

АМФОАЦЕТАТЫ (АФМОДИАЦЕТАТЫ) – ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

Х. С. Шихалиев, Н. В. Столповская, А. В. Зорина, Д. Ю. Вандышев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 17.05.2013 г.

Аннотация. Изучено взаимодействие триглицеридов жирных кислот подсолнечного масла с N-(2-гидроксиэтил)этилендиамином и алкилирование полученных амидов натриевой солью монохлоруксусной кислоты.

Ключевые слова: подсолнечное масло, N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин, амфоацетат, амфодиацетат, поверхностно-активные вещества, пенообразователи.

Abstract. Interaction of triglycerides of fatty acids of sunflower oil with N-(2-hydroxyethyl) ethylenediamines and alkylation of the received amides by sodium salt of monochloroacetic acid is studied.

Keywords: sunflower oil, N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine, amphoacetate, amphodiacetate, surfactant, foaming agent.

ВВЕДЕНИЕ

Амфоацетаты и амфодиацетаты относятся к анионным ПАВ. Их используют в качестве мягких пенообразователей. Они не раздражают глаза и кожу, устойчивы в широких интервалах pH, легко разлагаются микроорганизмами, обладают хорошими пенообразующими свойствами [1]. Технология их получения основана на реакции амидирования жирных кислот гидроксиэтилэтилендиамином и последующем алкилировании амида натриевой солью монохлоруксусной кислоты [2-3]. Использование эквимольных количеств реагентов приводит к образованию амфоацетатов, введение в реакцию двукратного избытка натриевой соли монохлоруксусной кислоты – амфодиацетатов. Сложность проведения данного процесса заключается в образовании устойчивых производных имидазола в результате реакции внутримолекулярного ацилирования амида, поэтому амфоацетаты зачастую представляют собой смесь алкилированных линейных амидов и имидазолинов [4-5]. В качестве природного сырья для получения амфо(ди)ацетатов чаще всего используются масла тропических растений, наибольшее распространение получили продукты на основе кокосового масла.

Были получены амфо(ди)ацетаты из триглицеридов жирных кислот подсолнечного масла, особенностью которого является содержание зна-

чительного количества остатков непредельных жирных кислот.

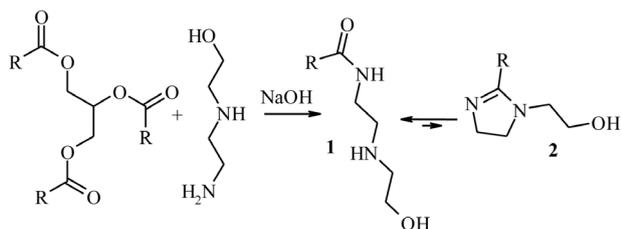
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

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 DMSO-d_6 , внутренний стандарт - Me_4Si , ИК спектры записаны на спектрометре Bruker Vertex 70.

Синтез 2-(2-гидроксиэтиламино)этиламидов жирных кислот подсолнечного масла 1. В трехгорлую колбу загружали 50 г (0,06 моль) подсолнечного масла и 18 мл (0,18 моль) N-(2-гидроксиэтил)этилендиамина и нагревали до 100 °С, добавляли катализатор - 0,1 г NaOH. Реакционную смесь медленно нагревали до 130 °С и выдерживали при этой температуре в течение 3-х часов. Получили около 55 г 2-(2-гидроксиэтиламино)этиламидов жирных кислот подсолнечного масла. (90%). ИК - спектр: 3336 cm^{-1} (N-H), 3318 cm^{-1} (N-H, O-H), 1643 cm^{-1} (амид I), 1565 cm^{-1} (амид II), 1468 cm^{-1} (амид III), 1067 cm^{-1} (O-H); ЯМР ^1H : 3.05-3.54 м.д. (м. CH_2), 4.55 м.д. (уш. с. NH), 4.70 м.д. (уш. с. OH), 5.20-5.48 м.д. (м. $\text{CH}=\text{}$), 7.72 м.д. (уш. с. NH).

Синтез амфоацетатов амидов жирных кислот подсолнечного масла 3. В круглодонную колбу загружали 50 г (0,1272 моль) 2-(2-гидроксиэтиламино)этиламидов жирных кислот подсолнечного масла и 14,82г (0,1272 моль) натри-

© Шихалиев Х. С., Столповская Н. В., Зорина А. В., Вандышев Д. Ю., 2013



R - остатки жирных кислот подсолнечного масла

Схема 1. Синтез (2-гидроксиэтиламино)этиламидов жирных кислот подсолнечного масла.

евой соли монохлоруксусной кислоты, добавляли смесь этанола и воды 65 мл (5:1), нагревали до 80 °С и выдерживали при этой температуре в течение 11 часов. Образовавшийся осадок хлорида натрия отфильтровали. Растворитель эвакуировали на роторном испарителе. Получили около 45 г амфоацетатов амидов жирных кислот подсолнечного масла (85%). ИК - спектр: 3217, 3429 см⁻¹ (N-H, O-H), 1629 см⁻¹ (амид I), 1560 см⁻¹ (амид II), 1469 см⁻¹ (амид III), 1274 см⁻¹ (COOH), 1055 см⁻¹ (O-H); ЯМР ¹H: 3.80 м.д. (с. CH₂COO⁻), 3.10-3.90 м.д. (м. CH₂), 4.65 м.д. (уш. с. OH), 5.29-5.49 м.д. (м. CH=), 7.85 м.д. (с. NH).

