

УДК 661.185.3:543.544.43

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СИНТЕЗА N,N-ДИМЕТИЛАМИНОПРОПИЛАМИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ¹

© А. В. Зыков², В. А. Крысанов³, Н. Я. Мокшина⁴

Статья поступила 20 января 2015 г.

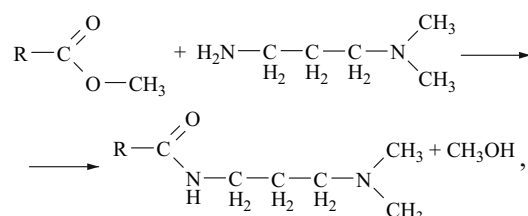
Изучено безкатализное взаимодействие метиловых эфиров жирных кислот кокосового масла с эквимолярным количеством N,N-диметиламинопропиламина в течение двенадцати часов. Пробу для анализа отбирали с периодичностью раз в час. Идентификацию продуктов реакции проводили с применением масс-спектрометра Scion TQ и библиотеки масс-спектров NIST11. Степень завершенности реакции оценивали путем определения остаточного содержания метиловых эфиров методом газовой хроматографии с применением в качестве внутреннего стандарта метилгептадеcanoата, при этом значения относительного стандартного отклонения при определении метиловых эфиров не превышали 0,030. Анализ проводили с применением газового хроматографа Bruker 451 GC с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Выбранные условия хроматографирования обеспечивают незначительную продолжительность приборного анализа (32 мин) и отсутствие перекрытия пиков. На основании результатов анализа стандартной смеси производства Supelco для компенсации отклика ПИД при определении МЭЖК рассчитаны поправочные коэффициенты. В результате двенадцатичасового безкатализного синтеза остаточное количество метиловых эфиров жирных кислот составило 10,8 %. Выполненное исследование представляет интерес для специалистов в области органического синтеза ПАВ, полученные результаты могут быть применены для оценки степени конверсии метиловых эфиров жирных кислот при синтезе N,N-диметиламинопропиламинов.

Ключевые слова: метиловые эфиры жирных кислот; синтез N,N-диметиламинопропиламинов; газовая хроматография.

Сырье для производства ПАВ делится на два основных типа: природное (олеохимическое) и нефтехимическое. Преимущества природного сырья заключаются прежде всего в том, что оно является возобновляемым и гораздо более экологически безопасным ресурсом. Важнейшие виды олеохимического сырья для производства ПАВ — метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), жирные кислоты и глицерин, полученные химической деструкцией животных жиров и растительных масел [1, 2].

Амидопропилбетаины жирных кислот (АПБЖК) растительных масел, в частности кокоамидопропилбетаин, который является производным жирных кислот кокосового масла, нашли широкое применение в качестве амфотерных ПАВ. Как правило, процесс получения АПБЖК из растительных масел или МЭЖК включает две стадии:

1) получение N,N-диметиламинопропиламинов жирных кислот (ДМАПАЖК), содержащих третичную аминогруппу по реакции



где R — остаток жирной кислоты

2) алкилирование третичной аминогруппы галогенкарбоновой кислотой или ее солью с образованием бетаина [3].

В синтезе бетаина основную роль играет завершенность процесса получения ДМАПАЖК, поэтому аналитический контроль данной стадии синтеза АПБЖК является актуальной задачей. Цель данной работы заключалась в оценке степени завершенности реакции путем определения остаточного содержания метиловых эфиров жирных кислот методом газовой хроматографии.

Синтез ДМАПАЖК. ДМАПАЖК синтезировали из МЭЖК в присутствии N,N-диметиламинопропиламина. Метиловые эфиры предварительно получали

¹ Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218, договор № 02.G25.31.0007, при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

² ОАО «Эфирное», г. Алексеевка, Белгородская обл., Россия; e-mail: a.zykov@brc.efko.ru

³ ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж, Россия; e-mail: krysanov@chem.vsu.ru

⁴ ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», г. Воронеж, Россия; e-mail: moksnad@mail.ru

из кокосового масла путем переэтерификации с метиловым спиртом. Массовая доля МЭЖК согласно EN 14103:2011 составляла более 98,5 %.

