

Жуган О.А., Ільїнська О.І.

**ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ В РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ  
ЕТИЛЕНДІАМІНУ З ТРИАЦИЛГЛІЦЕРИДАМИ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ**

На Україні не існує вітчизняного виробництва азотвмісних поверхнево-активних речовин (ПАР) (діаміду), тому постає актуальна задача розробки технології такого виробництва по спрощеній технології що зберігає енергію на основі вітчизняної сировини, зокрема олійно-жирової [1,2]. Мета даного дослідження полягає у визначенні умов проведення реакції триацилгліцеридів соняшnikової олії (ТАГ) з етилендіаміном (ЕДА) для отримання азотпохідних соняшnikової олії.

Методика синтезу: синтези проведено в герметичному реакторі з нержавіючої сталі. Реактор підігривається за допомогою гліцеринового термостату. Синтези проведено при температурах 393 К - 433 К та мольному відношенні реагентів 1:1,5. Зразки реакційних мас відібрано через 2,5; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 105; 165 хв.

Ступінь перетворення загального аміну знайдено шляхом титрування соляною кислотою, як в [3,4]. Для підтвердження герметичності реактору в окремих зразках методом потенціометричного титрування в оцтовій кислоті визначено загальний азот. Відібрані зразки реакційних мас промито водою для виділення з них водорозчинних компонентів: гліцерину та етилендіаміну. Отриманий продукт висушено до постійної маси під тиском  $9,2 \cdot 10^{-4}$  кПа і температурі 40 °С, впродовж 4 годин, на основі якої знайдено масову долю гліцерину і етилендіаміну. Етилендіамін також визначено методом титрування 0,1 н НСІ за методикою [5].

У промивній воді титруванням 0,1 н НСІ визначено етилендіамін, різниця між двома різними методиками не перевищувала 0,3 %. Гліцерин визначено за різницею між загальним вмістом водорозчинних компонентів та вмістом етилендіаміну у промивній воді. Гліцеринова вода кожного разу збиралась і випарювалась через дефлегматор. Гліцеринову воду випарюванням доводили до об'єму ~10 мл, і з наступним висушуванням під тиском  $9,2 \cdot 10^{-4}$  кПа і температурі 40 °С до постійної маси. Одержувана маса сухого гліцерину співпала з розрахованою в межах 0,5 %. Встановлено за тонкошаровою хроматографією, що до продукту після висушування входить гліцерин ( $R_f=0$ ) та  $\alpha$ -моноацилгліцерини (МГД) ( $R_f=0.23$ ) за методикою [6]. В продукті відсутні кислотне число та вільний амін. Ефірне число в гліцерині 1,84 мг КОН / 1г або 11,5 мг МГД / 1г тобто 1,2 % (мас.) за методикою [7]. Гідроксильне число одержаного гліцерину 1824 мг КОН / 1г, що свідчить про його 99 % чистоту. Продукт реакції промито ізопропанолом, висушено та кількісно визначено ТАГ та ДАД, за тонкошаровою хроматографією.

Триацилгліцериди в реакційних масах оцінено ефірним числом після виділення перекристалізацією ДАД і ці данні засвідчили, що триацилгліцерид був у синтезі з надлишком 5 % і цей надлишок залишився навіть в кінці реакції.

Пояснення такому процесу можна зробити таке: в синтезі знаходяться дві фази гідрофобна ТАГ та гідрофільна ЕДА на межі розділу фаз вони реагують дуже швидко, реакція автокатолітична тому що на поверхні розділу з'являються поверхнево-активні речовини моноацилгліцериди (МАГ), діацилгліцериди (ДАГ), аміноаміди (АНАД). Ці продукти починають реагувати між собою до гліцерину та діаміду (ДАД). Діамід як гідрофобний компонент накопичується та розчиняє в собі триацилгліцериди соняшnikової олії (ТАГ). Гліцерин, як гідрофільний компонент, переходить до етилендіаміну (ЕДА), тому наприкінці синтезу є вільний ТАГ, ДАД, Гліцерин.

Після перекристалізації ДАД спирт охолоджували в морозильній камері ( $t = -5$  °С), виділявся білий осад. Цей осад промито холодним спиртом та висушено під вакуумом до постійної маси. За концентрацією азоту, що визначено титруванням в

ізопропанолі 0,1 н НСІ білий осад на 95 % АНАД, визначено за тонкошаровою хроматографією ( $R_f=0.15$ ) згідно [6]. Спирт фільтрат звільнений від АНАД кожного разу випарене через дефлегматор до об'єму  $\sim 10$  мл, висушено під тиском  $9,2 \cdot 10^{-4}$  кПа і температурі  $40^\circ\text{C}$  до постійної маси.

Висушений продукт розчинено в гексані (ТУ 6-09-3375-78), з якого після охолодження випадає білий осад – моноацилгліцериди за [8]. За тонкошаровою хроматографією визначено компонентний склад МАГ, який складається з  $\alpha$ -моноацилгліцериду (МАГ) ( $R_f=0.23$ ) та  $\beta$ -моноацилгліцериду (МАГ) ( $R_f=0.41$ ). Встановлено, що до фільтрату за тонкошаровою хроматографією входять: жирні кислоти (ЖК) ( $R_f=0.59$ ), 1,2-дигліцериди (ДАГ) ( $R_f=0.70$ ), 1,3-диацилгліцериди (ДАГ) ( $R_f=0.81$ ) за [6].

Зростання концентрації гліцерину з часом наведено на рис.1, видно, що гліцерин дуже швидко виникає, а потім повільно накопичується.

