

DOI: 10.20535/kpi-sn.2019.4.180743

УДК 54.44 + 547.29.054.4

О.І. Сафронів*, О.О. Папейкін, І.О. Венгер, Л.Ю. Бодачівська
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Київ, Україна

*corresponding author: safronov-o@yandex.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ ДІЇ ТРЕТ-БУТИЛАТУ КАЛІЮ В РЕАКЦІЯХ АМІДУВАННЯ АЦИЛГЛІЦЕРИДІВ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ

Проблематика. Як каталізатори реакції амідування олій використовують луѓи й алкоґоляти лужних металів. Однак використання відомих каталізаторів не завжди дає можливість пом'якшити умови проведення процесів до необхідного рівня. Рішенням проблеми може бути використання трет-бутилату калію як каталізатора таких реакцій.

Мета дослідження. Перевірка використання трет-бутилату калію як каталізатора реакції амідування ацилґліцеридів олій.

Методика реалізації. Проведено серії синтезів амідування ріпакової олії етилендіаміном, діетаноламіном і дібутиламином за наявності трет-бутилату калію. Вивчено залежності виходів цільового продукту від вмісту каталізатора, температури і часу проведення реакції.

Результати дослідження. Показано, що при введенні трет-бутилату калію в реакційну суміш у кількості від 0,1 до 1 мольного відсотка швидкість реакції різко зростає. Подальше збільшення кількості каталізатора навіть до мольного співвідношення 1/1 у тих же умовах підвищує виходи цільових продуктів лише на 20 % і не є доцільним. Оптимальним мольним співвідношенням олія/трет-бутилат калію виявилось 1/0,01. Визначено, що оптимальні температури проведення амідування за наявності трет-бутилату калію коливаються в межах 60–90 °С залежно від структури аміну, який використовується. Виявлено, що реакція перебігає і за кімнатної температури, хоча виходи цільових продуктів при цьому занадто низькі. Проте використання трет-бутилату калію дає змогу проводити синтез у режимах, за яких луѓи та інші алкоґоляти металів неефективні. Встановлено, що оптимальний час проведення амідування ріпакової олії за визначеної температури становить у середньому 6–8 год залежно від структури аміну. Зі зниженням температури для одержання задовільних виходів час проведення синтезу необхідно збільшувати.

Висновки. Проведені дослідження доводять, що трет-бутилат калію проявляє значно більшу каталітичну активність у реакціях амідування олій, ніж інші лужні каталізатори. Це значно пом'якшує умови амідування і дає змогу знизити енергетичні витрати процесу. Крім того, одержані дані дають можливість у подальшому варіювати температуру та час синтезу амідів олій залежно від поставлених задач.

Ключові слова: амідування; трет-бутилат калію; ріпакова олія; етилендіамін; діетаноламін; дібутиламін.

Вступ

Останнім часом актуальною стала проблема використання в промисловості біологічно відновлюваної та екобезпечної сировини. Така сировина представлена переважно тваринними жирами, технічними оліями та продуктами їх виробництва [1, 2]. Основною складовою олій є триґліцериди вищих жирних кислот, які містяться в них у кількості щонайменше 94 % [3–5]. У літературі зустрічається декілька способів конверсії триґліцеридних фрагментів молекул олій. Відомі методи реакцій із луѓами для одержання мил, використання гідроксидів та оксидів лужно-земельних металів з метою одержання загусників мастил, а також реакції зі спиртами різної структури для одержання біодизеля [3–6]. Ще одним із методів модифікування триґліцеридних фрагментів молекул олій, який можна

знайти в літературі, є амідування естерних груп з метою одержання присадок до мастильних матеріалів [5, 6].

Авторами [7, 8] проведено роботи з хімічних перетворень олій та жирів, який полягає в безпосередній взаємодії триацилґліцеринів з амінами, без виділення жирних кислот чи продуктів їх перетворень, що дало змогу одержати як моно- й діацилґліцерини, так і азотвмісні сполуки, зокрема аміноаміди, діаміди, алкілімідазоліни жирних кислот. Методики проведення амідування триґліцеридів олій суттєво різняться між собою.

Багатьма авторами [9–12] описані методики з використанням надлишку моно-, діетаноламінів та гомологів етилендіаміну за температури 150–200 °С. При цьому співвідношення олія/амін може сягати навіть 1/10 [13]. Подібний підхід неодмінно тягне за собою додаткові

матеріало- та енерговитрати. Крім того, означені умови вважають відносно жорсткими, оскільки за них починаються процеси термічного руйнування вихідних речовин [14]. Вирішенням проблеми є використання каталізаторів у реакціях амідування (як правило, лугів або алкоголятів лужних металів).

