Тип статьи: научная
УДК 547.326
DOI: 10.35887/2305-2538-2024-1-118-127

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА ТРИГЛИЦЕРИДА КАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ БИОДИЗЕЛЯ

Ленар Инарикович Мусин [1]***, Карим Ринатович Гизутдинов*** [2]***,***
Ренат Маратович Ахмадуллин [3]***, Лилия Шайхнуровна Нигматуллина*** [4]***,***
Леонид Валентинович Лопухов [5]***, Валерий Викторович Спирягин*** [6]
[1,2,3] *ООО НТЦ «Ахмадуллины», г. Казань, Российская Федерация*
[1]777lenar@list.ru, https://orcid.org/0000-0002-8318-8293
[2]ahmadullinr@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3215-275X
[4,5] *Казанский Федеральный Университет, Институт фундаментальной медицины и биологии, г. Казань, Российская Федерация*
[4]https://orcid.org/0000-0002-3635-3057
[6] *ООО «Сария-Био Индастрис-Волга», г. Елабуга, Российская Федерация*

Автор, ответственный за переписку: Мусин Ленар Инарикович, 777lenar@list.ru
Corresponding author: Musin Lenar, 777lenar@list.ru

Реферат. *Среди известных триглицеридов - низкомолекулярные триацилглицеролы, в частности трикапроины, являются внутренним маркером растительных масел и жиров животного происхождения, направляемых для получения биодизеля для нужд сельского хозяйства. Однако в литературе отсутствуют простые и доступные методы синтеза трикапроинов с высокими выходами, так как получение этого соединения часто сопровождается следующими проблемами: осмолением реакционной массы, дезактивацией катализатора, низкой конверсией исходных реагентов, потерей исходных реагентов ввиду образования эмульсий и побочных соединений. Разработан доступный селективный метод получения триглицерида капроновой кислоты с высоким выходом, изучены основные и побочные реакции синтеза, определены параметры реакции и оптимальные условия синтеза целевого продукта. В работе изучены различные температурные, концентрационные, временные факторы и катализаторы, влияющие на выход триглицерида капроновой кислоты посредством реакции этерификации глицерина с капроновой кислотой. Наибольший выход и конверсия целевого продукта был достигнут на основе каталитического взаимодействия капроновой кислоты с глицерином в присутствии 3 мас% 85%-ой ортофосфорной кислоты и 5 мас% сокатализатора триполифосфата кремния под вакуумом. Структура полученного трикапроина была подтверждена методами ЯМР, масс-спектрометрии и ИК спектроскопии. Чистый продукт получен в виде прозрачной густой жидкости светло-оранжевого или слегка красного цвета. Выход конечного целевого продукта 95%.*

Ключевые слова: *трикапроин, фосфат кремния, фосфорная кислота, капроновая кислота, этерификация.*

DEVELOPMENT METHOD OF THE SYNTHESIS OF CAPROIC ACID TRIGLYCERIDE FOR BIODISEL

Lenar Musin [1]***, Karim Gizutdinov*** [2]***, Renat Akhmadullin*** [3]***,***
Lilya Nigmatullina [4]***, Leonid Lopukhov*** [5]***, Valery Spiryagin*** [6]
[1,2,3] *LLC R&D center "AhmadullinS", Kazan, Russia*
[1]777lenar@list.ru, https://orcid.org/0000-0002-8318-8293
[2]ahmadullinr@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3215-275X
[4,5] *Kazan Federal University, Institute of Fundamental Medicine and Biology, Kazan, Russia*
[4]https://orcid.org/0000-0002-3635-3057

[6] *LLC "Saria-BIO Industries-Volga", Yelabuga, Russia*

Abstract. *Among the known triglycerides are low molecular weight triacylglycerols, in particular tricaproins, which are an internal marker of vegetable oils and animal fats used to produce biodiesel for agricultural needs. However, there are no simple and accessible methods for the synthesis of tricaproins in high yields in the literature, since the preparation of this compound is often accompanied by the following problems: tarring of the reaction mass, deactivation of the catalyst, low conversion of the starting reagents, loss of the starting reagents due to the formation of emulsions and side compounds. An accessible selective method for producing caproic acid triglyceride with high yield has been developed, the main and side reactions of the synthesis have been studied, the reaction parameters and optimal conditions for the synthesis of the target product have been determined. The work studied various temperature, concentration, time factors and catalysts that affect the yield of caproic acid triglyceride through the esterification reaction of glycerol with caproic acid. The highest yield and conversion of the target product was achieved based on the catalytic interaction of caproic acid with glycerol in the presence of 3 wt% 85% orthophosphoric acid and 5 wt% silicon tripolyphosphate cocatalyst under vacuum. The structure of the resulting tricaproin was confirmed by NMR, mass spectrometry and IR spectroscopy. The pure product is obtained in the form of a transparent thick liquid of light orange or slightly red color. The yield of the final target product is 95%.*

Keywords: *tricaproin, silicon phosphate, phosphoric acid, caproic acid, catalysis, esterification.*

Для цитирования: Мусин Л.И., Гизутдинов К.Р., Ахмадуллин Р.М., Нигматуллина Л.Ш., Лопухов Л.В., Спирягин В.В. Разработка метода синтеза триглицерида капроновой кислоты для биодизеля // Наука в Центральной России Science in the Central Russia. 2024. Т. 67, № 1. С. 118-127. https://doi.org/10.35887/2305-2538-2024-1-118-127.

