

Синтез глікозидів на сульфокатіоніті КУ-2.8

Є.А. Бондаренко, М.Є. Шаранда, В.В. Брей

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17,
e-mail: brei@ukr.net

Досліджено синтез глікозидів з застосуванням іонообмінної смоли КУ-2.8 як кислотного каталізатора. Показано, що глікозиди нижчих спиртів можуть бути одержані як в реакторі періодичної дії, так і в проточному реакторі за температур від 70 до 120 °С. Етил- та бутил-глікозиди можуть бути переетерифіковані октанолом на тому ж каталізаторі в проточному та стаціонарному реакторі. В проточному реакторі продуктивність за глікозидами на одиницю об'єму є значно вищою і продукт має менше забарвлення, ніж при застосуванні стаціонарного реактора.

Глікозиди на основі вуглеводів та алифатичних спиртів є цінними неіоногенними поверхнево-активними речовинами (ПАР), в котрих поєднана висока ефективність, нетоксичність і біологічне розкладання. Ці ПАР використовують також в харчовій, косметичній та фармацевтичній промисловості [1–3]. Класичний метод одержання глікозидів – метод Фішера ґрунтується на прямій взаємодії вуглеводів з великим надлишком спиртів при співвідношенні глюкоза : спирт = 1 : 10, моль : моль, у присутності 1 мас. % H₂SO₄ (продукти Glucospon 600 і Milcoside 200) [4, 5]. Проте, цей спосіб застосовують лише для нижчих спиртів (C₂₋₈), в яких розчинність глюкози є відносно високою. Для одержання глікозидів вищих спиртів запропоновано [7] двостадійний процес: спочатку одержують глікозиди нижчих спиртів, переважно *n*-бутанолу, які потім переетерифікують вищими спиртами. Суттєвою проблемою гомогенного каталізу є необхідність виділення і очистки глікозидів з реакційної суміші, зокрема нейтралізація сірчаної кислоти, наявність якої змушує застосовувати кислотостійке обладнання. Крім того, одержаний продукт має доволі інтенсивне забарвлення внаслідок протікання побічних реакцій, тому його освітлюють обробкою перекисом водню з кількох-кратною промивкою і вакуумним концентруванням [7]. Тому ціна на глікозиди є доволі високою ~ 2 \$/кг [5]. На сьогодні з економічних міркувань використовується глюкоза як найбільш дешевий і доступний вуглевод для одержання поверхнево-активних речовин. Пошук нових способів одержання глікозидів проводиться як в напрямку застосування більш дешевої целюлози [8], так і використання твердих каталізаторів замість мінеральних кислот [10–11].

Основною проблемою синтезу глікозидів є обмежена розчинність глюкози в спирті. В більшості робіт з синтезу глікозидів на твердих каталізаторах застосовували реактор змішування періодичної дії [12–14].

У цій роботі наведено результати по одержанню глікозиду *n*-октанолу в стаціонарному і проточному режимах з застосуванням сульфокатіоніту КУ-2.8. При цьому синтез октилглікозиду здійснювали як за двостадійним процесом, так і прямою взаємодією глюкози з октанолом в одну стадію.

Експериментальна частина

В роботі було використано кристалічну глюкозу – моногідрат фірми “Qingdao Dongxiao Enterprise Co” (Китай), спирти – етанол, *n*-бутанол, *n*-октанол, циклогексанол кваліфікації “чда”.

Як твердий каталізатор застосовано іонообмінну смолу КУ-2.8 (“Азот”, Черкаси) з обмінною ємністю за кислотними центрами 4,18 мг-екв/г і розміром зерен 1–2 мм.

Для синтезу глікозидів застосовували кілька типів реакторів. Реактор змішування періодичної дії являв собою трьохгорлу колбу ємністю 100 мл, встановлену в силіконовій бані на магнітній мішалці. Проточний скляний реактор конструктивно виконаний як холодильник Лібіха з прямою внутрішньою трубкою об'ємом 4 мл, приєднаний до термостату з зовнішнім контуром. Подачу реагентів здійснювали за допомогою дозатора Orion M361. Третім типом застосованого реактора був апарат з рециркуляцією, конструктивно виконаний як апарат Сокслета з об'ємом насадки 100 мл.

