

ПОЛУЧЕНИЕ БЕТАИНОВ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

М. Ю. Крысин, Н. В. Столповская, П. А. Картавец

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 05.06.2013 г.

Аннотация. Изучено взаимодействие триглицеридов жирных кислот подсолнечного масла с N,N-диметиламинопропиламином и алкилирование полученных амидов натриевой солью монохлоруксусной кислоты.

Ключевые слова: подсолнечное масло, N,N-диметиламинопропиламин, бетаин, поверхностно-активные вещества, пенообразователи.

Abstract. Interaction of triglycerides of fatty acids of sunflower oil with N,N-dimethylaminopropylamines and alkylation of the received amides by sodium salt of monochloroacetic acid is studied.

Keywords: sunflower oil, N,N-dimethylaminopropylamine, betaine, surfactants, foaming agents.

ВВЕДЕНИЕ

Бетаины представляют собой внутренние соли аминокислот. Амидопропилбетаины жирных кислот растительных масел нашли широкое применение в качестве амфотерных ПАВ. Как правило, процесс синтеза амидопропилбетаинов из растительных масел включает две стадии:

- получение соответствующего амида, содержащего третичную аминогруппу;

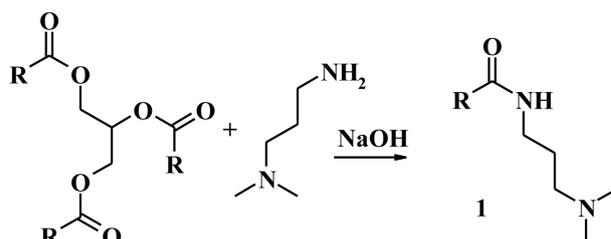
- алкилирование третичной аминогруппы галогенкарбоновой кислотой или ее солью с образованием бетаина [1-3]. Подобный синтетический подход применен для получения бетаинов на основе жирных кислот подсолнечного масла. Достаточно полно подобные превращения изучены для жирных кислот тропических масел, в частности – кокосового [4-5]: кокопропилбетаин – амфотерное поверхностно-активное вещество, входящее в состав большинства шампуней, моющих средств и т.д. Подсолнечное масло отличается от кокосового жирно-кислотным составом, так как содержит в своем составе в основном ненасыщенные карбоновые кислоты – линолевую и олеиновую.

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.

© Крысин М. Ю., Столповская Н. В., Картавец П. А., 2013

Синтез N,N-диметиламинопропиламидов жирных кислот подсолнечного масла 1. В трехгорлую колбу загружали 50 г (0,06 моль) подсолнечного масла и 18 г (0,18 моль) N,N-диметиламинопропиламина и нагревали до 100 °С, добавляли катализатор - 0,1 г NaOH. Реакционную смесь медленно нагревали до 120 °С и выдерживали при этой температуре в течение 3-х часов. Получили около 60 г N,N-диметиламинопропиламидов жирных кислот подсолнечного масла (95%). ИК - спектр: 3315 см⁻¹ (N-H), 1745 см⁻¹ (амид I), 1647 см⁻¹ (амид II), 1558 см⁻¹ (амид III), 1465 см⁻¹ (C-N(CH₃)₂); ЯМР ¹H: 2.70-2.90 м.д. (с. N(CH₃)₂), 3.29-3.34 м.д. (м. CH₂), 5.25-5.40 м.д. (м. CH=), 7.72 м.д. (с. NH).

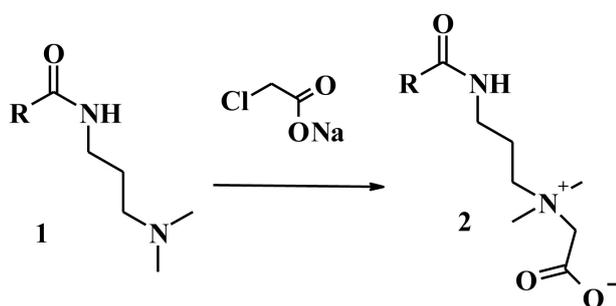


R - остатки жирных кислот подсолнечного масла

Схема 1. Синтез N,N-диметиламинопропиламидов жирных кислот подсолнечного масла.

Синтез амидопропилбетаинов жирных кислот подсолнечного масла 2. В круглодонную колбу загружали 50 г (0,1284 моль) N,N-диметиламинопропиламидов жирных кислот подсолнечного масла и 14,91 г (0,1284 моль) натриевой соли монохлоруксусной кислоты, добав-

ляли 65 мл смеси этанола и воды (5:1), нагревали до 80 °С и выдерживали при этой температуре в течение 10 часов. Образовавшийся осадок хлорида натрия отфильтровали. Растворитель эвакуировали на роторном испарителе. Получили около 50 г амидопропилбетаинов жирных кислот подсолнечного масла (90%). ИК - спектр: 3371 см⁻¹ (N-H), 1745 см⁻¹ (амид I), 1658 см⁻¹ (амид II), 1558 см⁻¹ (амид III), 1465 см⁻¹ (C-N(CH₃)₂), 1386 см⁻¹ (COO-); ЯМР 1H: 2.70-2.90 м.д. (с. N(CH₃)₂), 3.80 м.д. (с. CH₂COO-), 3.70-4.00 м.д. (м. CH₂), 5.20-5.40 м.д. (м. CH=), 7.95 м.д. (с. NH).