For citation: Musin L., Gizutdinov K., Akhmadullin R., Nigmatullina L., Lopukhov L., Spiryagin V. Development method of the synthesis of caproic acid triglyceride for biodisel. *Nauka v central'noj Rossii* = Science in the Central Russia: 2024; 67(1): 118-127. (In Russ.) https://doi.org/10.35887/2305-2538-2024-1-118-127.

Введение. Биотопливо, полученное на основе триглицеридов, находит все большее применение в промышленности и сельском хозяйстве (рисунок 1).

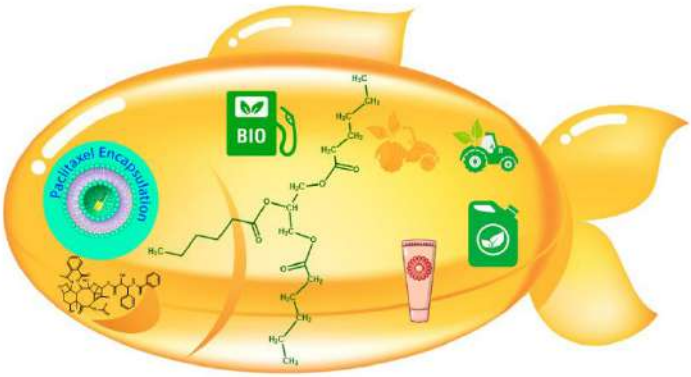

Рисунок 1 – Использование триглицеридов

Среди известных триглицеридов - низкомолекулярные триацилглицеролы, в частности трикапроины, относятся к востребованным и необходимым соединениям в химической и аграрной промышленности, используются в качестве аналитических стандартов для изучения термического распада простых триглицеридов [1, 2] и продуктов радиолитической фрагментации [3], являются внутренним маркером растительных масел и жиров животного происхождения, направляемых для

получения биодизеля [4]. Было найдено, что трикапроины сопоставимы с компонентами биодизеля благодаря своей термоемкости и высокой окислительной способности [5, 6]. Трикапроины являются компонентами наноэмульсии противоракового препарата с паклитакселем Captex@ 8000 [7], составным компонентом репеллента и косметических средств [8].

Интерес к трикапроин триглицериду и его область применения растут, что требует простого и доступного способа его получения. Большинство известных способов сводится к реакции этерификации глицерина и капроновой кислоты. Однако, получение триглицеридов среднемолекулярных карбоновых кислот часто сопровождается проблемами: осмолением реакционной массы, дезактивацией катализатора, низкими выходами продуктов реакции и конверсией исходных реагентов, потерей исходных реагентов ввиду образования эмульсий и побочных соединений. Решение этих проблем является необходимой задачей для синтеза трикапроина. Основными катализаторами синтеза трикапроина являются различные сульфированные соединения [9], оксиды железа [8] и ферменты [10]. Все эти методы характеризуются либо длительностью процесса, либо специфичностью и недоступностью катализатора, в частности ферментов, либо особыми условиями.

В последнее десятилетие наиболее актуальными и перспективными соединениями для реакции этерификации используются различные полиоксометаллаты, представляющие собой полиядерные комплексы, в основе молекулярной структуры которых лежат переходные металлы вольфрама, молибдена, ванадия, тантала и др. и неметаллы – кремний, фосфор, бор и мышъяк. Эти соединения по структуре, в основном, состоят из 12 и 24 октаэдров (структура Кеггина и Доуссона) [11], в центре которых расположены атомы неметалла, в основном, атомы фосфора и кремния.

Наиболее перспективными и простыми катализаторами по типу полиоксометаллатов являются иммобилизованные на пористый уголь и оксид кремния фосфорные кислоты [12]. Известны также исследования по использованию сульфированного или фосфорилированного оксида кремния в реакциях этерификации [13]. Большинство исследований полиоксометаллов сводится к существенной роли фосфатных и силикатных групп, что требует более глубокого их изучения и понимания механизма их действия. Каталитическая способность фосфорной кислоты в реакции этерификации намного превышает таковую, чем у серной кислоты, снижая долю побочных процессов и в то же время повышая конверсию реакции. Кроме того, известны многочисленные исследования по использованию высокоактивных твердых кислотных катализаторов на основе различных полимерных молекул с сульфо-, карбокси-, фосфоновыми и другими группами, а также различные сульфатированные оксиды металлов («суперкислоты») или же основные катализаторы на основе силикатных производных (цеолитов, оксиды кремния, гидротальциты и т.д.) для синтеза различных триглицеридов в качестве биотоплива [14]. Однако ввиду труднодоступности, специфичности или же регенерации гетерогенных твердых кислот и оснований применение этих катализаторов в больших масштабах является сложной задачей.

Таким образом, поиск оптимального и эффективного катализатора для реакции получения трикапроина и других реакций этерификации является актуальным.