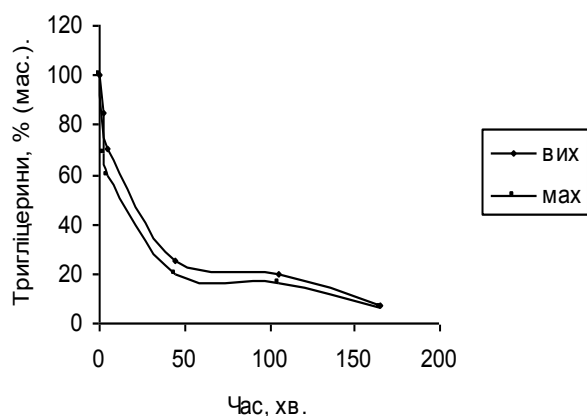
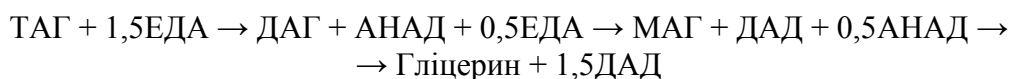


Рисунок1 – Зміна концентрації ТАГ з часом при температурі  $160^\circ\text{C}$

Зменшення концентрації триацилгліцеридів соняшникової олії з часом на рис.2.

Отримані азотовмісні речовини можуть бути використані як піногасники, компоненти інгібіторів корозії та для синтезу 2-алкілімідозолінів. На основі проведених досліджень запропоновано наступну схему хімічних перетворень тригліцеринів соняшникової олії:



Механізм реакції взаємодії триацилгліцеридів соняшникової олії з етилендіаміном прийнято за допомогою гідрофільно – ліофільного балансу (ГЛБ) для компонентів реакції ГЛБ  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 = 24,9$ ; ГЛБ  $\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 = 14,1$ ; ГЛБ  $\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{NHOCR} = 3,3$ ; ГЛБ  $\text{CH}_2\text{ОНСНОНСН}_2\text{ОН} = 11,3$ ; ГЛБ  $\text{СН}_2\text{ОНСНОНСН}_2\text{ООСР} = 3,8$ ; ГЛБ  $\text{RСООН} = 1,1$ ; ГЛБ  $\text{СН}_2\text{ОНСНООСРСН}_2\text{ООСР} = -3,7$ ; ГЛБ  $\text{СН}_2\text{ООСРСНООСРСН}_2\text{ООСР} = -11,2$ .

### Висновки

1. Досліджено реакцію взаємодії етилендіаміну з соняшниковою олією при мольному відношенню реагентів 1:1,5 в інтервалі температур  $393\text{--}433\text{ K}$ .
2. Встановлено, що для отримання ступеня перетворення більш ніж 99 % потрібно проводити синтез при температурі  $433\text{ K}$  впродовж 165 хв.
3. Запропоновано схему взаємодії триацилгліцериду соняшникової олії з етилендіаміном.

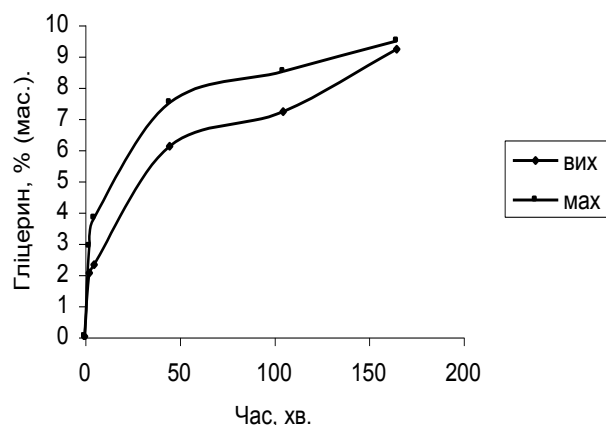


Рисунок 2 – Зміна концентрації глицерину з часом при температурі 160 °С

### Література

1. Бондарь В.В., 19 Химия. 19Р-2 Технология производства продуктов бытовой химии. Выпуск свободного тома №22. –Москва.: 2003. –20 с.
2. Миголь В.И., Ковалёв В.М., Шульце К. Рынок синтетических моющих средств и поверхностно-активных веществ в Украине // Хім. пром-ть України. №5. -Київ.: 2002. –62 с.
3. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А., Титрование неорганических и органических соединений в неводных растворах. –Москва.: 1965. –166 с.
4. Anders D.E., Pride E.H., Lowan J.C. Amines from Aldehydes Derived from the Ozonization of Soybean Esters // JAOCS. №10, Vol. 42. 1965. –P.P. 817-898.
5. Гашко Г. П., Журба А.С. Определение свободных полиаминов в основаниях Манниха // Нефтепереработка и нефтехимия. №21 –Москва.: 1981. –С.С. 54-55.
6. Rheineck A.E., Bergseth R., Sreenivasan. Glyceridysis of Linseed Oil: A Compositional Study // JAOCS. №10, Vol. 46. 1969. -P.P. 429-506.
7. Мельник А.П. Практикум по технологии синтетических средств. –Харьков.: 1994. –240 с.
8. Kazushige Maruyama and Chizuo Yonese., Separation and Quantitative Determination of Monoacylglycerides Mixtures by Reversed Phase HPLC. // JAOCS. №7, Vol. 63. 1986. -P.P. 902-904.

УДК 664.3:547

Жуган О.А., Ильинская О.И.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА В РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТИЛЕНДИАМИНА С ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНАМИ ПО- ДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА**

Проведено исследование продуктов синтеза этилендиамана с триацилглицеридами подсолнечного масла. Выделено качественно и определено количественно: этилендиамин, диамиды, глицерин, триглицериды. На основе этих исследований составлен баланс по азоту. Предложен механизм взаимодействия ТАГ с ЕДА.