

*А.И. Златкина // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2007. – № 27. – С. 87–92.* 7. Демидов І.М. Дослідження поверхнево-активних властивостей продуктів переетерифікації етилових естерів лимонної кислоти із харчовими жирами / І.М. Демидов, Г.І. Златкіна // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – 2008. – № 43. – С. 42 – 46.

*Поступила в редколлегию 01.09.2010*

**УДК 664.3:547**

**А.П. МЕЛЬНИК**, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», г. Харків

**С.О. КРАМАРЕВ**, аспірант, НТУ «ХПІ», г. Харків

**В.А. РУДНЄВ**, аспірант, НТУ «ХПІ», г. Харків

## **ДОСЛІДЖЕННЯ УТВОРЕННЯ АЛКІЛІМІДАЗОЛІНІВ З РІПАКОВОЇ ОЛІЇ**

Проведено дослідження по отриманню алкілімідазолінів амідуванням ріпакової олії 2-гідроксіетилетилендіаміном. Для отриманих реакційних мас досліджено ІЧ-спектри. Показано, що до складу реакційних мас входять первинні та вторинні аміді імідазоліни, а також аміноестери. Встановлено тенденції зміни площ смуг амідів та імідазолінів з часом реакції.

Investigations on obtaining of alkylimidazolines by amsdation of rapeseed oil by 2-hydrohyethylethylendiamine have been carried out. IR spectrum of reaction masses have been investigated. Showed that reaction masses contains primary and secondary amides, imidazolines and aminoesters. Changes of peaks square for amides and imidazolines have been retraced.

Алкілімідазоліни – неіоногенні поверхнево-активні речовини, які використовуються в різних галузях промисловості. Завдяки вмісту двох атомів азоту в своїй молекулі алкілімідазоліни здатні добре адсорбуватися на негативно заряджених поверхнях, що і зумовлює їх широке використання. Їх використовують як інгібітори корозії, компоненти миючих засобів, домішки до дорожніх бітумів, емульгатори, біоциди та ін. [1]. Алкілімідазоліни здатні легко реагувати з кислотами, утворюючи солі, які в свою чергу є катіоноактивними ПАР [2]. Попередніми дослідженнями [3] які спрямовані на пошук оптимальних умов отримання моноацилгліцеринів, показано, що в умовах їх одержання утворюються моно- та діаміді жирних кислот, які є проміжними сполуками [2] при синтезі алкілімідазолінів. А тому дослідження утворення алкілімідазолінів з олій та жирів є актуальними.

Мета роботи полягає в дослідженні змін компонентного складу реакційних мас в реакції амідування тригліцеринів ріпакової олії амінами, а предмет ІЧ-спектри реакційних мас.

Як реагенти використано 2-гідроксіетилендіамін (виробництво Merck, Німеччина, масова доля основної речовини 99,0 %, вологи 0,5 %) та ріпакова олія згідно ГОСТ 8988 (середня молекулярна маса олії 894,15 г/моль, кислотне число – 1,5 мг КОН/г, вміст вологи – 0,05 %).

Як об'єкт дослідження використано реакційні маси, що одержано при взаємодії ріпакової олії з аміном в умовах інтенсивного перемішування при температурі 140°C впродовж 8 годин у присутності каталізатору. Предмет дослідження ІЧ-спектрограми реакційних мас. ІЧ-спктри отримано на

спектрометрі Nicolet 380. Для одержання спектрів зразок реакційної маси тонким шаром наносили на «таблетку» з KBr, яку закріплювали в спектрометрі та знімали спектр.

Один з ІЧ-спектрів приведено на рисунку 1, в якому чітко проявляються смуги поглинання при  $1640\text{ см}^{-1}$ ,  $1550\text{ см}^{-1}$ . В дослідженнях алкілімідазолінів [2], які отримані з жирних кислот, відмічено поступове зникнення смуг при  $1560\text{ см}^{-1}$  і  $1638\text{ см}^{-1}$  з паралельною появою смуги при  $1600\text{ см}^{-1}$ . Відповідно перші смуги характеризують амідів, а остання імідазолінове кільце. При цьому за даними [4] смуги поглинання при  $1650\text{--}1620\text{ см}^{-1}$  можуть бути характерними для амідів, що утворені з первинних амінів, а при  $1570\text{--}1515\text{ см}^{-1}$  – з вторинних амінів (рис. 2) і змінюються в залежності від структури замісників.