В трехгорлую колбу (250 см³) загружали 113,7 г МЭЖК и при перемешивании нагревали до 60 °С. При этой температуре через капельную воронку примерно по капле в секунду вносили эквимольное количество (52,8 г) N,N-диметиламинопропиламина. Затем подогрели реакционную смесь до 130 °С и выдерживали в течение 12 ч непрерывно отгоняя образующийся метиловый спирт. С помощью вакуумной станции пары метилового спирта удаляли из реакционной смеси и после конденсации выводили из системы через дистилляционную насадку в приемную емкость. Для хроматографического анализа пробы отбирали один раз в час.

Идентификацию продуктов реакции проводили с применением масс-спектрометра Scion TQ и библиотеки масс-спектров NIST11. Целевой продукт синтеза (ДМАПАЖК) соответствовал представленному выше уравнению реакции.

Условия хроматографирования. МЭЖК, присутствующие в образце, определяли методом газовой хроматографии с применением внутреннего стандарта — метилгептодеканоата (метиловый эфир C_{17:0}) [4]. В работе использовали газовый хроматограф Bruker 451 GC с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Для разделения МЭЖК применяли капиллярную колонку BR-2330 (60 м × 0,25 мм × 0,20 мкм) с неподвижной фазой — 90 % бис-цианопропил-, 10 % цианопропилфенилполисилоксан.

С целью наиболее точного разделения пиков метиловых эфиров лигноцереновой C_{24:0} и ацетэруковой C_{24:1} кислот [4] выбрали следующие условия хроматографирования: объем вводимой пробы — 1 мкл, газ-носитель — гелий, расход газа-носителя — 2 мл/мин, температура испарителя — 250 °С, с делением потока 70:1. Программирование термостата: начальная температура 120 °С — 3 мин; подъем до 170 °С (5 °С/мин), 170 °С — 2 мин; подъем до 195 °С (5 °С/мин), 195 °С — 3 мин; подъем до 230 °С (5 °С/мин), 230 °С — 4 мин.

Суммирование площадей пиков МЭЖК должно быть проведено по всей хроматограмме от пика метилового эфира капроновой кислоты C_{6:0} до пика метилового эфира ацетэруковой кислоты C_{24:1} [4]. В системе помимо МЭЖК могут присутствовать: свободный глицерин, ДМАПАЖК, моно-, ди- и триглицериды.

Пики этих компонентов не интегрируются и, соответственно, не вносят вклад в результаты анализа.

Массовую долю метиловых эфиров жирных кислот (ω, %) вычисляют по формуле [4]

$$\omega = 100 \frac{m_{IS}}{m} \frac{\sum (S_i - S_{IS})}{S_{IS}}, \quad (1)$$

где $\sum S_i$ — сумма площадей пиков от пика метилового эфира капроновой кислоты C_{6:0} до пика метилового эфира ацетэруковой кислоты C_{24:1}; S_{IS} — площадь пика внутреннего стандарта (метилгептодеканоата); m_{IS} — масса внутреннего стандарта, мг; m — масса образца, мг.

Методика определения МЭЖК в ДМАПАЖК. В мерной пробирке объемом 25 см³ взвешивают 500 ± ± 50 мг анализируемой смеси и 50 ± 10 мг метилгептодеканоата с точностью 0,0001 г, затем приливают 8 см³ гексана и встряхивают до полного растворения метилгептодеканоата. В мерную пробирку приливают 10 см³ дистиллированной воды, закрывают и интенсивно встряхивают в течение 3 мин. Затем дают раствору расслоиться (5 – 7 мин) и удаляют нижнюю фазу. Промывание водой проводят 3 раза. Для газохроматографического анализа отбирают верхнюю фазу.