Процес синтезу глікозидів в кожному типі реактора детально описано в наступному розділі. Виділення глікозидів з суміші по завершенні синтезу здійснювали шляхом вакуумної відгонки води і розчинника за тиску 50 мм. рт. ст. при поступовому підвищенні температури від 30 до 70 °С. Кубовий залишок розчиняли в октанолі і фільтрували. Далі здійснювали переетерифікацію бутилглікозиду та етилглікозиду, використовуючи октанол як реагент і як розчинник.

Продукти реакції аналізували за допомогою ¹³C ЯМР спектроскопії, газової хроматографії та методів

Таблиця 1. Одержання глюкозидів в реакторі періодичної дії за температури 120 °С

Спирт	Мольне співвідношення спирту і глюкози	Масове відношення КУ-2.8 до глюкози	Час, год	Конверсія глюкози, X, %	Селективність, моль %			Колір, мг J ₂ / 100мл
					Піранозид	Фуранозид	Інші	
Бутанол	3 : 1	1 : 15	3	81	60	36	4	40
Бутанол	3 : 1	1 : 15	6	95	61	30	9	100
Октанол	3 : 1	1 : 11	3	90	60	32	8	130
Циклогексанол	3 : 1	1 : 13	3	30	49	44	7	30
Бутанол +ТСК*	10 : 1	–	4	100	64	30	6	200

* – толуол сульфокислота (0,2 % від глюкози)

хімічного аналізу. Концентрацію глюкози визначали йодометричним методом [16]. Конверсію глюкози вираховували за різницею її початкової і кінцевої концентрації. Ступінь забарвлення оцінювали за йодною шкалою [17], порівнюючи продукт за кольором з набором розчинів йоду відомої концентрації.

Селективність за глюкозидами вираховували за ¹³C ЯМР спектрами як інтенсивність сигналу С1 ацетального атома даного глюкозиду в області 110–98 м.ч. до суми інтенсивностей сигналів ацетальних і напівацетальних С1 атомів. У розрахунок, однак, не включався сигнал С1 атома глюкози при 98,3 м.ч.

Результати та обговорення

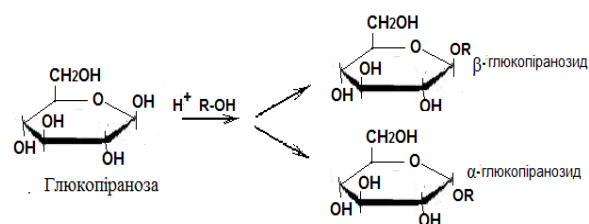
Одностадійне одержання глюкозидів в реакторі періодичної дії

Синтез ряду глюкозидів в реакторі періодичної дії при перемішуванні гетерогенної суміші безводна глюкоза – спирт – каталізатор було проведено за температури від 70 до 120 °С. Глюкозу-моногідрат попередньо зневоднювали при 120 °С в тому ж реакторі, приєднаному до вакуум-наосу. Далі, в реактор завантажували відповідний спирт і каталізатор КУ-2.8 (6 % мас. від глюкози). Вода, що утворювалась в процесі синтезу, видалялася з реактора у вигляді азеотропної суміші з відповідним спиртом. Важливим фактором є інтенсивність перемішування. У нашому випадку вона становила 600 об/хв. За інтенсивності перемішування нижче 500 об/хв. частинки глюкози злипаються в один агрегат внаслідок утворення води.

За достатнього перемішування глюкоза з часом повністю розчинялась. Відомо, що її розчинність зростає за присутності відповідного глюкозиду [12]. Проте, навіть через 180 хв. проведення реакції не спостерігалось повної конверсії глюкози (табл. 1). У подальшому розчин набував все більш інтенсивного забарвлення – до 100 мг J₂/100мл. Спостерігалось також потемніння самої смоли. Проте, після 4 год роботи її обмінна ємність залишалася незмінною.

За ¹³C ЯМР спектрами, основними продуктами реакції за участю *n*-бутанолу є β-бутилпіранозид (104,0; 78,7; 78,1; 73,8; 73,4; 64,0 м.ч.), α-бутилпіранозид (99,9;

76,3; 75,0; 74,7; 71,8; 62,8 м.ч.), β-бутилфуранозид (110,0; 82,6; 82,1; 77,2; 71,6; 65,0 м.ч.) та α-бутилфуранозид (103,4; 79,7; 78,7; 77,2; 77,0; 64,4 м.ч.) у мольному співвідношенні 7 : 6 : 5 : 3. Така інтерпретація ¹³C ЯМР спектрів цілком узгоджується з інтерпретацією, наведеною в роботах [18, 19]. Утворення глюкозидів можна представити відомою схемою [1]:



Оскільки в розчині глюкози переважає більш стійка піранозна β-форма, то вона домінує і в одержаних глюкозидах. Конверсія глюкози зменшується в ряду спиртів бутанол – октанол – циклогексанол внаслідок зменшення розчинності глюкози в цих спиртах.