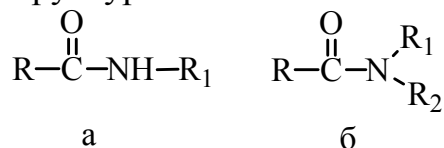


Рис. 1 – Первинні (а) та вторинні (б) амідів

Отже в реакційних масах (рис. 2) присутні тільки аміноамідів при відсутності алкілімідазолінів.

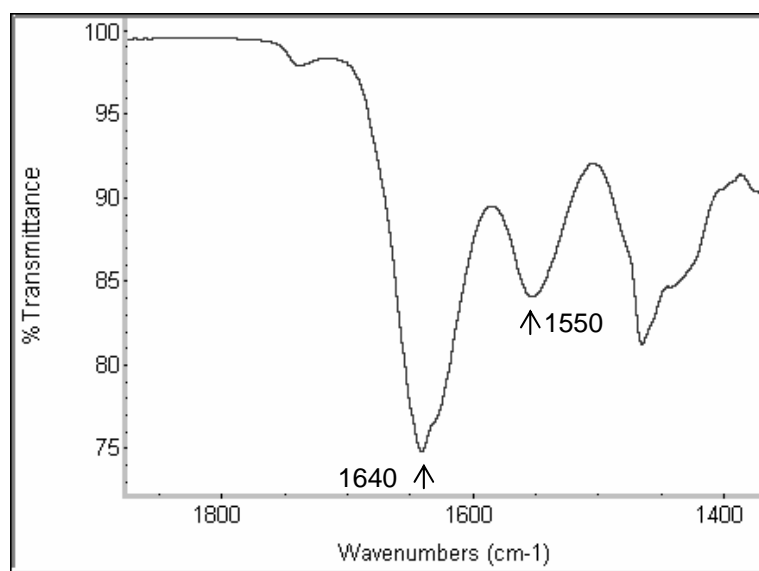


Рис. 2 – ІЧ спектрограма зразку реакційної маси, що містить амідів

При взаємодії триацилгліцеринів з 2-гідроксіетилендіаміном спочатку, як основні сполуки, утворюються амідів, які перетворюються в алкілімідазоліни (рис. 2). Це підтверджується ІЧ спектром реакційної маси, в якій присутня смуга алкілімідазолінів при  $1605\text{ см}^{-1}$  (рис. 3, 4), що є характерною для зв'язку  $-\text{N}=\text{C}-$  в імідазоліновому кільці. Смуги при  $1640\text{ см}^{-1}$  та  $1550\text{ см}^{-1}$  свідчать про присутність похідних як первинних так і вторинних амінів. Крім того необхідно відзначити і присутність плеча при  $1620\text{ см}^{-1}$ , що може бути віднесено до імідазолінового кільця, а смуга при  $1735\text{ см}^{-1}$  вказує на залишки ефірів в реакційних масах. Порівняння ІЧ спектрів (рис 2 та рис 5) вказує на те, що із збільшенням інтенсивності смуги при  $1550\text{ см}^{-1}$  збільшується інтенсивність смуги при  $1735\text{ см}^{-1}$  з зсувом до  $1780\text{ см}^{-1}$ . Такі зміни свідчать про те, що в

реакційних масах протікає реакція перетворення аміноаміду в аміноєфір переважно згідно реакції:

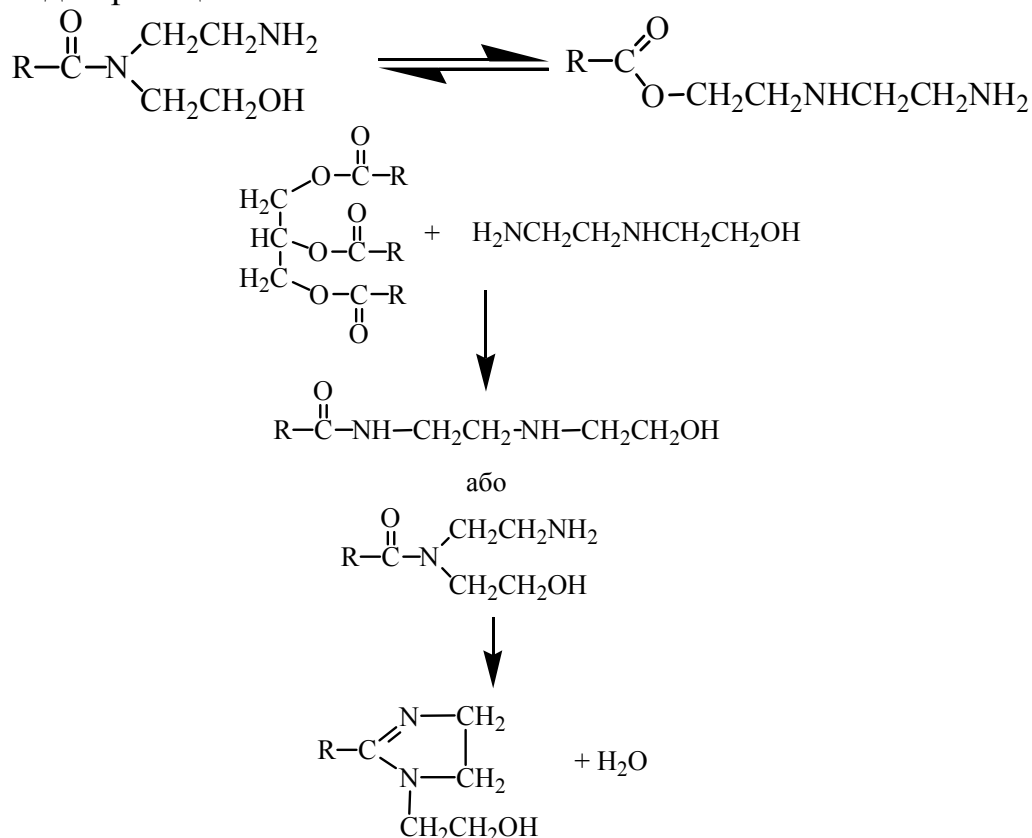


Рис. 3 – Схема взаємодії триацилгліцеринів з 2-гідроксіетилендіаміном

Аналізуючи зміни ІЧ-спектрів реакційної маси (рис 5) порівняно з вихідним спектром (рис 1) видно, що зі збільшенням часу реакції плече при  $1620 \text{ cm}^{-1}$  проявляється все інтенсивніше з зсувом в короткохвильову зону, перетворюючись у смугу при  $1605 \text{ cm}^{-1}$ , що чітко підтверджує утворення алкілімідазолінів (рис. 4). При цьому в реакційній масі присутні також аміді (рис. 4)

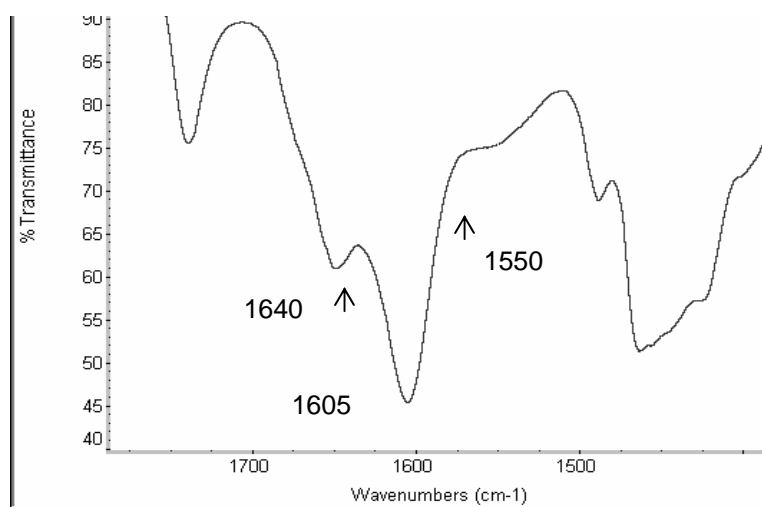


Рис. 4 – ІЧ-спектрограма зразку, що містить імідазоліни

Хід циклізації можна легко прослідкувати за змінами площ та висоти піків при відповідних хвильових числах. На рис. 5 приведені зміни впродовж часу

