

УДК 664.3:547

А.П. МЕЛЬНИК, докт. техн. наук, проф. НТУ “ХП”, Харків,
В.Ю. ПАПЧЕНКО, канд. техн. наук, НТУ “ХП”, Харків,
Т.В. МАТВЄЄВА, канд. техн. наук, доц., НТУ “ХП”, Харків,
С.Г. МАЛІК, інженер, НТУ “ХП”, м. Харків,
С.О. КРАМАРЕВ, аспірант, НТУ “ХП”, м. Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ ОДЕРЖАННЯ КИСЕНЬ-, АЗОТОВМІСНИХ ПОХІДНИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ АМІДУВАННЯМ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ

Розглянуто реакцію взаємодії β – гідроксіетилетилендіаміна і триацилгліцеринів соняшникової олії при мольному відношенні реагентів вихідних реагентів 1:1÷1:3 в інтервалі температур 413 – 453 К впродовж 6 годин. Досліджено зміни складу реакційної маси з часом реакції.

Рассмотрели реакцию взаимодействия β – гидроксипэтилендиаминa и триацилглицеринoв подсолнечного масла при мольном соотношении исходных реагентов 1:1÷1:3 в интервале температур 413 – 453 К в течение 6 часов. Исследованы изменения состава реакционной массы с временем реакции.

The reaction of β – hydroxyethylethylenediamine with triglycerides of sunflower oil under molar relation of reagents 1:1÷1:3 and temperature 413 – 453 K during 6 hours was examined. Changes of content of reactive mass were investigated against time of the reaction.

Рослинні олії використовують у світі, як одне з джерел для отримання не тільки харчових продуктів, косметичних та лікувальних засобів, але й в різних галузях промисловості, тому рослинні олії, як відновлювальна оліє-жирова база, є найбільш перспективною. На основі рослинних олій можна отримувати кисеньвмісні продукти, а саме ді- та моноацилгліцерини – поверхнево-активні речовини, які використовують як емульгатори у харчовій та парфумерно-косметичній промисловості. В розвинутих країнах ді- з моноацилгліцеринами одержують за складними та енергоємними технологіями етерифікації, гліцеролізу чи за ферментними технологіями [1, 2, 3]. Крім того, на основі рослинних олій можна отримувати азотовмісні [4, 5, 6] та циклічні азотовмісні органічні речовини, а саме алкілімідазоліни, які проявляють поверхнево-активні властивості, зокрема диспергуючі, інгібуючі, піноутворюючі, миючі, очищувальні та інші властивості. Проблема використання відновлювальних джерел сировини (рослинних олій) у теперішній час має не тільки техніко-економічне (за рахунок енергозбереження, імпортозаміщення і можливості експорту), але й соціальне значення. На цей час відсутнє вітчизняне виробництво кисеньвмісних та циклічних азотовмісних органічних речовин. В зв'язку з вище викладеним, дослідження які направлені на встановлення кінетичних закономірностей реакцій перетворення рослинних олій в кисеньвмісні і циклічні азотовмісні продукти, які можна застосувати у харчовій, парфумерно-

косметичній, фармацевтичній, нафтогазовій та інших галузях промисловості є актуальним.

Виходячи з актуальності мета роботи на даному етапі дослідження полягає в встановленні компонентного складу реакційних мас при перетворенні соняшникової олії за реакцією амідування.

У дослідженні використано соняшкову олію рафіновану відповідно до ДСТУ 4492:2006 і β – гідроксіетилетилендіамін виробництва Merck (Німеччина), масова доля основної речовини 99,0 %, вологи 0,5 %.

Реакцію прямого амідування триацилгліцеринів соняшникової олії β – гідроксіетилетилендіаміном проведено при мольному відношенні вихідних реагентів 1:1÷1:3 в інтервалі температур 413 – 453 К впродовж 6 годин і при використанні каталізатору за методикою згідно [5]. У зразках реакційних мас, які відібрано під час реакції, визначено концентрації компонентів реакційних мас, як в [5]. Дослідження компонентного складу реакційних мас проведено на силікагелевих пластинах Silufol хроматографією на тонкому шарі [7]. На рис. 1 приведено приклад хроматограми на тонкому шарі продуктів синтезу і речовин-свідків: соняшникова олія (СО), β – гідроксіетилетилендіамін (АЕЕА), моноацилгліцерини (МАГ), гліцерин (Гл), діаміди (ДАД), аміноаміди (АА), жирні кислоти (ЖК).