Синтез амфодиацетатов амидов жирных кислот подсолнечного масла 4.

В круглодонную колбу загружали 50 г (0,1272 моль) 2-(2-гидроксиэтиламино)этиламидов жирных кислот подсолнечного масла и 29,63 г (0,2544 моль) натриевой соли монохлоруксусной кислоты, добавляли смесь этанола и воды 80 мл (5:1), нагревали до 80 °С и выдерживали при этой температуре в течение 12 часов. Образовавшийся осадок хлорида натрия отфильтровали. Растворитель эвакуировали на роторном испарителе (возможно вспенивание). Получили около 50 г амфодиацетатов амидов жирных кислот подсолнечного масла (80%). ИК - спектр: 3325, 3409 см⁻¹ (N-H, O-H), 1641 см⁻¹ (амид I), 1585 см⁻¹ (амид II), 1402 см⁻¹ (амид III), 1218 см⁻¹ (COO⁻), 1055 см⁻¹ (O-H); ЯМР ¹H: 3.80 м.д. (с. CH₂COO⁻), 3.10-4.00 м.д. (м. CH₂), 4.75 м.д. (уш. с. OH), 5.25-5.40 м.д. (м. CH=), 7.80 м.д. (с. NH).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве предшественников поверхностно-активных веществ широко используют амиды жирных кислот растительных и животных жиров с N-(2-гидроксиэтил)этилендиамином. Данный субстрат имеет 3 реакционных центра: первичная аминогруппа, вторичная аминогруппа, гидроксигруппа. В реакции амидирования участвует первичная аминогруппа. Были исследованы реакции



R - остатки жирных кислот подсолнечного масла

Схема 2. Синтез амфоацетатов и амфодиацетатов амидов жирных кислот подсолнечного масла.

триглицеридов жирных кислот подсолнечного масла с этим амином. Установлено, что реакция оптимальными условиями проведения процесса является нагревание эквимольных количеств реагентов до 130 °С в течение 3-х часов в присутствии каталитических количеств щелочи (NaOH 0,2 % от общей массы загрузки). В условиях реакции возможно образование циклических имидазолинов 2, однако данные ИК- и ЯМР-¹H спектроскопии свидетельствуют об образовании в значительно большем количестве нециклической формы.

Полученные амиды 1 содержат алифатическую аминогруппу активную в реакциях алкилирования. Были исследованы подобные процессы с натриевой солью монохлоруксусной кислоты, при этом в зависимости от соотношения реагентов возможно образование различных продуктов. Так взаимодействие эквимольных количеств амида и соли приводит к образованию амфоацетатов 3. Использование двукратного избытка натриевой соли монохлоруксусной кислоты позволяет получать амфодиацетаты 4, при этом протекает кватернизация третичного атома азота с образованием бетаиноподобных структур.

Найдено, что оптимальными условия проведения реакций алкилирования является нагревание в смеси этанол-вода в течение 10-12 часов с последующей отгонкой этанола и воды.

Таким способом были получены амфоацетаты и амфодиацетаты амидов жирных кислот подсолнечного масла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что подсолнечное масло является перспективным источником жирных кислот для получения широкого спектра поверхностно-активных веществ, в частности – пенообразователей, таких как амфоацетаты, амфодиацетаты. Показано, что наличие двойных связей в жирных кислотах не влияет на протекание реакций амидирования и алкилирования.

Работа выполнена при поддержке Министер-

ства образования и науки Российской Федерации (госконтракты № 3.1930.2011 и № 02.G25.31.0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maag H. Fatty acid derivatives: important surfactants for household, cosmetic and industrial purposes / H. Maag // J. A.C.S. — 1984. — V.61, № 2. — P. 259-267.

2. 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.

3. Process for the preparation of amphoacetate surfactants: пат. US6232496(B1); Великобрита-

ния; МПК В01F17/22; В01F17/24; С07С231/12; С11D1/88 / Carr J. [et al.]; заявитель и патентообладатель Phone poulenc chemicals. - № US19950561057; заявл. 22.11.1995; опубл. 15.05.2001. — 6 с.

4. Production of secondary amphoacetate and amphodiacetate: пат. JP2000344721(A); Япония; МПК В01F17/22; С07С231/10; С07С233/36; С07С233/47; С11D1/88 / Graham C., Torsen H., Reinhard V.; заявитель и патентообладатель Clariant INT LTD. - № JP20000130717; заявл. 28.04.2000; опубл. 12.12.2000. — 6 с.

5. Reack R.A. Industrial uses of palm, palm kernel and coconut oils: nitrogen derivatives / R.A. Reack // J.A.C.S. — 1985. — V.62, № 2. — P.355-365.

Шихалиев Хидмет Сафарович — профессор, заведующий кафедрой органической химии; Воронежский Государственный Университет; e-mail: shikh1961@yandex.ru

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

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

Вандышев Дмитрий Юрьевич — студент кафедры органической химии; Воронежский Государственный Университет; e-mail: gusnv@yandex.ru

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

Stolpovskaya Nadezhda V. — PhD, senior lecturer, organic chemistry department, Voronezh State University, tel. :(4732) 208433; e-mail: Gusnv@yandex.ru

Zorina Anna V. — PhD, Assistant Professor of the organic chemistry department, Voronezh State University; e-mail: gusnv@yandex.ru

Vandyshv Dmitry U. — student, organic chemistry department, Voronezh State University; e-mail: gusnv@yandex.ru