В кокосовом масле содержится около 60 % низкомолекулярных жирных кислот (капроновая, каприловая, каприновая и лауриновая), поэтому для корректировки отклика ПИД необходимо вводить поправочные коэффициенты [5, 6]. Соответствующие поправочные коэффициенты (f_i) определяют на основании результатов анализа смеси МЭЖК с известной массовой долей компонентов, проведенного в условиях, идентичных условиям измерений, по уравнению

$$f_i = \frac{\omega_i \sum S_i}{100 S_i}, \quad (2)$$

где ω_i — массовая доля соответствующего метилового эфира в коммерческой смеси; S_i — площадь пика метилового эфира, или применяют расчетный метод [5, 6]:

$$f_i = \frac{M_i}{(n-1)A_c}, \quad (3)$$

где M_i — относительная молекулярная масса, рассчитанная по химической формуле i-го компонента; A_c — относительная атомная масса углерода (A_c = 12,01).

Поправочные коэффициенты ПИД для МЭЖК (n = 5; P = 0,95)

МЭЖК	C _{6:0}	C _{8:0}	C _{10:0}	C _{12:0}	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{16:1}	C _{17:0}	C _{18:0}
Поправочный коэффициент (f)	1,285	1,188	1,096	1,039	1,014	0,989	1,032	0,978	0,967
S _r	—	0,015	0,020	0,016	0,012	0,016	0,015	—	0,019
МЭЖК	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C _{20:0}	C _{20:1}	C _{22:0}	C _{22:1}	C _{24:0}	C _{24:1}
Поправочный коэффициент (f)	0,967	0,973	0,976	0,953	0,964	0,943	0,953	0,930	0,939
S _r	0,016	0,013	0,016	0,020	—	0,021	0,022	0,027	—