З рис. 1 видно, що до складу реакційних мас, які одержані при взаємодії триацилгліцеринів соняшникової олії β – гідроксіетилетилендіаміном входять: триацилгліцерини (ТАГ), діацилгліцерини (1,3-ДАГ і 1,2-ДАГ), МАГ, Гл, ДАД, АА, алкілімідазоліни (АІ), АЕЕА, ЖК. Це підтверджує те, що під час амідування соняшникової олії утворюються не тільки МАГ і ДАГ, але й ДАД, АА, АІ та Гл, як можливі кінцеві продукти, що знаходяться в суміші з вихідною сировиною.

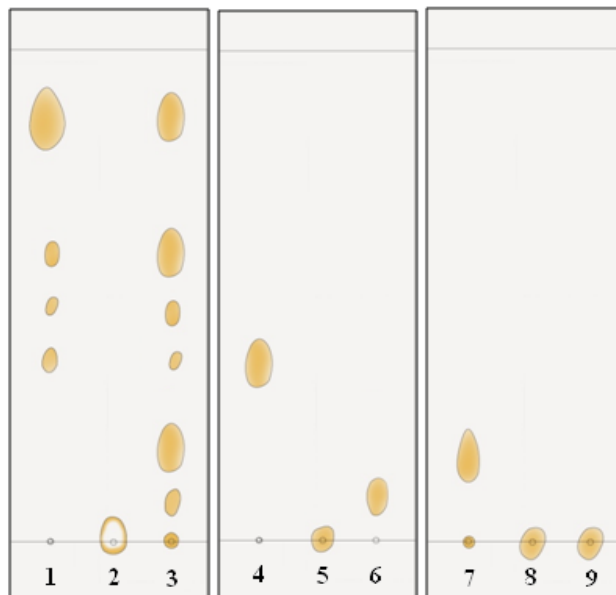


Рис. 1 – Хроматограми реакційної суміші та зразків-свідків, де 1 – СО; 2 – АЕЕА; 3 – реакційна маса; 4 – олеїнова кислота; 5 – Гл; 6 – МАГ; 7 – ДАД жирних кислот соняшникової олії; 8 – АА пальмітинової кислоти; 9 – ДАД пальмітинової кислоти.

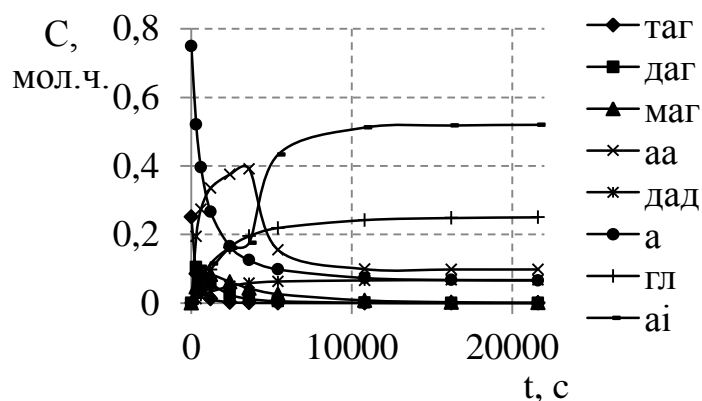


Рис. 2 – Залежності змін компонентного складу продуктів реакції отриманих при взаємодії ТАГ СО з АЕЕА при МВ 1:3 і температурі синтезу 453 К, де таг – триацилгліцерини; даг – діацилгліцерини; маг – моноацилгліцерини; аа – аміноаміди; дад – діаміни; а – β – гідроксіетилетилендіамін; гл – гліцерин; ай – алкілімідазоліни

Впродовж реакції отримано залежності змін поточних концентрацій компонентів реакційних мас від часу реакції. Деякі з одержаних залежностей приведено рис. 2. Дослідження змін компонентного складу в залежності від часу амідуювання свідчить про те, що концентрація ТАГ систематично зменшується, а концентрація ДАГ збільшується, тобто змінюється співвідношення між компонентами реакційної суміші. Концентрація МАГ також збільшується, що підтверджено кількісним визначенням вмісту α -МАГ у реакційній суміші титрометричним методом [8, 9]. Присутність в реакційних масах Гл, ДАД, АЕЕА, АА також підтверджено титрометричними методами [4, 5, 6]. У подальшому дослідженні концентрацію ДАГ визначено розрахунковим методом з врахуванням матеріального балансу.

Висновки: В результаті проведеної роботи встановлено, що при амідуюванні соняшникової олії β – гідроксіетилетилендіаміном в досліджених умовах протікає ряд реакцій, які зумовлюють утворення не тільки азотопохідних жирних кислот, але і таких кисеньвмісних продуктів як моноацилгліцерини, діацилгліцерини, гліцерин.

