

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

1 (69)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

*М. Б. УМЕРЗАКОВА, Б. К. ДОНЕНОВ,
Р. Б. САРИЕВА, Ж. Н. КАЙНАРБАЕВА, А. М. КАРТАЙ*

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПАВ НА ОСНОВЕ МАСЛА СПИРУЛИНЫ

Аннотация. Реакцией переэтерификации получены биоразлагаемые ПАВ на основе масла спирулины. Определены оптимальные параметры реакции метанолиза масла спирулины, выход продукта в этом случае составляет ~ 82%. Концентрацию катализатора меняли в пределах 6; 10 мас.% от массы масла спирулины, соотношение исходных компонентов варьировали в пределах масла спирулины:СН₃ОН = 1:0,3;1,5 (50 г.: 16,64-83,2 г. соответственно), время реакции меняли от 8 до 20 ч, температура реакции переэтерификации масла спирулины составляла 73°C. Полученный продукт идентифицировали методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: масло спирулины, метанол, биоразлагаемые ПАВ, реакция переэтерификации.

Спирулины это водоросли, которые обладают высокой продуктивностью и превосходят по этим свойствам травы и растения. Биомасса спирулины содержит большое количество различных биологически активных веществ [1]. Вследствие этих причин водоросли используются в качестве объектов технологии. Биоресурсы водного происхождения широко применяются как сырье для изготовления технической, пищевой и кормовой продукции.

Водные биоресурсы являются источниками различных биологических веществ, которые можно использовать для производства стимуляторов продуктивности растений и животных, создания фармацевтической и косметической продукции [2], а также для производства биоразлагаемых поверхностно-активных веществ, что на сегодняшний день является важной задачей для сохранения экосистемы. В настоящее время водоросли являются одним из важнейших объектов технологии [3]. Эта группа растений занимает перспективное место в работе по производству фармакологически активных препаратов, продуктов для косметических аппликаций, которые обладают свойствами антиоксидантов, экологически безвредных поверхностно-активных веществ.

Целью настоящей работы является получение нового поколения биоразлагаемых ПАВ на основе водоросли спирулины, а именно их синтетическая модификация. Для этих целей перспективно использовать масло спирулины, которое выделяют из биомассы спирулины (в частности, в предлагаемом материале) экстракцией смесью растворителей СНСl₃:СН₃ОН = 1:1.

Промышленные способы получения ПАВ из масла спирулины предполагают простоту, доступность, экологические характеристики (материальные и энергетические затраты, образование побочных продуктов), поэтому наиболее технологичным с точки зрения проведения, выделения и очистки целевых веществ, является реакция переэтерификации жирных кислот, входящих в состав масла спирулины, метанолизом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КОН фирмы «Aldrich Bayer Material» (США) марки «хч» использовали без дополнительной очистки.

Хлороформ (CHCl_3), метанол (CH_3OH) очищали согласно методикам [4].

Получение метиловых эфиров жирных кислот масла спирулины (м.с.) осуществляли в соответствии с методиками [5, 6].

Выход продуктов синтеза масла спирулины определяли гравиметрически по сухому остатку, полученному в муфельной печи при $500\text{--}700^\circ\text{C}$ [7].

ИК-Фурье – спектры исходных и конечных продуктов синтеза масла спирулины снимали на приборе «Nicolet 5700» производства Thermo Electron Corporation.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В группе неионогенных поверхностно-активных веществ (способность адсорбироваться на поверхностях раздела фаз и понижать вследствие этого поверхностное натяжение) наибольшее значение имеют продукты оксиэтилирования длинноцепочечных жирных кислот (полиоксиэтилированные эфиры), спиртов, аминов, простые и сложные эфиры многоатомных спиртов и длинноцепочечных жирных кислот [8].

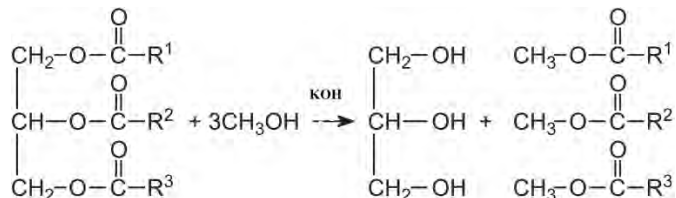
С целью получения биоразлагаемых ПАВ на основе масла спирулины была исследована реакция получения метиловых эфиров жирных кислот реакцией переэтерификации масла спирулины.

Переэтерификация жирных кислот представляет собой равновесную реакцию [9], инициируемую, как правило, самим смешением исходных реагентов.

Однако реакция протекает медленно, поэтому для ее осуществления требуется катализатор.