R - остатки жирных кислот подсолнечного масла

Схема 2. Синтез амидопропилбетаинов жирных кислот подсолнечного масла.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В синтезе амидопропилбетаинов широко используются амиды, полученные взаимодействием триглицеридов растительных масел с N,N-диметиламинопропиламином. В связи с этим были изучены реакции подсолнечного масла с данным амином. Установлено, что реакция протекает при нагревании эквимольных количеств реагентов до 130 ° в течение 3-х часов в присутствии каталитических количеств щелочи. Оптимальным является использование гидроксида натрия в количестве 0,2% от общей массы загрузки.

Полученные амиды **1** содержат третичную алифатическую аминогруппу, способную к реакциям кватернизации. В реакции с такими амидами вводят галогенкарбоновые кислоты, при этом образуются внутренние соли – бетаины.

Стадию алкилирования проводили натриевой солью монохлоруксусной кислоты. Найдено, что оптимальными условиями проведения процесса является нагревание исходных реагентов до 80 °С в смеси этанол вода (5:1) в течение 10-12 часов. Этанол эвакуируют на роторном испарителе, данный процесс затрудняется вспениванием реакционной массы. В результате образуются водные

растворы амидопропилбетаинов, содержащие до 10-15% хлорида натрия. Так как хлорид натрия широко используется в косметических средствах в качестве загустителей его можно не удалять. Но для получения высоко чистых амидопропилбетаинов можно отфильтровать хлорид натрия, при этом по его массе можно судить о полноте протекания реакции. Таким способом были получены амидопропилбетаины жирных кислот подсолнечного масла **2**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что, несмотря на высокое содержание остатков непредельных жирных кислот, на основе триглицеридов подсолнечного масла можно получать N,N-диметиламинопропиламыды и амидопропилбетаины, перспективные для использования в качестве амфотерных поверхностно-активных веществ, в частности – как пенообразователей.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Synthesis and surface activities of amidobetaine surfactants with ultra-long unsaturated hydrophobic chains / D. Feng [et al.] // J. Surfact Deterg. — 2012. — V.15. — P. 657-661.
2. Method for the preparation of concentrated flowable aqueous solutions of betaines: addition of mineral acid: пат. US4861517(A); Германия; МПК А61К7/07; В01F17/18; С07С103/54; С11D1/90 / Volkbert B.; заявитель и патентообладатель Goldschmidt AG TH. - № US19880223286; заявл. 22.07.1988; опубл. 29.08.1989. — 6 с.
3. Process for the preparation of highly concentrated, flowable aqueous betaine solutions: пат. EP1659109(A1); Германия; МПК А61К7/07; В01F17/18; С07С103/54; С11D1/90 / Petra A. [et al.]; заявитель и патентообладатель Goldschmidt GmbH. - № EP20050024047; заявл. 04.11.2005; опубл. 24.05.2006. — 19 с.
4. Synthesis and acid solution properties of a novel betaine zwitterionic surfactants / H. Quan [et al.] // Cent. Eur. J. Chem. — 2012. — V.10, № 5. — P. 1624-1632.
5. Wang S-F. Synthesis of new betain-type amphoteric surfactant from tall oil fatty acid / S-F. Wang, T. Furuno, Z. Cheng // J. Wood Sci. — 2002. — V.48. — P. 419-424.

Крысин Михаил Юрьевич — профессор кафедры органической химии; Воронежский Государственный Университет; e-mail: kaf261@rambler.ru

Столповская Надежда Владимировна — к.х.н., доцент кафедры органической химии; Воронежский Государственный Университет; e-mail: gusnv@yandex.ru

Картавцев Павел Александрович — студент кафедры органической химии; Воронежский Государственный Университет; e-mail: pavlusha.vrn@mail.ru

Krysin Mikhail Y. — Dr. Sci, professor, organic chemistry department, Voronezh State University; e-mail: kaf261@rambler.ru

Stolpovskaya Nadezhda V. — PhD, Associate Professor of organic chemistry department, Voronezh State University; e-mail: gusnv@yandex.ru

Kartavtsev Pavel A. – student, organic chemistry department, Voronezh State University, tel.:(4732) 208521; e-mail: pavlusha.vrn@mail.ru