Так, етаноламід соняшникової олії автори [15] отримують із виходом 95 % за еквімолярних співвідношень олія/моноетаноламін = 1/3 за наявності 0,2 % NaOH від загальної маси реагентів за 130–150 °C протягом 4 год. У подібних умовах (мольне співвідношення олія/моноетаноламін = 1/3, 120–140 °C, 4 год) практично з кількісним виходом утворюються і моноетаноламід ріпакової олії [16]. У роботі [17] переамідування олій N-(2-гідроксиетил)етилендіаміном пропонують проводити кип'ятінням в етанолі за наявності етилату натрію як каталізатора протягом 8 год, підтримуючи мольне співвідношення олія/амін/етилат натрію на рівні 1/5,6/0,05. Аналогічні методики використання метилату й етилату натрію при реакції з діетаноламіном описані в [18] з тією різницею, що температура синтезу була в межах 120–150 °C, а час синтезу становив 5–7 год.

Підсумовуючи літературні дані, можна стверджувати про відсутність універсальної методики одержання азотвмісних похідних ацилгліцеридів олій. Амідування тригліцеридів олій та жирів без використання розчинника і каталізатора вимагає проведення реакції за високих температур упродовж тривалого часу. Продукти, одержані в такі способи, мають деякий ступінь термічного руйнування, темно-коричневий колір і смолоподібний стан.

Використання каталізаторів є доцільним, оскільки дає можливість пом'якшити умови проведення синтезу. При цьому найбільш ефективними є алкоголяти лужних металів, а серед них ті, що мають вищу основність. Серед алкоголятів один із найвищих показників основності (рН ≈ 13,5) має трет-бутилат калію [19]. Його використання в процесах амідування тригліцеридів може дати кращі результати порівняно з іншими каталізаторами.

Постановка задачі

Мета роботи – перевірка можливості та умов використання трет-бутилату калію як каталізатора реакції амідування ацилгліцеридів олій.

Експериментальна частина

У дослідженнях використовували товарну рафіновану ріпакову олію ПАТ “Ніжинський жироскомбінат” за ГСТУ 46.072:2003 із вмістом тригліцеридів вищих жирних кислот 99,7 %. Діетаноламін, етилендіамін та дібутиламін (вміст основної речовини кожного не менше 99 %) – фірми Merck. Трет-бутилат калію (вміст основної речовини 98,3 %) – виробництва компанії Acros Organics (Thermo Fisher Scientific). Будову одержаних амідів підтверджували методом ІЧ-спектроскопії в тонкій плівці на Фур'є-спектрометрі моделі Vertex 70 фірми Bruker (США). Інтерпретацію спектрів проводили в програмі OPUS 6.0.72.

Для всебічного вивчення каталітичної дії трет-бутилату калію (далі – tBuOK) досліджували вплив на процес амідування олій таких чинників: кількість каталізатора в реакційному середовищі, температура і тривалість проведення синтезу. Загальне рівняння реакції амідування олій зображене на рис. 1.

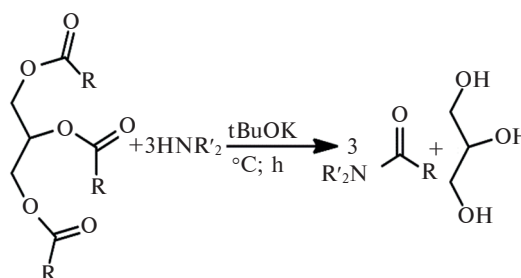


Рис. 1. Загальне рівняння амідування ацилгліцеридів олій

Амідування проводили за загальною методикою: в реактор завантажували розрахункову кількість олії та аміну, піднімали температуру до заданої та додавали каталізатор. Мольне співвідношення олія/амін в усіх випадках становило 1/3,1. Момент додавання каталізатора вважали початком реакції. Після додавання каталізатора реакційну суміш перемішували за заданої температури необхідну кількість часу. По завершенні процесу від реакційної суміші під вакуумом відганяли надлишковий амін. Після відділення аміну реакційну суміш відмивали від каталізатора та гліцерину, що утворився, трет-бутиловим спиртом. Одержані продукти сушили під вакуумом. У реакції амідування проходить заміна карбонільної групи естеру на карбонільну групу аміду. Така зміна чітко просліджується в ІЧ-спектрах готових продуктів за зникненням смуги –C=O карбонілу біля 1740 та

1160 cm^{-1} з одночасною появою смуг біля 1640 та 1550 cm^{-1} , що відповідають карбонілам утворених амідів. Це дало можливість контролювати проходження реакції, відбираючи проби реакційної суміші й аналізуючи їх [20].