За літературними даними, продуктивність реактора в розрахунок на масу продукту за одиницю часу в одиниці об'єму становила, при використанні H₂SO₄ як гомогенного каталізатора, від 0,08 г/(год·см³) [14] до 0,26 г/(год·см³) [6]. За даними роботи [5] при застосуванні сульфатованого кремнезему як каталізатора гетерогенного процесу продуктивність стаціонарного реактора становила лише 0,04 г/(год·см³). У нашому експерименті продуктивність за бутилглюкозидом і октилглюкозидом становила відповідно 0,09 та 0,15 г/(год·см³). Це значно нижче, ніж при застосуванні сірчаної кислоти. При застосуванні смоли КУ-2.8 мольне співвідношення кислотних центрів до глюкози становило 1 : 20, а при застосуванні толуолсульфокислоти (в порівняльному експерименті) – 1 : 483. За цих умов значення конверсії глюкози були близькими, однак при застосуванні КУ-2.8 продукт був значно світліший, ніж при застосуванні сульфокислоти (табл. 1).

Також застосування реактора змішування для твердих каталізаторів має суттєвий недолік – внаслідок перемішування відбувається поступове руйнування

Таблиця 2. Одержання глюкозидів в проточному реакторі за температури 100 °С і об'ємної швидкості подачі емульсії глюкози 1,5 год⁻¹

Спирт	Мольне співвідношення спирту і глюкози	Масова концентрація водного розчину глюкози, %	Масове відношення КУ-2.8 до глюкози, пропущеної за 1 год	Конверсія глюкози, X, %	Сумарна продуктивність за глюкозидами, г/(год·см ³)	Колір, мг J ₂ /100мл
Бутанол	20 : 1	70	1 : 0,2	55	0,06	30
Бутанол	15 : 1	90	1 : 0,2	12	0,02	10
Октанол	20 : 1	70	1 : 0,1	52	0,04	30
Октанол	15 : 1	90	1 : 0,1	5	<0,01	<5

зерен каталізатора. Так, після 4 год роботи КУ-2.8 масова частка фракції зерен з розміром, меншим 1мм, зросла з 0 % до 15 %. Таким чином, застосування твердих кислотних каталізаторів для одержання глюкозидів в реакторі періодичної дії з перемішуванням можна вважати недоцільним.

Руйнування каталізатора можна уникнути при застосуванні проточного реактора з фіксованим шаром каталізатора.

Одержання глюкозидів в проточному реакторі

Як вже відмічалось, основною проблемою синтезу глюкозидів є обмежена розчинність глюкози в спирті. Звідси виникає питання подачі достатньо високої концентрації глюкози до поверхні каталізатора. Задля цього, в заповнений смолою КУ-2.8 проточний реактор подавали емульсію, утворену спиртом (бутанол або октанол) та водним висококонцентрованим (70–90 %) розчином глюкози при мольному співвідношенні спирт : розчин глюкози = 15 : 1 та 20 : 1. Об'ємна швидкість подачі такої реакційної суміші становила 1,5 год⁻¹.

Результати по одержанню глюкозидів у проточному реакторі подано в табл. 2.

Як з'ясувалось, конверсія глюкози зменшується при зростанні її концентрації в розчині (табл. 2). Очевидно, на перший план виходить процес масоперенесення – зростання в'язкості розчину сповільнює дифузію реагентів до кислотних центрів поверхні. Оскільки мольне співвідношення спирт : глюкоза становило (15–20) : 1, продуктивність реактора була невисокою і не перевищувала 0,06 г/(год·см³). Підвищити співвідношення до 10 : 1 не вдалось, оскільки емульсія ставала вкрай нестійкою. При однакових умовах продуктивність за октилглюкозидом була значно нижчою, ніж за бутилглюкозидом, що вочевидь пов'язано з розчинністю глюкози в цих спиртах і спиртів в воді.