В реакции получения сложных эфиров карбоновых кислот прямой этерификации свободных кислот (алкоголиз карбоновых кислот) используют сильные кислоты. Поскольку карбонильная группа в карбоновых кислотах малоактивна и скорость этерификации существенно возрастает вместе с ростом положительного заряда на карбонильном углероде, т.е. с ростом кислотности [5].

Но также известно, что при длительном нагревании жира/жирных кислот в метаноле образуются эфиры, из которых по реакции замещения получают метиловые эфиры жирных кислот [9]. Реакция идет по следующей схеме:



Подобный алкоголиз эфиров карбоновых кислот (переэтерификация) может в отличие от обычной этерификации катализироваться основаниями [5].

Синтез метиловых эфиров м.с. осуществляли в такой последовательности: в круглодонную колбу емкостью 500 мл. помещали 50 г м.с. и 21 мл (16,64 г) CH_3OH . К реакционной массе добавляли 3 г KOH (6 мас.%). Реакционную смесь нагревали до 73°C и перемешивали непрерывно в течение 8 ч.

Для определения оптимальных условий проведения реакции алкоголиза м.с. варьировали параметрами синтеза (таблица). Концентрацию катализатора использовали в пределах 6; 10 мас.%, соотношение меняли м.с.: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:0,3; 1,5$ (50 г: 16,64; 83,2 г соответственно), время реакции – 8–20 ч. Температуру реакции поддерживали 73°C , в течение всего времени проведения синтеза.

В первоначальном примере небольшое количество метанола обусловлено более сложным составом м.с., которое содержит кроме жирных кислот еще и амиды, эфиры, белки, полисахариды и т.п.

Алкоголиз представляет собой типичную сольвалитескую реакцию [10]. Сольволиз – реакция обменного разложения между растворенным веществом и растворителем [10]. Поэтому во втором примере для полноты реакции переэтерификации м.с. метанолом исходное соотношение метанола к м.с. увеличили в 5 раз, а именно м.с.: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:1,5$ мас.% (50 г : 83, соответственно).

Параметры реакции переэтерификации масла спирулины (м.с.)

Исходное соотношение м.с.: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:0,3$ (50 г: 16,64 г соответственно)					
Количество KOH	Время реакции, ч				
6 мас.% (3 г)	8	10	15	20	
Выход продукта	43	43	40	39	
Исходное соотношение м.с.: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:1,5$ (50г: 83,2г соответственно)					
Количество KOH	Время реакции, ч				
10 мас.% (5 г)	8	8/ KOH (6мас.%)	10	15	20
Выход продукта	82	82	75	69	60

Исследование реакции метанолиза м.с. показало, что оптимальная концентрации катализатора составляет 6 мас.% от м.с. (100%). Увеличение концентрации КОН не приводит к повышению выхода конечного продукта реакции, который в лучшем случае составляет ~ 82%. Наиболее приемлемой концентрацией метанола является м.с.: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:1,5$, т.е. его 5 кратное увеличение в реакции переэтерификации. При минимальном количестве спирта (1м.с.: $0,3\text{CH}_3\text{OH}$) в реакционном растворе выход продукта составляет ~43%.

Установлено также, что оптимальное время реакции 8 ч, увеличение времени процесса переэтерификации до 10–20 ч не приводит к увеличению выхода продукта. При перегревании реакционного раствора в более длительном режиме способствует уменьшению выхода конечного продукта до 60%.

Полученный продукт реакции переэтерификации м.с. проанализирован методом ИК-спектроскопии.

