

СИНТЕЗ АМИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

И. Э. Карпеева, А. В. Зорина, Х. С. Шихалиев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 04.06.2013 г.

Аннотация. Изучено взаимодействие триглицеридов жирных кислот подсолнечного масла с моно- и диэтаноламином.

Ключевые слова: моноэтаноламиды жирных кислот подсолнечного масла, диэтаноламиды жирных кислот подсолнечного масла, поверхностно-активные вещества, пенообразователи, подсолнечное масло, амиды жирных кислот.

Abstract. Studied the interaction between triglycerides of fatty acid sunflower oil and mono(di) ethanolamine.

Keywords: monoethanolamides of fatty acid sunflower oil, diethanolamides fatty acid sunflower oil, surfactants, foaming agents, sunflower oil, amides of fatty acid.

ВВЕДЕНИЕ

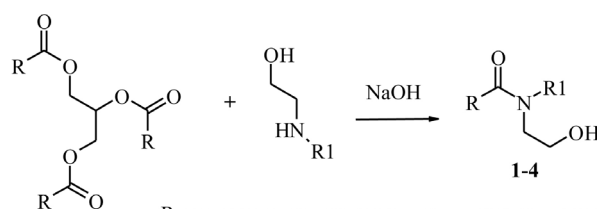
В настоящее время широкое развитие получили различные направления синтеза поверхностно-активных веществ из продуктов переработки растительных масел. В качестве пенообразователей и пеностабилизаторов широко используют амиды жирных кислот пальмового, пальмоядрового и кокосового масел, в частности – моноэтаноламиды и диэтаноламиды [1-4]. В настоящей работе показаны возможности амидирования жирных кислот, входящих в состав подсолнечного масла.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью синтезированных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker AC-300 (300 МГц) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт - Me₄Si; ИК спектры записаны на спектрометре Bruker Vertex 70.

Моноэтаноламиды жирных кислот подсолнечного экстракционного масла 1. В трехгорлую колбу загрузили 50 г (0,06 моль) подсолнечного экстракционного масла и 11 мл (0,18 моль) моноэтанолamina и нагрели до 100 °С, добавили катализатор - 0,1 г NaOH. Реакционную смесь медленно нагрели до 120 °С и выдержали при этой температуре в течение 3-х часов. Выход 95%, т.пл. 38-40 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J/Гц): 3,30-3,40 (м, 2H, CH₂); 4,30-4,60 (с, 1H, OH); 5,25-5,40 (м, 1H, CH=); 7,75 (с, 1H, NH). ИК-спектр (ν , см⁻¹):

1035,71 (C-OH); 1465,83 (амид III); 1558,41 (амид II); 1643,28 (амид I); 2852,59; 2920,09 (CH₂, CH, CH₃); 3303,91 (O-H, N-H).



R= остатки жирных кислот подсолнечного масла

1,2: R₁= H;

3,4: R₁= CH₂CH₂OH

Схема 1. Синтез моно- и диэтаноламидов жирных кислот подсолнечного масла.

Моноэтаноламиды жирных кислот подсолнечного масла после первой нейтрализации 2. В трехгорлую колбу загрузили 50 г (0,06 моль) подсолнечного масла после первой нейтрализации и 11 мл (0,18 моль) моноэтанолamina и нагрели до 100 °С, добавили катализатор - 0,1 г NaOH. Реакционную смесь медленно нагрели до 120 °С и выдержали при этой температуре в течение 3-х часов. Выход 95%, т.пл. 47-49 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J/Гц): 3,30-3,40 (м, 2H, CH₂); 4,30-4,70 (с, 1H, OH); 5,25-5,40 (м, 1H, CH=); 7,75 (с, 1H, NH). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1060,79 (C-OH); 1467,75 (амид III); 1564,19 (амид II); 1645,19 (амид I); 2912,36; 2927,79 (CH₂, CH, CH₃); 3321,25 (O-H, N-H).

Диэтаноламиды жирных кислот подсолнечного экстракционного масла 3. В трехгорлую колбу загрузили 50 г (0,06 моль) подсолнечного экстракционного масла и 18 мл (0,18 моль) диэ-

ноламина и нагрели до 100 °С, добавили катализатор - 0,1 г NaOH. Реакционную смесь медленно нагрели до 150 °С и выдержали при этой температуре в течение 3-х часов. Выход 95%. Спектр ЯМР 1Н (δ , м.д., J/Гц): 3,25-3,60 (м, 2Н, CH₂); 4,60 (с, 1Н, OH); 5,30-5,40 (м, 1Н, CH=). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1055,01 (С-OH); 1467,76 (амид III); 1623,99 (амид II); 1745,50 (амид I); 2854,52; 2925,88 (CH₂, CH, CH₃); 3375,28 (О-Н, N-Н).