Для збільшення вмісту глюкози в реактор замість емульсії подавали тонкодисперсну суспензію глюкози, попередньо розмеленої в спирті при мольному співвідношенні спирт : глюкоза = 10 : 1. За температури 100 °С та об'ємної швидкості подачі V=1,5 год⁻¹ конверсія глюкози в початковий момент (15–20 хв.) сягає

100 %. Проте вода, що виділяється внаслідок реакції утворення глюкозиду, адсорбується на твердих частках глюкози та смоли. Це призводить до швидкого злипання шару каталізатора і робить його абсолютно непроникним для потоку рідини, внаслідок чого процес припиняється. При підвищенні об'ємної швидкості до 10 год⁻¹ каталізатор переходить з фіксованого стану в псевдозріджений. Оскільки він є нестійким, ми застосували додаткове перемішування спіральною мішалкою. Це дозволило подавати в реактор суспензію безводної глюкози і уникнути злипання зерен твердої фази. Продукт на виході був двофазною дуже стійкою емульсією – перша фаза збагачена бутанолом, друга – водним розчином залишкової глюкози. Бутилглюкозид був присутній в обох фазах. Така ж двофазна суміш утворювалась при заміні бутанолу на октанол. Залежність конверсії глюкози від температури наведено в табл. 3.

При підвищенні температури з 80 до 115 °С конверсія глюкози і продуктивність за глюкозидом зростає більш ніж в 2 рази. Проте навіть за температури в 115 °С конверсія глюкози не перевищила 51 %, що значно нижче у порівнянні з реактором перемішування періодичної дії (табл. 1). Завдяки високій об'ємній швидкості 10 год⁻¹, продуктивність каталізатора за глюкозидом сягала 0,65 г/(год·см³), що значно вище, ніж при використанні емульсії (табл.2). Як і у випадку з емульсією, продуктивність за октилглюкозидом значно нижча, ніж за бутилглюкозидом.

Таким чином, здійснення процесу в проточному реакторі з застосуванням твердого кислотного каталізатора є можливим, але воно пов'язане з певними технічними труднощами.

Одержання етилглюкозиду в реакторі з рециркуляцією спирту

Для синтезу етилглюкозиду за умови фіксованого шару каталізатора застосували наступну методику. В насадку апарату Сокслета насипали шар каталізатора КУ-2.8 (24 г), а на нього – шар глюкози (12 г). Етанол (96 %) з колби-випарника потрапляв у зворотній холодильник і стікав в насадку на шар глюкози. В такий спосіб створювався насичений розчин глюкози. Роз-

Таблиця 3. Одержання глюкозидів в проточному реакторі з суспензії глюкози

Спирт	Мольне співвідношення спирту і глюкози	Масове відношення КУ-2.8 до глюкози, пропущеної за 1 год	T, °C	V, год ⁻¹	Конверсія глюкози, X, %	Сумарна продуктивність за глюкозидами, г/(год·см ³)	Колір, мг J ₂ /100мл
Бутанол	10:1	1:0,7	80	10	20	0,26	<5
Бутанол	10:1	1:0,7	100	10	39	0,50	10
Бутанол	10:1	1:0,7	115	10	51	0,65	20
Октанол	10:1	1:0,4	115	10	48	0,47	20

чинність глюкози в 96 % етанолі становить 2,2 г/100 г, що є на порядок більше, ніж в абсолютному етанолі. Далі цей розчин стікав через шар каталізатора в колбу-випарник. На каталізаторі протікала реакція утворення етилглюкозиду, який накопичувався у випарнику. В випарнику також поступово накопичувалась утворена вода. При цьому температура кипіння суміші в колбі зростала від 78 до 85 °C. Нагрів і швидкість випаровування підбирали так, щоб в конденсатор потрапляла азеотропна водно-спиртова суміш. Температура в шарі каталізатора становила 73–75 °C. Зростання з часом концентрації етил глюкозиду в випарнику показано на рисунку.

