

УДК 547.327

ОКСИД КРЕМНИЯ КАК ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗАТОР В СИНТЕЗЕ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОПРОПИЛАМИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ КОКОСОВОГО МАСЛА

© 2014 М. Ю. Крысин¹, А. А. Кружилин¹, Л. Д. Ляпун²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

²Открытое акционерное общество «ЭФКО», ул. Фрунзе 2, 309850 г. Алексеевка, Белгородская обл., Россия
e-mail: kaf261@rambler.ru

Поступила в редакцию 22.05.2014 г.

Аннотация. Показано, что оксид кремния можно использовать как гетерогенный катализатор в реакциях метиловых эфиров жирных кислот кокосового масла и N,N-диметил-1,3-пропандиамина, приводящих к образованию N,N-диметиламинопропиламидов.

Ключевые слова: N,N-диметиламинопропиламиды, поверхностно-активные вещества, растительное масло, оксид кремния.

ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразия поверхностно-активных веществ наиболее активно в качестве пенообразователей находят применение четвертичные соли аминов — бетаиноподобные структуры, синтез которых осуществляют на основе различных амидов, содержащих вторичную или третичную алифатическую аминогруппы [1—3].

Исходными соединениями для синтеза амидо-пропилбетаинов на натуральной основе являются N,N-диметиламинопропиламиды жирных кислот различных растительных масел [4].

Целью данной работы была разработка методик синтеза N, N-диметиламинопропиламидов взаимодействием метиловых эфиров жирных кислот кокосового масла с N, N-диметил-1,3-пропандиамином в условиях гетерогенного катализа с применением оксида кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение N,N-диметиламинопропиламидов жирных кислот растительных масел.

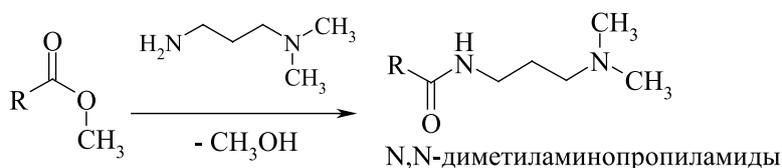
3 Моль N,N-диметил-1,3-пропандиамина и 3 моль метиловых эфиров жирных кислот ко-

косового масла помещают в стеклянный реактор, снабженный обратным холодильником, термометром и мешалкой, добавляют 10 г соответствующей каталитической системы и нагревают до 140 °С при интенсивном перемешивании. Контроль за ходом протекания процесса осуществляют определением значения аминного числа. При снижении этого показателя до 130 мг HCl/г нагревание прекращают. Выделившийся метанол отгоняют при помощи вакуумной станции (p=5 мбар, T=70 °С).

Получают соответствующие N, N-диметиламинопропиламиды жирных кислот кокосового масла с выходом 97%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Классическим вариантом получения N,N-диметиламинопропиламидов являются реакции амидирования N,N-диметил-1,3-пропандиамином свободных жирных кислот в условиях кислотного катализа [1, 5]. Возможно получение данных амидов из растительных масел, как правило, с использованием основного катализа [6—7]. В настоящей работе предложен синтез N,N-диметиламинопропиламидов из метиловых эфиров жирных кислот



R - остатки жирных кислот кокосового масла

кокосового масла с использованием оксида кремния в качестве гетерогенного катализатора.

Были исследованы процессы синтеза N, N-диметиламинопропиламидов в следующих условиях:

- без катализатора;
- в присутствии оксида кремния с различным размером частиц (1—3 мм и 50—200 мкм);
- в присутствии оксида кремния и ортофосфорной кислоты в соотношении 1 : 1;
- в присутствии оксида кремния и уксусной кислоты в соотношении 1 : 1.

Контроль за окончанием реакции проводили по значению аминного числа (АЧ), титрованием 0.1N раствором соляной кислоты в присутствии индикатора — бромкрезолового зеленого. При достижении показателя АЧ = 130 мг HCl/г процесс прекращали. Степень конверсии исходных реагентов определялась хроматографически (на газовом хроматографе Agilent с масс-детектором). Установлено, что при значениях АЧ \leq 130 мг HCl/г количество непрореагировавших метиловых эфиров жирных кислот кокосового масла составляет не более 3%.