Цель работы – разработка доступного способа получения триглицерида капроновой кислоты с высоким выходом, изучение основных и побочных реакций синтеза, определение параметров реакции и оптимальных условий синтеза целевого продукта.

Экспериментальная часть. Масс-спектрометрические исследования проводили на приборе Sciex QTrap 6500 с ионным источником Turbo V Source с ESI-зондом (TurboIonSpray Probe) или APCI-зондом (APCI probe) в режиме прямого ввода. Режим - положительная ионизация. Напряжение +5200 Вольт. Давление газ 1 - 15 psi, газ 2 - 15 psi. Массовый диапазон (m/z): 5 – 2000 Да (в режиме тройного квадруполя); 50 – 2000 Да (в режиме линейной ионной ловушки). Тип детектора – Ion Drive High Energy Detector+.

Спектры ЯМР регистрировали при 25°C на ЯМР-спектрометре Bruker Avance-400 (400.0 МГц, ^{1}H; 100.6 МГц). Химические сдвиги относили к пику остаточного растворителя.

Съемку ИК-спектров продуктов реакции проводили на спектрофотометре Vector-22 (Bruker) в диапазоне от 4000-400 см$^{-1}$ с разрешением 4 см$^{-1}$.

Определение индукционного периода некаталитического окисления отдельно капронового масла и с добавкой триполифосфата кремния проводили методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе DSC 214 Polyma. Термограммы ДСК были зарегистрированы в атмосфере кислорода при температуре 150°С и потоке кислорода 60 мл/мин. Для измерения использовались алюминиевые тигли объемом 25 мкл, масса навески 1.5-2.5 мг.

Тонкослойную хроматографию проводили на алюминиевых пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А 100×150 мм в системе бензол - этанол (9:1), хроматограммы проявляли реактивом Драгендорфа.

Для всех реакций использовали капроновую кислоту CAS 142-62-1, СА, ООО «Вектон», глицерин по ГОСТ 6259-75, ООО «Химреактив».

Подбор катализатора и его количества осуществлялся на основе известных аналогов в литературе для реакций этерификации [15].

Amberlite IR120 H (USA, DuPont, CAS 39389-20-3), пара-толуолсульфокислота (х.ч., ≥98.5%, Sigma-Aldrich, CAS 6192-52-5), H_3PO_4 (85 мас%, ч.д.а, ООО «НПФ Невский химик»), KOH (х.ч., ООО «НПФ Невский химик»), Al_2O_3 (х.ч., безводный, ООО «НПФ Невский химик»), H_2SO_4 (контактная улучшенная, ГОСТ 2184-2013, ООО «Татхимпродукт»), триполифосфат (Fengchen Group Co., Ltd, China).

Схема получения трикапроина представлена на рисунке 2.

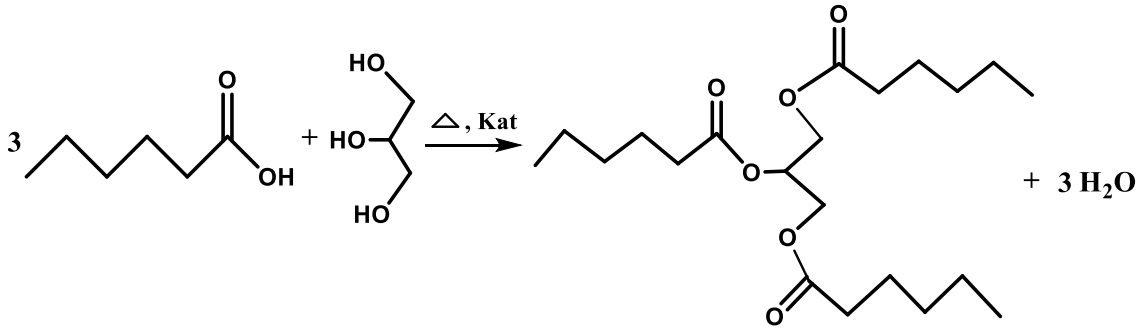

Рисунок 2 - Схема синтеза трикапроина

Общая методика синтеза трикапроина для всех использованных гетерогенных и гомогенных катализаторов*:* В двухгорлую круглодонную колбу на 100 мл загружали 82 г (0,7 моль) капроновой кислоты и 22 г (0,23 моль) глицерина. Далее добавляли в реакционную смесь различное количество катализатора (от 0,1 до 8 г). Далее нагревали реакционную смесь до определенной температуры (от 120 до 220°С) и собирали отгон воды в приемной колбе. При необходимости использовали вакуум 400-500 мм.рт.ст.

Оптимизированная методика синтеза трикапроина: В двухгорлую круглодонную колбу на 100 мл загружали 82 г (0,7 моль) капроновой кислоты и 22 г (0,23 моль) глицерина. Далее добавляли в реакционную смесь триполифосфат кремния и 85% фосфорной кислоты 5 г и 3 г соответственно. Далее реакционную смесь нагревали до заданной температуры (190°С) и собирали отгон воды в приемной колбе. Общее время реакции составило 8 часов при 190°С (6 часов без вакуума и при использовании вакуума 400-500 мм.рт.ст в течении 2 часов) .

