchin A. V. Synthesis of inulin esters of phenylcarboxylic acids // *Russ. J. Org. Chem.* 2013. V. 49. N 5. P. 702–706. <https://doi.org/10.1134/S1070428013050114>].
- [10] Курзин А. В., Евдокимов А. Н., Павлова О. С., Антипина В. Б. Эфиры амилозы, целлюлозы и жирных кислот таллового масла // *ЖПХ.* 2008. Т. 81. № 12. С. 2068–2069. EDN: KFSREZ
[Kurzin A. V., Evdokimov A. N., Pavlova O. S., Antipina V. B. Esters of amylose, cellulose, and tall oil fatty acids // *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. V. 81. N 12. P. 2178–2179. <https://doi.org/10.1134/S1070427208120288>].
-