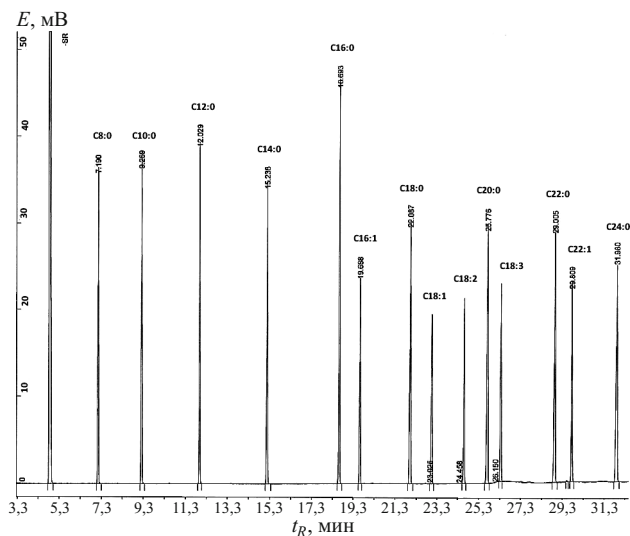


Рис. 1. Хроматограмма коммерческой смеси МЭЖК производства Supelco

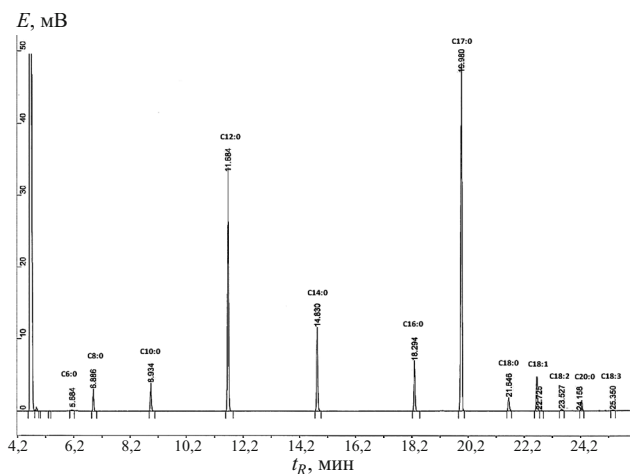


Рис. 2. Хроматограмма остаточных МЭЖК кокосового масла в ДМАПАЖК

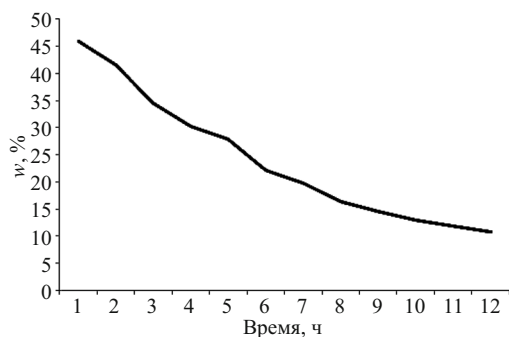


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания МЭЖК (ω , %) от времени синтеза

Поправочные коэффициенты (см. таблицу) определены на основании результатов анализа стандартной смеси МЭЖК производства Supelco (кат. № 18918-1AMP), хроматограмма приведена на рис. 1.

Поправочные коэффициенты МЭЖК $C_{6:0}$, $C_{17:0}$ и $C_{20:1}$ найдены методом интерполяции значений поправочных коэффициентов $C_{8:0}$ и $C_{10:0}$, $C_{16:0}$ и $C_{18:0}$, $C_{18:0}$ и $C_{20:0}$ соответственно.

Поправочный коэффициент для метилового эфира пальмитиновой кислоты считается справочным ($f_{16:0} = 1,00$) [4], полученный коэффициент $f_{16:0} = 0,989$ (см. таблицу) близок к приведенному значению, что может свидетельствовать о достоверности экспериментально найденных поправочных коэффициентов для других МЭЖК. Таким образом, массовую долю МЭЖК рассчитывали с учетом соответствующих поправочных коэффициентов по уравнению

$$\omega = \frac{100m_{IS}}{m} \frac{\sum (S_i f_i - S_{IS} f_{IS})}{S_{IS} f_{IS}}. \quad (4)$$

Хроматограмма остаточных МЭЖК кокосового масла в ДМАПАЖК после окончания синтеза приведена на рис. 2.

Из полученных хроматограмм (см. рис. 1, 2) можно сделать вывод о том, что выбранные условия хроматографирования являются оптимальными: продолжительность хроматографирования незначительна (32 мин), отсутствует перекрытие пиков.

На рис. 3 приведена зависимость остаточного содержания МЭЖК (ω , %) от времени синтеза.

В результате двенадцатичасового безкатализного синтеза остаточное содержание МЭЖК составило 10,8 %.

Таким образом, разработанная методика аналитического контроля синтеза N,N-диметиламинопропиламов жирных кислот позволяет оценивать степень завершенности реакции, при этом значения относительного стандартного отклонения при определении метиловых эфиров в ДМАПАЖК не превышают 0,030.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев П. В., Козлов Н. А., Петрова С. Н. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств. — Иваново: ИГХТУ, 2007. — 117 с.
2. Поверхностно-активные вещества и композиции: справочник / Под ред. М. Ю. Плетнева. — М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. — 768 с.
3. Крысин М. Ю., Столповская Н. В., Картавец П. А. Получение бетаинов на основе жирных кислот подсолнечного масла / Вестн. Воронежского гос. ун-та. Серия Химия. Биология. Фармация. 2013. № 2. С. 42–44.
4. ГОСТ Р ЕН 14103–2008. Производные жиров и масел. Метиловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение содержания эфиров и метилового эфира линоленовой кислоты. — М., 2008. — 11 с.
5. ГОСТ Р 54686–2011. Изделия кондитерские. Метод определения массовой доли насыщенных жирных кислот. — М., 2013. — 12 с.
6. ГОСТ Р 51483–99. Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме. — М., 2005. — 11 с.