Трикапроин (пропан-1,2,3-триил тригексаноат). Чистый продукт получали в виде прозрачной густой жидкости светло-оранжевого или слегка красного цвета. Выход конечного целевого продукта 95%. ^{1}H (DMSO-d6, Hz) 0.86 (9H, тр, CH_3); 1.26 (12H, м, CH_2); 1.52 (6H, м, CH_2); 2.28 (6H, тр, CH_2); 4.12-4.25 (4H, м, CH_2); 5.18 (1H, м, CH). Ionic pic (Da) product $[M]^+$ (327.7), $[M-C_5H_{11}CO_2]^+$ проп-2-ен-1,2-диил дигексаноат (271.3), пентен (99.1). ИК (пленка, см$^{-1}$) C=O (1745); CH_3; CH_2 (2863-2958; 1460); -CH_2- (1099, 1165, 734).

Обсуждение результатов. В современной химии для этерификации глицерола и алкилкарбоновых кислот используют различные минеральные кислоты и твердые кислотные катализаторы. Однако большинство гомогенных кислотных катализаторов обладают сильными

коррозионными свойствами, требуют нейтрализации после окончания реакции и приводят к различным побочным продуктам. В настоящей работе проведено сравнительное исследование с простыми известными и доступными катализаторами, а также приведены данные по использованию модифицированного типа катализатора на основе смеси триполифосфата кремния и фосфорной кислоты.

В результате проведенной работы были использованы следующие гетерогенные и гомогенные катализаторы кислотного или щелочного типа (рисунок 3):

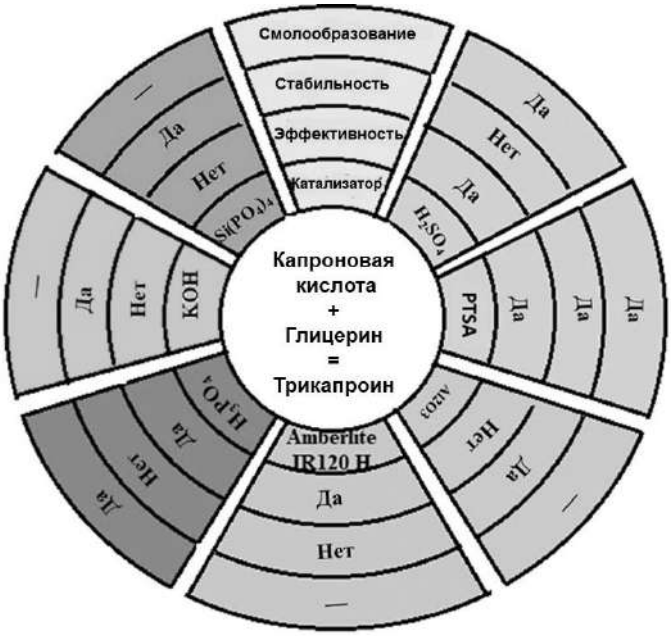

Рисунок 3 - Используемые катализаторы в синтезе триглицерида капроновой кислоты

Согласно диаграмме, многие катализаторы, а именно минеральные кислоты в виде фосфорной и серной кислот, твердой пара-толуолсульфокислоты, приводят к различным побочным процессам и осмолению конечного продукта. Твердый кислотный катализатор Amberlite IR120 H дезактивируется и разрушается, а основные катализаторы в виде твердых гидроксида калия и оксида алюминия не эффективны в реакциях получения трикапроина.

При проведении синтеза триглицерида капроновой кислоты с катализаторами, представленными на рисунке 3, выявлены следующие особенности:

1. Образование азеотропной смеси вода/гексановая кислота при отгонке.
2. Образование эмульсионной воды в реакционной массе.
3. Осмоление реакционной массы.
4. Потеря эффективности или полная дезактивация катализатора.
5. Протекание реакции в температурном диапазоне от 130°С до 190°С.
6. Необходимость использования вакуума для увеличения конверсии.

Диаграмма кинетических кривых реакции образования триглицерида капроновой кислоты представлена на рисунке 4.

Конверсию реакции расчитывали по формуле:

$X=(V_{Separated\ water}/V_{Theory\ water})\cdot 100\%$

Расчет других параметров кинетического контроля реакции не проводился для упрощения поиска оптимального метода синтеза и экономии времени.

Как видно из диаграммы пониженная температура (ниже 160°С) и меньшее количество твердого кислотного катализатора влияют на скорость реакции незначительно. Малые количества твердого кислотного катализатора быстро дезактивируются, что связано с легкой окисляемостью капроновой кислоты и образованием различных продуктов его распада и их взаимодействия с поверхностью твердого катализатора. Сульфированная катионобменная смола Amberlite IR120 H в процессе реакции быстро дезактивируется и разрушается.