З наведеного рисунку видно, що в випарник потрапляє і там накопичується деяка кількість глюкози. За ¹³C ЯМР спектрами основними продуктами реакції є β-етилпіранозид (103,9 78,9 78,9 73,2 73,4 64,4 м.ч.), α-етилпіранозид (99,7 76,0 75,0 74,8 71,8 62,6 м.ч.), β-етилфуранозид (109,5 82,6 81,6 77,9 71,6 64,8 м.ч.) та α-етилфуранозид (102,7 79,0 78,9 77,6 77,2 64,5 м.ч.) в мольному співвідношенні 6:6:5:3, а також сліди діетилового етеру, що утворився з етанолу на кислих центрах смоли. Конверсія глюкози після 12 год проведення реакції становила 90 %. Продуктивність каталізатора за етилглюкозидом склала 0,04 г/(год·см³), що співрозмірно з продуктивністю в реакторі перемішування. По суті, застосований нами апарат Сокслета можна розглядати, як проточний реактор з рециркуляцією етанолу. Він поєднує в собі переваги як проточ-

ного реактора (відсутність руйнування зерен каталізатора, доволі світлий продукт – близько 10 одиниць по йодометричній шкалі), так і стаціонарного реактора (висока конверсія глюкози). Проте, його суттєвим недоліком є низька продуктивність за глюкозидом.

Переетерифікація етил- та бутіл - глюкозидів октанолом

Переетерифікацію бутилглюкозиду і етилглюкозиду *n*-октанолом здійснювали як в реакторі періодичної дії, так і в проточному реакторі з використанням смоли КУ-2.8 як каталізатора. В першому випадку в реактор змішування завантажували розчин 5 г глюкозиду в 25 г октанолу, 0,9 г (3 % мас.) смоли КУ-2.8 і нагрівали при розрідженні 50 мм. рт. ст. протягом 3 год за температури 90 °C при перемішуванні.

В другому випадку розчин 5 г глюкозиду в 25 г октанолу подавали в проточний реактор з фіксованим шаром каталізатора за температури 90 °C зі швидкістю 2 год⁻¹ та 6 год⁻¹.

Ступінь перетворення етилглюкозиду та бутилглюкозиду в октилглюкозид визначали за зменшенням сигналів ¹³C ЯМР відповідно етильного аглікону (58 і 18 м.ч.) та бутильного аглікону (70, 32, 20 і 14.5 м.ч.). Результати подано в табл. 4.

За співрозмірного часу контакту розчину з каталізатором конверсія глюкозидів у проточному реакторі є нижчою, а продуктивність – значно вищою, ніж в реакторі періодичної дії. Таким чином, при переетерифікації глюкозидів спостерігаються ті ж недоліки і пере-

Таблиця 4. Переетерифікація етилглюкозиду і бутилглюкозиду октанолом 90 °C, глюкозид:октанол=1:5_{мас}

Тип реактора	Глюкозид	Об'ємна швидкість подачі розчину V, год ⁻¹	Масове відношення КУ-2.8 до глюкози, пропущеної за 1 год	Конверсія глікозиду, %	Продуктивність, г/(год·см ³)	Колір, мг J ₂ /100мл
Реактор перемішування	етилглюкозид	–	1:15	96	0,07	10
	бутилглюкозид	–	1:13	89	0,06	10
Проточний реактор	етилглюкозид	2	–	80	0,35	20
	етилглюкозид	6	–	60	0,8	20

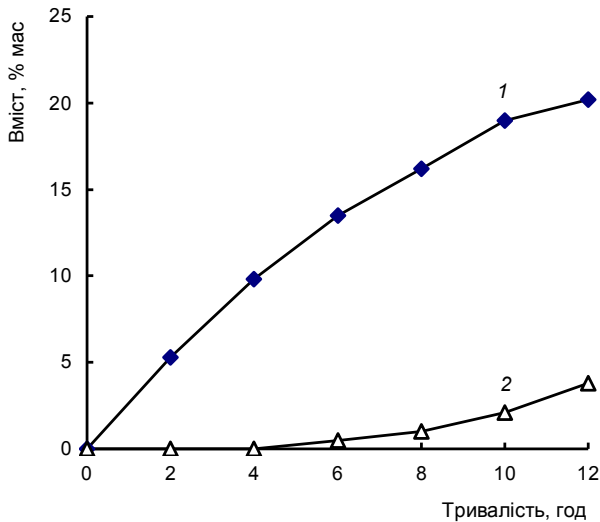


Рисунок. Зміна вмісту етилглюкозиду (1) та глюкози (2) в випарнику при синтезі в апараті Сокслета

ваги проточного і стаціонарного реакторів, які було нами зауважено при прямому синтезі глюкозидів.