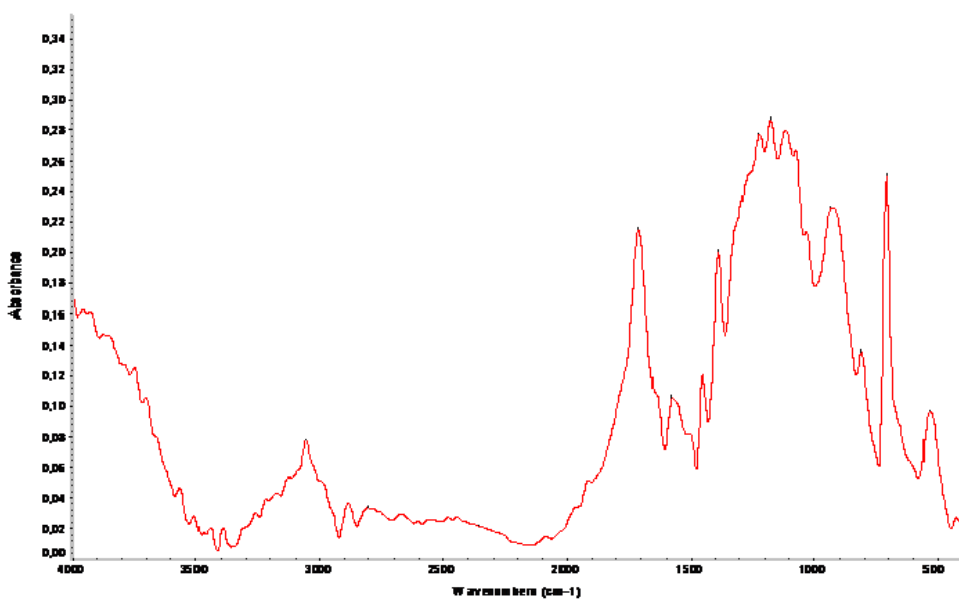


Рисунок 1 – ИК-спектры масло спирулины (в растворе $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH} = 1:1$) на стеклах (KBr)

ИК-спектроскопические исследования продукта реакции метанолиза м.с. показали (рисунок 2), что в высокочастотной области наряду с полосами валентных колебаний, относящихся к ОН-группам остатков многоатомных спиртов ($3330,8$ и $2925,6 \text{ см}^{-1}$) промежуточной реакции, появляется полоса поглощения при $2854,9 \text{ см}^{-1}$, соответствующая метильным группам в м.с. В пользу сдвига процесса в сторону получения метиловых эфиров жирных кислот м.с. свидетельствует исчезновение на

спектрах продукта реакции полосы поглощения валентных колебаний соответствующие кислотным группам (рисунок 1 ν 1708,2 cm^{-1}) и появление полосы поглощения при ν 1736,6 cm^{-1} , которая отвечает наличию алкильных заместителей в сложных эфирах м.с.

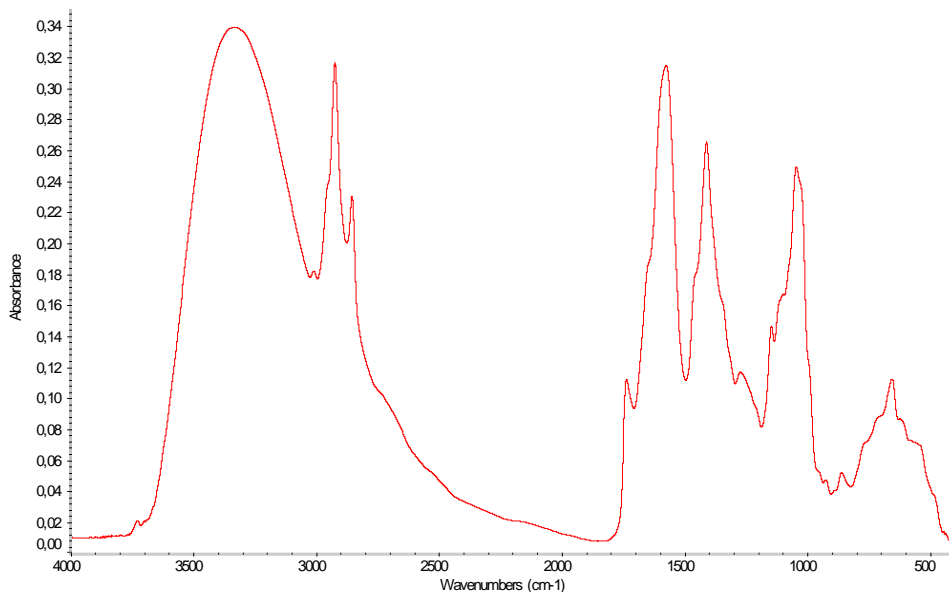


Рисунок 2 – ИК-спектры метиловых эфиров м.с. в растворе ($\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH} = 1:1$) на стеклах (KBr)

Таким образом, нам удалось получить метиловые эфиры на основе масла спирулины реакцией переэтерификации метанолом, которые могут быть использованы в качестве биоразлагаемых ПАВ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Минюк Г.С., Дробецкая И.В., Чубчикова И.Н. Одноклеточные водоросли как возобновляемый биологический ресурс // Морской экологический журнал. – 2008. – Т. 7, № 2. – С. 5-23.
- [2] Минюк Г.С., Тренкеншу Р. П. Спирулина Крымская – источник йода // Прикладная альгология. – 1999. – № 1-3. – С. 25-28.
- [3] Чернова Н.И., Коробкова Т.П., Киселева С. В. Микроводоросль спирулина как объект биотехнологии // Биология. – МГУ, 2006. – № 13. – С. 1-7.
- [4] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
- [5] Органикум. Практикум по органической химии. – М.: Мир, 1979. – Т. 2. – С. 74-78.
- [6] Шихалиев Х.С., Крысин М.Ю., Потапов А.Ю., Зорин А.В., Столпаковская Н.В. Гетерогенная система гидроксид калия/активированный уголь как катализатор в реакции переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла метанолом // Конденсированные среды и межфазные границы. – РФ. ВГУ. 2013. – Т. 15, № 4. – С. 470-472.
- [7] Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1964. – Т. 3. – С. 1073.