Таблица 1. Изменение аминного числа в реакциях амидирования во времени

Время, час	Аминное число, мг HCl/г				
	без катализатора	SiO ₂ (1—3 мм)	SiO ₂ (50—200 мкм)	SiO ₂ + H ₃ PO ₄	SiO ₂ + CH ₃ COOH
0	226,5	221,5	220,3	221,8	219,3
0.5	221,4	211,7	214,5	214,5	217,5
1	203,4	197,0	202,7	202,7	211,7
1.5	197,8	184,6	194,4	194,4	206,5
2	195,2	172,9	182,6	182,6	202,0
2.5	193,1	163,1	184,3	179,9	193,5
3	191,0	151,5	179,7	175,1	187,3
3.5	187,3	146,3	171,3	170,7	180,2
4	184,7	142,7	166,9	166,9	174,3
4.5	181,4	140,7	160,5	160,5	167,6
5.5	175,8	136,6	158,6	153,8	161,0
6	171,0	131,5	151,0	145,7	156,3
6.5	165,3	121,9	145,7	136,2	152,7
8.5	160,0	-	136,8	129,7	148,7
9	150,2	-	129,7	-	132,2
10	143,1	-	-	-	128,3
12	143,8	-	-	-	-
14.5	139,2	-	-	-	-
17	137,0	-	-	-	-
19	134,3	-	-	-	-
21	130,5	-	-	-	-