Диэтаноламиды жирных кислот подсолнечного масла после первой нейтрализации 4. В трехгорлую колбу загрузили 50 г (0,06 моль) подсолнечного масла после первой нейтрализации и 18 мл (0,18 моль) диэтанолamina и нагрели до 100 °С, добавили катализатор - 0,1 г NaOH. Реакционную смесь медленно нагрели до 150 °С и выдержали при этой температуре в течение 3-х часов. Выход 95%. Спектр ЯМР 1Н (δ , м.д., J/Гц): 3,20-3,50 (м, 2Н, CH₂); 3,90-4,80 (с, 1Н, OH); 5,20-5,40 (м, 1Н, CH=). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1053,07 (С-OH); 1467,75 (амид III); 1623,98 (амид II); 1743,56 (амид I); 2856,43; 2925,86 (CH₂, CH, CH₃); 3377,18 (О-Н, N-Н).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс получения моно- и диэтаноламидов заключается во взаимодействии триглицеридов жирных кислот растительных масел с моно-, диэтанолamiном. При этом в качестве побочных продуктов могут образовываться продукты ацилирования моно-, диэтаноламидов жирными кислотами – ацилэтаноламиды, а также продукты циклизации двух молекул аминокэтанола - пиперазин.

Известно, что подобные процессы протекают с использованием основного катализа [5]. Мониторинг различных катализаторов показал, что природа последних практически не влияет на время протекания и выход продуктов реакции. В связи с этим для проведения процессов использовали доступный гидроксид натрия в количестве 0,2 % от общей массы загрузки.

В молекуле триглицерида содержится 3 остатка жирной кислоты, в связи с этим на один моль кислоты используется как минимум 3 моль амина. Многие литературные данные свидетельствуют об использовании избытка моно-, диэтанолamina [1, 2, 6]. Был проведен мониторинг соотношений количеств реагентов в процессах получения этаноламидов.

Найдено, что оптимальными условиями получения моноэтаноламидов является нагревание

триглицеридов и моноэтанолamina при мольном соотношении 1:3 в течение 3-х часов при 120-130 °С. Полученные по окончании нагревания моноэтаноламиды содержат глицерин (около 10%). Глицерин является веществом, широко используемым в различных косметических, моющих и др. средствах в качестве смягчающего агента, в связи с этим возможно выделение целевого продукта без удаления глицерина. Для получения особо чистых моноэтаноламидов, не содержащих глицерин, возможно проведение дальнейшей очистки. Были исследованы несколько способов для очистки моноэтаноламидов от примесей глицерина и остатков моноэтанолamида:

- перекристаллизация из гексана;
- перекристаллизация из смеси: гексан-вода (1:5), (1:2);
- перекристаллизация из диэтилового эфира;
- перекристаллизация из ацетона.

Экспериментально установлено, что наилучшие результаты достигаются при использовании ацетона в качестве растворителя для перекристаллизации.

Для полного превращения 1 моль триглицеридов жирных кислот в диэтаноламиды требуется 3 моль диэтанолamina, установлено, что увеличение количества диэтанолamina не приводит к существенному сокращению времени реакции и увеличению выходов продуктов, более того возникает необходимость в удалении и регенерации диэтанолamina, что является трудоемкой и энергозатратной операцией.

Найдено, что взаимодействие триглицеридов жирных кислот подсолнечного экстракционного масла и подсолнечного масла после первой нейтрализации с диэтанолamiном протекают при температуре 150 °С в течение 3-х часов.

Структура этаноламидов жирных кислот подсолнечного экстракционного масла 1,3 и этаноламидов жирных кислот подсолнечного масла после первой нейтрализации 2,4 подтверждена методами ИК- и ЯМР 1Н – спектроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что на основе подсолнечного масла разной степени переработки возможно получение продуктов амидирования природных триглицеридов моно-, диэтанолamiном с использованием основного катализа.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракты № 3.1930.2011 и № 02.G25.31.0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Synthesis of palm oil-based diethanolamides / Lee C. S. [et al.] // J. Am. Oil. Chem. Soc. — 2007. — V. 84. — P. 945-952.
2. Synthesis of alkanolamide: a nonionic surfactant from the oil of *gliricidia sepium* / A. Adewuyi [et al.] // J. Surfact Deterg. — 2012. — V. 15. — P. 89-96.
3. Reck R.A. Industrial uses of palm, palm kernel and coconut oils: nitrogen derivatives / R.A. Reck // JAOCS. — 1985. — V. 62., issue 2. — P. 355-365.
4. Maag H. Fatty acid derivatives: important surfactants for household, cosmetic and industrial purposes / H. Maag // JAOCS. — 1984. — V. 61., issue 2. — P. 259-267.
5. Kolancilar H. Preparation of laurel oil alkanolamide from laurel oil / H. Kolancilar // JAOCS. — 2004. — V. 81, issue 6. — P. 597-598.
6. A novel technique for the preparation of secondary fatty amides. III. Alkanolamides, diamides and aralkylamides / S.H. Fearheller [et al.] // JAOCS. — 1994. — V. 71, issue 8. — P. 863-865.

Карпеева Инна Эльгуджевна — студент кафедры органической химии; Воронежский Государственный Университет; e-mail: khrum1@bk.ru

Зорина Анна Вячеславовна — к.х.н., ассистент кафедры органической химии; Воронежский Государственный Университет; e-mail: khrum1@bk.ru

Шихалиев Хидмет Сафарович — профессор, заведующий кафедрой органической химии; Воронежский Государственный Университет; e-mail: kaf261@rambler.ru

Karpееva Inna E. — student, organic chemistry department, Voronezh State University; e-mail: khrum1@bk.ru

Zorina Anna V. — PhD, assistant, organic chemistry department, Voronezh State University; e-mail: khrum1@bk.ru

Shikhaliev Kh.S. — Dr. Sci., professor, Head of the organic chemistry department, Voronezh State University; e-mail: shikh1961@yandex.ru