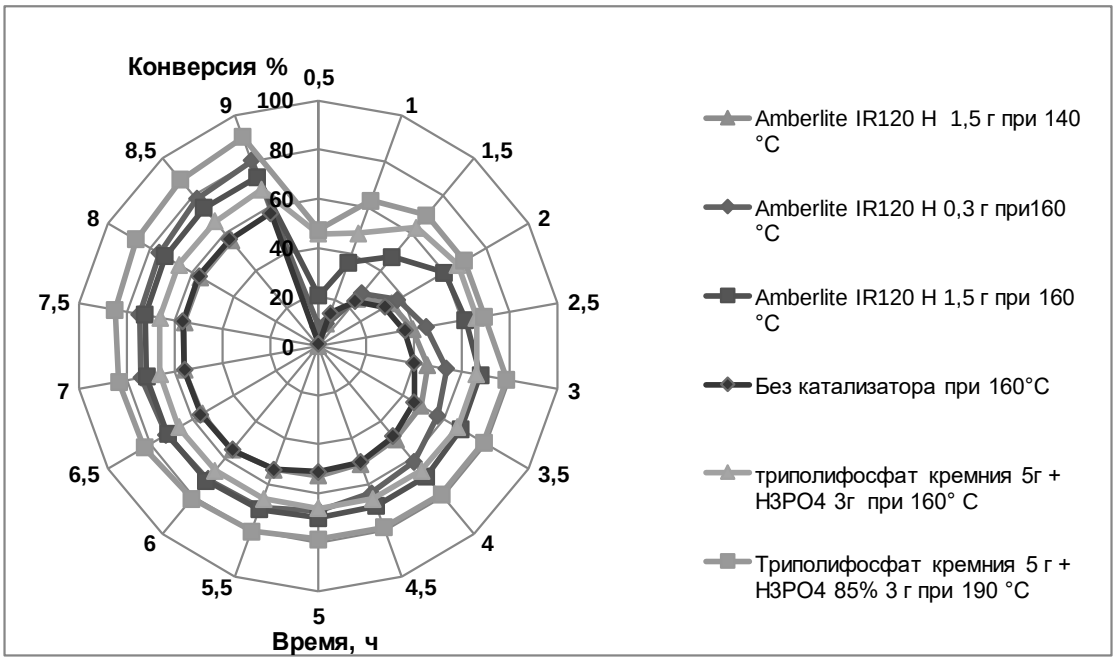

Рисунок 4 - Диаграмма кинетических кривых реакции образования триглицерида капроновой кислоты при 140-190°С в зависимости от количества и вида катализатора (Amberlite IR120 H – сульфированная катионобменная смола, ПТСК – пара-толуолсульфокислота).

В исследовании [16] показана возможность активации карбоксильной группы различными оксидами и оксипроизводными кремния, фосфора и металлов. Во всех этих работах показана активация карбоксильной группы на поверхности различных оксидов, что предполагает образование резонансного гибрида или резонансной стабилизации карбоксилат иона.

Согласно патенту [17] структура триполифосфата кремния может состоять из октаэдров различного строения, что вполне сопоставимо с молекулярными структурами различных полиоксометаллатов, однако кислотные центры данного соединения, в отличие от последних, не активны. Поэтому активация центров триполифосфата кремния небольшим количеством водного раствора фосфорной кислоты позволяет рассчитывать на синергизм каталитического действия их смеси. При использовании большего количества фосфорной кислоты, чем экспериментально найденное количество 3 г, реакционная масса осмоляется, что, возможно, происходит за счет образования полифосфорных кислот. Использование же меньшего количества фосфорной кислоты малоэффективно. Ввиду большого массива данных проведенных экспериментов с различными соотношениями катализаторов и температурных режимов в данной работе приводятся лишь наиболее эффективные опыты и приведена их сравнительная характеристика.

Согласно исследованию [18], механизм действия полиоксометаллатов в реакции этерификации заключается в активации карбоксилатной группы с образованием карбоний катиона с последующим элиминированием молекулы воды

Таким образом, применение триполифосфата кремния и его активация небольшим количеством водного раствора фосфорной кислоты позволило получить высокий выход трикапроина, при этом конечный продукт не обладает кислотными свойствами, что было подтверждено исследованием водной экстракции продукта реакции и измерением его pH.

Процесс активации триполифосфата кремния капроновой кислоты был подтвержден на примере исследования ее индукционного периода окисления на дифференциальной сканирующей калориметрии в сравнении с исходной капроновой кислоты и ее смеси с триполифосфатом кремния. Согласно полученным данным период индукционного окисления в смеси фосфата кремния в два раза ниже в сравнении с исходной кислотой без добавки триполифосфата кремния. (рисунок 5).