Висновки

1. Глюкозиди етанолу та бутанолу можуть бути одержані з використанням іонообмінної смоли КУ-2.8 як в стаціонарному, так і в проточному реакторі за температур від 70 до 120 °С. Їх переестерифікація *n*-октанолом на тому ж каталізаторі приводить до октилглюкозиду.

2. Конверсія глюкози в реакторі періодичної дії сягає 95 %, а в проточному реакторі – 55 %. Ступінь переестерифікації етилглюкозиду в октилглюкозид в реакторі періодичної дії становить 96 %, а в проточному реакторі – 80 %.

3. В проточному реакторі спостерігається вища продуктивність за глюкозидами і продукт має менше забарвлення.

1. Танчук Ю.В., *Каталіз и нефтехимия*, 2008, **16**, 27–37.

2. De Nijs M.P., Maat L., Kieboom A.P., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1990, (109), 429–433.

3. Paninrarux C., Adachi S., Matsuno R. et al., *J. Molec. Catal. B.*, 1996, (1), 165–172.

4. Кочетков Н.К., Торгов И.В., Ботвинник М.М. *Химия природных соединений*, Киев, Наука, 1960.

5. Karam A., De Oliveira Vigier K., Marinkovic S et al., *ACS Catal.*, 2017, (7), 2990–2997.

6. Ignatyev I., Van Doorslaer C., Mertens P. et al., *Holzforschung*, 2012, (66), 1–9.

7. Biermann M., Hill K., Wuest W. et al., *US Pat.* 5374716, 1994.

8. Ignatyev I., Mertens P., Doorslaer C. et al., *Green Chem.*, 2010, (12), 1790–1795.

9. Swatloski R., Spear S., Holbrey J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, (124), 4974–4975.

10. Villandier N., Corma A., *Chem. Commun.*, 2010, (46), 4408–4410.

11. Corma A., Iborra S., Miquel S. et al., *J. Catal.*, 1996, (161), 713–719.

12. Corma A., Iborra S., Miquel S. et al., *J. Catal.*, 1998, (180), 218–224.

13. Chung K., Lee S., Lee H. et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, (233), 31–38.

14. Hill K., Biermann M., Rossmaier H. et al., *US Pat.* 5576425, 1996.

15. Mansfield R. *US Pat.* 3839318, 1974.

16. Марх А.Т., Кржевова Р.В. *Химико-технический контроль консервного производства*, Москва, Пищепромиздат, 1962.

17. Карякина М.И. *Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю производств лакокрасочных материалов и покрытий*, 2-е изд., Москва, Химия, 1989.

18. Straathof A.J.J., Romein J., van Rantwijk F. et al., *Starch/Stärke*, 1987, (10), 362–368.

19. Ferrie V., Bertho J., Plusquellec D., *Carbohydrate Research*, 1998, (311), 25–35.

Надійшла до редакції 09.11.2017

Синтез гликозидов на сульфокатионите КУ-2.8

Е.А. Бондаренко, М.Е. Шаранда, В.В. Брей

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13, тел.: (044) 452-54-17, e-mail: brei@ukr.net*

Исследован синтез гликозидов с применением ионообменной смолы КУ-2.8 в качестве кислотного катализатора. Показано, что гликозиды низших спиртов могут быть получены как в реакторе периодического действия, так и в проточном реакторе при температурах от 70 до 120 °С. Этил- и бутил- гликозиды могут быть переэтерифицированы октанолом на том же катализаторе в проточном и стационарном реакторе. В проточном реакторе производительность по гликозидам на единицу объема значительно выше и продукт имеет гораздо менее интенсивную окраску, чем при использовании стационарного реактора.

Synthesis of glycosides over ion exchange resin KU-2.8

E.A. Bondarenko, M.E. Sharanda, V.V. Brei

*Institute for Sorption and Endoecology Problems, NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine, Tel.: (044) 452-54-17, e-mail: brei@ukr.net*

Synthesis of glucosides using ion-exchange resin KU-2.8 as a catalyst was investigated. It has been shown that glucosides of lower alcohols can be obtained both in a batch reactor and in a continuous flow reactor at temperature ranges from 70 to 120 °C. Ethyl- and butyl-glucosides may be transesterified with octanol over the same catalyst both in flow and batch reactor. In a flow reactor the glucoside space-time yield is much higher and the product is significantly less colored.