частини спектрів зразків реакційних мас, які отримані амідуванням ріпакової олії аміноетилетаноламіном при кількості катализатора 10 %.

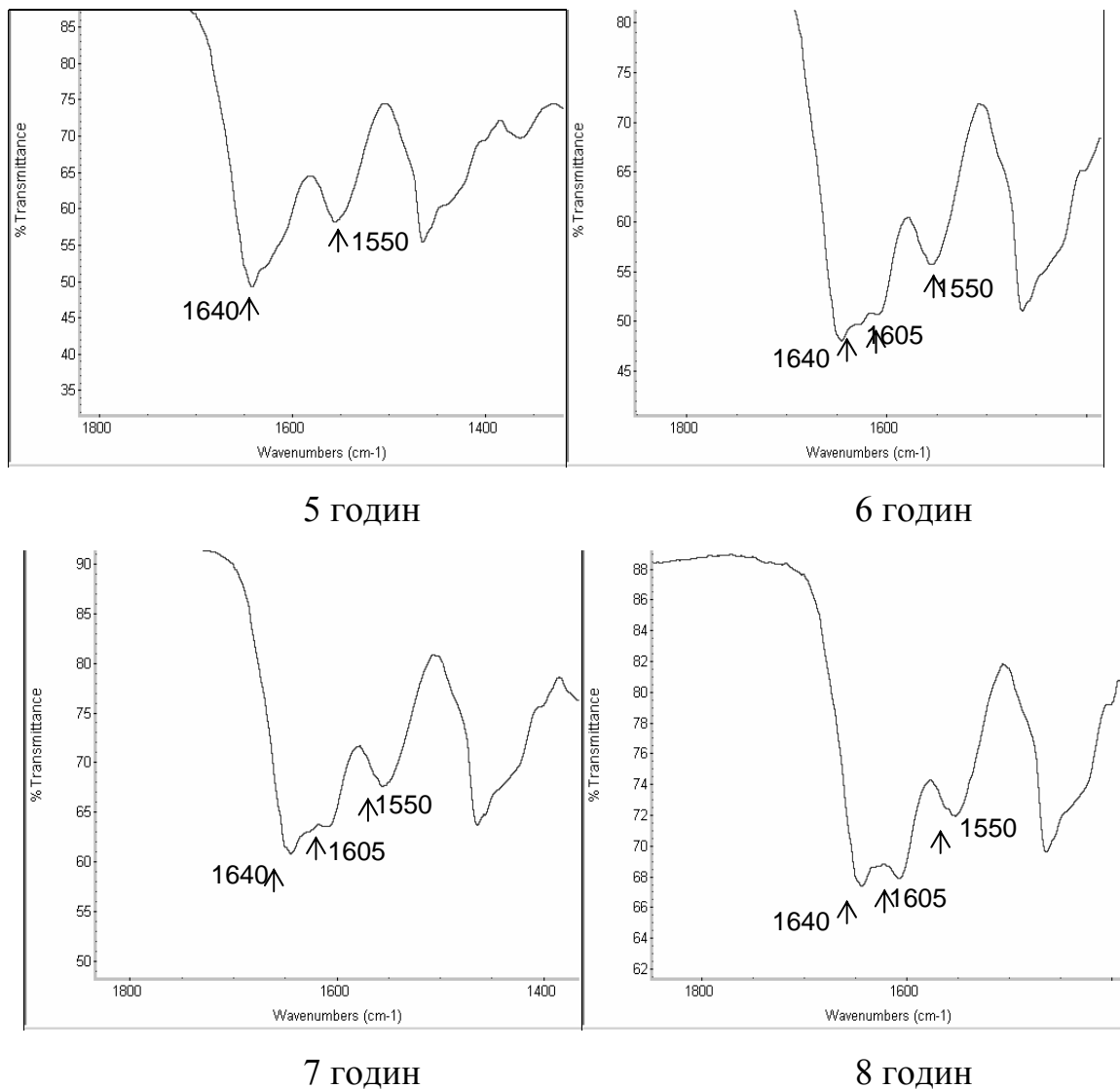


Рис. 5 – ІЧ-спектри реакційних мас впродовж часу при температурі реакції 140°C та кількості катализатора 10 %

Як видно зі спектрів зменшення висот та площ смуг поглинання амідів при  $1640\text{ см}^{-1}$  і  $1550\text{ см}^{-1}$  є приблизно однаковим, що може свідчити про те, що швидкість утворення алкілімідазолінів як з первинних, так і вторинних амідів приблизно однакова, але це потребує подальших досліджень

В таблиці представлені висоти та площі піків амідів та імідазолінів, що отримані при температурі 140°C та різних кількостях катализатора впродовж часу.

Як видно з таблиці площі та висоти піків амідів впродовж реакції зменшується, в той же час площі та висоти піків алкілімідазолінів з'являються та поступово збільшуються. Так при кількості катализатора 4 % пік імідазоліна з'являється тільки на восьмій годині синтезу, а при збільшенні кількості катализатора до 10 % пік імідазоліну з'являється вже через 6 годин.

Таблиця – Площі та висоти смуг на ІЧ-спектрограмах реакційних мас.

№	Кількість каталізатору, %	Час реакції, год	Площа смуги			Висота піку		
			1605-1600 $\text{cm}^{-1}$	1650-1640 $\text{cm}^{-1}$	1560-1550 $\text{cm}^{-1}$	1605-1600 $\text{cm}^{-1}$	1650-1640 $\text{cm}^{-1}$	1560-1550 $\text{cm}^{-1}$
1	4	5	-	1256,363	287,614	-	19,73	7,615
2	4	6	-	1013,781	232,781	-	16,649	5,648
3	4	7	-	1198,724	265,084	-	19,882	5,879
4	4	8	10,44	946,050	167,638	4,225	5,119	4,393
5	10	5	-	1489,51	388,516	-	24,566	9,882
6	10	6	25,389	481,934	333,262	1,6	14,651	8,302
7	10	7	30,114	380,84	273,335	1,779	11,882	7,213