Вихід амідів під час реакції амидування визначали за зменшенням концентрації аміну у відібраних пробах титруванням соляною кислотою в 2-пропанолі за наявності бромфенілового синього індикатора [21].

Першим етапом досліджень стало виявлення оптимальної концентрації каталізатора та кількісних меж його застосування. Для вивчення впливу цього параметра проведено реакцію з етилендіаміном. У реакціях з етилендіаміном проходить друга стадія амидування ацилгліцеридів вільними аміногрупами. Але вплив амідної частини на реакційну здатність аміну не є суттєвим. Крім того, автори не робили відокремлення цих стадій, усі синтези проводили в одному реакційному об'ємі. З аналітичної точки зору, наявність другої стадії, чи ацильних замісників у аміні, також не мала принципового значення, оскільки картина ІЧ-спектрів для монотадизаміщених похідних має аналогічні характеристичні смуги.

З літератури відомо, що в середньому для одержання задовільних виходів реакцію з вибраним аміном за наявності лугів проводять за температури 100–150 $^{\circ}\text{C}$ [6, 18]. Однак згодом виявилося, що внаслідок високої каталітичної активності tBuOK синтез можна вести у менш жорстких умовах. Вплив вмісту каталізатора на виходи готових продуктів визначали, провівши низку процесів синтезу за температури 60 $^{\circ}\text{C}$, тривалості 6 год і змінного вмісту каталізатора від 0 до 100 мольних відсотків із розрахунку на олію (рис. 2).

Як видно з результатів випробувань, в інтервалі від 0,1 до 1 мольного відсотка каталізатора виходи продуктів різко зростають. Подальше збільшення кількості каталізатора не має такої ж ефективності і, на нашу думку, не є доцільним. З огляду на одержані результати концентрація каталізатора 1 % моль у розрахунку на олію вибрана нами як робоча, а мольне співвідношення олія/амін/каталізатор для всіх подальших дослідів становило 1/3,1/0,01.

Наступним кроком досліджень стало вивчення впливу температури на перебіг процесу амидування. Оскільки температурні режими цього процесу залежать також від структури аміну, для досліджень використовували діетаноламін, етилендіамін і дібутиламін. Синтези проводили протягом 6 год (рис. 3).

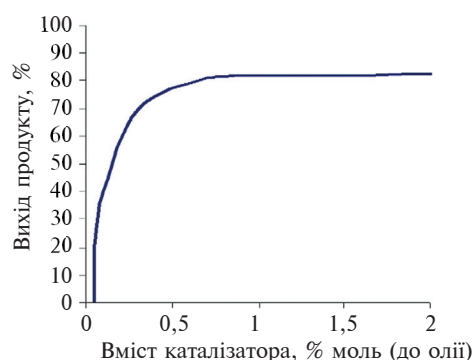
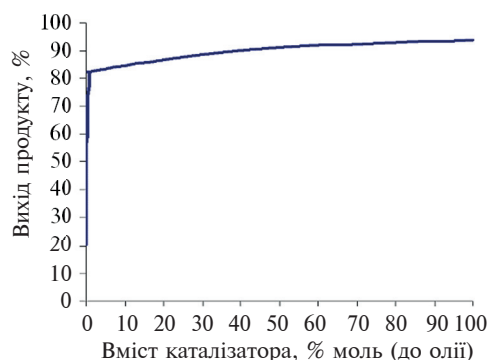


Рис. 2. Залежність виходу реакції амидування олії від кількості tBuOK за 60 $^{\circ}\text{C}$ протягом 6 год за мольного співвідношення олія/амін = 1/3,1

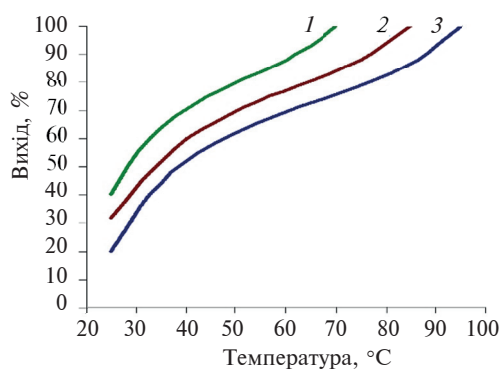


Рис. 3. Залежність виходів амідів ріпакової олії від температури з різними амінами за наявності tBuOK протягом 6 год за мольного співвідношення олія/амін/каталізатор = 1/3,1/0,01: 1 – діетаноламін, 2 – етилендіамін, 3 – дібутиламін