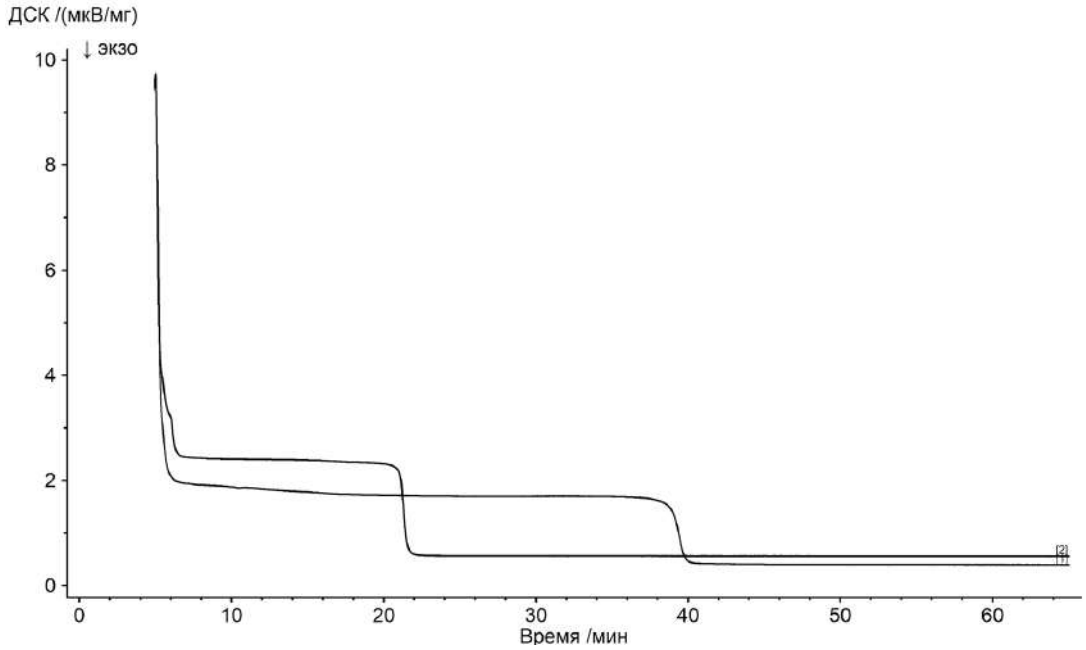

Рисунок 4 - ДСК кривые определения периода индукционного окисления для капроновой кислоты (кривая 1) и ее смеси с триполифосфатом кремния (кривая 2)

Строение конечного продукта и отсутствие возможных побочных продуктов реакции было подтверждено спектрами ЯМР, ИК и масс-спектрометрии, а также экспериментами тонкослойной хроматографии. В спектрах ЯМР отсутствуют сигналы химических сдвигов для возможных моно- и диглицеридов капроновой кислоты, а также сигналы исходных молекул глицерина и капроновой кислоты. Согласно данным масс-спектрометрии зарегистрирован молекулярный пик иона 327.4 Да и его производного 271.3 Да после элиминирования 1 молекулы гексаналя (99.1 Да) и молекулы пентена (70.9 Да) в процессе его дальнейшей ионизации. Все физико-химические параметры совпадают с данными, представленными в статье [17].

Использование вакуума (40-50 мм. рт. ст.) в течение 2 часов при 190°С после 6 часов нагрева при той же температуре позволило достигнуть выхода и селективности 95%.

На предприятии ООО «Сария-Био Индастрис-Волга» была успешно реализована апробация опытной партии трикапроина в количестве 50 кг, используемого в качестве внутреннего маркера растительных масел и жиров животного происхождения.

Выводы.

1. Разработан доступный способ синтеза триглицерида гексановой кислоты в присутствии смесевого кислотного катализатора в соотношении 3:5 85% ортофосфорной кислоты и

триполифосфата кремния. Достигнут выход реакции 95% в условиях вакуумной отгонки эмульсионной воды и нагрева смеси до 190°С.

2. Наработана и апробирована опытная партия продукта, используемого в качестве внутреннего маркера растительных масел и жиров животного происхождения.

Список источников

1. Lien Y.C., Wassef N.W. Thermal decomposition of tricaproin // J. Am. Oil. Chem. Soc.,1973, V. 50, P. 76–78. https://doi.org/10.1007/BF02671107

2. Czamara K., Majzne K., Pilarczyk M., Kochan K., Kaczor A., Baranska M. Raman spectroscopy of lipids: A review // J. Raman Spectrosc., 2014, V. 46; P. 4– 20, https://doi.org/10.1002/jrs.4607.

3. Letellier P.R., Wassef N.W. Secondary Products from the Radiolysis of Tricaproin // J. Agr. Food Chern., 1974, V. 22, N. 4, P. 693-696. https://doi.org/10.1021/JF60194A012.

4. Fan X., Burton, Austic G. R. Preparation and characterization of biodiesel produced from fish oil // Chem. Technol. Fuels Oils, 2010, 46, 287–293. https://doi.org/10.1007/s10553-010-0225-4

5. Goodrum J. W., Eiteman M. A. Physical properties of low molecular weight triglycerides for the development of bio-diesel fuel models // Bioresource Technology, 1996, V. 56, № 1, P. 55–60. https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00167-0

6. Goodrum J.W. Rapid measurements of boiling point and vapor pressure of short-chain triglycerides by thermogravimetric analysis // J. Amer. Oil Chem. Soc., 1997, V. 74, P. 947–950. https://doi.org/10.1007/s11746-997-0009-0

7. Ogawara K., Fukuoka Y., Yoshizawa Y., Kimura T., Higaki K. Development of safe and potent O/W emulsion of paclitaxel to treat peritoneal dissemination // Journal of Pharmaceutical Sciences, 2017, V. 106, N. 4, P.1143-1148. https://doi.org/10.1016/j.xphs.2016.12.029.

8. Kaur K., Sobti A., Wanchoo R. K., Toor A.P. Studies on glycerol conversion to tricaproin over sulfate promoted iron oxide as catalyst using response surface methodology // Chem. Engin. Research and Design, 2018, V. 132, P. 276-284. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.12.040.