Список літератури: 1. Горяев М.И. Синтез и применение моноглицеридов / Горяев М.И. – Алма-Ата: Наука, 1975. – 135 с. 2. Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров / [под ред. А.Г. Сергеева]. – Л.: НПО „Масложирпром”, 1989. – Т. VI. – 357 с. 3. Технология переработки жиров / Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., Янова Л.И. и др. – М.: Пищепромиздат, 1999. – 452 с. 4. Матвеева Т.В. Технология отримання моноацилгліцеринів амідуюванням соняшникової олії: дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук: 05.18.06 / Матвеева Тетяна Вікторівна – Харків, 2005. – 190 с. 5. Діхтенко К.М. Технология отримання моноацилгліцеринів амідуюванням ріпакової олії: дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук: 05.18.06 / Діхтенко Костянтин Миколайович – Харків, 2008. – 184 с. 6. Папченко В.Ю. Технология моно-, діацилгліцеринів та діетаноламідів жирних кислот амідуюванням соняшникової олії: дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук: 05.18.06 / Папченко Вікторія Юріївна – Харків, 2011. – 204 с. 7. Jeineck A.E. Glycerolysis of linseed oil: F compositional study / A.E. Jeineck // JAOCS. – 1969. – 9. – С. 447 – 451. 8. Руководство по методам исследования, технологическому контролю и учёту производства в масложировой промышленности // Под. ред. Ржехина В.П., Сергеева А.Г., Т. III. – Л.: НПО

“Масложирпром”, 1964. – 408 с. 7. AJOCS OFFICIAL METHOD Cd11-57 α -Monoglycerides. 9. Heineck A.E., Bergseth. Glycerolysis of linseed oil: F compositional study // JAOCS. – 1969. № 9. – S. 447-451.

Поступила в редколлегию 05.04.2012

УДК 547.497.6:547.584

В.В. ШТАМБУРГ, канд. хим. наук, ст. преп., НТУ «ХПИ», Харьков,
С.А. ПАНЕНКО, аспирант, НТУ «ХПИ», Харьков,
А.В. МАЗЕПА, канд. хим. наук, старш. научн. сотр., ИФХ им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса,
А.Е. ШИШКО, студент IV курса, НТУ «ХПИ», Харьков,
В.Б. ДИСТАНОВ, канд. хим. наук, доц., НТУ «ХПИ», Харьков,
В.Г. ШТАМБУРГ, док. хим. наук, проф., НТУ «ХПИ», Харьков

СИНТЕЗ ДИБРОМИДОВ 1,8-БИС(ТРИАЛКИЛАММОНИЙ)-3,6-ДИОКСАОКТАНОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Диброміди 1,8-біс(триалкіламоній)-3,6-діоксиоктанів та 1,8-біс(N-аміно-N,N-диметиламоній)-3,6-діоксиоктану синтезовано реакцією 1,8-дибром-3,6-діоксиоктану з третинними амінами та 1,1-диметилгідразином, відповідно.

Дибромиды 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-диоксиоктанов и 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксиоктана были синтезированы реакцией 1,8-дибром-3,6-диоксиоктана с третичными аминами и 1,1-диметилгидразином, соответственно.

The 1,8-bis(trialkylammonium)-3,6-dioxaoctane dibromides and 1,8-bis(N-amino-N,N-dimethylammonium)-3,6-dioxaoctane dibromide have been synthesized by the reaction of 1,8-dibromo-3,6-dioxaoctane with *tert*-amines and 1,1-dimethylhydrazine, respectively.

Соли 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-диоксиоктанов являются удачным гибридом четвертичных аммониевых солей и подандов, содержащих олигооксиэтиленовую цепь. Подобно 1,8-бис(диалкиламино)-3,6-диоксиоктанам [1], они оказались действенными катализаторами фазового переноса (КФП) в гетерофазном синтезе триалкилортоформиатов из хлороформа, спирта и щелочи [2,3]. Увеличение длины олигооксиэтиленовой цепи делает их более эффективными КФП, чем хлориды 1,5-бис(триалкиламмоний)-5-оксиапентана [4]. Однако к настоящему времени удобные методики синтеза бромидов 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-диоксиоктанов не были описаны. Их разработке посвящена данная статья.

Дибромиды 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-диоксиоктанов получают с высоким выходом при взаимодействии 1,8-дибром-3,6-диоксиоктана с триалкиламином либо в среде ацетонитрила, либо (в случае триметиламина) при комнатной температуре в среде нитрометана (схема 1). Аналогичным образом из 1,8-дибром-3,6-диоксиоктана и 1,1-диметилгидразина при 20°C в среде ацетонитрила получен дибромид 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксиоктана **5**.