З результатів досліджень видно, що при використанні tBuOK амидування відбувається вже за кімнатної температури. Однак, за 6 год синтезу вихід продуктів не сягає вище 40 %, а у випадку синтезу з дібутиламіном – 20 % через найнижчу реакційну здатність у представленому ряду. Оптимальний інтервал температур застосування

tBuOK для реакцій із представленим рядом амінів становив 60–95 °С. Варто зазначити, що, згідно з літературними даними, реакції за наявності лугів або без каталізаторів у заданих інтервалах температур не проходять [15–18].

Провівши описані дослідження, ми зосередили увагу на виявленні динаміки амідкування олій у часі. Синтези проводили за кімнатної температури (рис. 4, а) та за 60 °С (рис. 4, б)

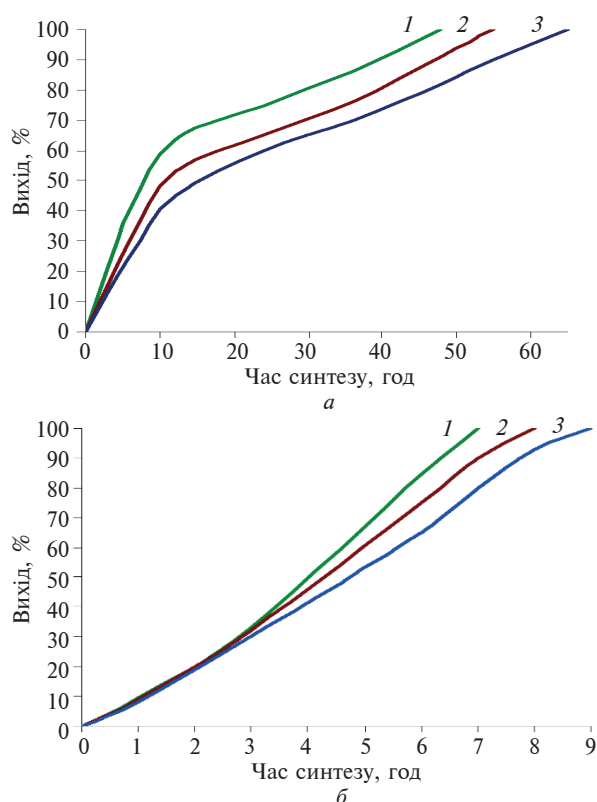


Рис. 4. Залежність виходів амідів ріпакової олії від часу синтезу з різними амінами за наявності tBuOK; співвідношення олія/амін/каталізатор = 1/3,1/0,01: 1 – діетаноламін, 2 – етилендіамін, 3 – дибутиламін; а – за температури 25 °С; б – за температури 60 °С

Одержані дані свідчать, що трет-бутилат калію каталізує реакцію амідкування навіть за кімнатної температури, однак час синтезу для такої температури зростає до десятків годин, що своєю чергою збільшує витрати. За відносно невеликого підвищення температури час проведення реакції можна знизити в декілька разів, що дає змогу варіювати температуру та час синтезу залежно від цілей при проведенні амідкування.

Висновки

У роботі вивчено використання трет-бутилату калію як каталізатора реакцій амідкування ріпакової олії амінами різної структури.

Досліджено вплив вмісту каталізатора, температури та часу синтезу на виходи цільових продуктів. Виявлено, що оптимальним інтервалом концентрацій трет-бутилату калію є 0,1–1 % моль на 1 моль олії.

Показано, що трет-бутилат калію проявляє активність у значно м'якших умовах, ніж луги та інші алкоголяти металів. Реакції за його наявності проходять вже за кімнатної температури, хоча й протягом тривалого часу. Підвищення температури до 60–95 °С дає змогу скоротити час синтезу до 5–6 год.

Одержані результати підтверджують перспективність використання трет-бутилату калію в подібних процесах. Подальші дослідження можуть проводитися в напрямі розширення сировинної бази як з боку жирових компонентів, так і з боку амінів, що використовуються в реакції. Крім того, трет-бутилат калію доцільно застосовувати і в синтезах із нестійкими вихідними реагентами, де немає можливості проводити реакції за рахунок підвищення температури, подовження часу синтезу чи використання лугів.