9. Bhaskar J. H., Annapure U. Sonication pre-treatment for the intensified synthesis of tricaproin using acid-resin catalyst // Chemical Engineering Science, 2022, V. 247, P. 1-8, https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116909.

10. Fomuso L.B. and Akoh, C.C. Structured lipids: Lipase-catalyzed interesterification of tricaproin and trilinolein // J. Amer . Oil Chem. Soc, 1998, V. 75, P. 405-410. https://doi.org/10.1007/s11746-998-0059-y.

11. García-López E.I., Marcì G., Krivtsov I., Casado Espina J., Liotta L. F., Serrano A. Local Structure of Supported Keggin and Wells–Dawson Heteropolyacids and Its Influence on the Catalytic Activity // J. Phys. Chem. C., 2019, V. 123, № 32, P. 19513–19527, https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03659.

12. Bhaduri K., Chatterjee R., Bhaumik A., Chowdhury B. Metal-Free Phosphate Modified Hierarchically Porous Carbon–Silica Nanocomposites for Solvent-Free Glycerol Carbonylation and Esterification Reactions // ACS Sustainable Chem. Eng., 2022, V. 10, № 34, P. 11242–11256. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c03022.

13. Ghoreishi K.B., Asim N., Yarmo M.A., Samsudin M.W. Mesoporous phosphated and sulphated silica as solid acid catalysts for glycerol acetylation // Chem. Pap., 2014, V. 68, P. 1194–1204. https://doi.org/10.2478/s11696-014-0550-x.

14. Lee D.-W., Lee K.-Y. Heterogeneous Solid Acid Catalysts for Esterification of Free Fatty Acids // Catal. Surv. Asia., 2014, V. 18, P. 55–74 https://doi.org/10.1007/s10563-014-9166-y

15. Otera J. and Nishikido J. Esterification: Methods, Reactions, and Applications. Second, Completely Revised, and Enlarged Edition. / WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010, P. 1-374.

16. Alves N.F., Santiago N.A.D.B., Bessa B.D.S., Oliveira A.C., Mendes F. J., Campos A.F., Oliveira A.C. Binary Oxides with Defined Hierarchy of Pores in the Esterification of Glycerol // Catalysts, 2016, V. 6, P. 151. https://doi.org/10.3390/catal6100151

17. Пат. WO 2004/ 028 969 A1 (publ. 2013). Silikat-Phosphat-Materialien (SiPOs) - Verfahren zu deren Herstellung und Anwendungen.

18. Hoo P., Zuhairi A. A. Kinetics Modeling and Mechanism Study for Selective Esterification of Glycerol with Lauric Acid Using 12-Tungstophosphoric Acid Post-Impregnated SBA-15 // Ind. Eng. Chem. Res., 2015, V. 54, № 32, P. 7852–7858. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02304

19. Jose A., Chaitanya M.V.N.L., Kannan E., Madhunapantula S.V. Tricaproin Isolated From Simarouba glauca Inhibits the Growth of Human Colorectal Carcinoma Cell Lines by Targeting Class-1 Histone Deacetylases // Front. Pharmacol. 2018, V. 9, № 127.https://doi.org/10.3389/fphar.2018.00127.

References

1. Lien Y.C., Wassef N.W. Thermal decomposition of tricaproin // J. Am. Oil. Chem. Soc.,1973, V. 50, P. 76–78. https://doi.org/10.1007/BF02671107

2. Czamara K., Majzne K., Pilarczyk M., Kochan K., Kaczor A., Baranska M. Raman spectroscopy of lipids: A review // J. Raman Spectrosc., 2014, V. 46; P. 4– 20, https://doi.org/10.1002/jrs.4607.

3. Letellier P.R., Wassef N.W. Secondary Products from the Radiolysis of Tricaproin // J. Agr. Food Chern., 1974, V. 22, N. 4, P. 693-696. https://doi.org/10.1021/JF60194A012.

4. Fan X., Burton, Austic G. R. Preparation and characterization of biodiesel produced from fish oil // Chem. Technol. Fuels Oils, 2010, 46, 287–293. https://doi.org/10.1007/s10553-010-0225-4

5. Goodrum J. W., Eiteman M. A. Physical properties of low molecular weight triglycerides for the development of bio-diesel fuel models // Bioresource Technology, 1996, V. 56, № 1, P. 55–60. https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00167-0

6. Goodrum J.W. Rapid measurements of boiling point and vapor pressure of short-chain triglycerides by thermogravimetric analysis // J. Amer. Oil Chem. Soc., 1997, V. 74, P. 947–950. https://doi.org/10.1007/s11746-997-0009-0

7. Ogawara K., Fukuoka Y., Yoshizawa Y., Kimura T., Higaki K. Development of safe and potent O/W emulsion of paclitaxel to treat peritoneal dissemination // Journal of Pharmaceutical Sciences, 2017, V. 106, N. 4, P.1143-1148. https://doi.org/10.1016/j.xphs.2016.12.029.