8	10	8	56,953	218,057	187,925	3,03	7,65	4,569

При цьому площі піків алкілімідазолінів в присутності 10 % каталізатору менші за піки при використанні 4 % каталізатору, хоча і з'являються раніше. Це може бути пов'язано з тим що реакція утворення алкілімідазолінів є рівноважною, а каталізатор здатен пришвидшувати як пряму та і зворотню реакцію. Разом з тим необхідно відмітити, що в реакційних масах, як площі так і висоти смуг поглинання первинних амідів більші ніж вторинних амідів. Це вказує на більшу реакційну здатність первинної аміногрупи в молекулі аміноетилетаноламіну.

#### Висновки:

- 1) Встановлено, що при взаємодії ріпакової олії з аміноетилетаноламіном утворюються не тільки первинні та вторинні аміді жирних кислот, але і алкілімідазоліни, яким в ІЧ-спектрах відповідає смуга поглинання при  $1605 \text{ cm}^{-1}$ ;
- 2) Збільшення тривалості реакції зумовлює перетворення амідів жирних кислот в алкілімідазоліни, що підтверджується зменшенням в ІЧ-спектрах інтенсивності смуг поглинання пр.  $1640 \text{ cm}^{-1}$  і  $1550 \text{ cm}^{-1}$  та збільшення інтенсивності смуги при  $1605 \text{ cm}^{-1}$ ;
- 3) Домішки підбраного каталізатору збільшують швидкість реакції утворення алкілімідазолінів в досліджуваних умовах орієнтовно в 1,3-1,4 рази;
- 4) Показано, що під час реакції в реакційних масах знаходиться менше вторинних амідів, які характеризуються в ІЧ-спектрах смугою поглинання при  $1550 \text{ cm}^{-1}$  порівняно з первинними амідами, для яких характерною є смуга поглинання при  $1640 \text{ cm}^{-1}$ ;
- 5) Знайдено, що з часом реакції збільшується площа і висота смуги, які характерні для алкілімідазолінів, та зменшуються для первинних та вторинних амідів.