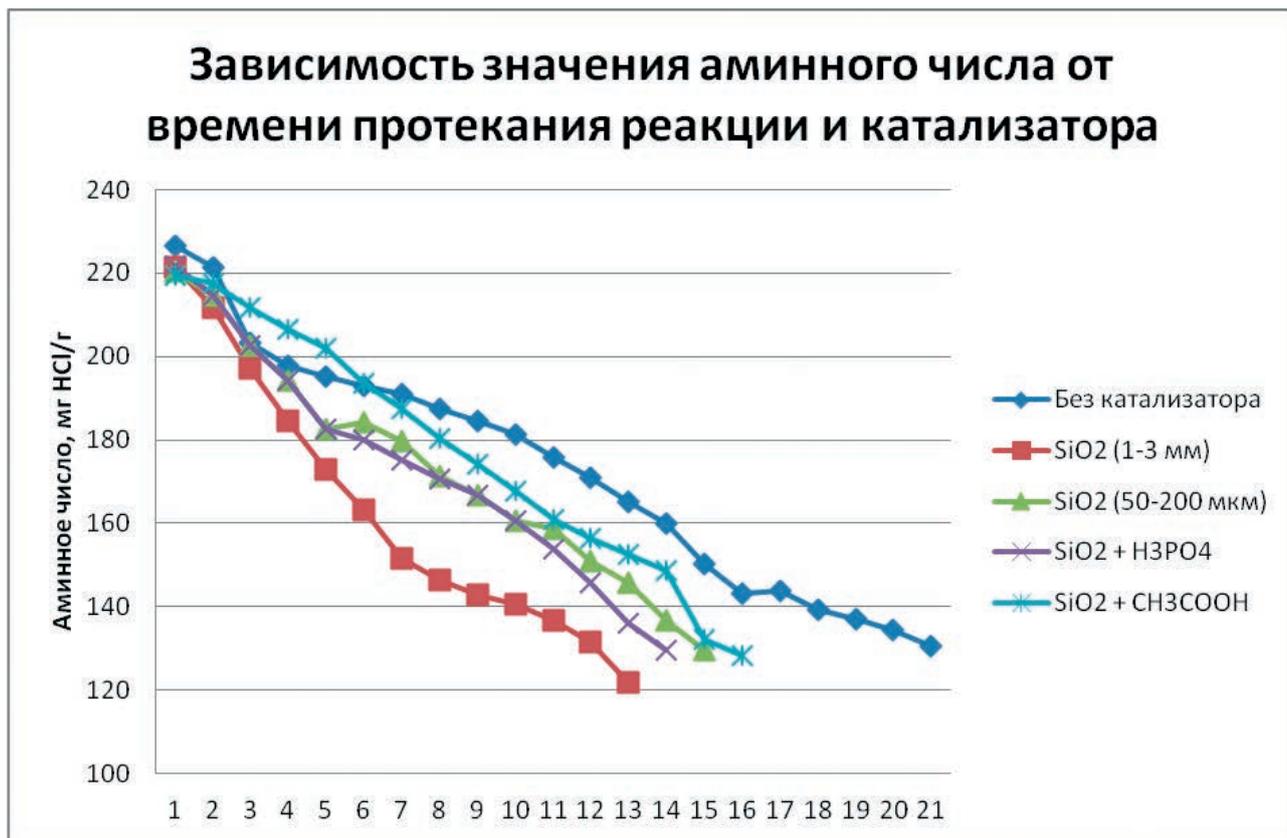


Рис. 1. Зависимость значения аминного числа от времени протекания реакции и катализатора

В табл. 1 представлено изменение во времени аминного числа для изучаемых процессов в зависимости от типа используемого катализатора.

Без использования катализатора реакция протекает более 20 часов. Введение каталитических количеств (1 масс. %) оксида кремния (1—3 мм) позволяет сократить время протекания реакции до 6.5 часов. Существенное влияние оказывает размер частиц, так при использовании мелкодисперсного оксида кремния (50—200 мкм) время реакции составило 9 часов. Вероятно, это связано с адсорбционной способностью гранулированной окиси кремния к воде, которая содержится в исходных реагентах.

В связи с тем, что в реакциях амидирования часто используют кислотный катализ, изучены каталитические системы, содержащие оксид кремния и, соответственно, ортофосфорную и уксусную кислоты. Введение в реакцию таких систем снижает время проведения процесса до 8.5—10 часов, однако, их эффективность ниже, чем при использовании гранулированного оксида кремния (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимальными условиями для проведения процессов синтеза N, N-диметиламинопропилами-

дов жирных кислот кокосовых масел из соответствующих метиловых эфиров является использование в качестве гетерогенного катализатора оксида кремния с размерами частиц 1—3 мм.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dan Feng // J. Surfact. Deterg. 2012. V. 15. № 1. P. 657—661.
2. Hongping Quan // Cent. Eur. J. Chem. 2012. V. 10. № 5. P. 1624—1632.
3. Пат. 102134202 (2011) Китай // Xiongyan Xia, et al., заявл. 01.03.2011; опубл. 27.07.2011. 5 с.
4. Крысин М. Ю., Столповская Н. В., Кратавцев П. А. // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. 2013. № 2. С. 42—44.
5. Пат. 20070060762 (2007) США // Akiko Kawashima, Toshio Yajima, заявл. 06.10.2004; опубл. 15.03.2007. 13 с.
6. Пат. 0677509 (2007) Германия // Ingo Hamann, Hans-Juergen Koehle, Winfried Wehner, заявл. 19.07.1994; опубл. 18.10.1995. 8 с.
7. Muzyczko T. M., Shope S., Loboda J. A. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 45. № 11. P. 720—725.

Крысин Михаил Юрьевич — д. х. н., профессор кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (473) 2208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

Кружилин Алексей Александрович — магистрант кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208433; e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Ляпун Денис Викторович — начальник бюро разработок инновационных продуктов обособленного подразделения пос. Малобыково, ОАО «ЭФКО»; тел.: 8 (951) 5677507; e-mail: d.lyapun@efko.org

Krysin Mikhail Yu. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (473) 2208433; e-mail: kaf261@rambler.ru

Kruzhilin Aleksey A. — master student, Organic Chemistry Department; Voronezh State University; tel.: (4732) 208433; e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Lyapun Denis V. — Chief of the Bureau of the Development of Innovation Products of the Separate Subdivision Malobuikovo village “EFKO”; tel: 8 (951) 5677507; e-mail: d.lyapun@efko.org