References

- [1] V. Koval'ov *et al.*, “An alternative source of raw materials for surfactants”, *Khimichna Promyslovist' Ukrainy*, vol. 3, no. 80, pp. 10–13, 2007.
- [2] *OECD/Food and Agriculture Organization of the United Nations, Agricultural Outlook 2018–2027*. 2018, 50 p.
- [3] M. Kjellin and I. Johansson, *Surfactants from Renewable Resources*. West Sussex, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2010.
- [4] B.N. Tyutyunikov *et al.*, *Chemistry of Fats*. Moscow, Russia: Kolos, 1992.
- [5] V. Paronyan, *Technology of Fats and Fat Substitutes*. Moscow, Russia: DeLi Print, 2006.
- [6] A. Corma *et al.*, “Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals”, *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 2411–2502, 2007.
- [7] A.P. Melnik *et al.*, “Surface-active mono- and diacylglycerols obtaining by amidation of linseed oil”, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 2, no. 62, pp. 21–24, 2013.
- [8] V.Yu. Papchenko and A.P. Mel'nik, “Investigation of the production of nitrogen, oxygen-containing fatty acid derivatives by amidation sunflower oil with diethanolamine”, *Visnyk NTU KHPH*, vol. 4, pp. 3–6, 2010.

- [9] A. Adewuyi *et al.*, "Synthesis of alkanolamide: a nonionic surfactant from the oil of *Gliricidia sepium*", *J. Surfactants and Detergents*, vol. 15, no. 1, pp. 89–96, 2011. doi: 10.1007/s11743-011-1285-0
- [10] I.E. Korneyeva *et al.*, "Synthesis of fatty acid amides of sunflower oil", *Bulletin of Voronezh State University, Ser. Khimiya, Biologiya, Farmatsiya*, vol. 2, pp. 39–40, 2013.
- [11] E.A. Jaffar Al-Mulla *et al.*, "Difatty acyl urea from corn oil: Synthesis and characterization", *J. Oleo Sci.*, vol. 59, no. 5, pp. 157–160, 2010.
- [12] A.P. Mel'nik *et al.*, *Obtaining mono-, diacylglycerides and ethanalamides by amidation of oils. Receipt. Application*. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2013.
- [13] S.H. Fearheller *et al.*, "A novel technique for the preparation of secondary fatty amides", *J. American Oil Chemists' Society*, vol. 71, no. 8, pp. 863–866, 1994.
- [14] K. Eller *et al.*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley, 2000, pp. 648–651.
- [15] L.Yu. Bodachiv'ska, "Transamination of phosphatidic concentrate with high molecular weight primary amines", *Kataliz i Neftekhimiya*, vol. 17, pp. 84–90, 2009.
- [16] G.S. Pop *et al.*, "Disperse systems based on vegetal phosphatides", *Kataliz i Neftekhimiya*, vol. 22, pp. 19–26, 2013.
- [17] G.S. Pop, "Transamidation of oils and phosphatides is a promising way of synthesis of environmentally hazardous substances of complex action", in *Proc. XXII Ukr. Conf. Organic Chemistry*, Uzhgorod, 2010.
- [18] T.A. Patil, "Amidation of lanolin and amidation of vegetable oils for rust preventive coatings application", *Int. J. Adv. Sci. Tech. Res.*, vol. 6, no. 1, pp. 504–512, 2016.
- [19] D. Caine, "Potassium tert-Butoxide", in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. New York: John Wiley & Sons, 2006. doi: 10.1002/047084289x.rp198.pub2
- [20] K. Nakanisi, *Infra-Red Spectrums and Structure of Organic Compounds*. Moscow, SU: Mir, 1965.
- [21] C. Siggia and Dzh.G. Khanna, *Quantitative Organic Analysis by Functional Groups*. Moscow, SU: Khimiya, 1983.

О.И. Сафронов, А.А. Папейкин, И.А. Венгер, Л.Ю. Бодачевская

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ТРЕТ-БУТИЛАТА КАЛИЯ В РЕАКЦИЯХ АМИДИРОВАНИЯ АЦИЛГЛИЦЕРИДОВ РАПСОВОГО МАСЛА

Проблематика. В качестве катализаторов реакции амидирования растительных масел используют щелочи и алкоголяты щелочных металлов. Однако использование известных катализаторов не всегда позволяет смягчить условия проведения процессов до необходимого уровня. Решением проблемы может служить использование трет-бутилата калия в качестве катализатора данных реакций.