**Список літератури:** 1. Bajpai D. Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial application / D. Bajpai, V. K. Tyagi // Journal of oleo science/ – 2006. – №55. – p. 319-329  
2. Файнгольд С. И. Химия анионных и амфолитных поверхностно-активных веществ /

Файнгольд С. И., Кууск А. Э. и Кийк Х. Э. – Таллин: Валгус, 1984. – 290 с. 3. Діхтенко К. М. Технологія отримання моноацилгліцеринів амідуюванням ріпакової олії: автореф. Дис. На здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.18.06 “Технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів” / К. М. Діхтенко. – Харків, 2008. – 21 с. 4. Електронна база даних ІЧ-спектрів індивідуальних сполук [електронний ресурс] – Режим доступу: [www.thermalscientific.com](http://www.thermalscientific.com)

*Поступила в редколлегию 01.09.2010*

**УДК 664.3:547**

**А.П. МЕЛЬНИК**, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХП», г. Харків  
**Т.І. МАРЦЕНЮК**, хімік, ТОВ «НДЦ водопостачання та якості води»  
**С.Г. МАЛІК**, інженер, НТУ «ХП», г. Харків

## **ОДЕРЖАННЯ МОНО- ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНІВ І МОНОЕТАНОЛАМІДІВ АМІДУВАННЯМ СОЄВОЇ ОЛІЇ**

Приведені результати амідуювання соєвої олії моноетаноламіном свідчать про те, що продуктами реакції є як моно- діацилгліцерини, так і моноетаноламід жирних кислот. Запропоновано хімізм реакції.

There are given results of amidation of soybean oil with monoethanolamine. They testify to the effect that reaction products are as mono - diacylglycerols and fatty acid monoethanolamides. It is offered chemism of reaction.

Сьогодні найбільш привабливими з точки зору попиту є виробництво харчових, косметичних продуктів, гігієнічних та миючих засобів. Їх виробництво потребує наявності певної сировини, яка в нашій країні не виробляється, а є імпортованою. Моно -, діацилгліцерини (МАГ, ДАГ) та алкілоламідів відносяться до такої сировини. Завдяки широкому спектру властивостей їх використовують як емульгатори, поверхнево-активні речовини (ПАР), антисептики, стабілізатори, піноутворювачі, тощо [1]. Технології їх одержання достатньо дорогі в зв'язку з високою вартістю сировини, енергоємністю виробництв, складністю устаткування та багатостадійністю процесів одержання [2]. Тому розробка нових, більш простих технологій одержання МАГ та ДАГ є проблемою технології переробки олійної сировини. Сьогодні відомі дослідження, які стосуються розробки теоретичних основ, зокрема кінетики одержання МАГ і ДАГ за новим напрямком амідуювання олії амінами [3,4]. В цих роботах досліджено реакції взаємодії соняшникової олії з моноетаноламіном та ріпакової олії з етилендіаміном, де встановлено утворення не тільки МАГ та ДАГ, але й азотовмісних продуктів. Разом з тим не відомо протікання реакції амідуювання соєвої олії, виробництво якої є багатотоннажним [5]. Тому вивчення амідуювання соєвої олії є актуальною задачею.

Виходячи з актуальності, метою цього дослідження є вивчення утворення моно-, діацилгліцеринів та азотовмісних сполук амідуюванням соєвої олії.

Об'єкт дослідження стосується амідуювання соєвої олії моноетаноламіном, а предмет дослідження полягає в вивченні закономірностей перетворення