8. Kaur K., Sobti A., Wanchoo R. K., Toor A.P. Studies on glycerol conversion to tricaproin over sulfate promoted iron oxide as catalyst using response surface methodology // Chem. Engin. Research and Design, 2018, V. 132, P. 276-284. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.12.040.

9. Bhaskar J. H., Annapure U. Sonication pre-treatment for the intensified synthesis of tricaproin using acid-resin catalyst // Chemical Engineering Science, 2022, V. 247, P. 1-8, https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116909.

10. Fomuso L.B. and Akoh, C.C. Structured lipids: Lipase-catalyzed interesterification of tricaproin and trilinolein // J. Amer . Oil Chem. Soc, 1998, V. 75, P. 405-410. https://doi.org/10.1007/s11746-998-0059-y.

11. García-López E.I., Marcì G., Krivtsov I., Casado Espina J., Liotta L. F., Serrano A. Local Structure of Supported Keggin and Wells–Dawson Heteropolyacids and Its Influence on the Catalytic Activity // J. Phys. Chem. C., 2019, V. 123, № 32, P. 19513–19527, https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03659.

12. Bhaduri K., Chatterjee R., Bhaumik A., Chowdhury B. Metal-Free Phosphate Modified Hierarchically Porous Carbon–Silica Nanocomposites for Solvent-Free Glycerol Carbonylation and Esterification Reactions // ACS Sustainable Chem. Eng., 2022, V. 10, № 34, P. 11242–11256. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c03022.

13. Ghoreishi K.B., Asim N., Yarmo M.A., Samsudin M.W. Mesoporous phosphated and sulphated silica as solid acid catalysts for glycerol acetylation // Chem. Pap., 2014, V. 68, P. 1194–1204. https://doi.org/10.2478/s11696-014-0550-x.

14. Lee D.-W., Lee K.-Y. Heterogeneous Solid Acid Catalysts for Esterification of Free Fatty Acids // Catal. Surv. Asia., 2014, V. 18, P. 55–74 https://doi.org/10.1007/s10563-014-9166-y

15. Otera J. and Nishikido J. Esterification: Methods, Reactions, and Applications. Second, Completely Revised, and Enlarged Edition. / WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010, P. 1-374.

16. Alves N.F., Santiago N.A.D.B., Bessa B.D.S., Oliveira A.C., Mendes F. J., Campos A.F., Oliveira A.C. Binary Oxides with Defined Hierarchy of Pores in the Esterification of Glycerol // Catalysts, 2016, V. 6, P. 151. https://doi.org/10.3390/catal6100151

17. Pat. WO 2004/ 028 969 A1 (publ. 2013). Silikat-Phosphat-Materialien (SiPOs) - Verfahren zu deren Herstellung und Anwendungen.

18. Hoo P., Zuhairi A. A. Kinetics Modeling and Mechanism Study for Selective Esterification of Glycerol with Lauric Acid Using 12-Tungstophosphoric Acid Post-Impregnated SBA-15 // Ind. Eng. Chem. Res., 2015, V. 54, № 32, P. 7852–7858. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02304

19. Jose A., Chaitanya M.V.N.L., Kannan E., Madhunapantula S.V. Tricaproin Isolated From Simarouba glauca Inhibits the Growth of Human Colorectal Carcinoma Cell Lines by Targeting Class-1 Histone Deacetylases // Front. Pharmacol. 2018, V. 9, № 127.https://doi.org/10.3389/fphar.2018.00127.

Информация об авторах

Л.И. Мусин – кандадит химических наук; Р.М. Ахмадуллин – кандадит химических наук; К.Р. Гизутдинов – ученик; Л.Ш. Нигматуллина – научный сотрудник; Л.В. Лопухов – кандадит химических наук; В.В. Спирягин – директор ООО«Сария-Био Индастрис-Волга».

Information about the authors

L. Musin – Candidate of Chemical Science; R. Akhmadullin – Candidate of Chemical Science; K. Gizutdinov - student; L. Nigmatullina – research; L. Lopukhov – Candidate of Chemical Science; V. Spiryagin – Director of Saria-Bio Industries-Volga LLC.

Вклад авторов: Мусин Ленар Инарикович – написание и оформление рукописи, анализ литературы, общее руководство работой; Ахмадуллин Ренат Маратович – разработка концепции статьи, формулирование целей и задач; Гизутдинов Карим Ринатович – проведение синтезов, выделение и характеристика продуктов реакции; Нигматуллина Лилия Шайхнуровна – проведение анализов ЯМР и ИК-спектроскопии; Лопухов Леонид Валентинович – проведение анализа масс-спектрометрии; Спирягин Валерий Викторович – проведение опытно-промышленных испытаний по получению целевого продукта.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors: Musin Lenar – writing and design of the manuscript, literature analysis, general supervision of the work; Akhmadullin Renat – development of the concept of the article, formulation of goals and objectives; Gizutdinov Karim – carrying out syntheses, isolating and characterizing reaction products; Nigmatullina Liliya – conducting NMR and IR spectroscopy analyses; Lopukhov Leonid – conducting mass spectrometry analysis; Spiryagin Valery - conducting pilot tests to obtain the target product..

The authors declare no conflict of interest.

Поступила в редакцию (Received): 09.01.2024 Принята к публикации (Accepted): 20.02.2024