Цель исследования. Проверка использования трет-бутилата калия в качестве катализатора реакции амидирования ацилглицеридов растительных масел.

Методика реализации. Проведены серии синтезов амидирования рапсового масла этилендиамином, диэтаноломином и дибутиламином в присутствии трет-бутилата калия. Изучены зависимости выходов целевого продукта от содержания катализатора, температуры и времени проведения реакции.

Результаты исследования. Показано, что при введении трет-бутилата калия в реакционную смесь в количестве от 0,1 до 1 мольного процента скорость реакции резко возрастает. Дальнейшее увеличение количества катализатора даже до мольного соотношения 1/1 в тех же условиях повышает выходы целевых продуктов лишь на 20 % и не является целесообразным. Оптимальным мольным соотношением масло/трет-бутилат калия оказалось 1/0,01. Выяснено, что оптимальные температуры проведения амидирования в присутствии трет-бутилата калия лежат в пределах 60–90 °С в зависимости от структуры используемого амина. Выявлено, что реакция проходит и при комнатной температуре, хотя выходы целевых продуктов при этом слишком низкие. Тем не менее использование трет-бутилата калия позволяет проводить синтезы при режимах, в которых щелочи и другие алкоголяты металлов неэффективны. Установлено, что оптимальное время проведения амидирования рапсового масла при выявленной температуре составляет в среднем 6–8 ч в зависимости от структуры амина. При снижении температуры для получения удовлетворительных выходов время проведения синтеза необходимо увеличить.

Выводы. Проведенные исследования доказывают, что трет-бутилат калия проявляет значительно большую каталитическую активность в реакциях амидирования масел, чем другие щелочные катализаторы. Это значительно смягчает условия амидирования и позволяет снизить энергетические затраты процесса. Кроме того, полученные данные дают возможность в дальнейшем варьировать температурой и временем синтеза амидов масел в зависимости от поставленных задач.

Ключевые слова: амидирование; трет-бутилат калия; рапсовое масло; этилендиамин; диэтаноламин; дибутиламин.

O.I. Safronov, O.O. Papeikin, I.O. Venher, L.Yu. Bodachivska

INVESTIGATION OF THE CATALYTIC EFFECT OF POTASSIUM TRET-BUTOXIDE IN THE AMIDATION REACTIONS OF RAPESEED OIL ACYLGLYCERIDES

Background. Alkalis and metal alkoxides are used as catalysts for the amidation of vegetable oils. However, the use of known catalysts does not always allow to soften the conditions of the processes to the required level. The use of potassium tret-butoxide as a catalyst for these reactions can serve as a solution to the problem.

Objective. Verification of the use of potassium tert-butoxide as a catalyst for the amidation reaction of vegetable oil acylglycerides.

Methods. To achieve this goal, a series of syntheses of the amidation of rapeseed oil with ethylenediamine, diethanolamine and dibutylamine in the presence of potassium tert-butylate was carried out. The dependences of the yields of the target product on the catalyst content, temperature and reaction time were studied.

Results. It is shown that with the introduction of potassium t-butoxide in the reaction mixture in amounts from 0.1 to 1 mole percent, the reaction rate increases dramatically. A further increase in the amount of catalyst even to the molar ratio of 1/1 in the same conditions increases the yields by only 20% and is not advisable. The optimal molar ratio of rapeseed oil/t-butoxide was 1/0.01. It was found that the optimal temperature for carrying out the amidation in the presence of potassium tert-butoxide is in the range of 60–90 °C, depending on the structure of the amine used. It was revealed that the reaction also takes place at room temperature, although the yields of the target products are too low. However, the use of potassium tert-butoxide allows syntheses to be carried out under conditions in which hydroxides and other metal alkoxides are not effective. It is established that the optimal time for the amidation of rapeseed oil at the revealed temperature is on average 6–8 hours, depending on the structure of the amine. With reduced in temperature, in order to obtain a satisfactory yield, the time for synthesis should be increased.

Conclusions. Studies have shown that potassium tert-butoxide exhibits a significantly greater catalytic activity in the amidation reactions of oils than other alkaline catalysts. This significantly mitigates the conditions of amidation and reduces the energy costs of the process. In addition, the data obtained make it possible to further vary the temperature and time of synthesis of vegetable oil amides, depending on the tasks.

Keywords: amidation; potassium tert-butoxide; rapeseed oil; ethylenediamine; diethanolamine; dibutylamine.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції
11 липня 2019 року

Прийнята до публікації
05 вересня 2019 року