[8] Альмяшева О.В., Гусаров В.В., Лебедев О.А. Поверхностные явления. – СПб.: Изд. «Лэти», 2004. – 26 с.

[9] Патент РФ №2263660. Способ перэтерификации жира/или жира биологического происхождения путем алкоголиза / П. Зигфрид; опубл. 11.07.2012.

[10] Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1964. – Т. 1. – С. 129; – 1965. – Т. 4. – С. 958.

REFERENCES

[1] Minyuk G.S., Drobetskaya I.V., Chubchikova I.N. Unicellular algae as a renewable biological resource // Marine ecological journal. 2008. Vol. 7, N 2. P. 5-23.

[2] Minyuk G.S., Trenkenshu R.P. Spirulina Krymskaya-source of iodine // Applied Algology. 1999. N 1-3. P. 25-28.

[3] Chernova N.I., Korobkova T.P., Kiseleva S.V. Spirulina Microalgae as an object of biotechnology // Biology. Moscow State University, 2006. N 13. P. 1-7.

[4] Gordon A., Ford R. Satellite chemist. M.: World, 1976. 541 p.

[5] Organicum. Workshop on organic chemistry. M.: Mir, 1979. P. 74-78.

[6] Shikhaliev H.S., Krysin M.Yu., Potapov A.Yu., Zorin A.V., Stolpakovskaya N.V. Heterogeneous system of potassium hydroxide/activated carbon as a catalyst in the reaction of transesterification of sunflower oil triglycerides with methanol // Condensed matter and interfacial boundaries. RF. BROMINE. 2013. Vol. 15, N 4. P. 470-472.

[7] The concise chemical encyclopedia. M.: Soviet encyclopedia, 1964. Vol. 3. P. 1073.

[8] Almyasheva O.V., Gusarov V.V., Lebedev O.A. Surface phenomena. SPb.: Ed. "LETI", 2004. 26 p.

[9] Russian patent No. 2263660. Method of transesterification of fat / or fat of biological origin by alcoholism / P. Siegfried; publ. 11.07.2012.

[10] The concise chemical encyclopedia. M.: Soviet encyclopedia, 1964. Vol. 1. P. 129; 1965. Vol. 4. P. 958.

Резюме

*М. Б. Әмірзақова, Б. К. Доненов, Р. Б. Сариева,
Ю. Н. Қайнарбаева, А. М. Қартай*

СПИРУЛИНА МАЙЫ НЕГІЗІНДЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ ЫДЫРАЙТЫН БЕТТІК АКТИВТІ ЗАТТАРДЫ ӨНДІРУ

Спирулина майына негізделген биологиялық ыдырайтын беттік активті заттар трансэтерификация арқылы алынды. Спирулина майының метанолиз реакциясының оңтайлы параметрлері анықталды, бұл жағдайда өнім шығымы ~ 82% құрайды. Катализатордың концентрациясы спирулина майына қатысты 6; 10 мас.% құрады, бастапқы компоненттердің қатынасы спирулина майында өзгерді: $\text{CH}_3\text{OH} = 1: 0,3; 1,5$ (сәйкесінше 50 г: 16.64-83,2 г), реакция уақыты 8-ден 20 сағатқа дейін өзгертілді. Реакция температурасы синтездің барлық кезеңінде 73 °С деңгейінде болды. Алынған өнім ИК-спектроскопиясымен анықталды.

Түйін сөздер: спирулина майы, метанол, биологиялық ыдырайтын беттік белсенді заттар, трансэтерификация реакциясы.

Summary

*M. B. Umerzakov, B. K. Donenov, R. B. Sarieva,
J. N. Kaynarbaeva, A. M. Kartai*

PRODUCTION OF BIODEGRADABLE SURFACTANTS BASED ON SPIRULINA OIL

Biodegradable surfactants based on spirulina oil were obtained by transesterification. The optimal parameters of the methanolysis reaction of spirulina oil were determined, the product yield in this case is ~ 82%. The concentration of the catalyst was varied within 6; 10 wt.% With respect to spirulina oil, the ratio of the starting components varied within spirulina oil: CH₃OH = 1: 0.3; 1.5 (50 g: 16.64-83.2 g, respectively), the reaction time was varied from 8 to 20 hours. The reaction temperature was maintained at 73 °C during the whole time of the synthesis. The resulting product was identified by IR spectroscopy.

Key words: spirulina oil, methanol, biodegradable surfactants, transesterification reaction.