

метилакрилата к водорастворимым полисахаридам // *Высокомолекулярные соединения*. – 1991. – Т. 33, №3. – С. 546–551. 3. Maha M.I., Eman M.F., Walled K., El-Zawawy. Cellulose membranes grafted with vinyl monomers in homogeneous system // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – № 84. – P. 2629–2638. 4. Gupta K.C., Sahoo S. Grafting of N,N'-methylene bis acrylamide onto cellulose using Co(III)-complex in aqueous medium // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – 76, №6. – P. 906–912. 5. Carlmark A., Malmström E.. Atom Transfer Radical Polymerization from Cellulose Fibers at Ambient Temperature // *Journal American Chemie. Societe*. – 2002. – VOL. 124. – N. 6. – P. 900–901. 6. Воронов С.А., Васильев В.П., Пучин В.А., Токарев В.С. Исследование кинетики термического распада олигомерного пероксида // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. – 1983. – 26, №10. – С. 1246–1248. 7. Чобіт М.Р., Троценко С.С., Монцібович Р.О., Токарев В.С. Модифікація целюлози пероксидним коолігомером з ангідридними групами // *Вісник Держ. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2000. – № 395. – С. 129–132. 8. Чобіт М.Р., Токарев В.С., Воронов С.А. Одержання прищеплених кополімерів целюлози // *Вісник НУ “Львівська політехніка”*. – 2005. – №536. – С. 61–65. 9. Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B. The x-ray measurement of the amorphous content of polythene samples // *Acta cryst.* – 1949. – Vol.2, №1. – P.85–90. 10. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с. 11. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determonation and signi-ficance of systematic deviations from Porod's law // *Journal Applied Crystal.* – 1971. – Vol.4, №1. – P.70–73.

УДК 547.747

С.В. Скачко, О.І. Гевусь, Л.В. Долинська, М.М. Борзенков

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ОДЕРЖАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ

© Скачко С.В., Гевусь О.І., Долинська Л.В., Борзенков М.М., 2009

Описано одержання функціональних похідних ненасичених жирних кислот за естерною групою та подвійним зв'язком. Встановлено основні закономірності перебігу реакцій та основні характеристики продуктів.

The synthesis of functional derivatives of unsaturated fatty acids with ester group and double bond is presented. The major features of the process have been investigated and main characteristics have been selected.

Постановка проблеми. Сьогодні однією із надзвичайно важливих проблем хімії і технології органічних речовин є створення доступних реагентів – реакційноздатних сурфактантів, мономерів і ініціаторів для модифікації міжфазної поверхні колоїдних систем різних класів, одержання засобів транспортування лікарських препаратів та інших матеріалів біомедичного призначення. Відомо, що включення у молекули сполук фрагментів речовин природного походження у багатьох випадках забезпечує біологічну толерантність матеріалів на їх основі. Тому в останні роки значна увага приділяється хімічній модифікації сполук природного і біотехнологічного походження. В останнє десятиліття у зв'язку із катастрофічним ростом концентрації парникових газів у атмосфері і забруднення різних екосистем токсичними продуктами нафтохімії швидкими темпами розвивається хімія і технологія альтернативних видів сировини для хімічної промисловості та палива, так звана “зелена хімія”. У зв'язку з цим похідні тригліцеридів жирних кислот, що входять до складу багатьох жирів та олій рослинного і тваринного походження, розглядають як перспективну

сировину для багатьох галузей хімічної промисловості. У світі переробкою рослинних олій вже зараз у значному масштабі виробляються естери жирних кислот – біодизель. Це надало новий поштовх розвитку хімії похідних вищих ненасичених жирних кислот, які переважно становлять вміст рослинних олій. На основі цих продуктів можна отримати велике різноманіття цінних сполук – похідних за естерною групою та подвійними зв'язками C=C: мономерів, поверхнево-активних сполук, пластифікаторів тощо.

Аналіз досліджень і публікацій. Естери жирних кислот сьогодні отримують у великих масштабах переестерифікацією олій у присутності лужних або кислотних каталізаторів [1, 2], а також проводяться дослідження щодо використання як каталізатора ферментів [3, 4] у гомогенних або гетерогенних [1, 5] системах, а також надкритичною переестерифікацією [6] та інтенсифікацією процесів ультразвуком або мікрохвильовим випромінюванням [7]. Останнім часом опубліковано багато досліджень, присвячених отриманню функціоналізованих похідних рослинних олій за подвійними зв'язками епоксидуванням [8] і подальшим приєднанням різних реагентів [9] за введеними функціями. Так, під час епоксидування олії та індивідуальних естерів пероксимурашиною, пероксиоцтовою [8] та пероксибензойною кислотами [10], а також у присутності ензимів [11] або гідроген пероксидом на гетерогенних каталізаторах [12] отримано відповідні діючі або епоксипохідні. Однак про синтез мономерів, у тому числі поверхнево-активних, на основі продуктів перетворення рослинних олій інформації не було знайдено.

Мета роботи – одержання нових функціональних похідних метилового естеру олеїнової кислоти за подвійними C=C зв'язками (оксирану, малеїнату, ацетату). Об'єктом цих досліджень було вибрано похідні олеїнової кислоти через її широке поширення у природній сировині та доступність.

Вихідні реагенти та методи їх очищення. *Олеїнову кислоту* кваліфікації х.ч. очищали кристалізацією з 10 %-го розчину у метанолі за температури 20 °С. *Метанол* кваліфікації х.ч. абсолютизували кип'ятінням із металічним магнієм та подальшою перегонкою. *Сульфатну кислоту, Натрій гідроксид, хлоридну кислоту, оцтову кислоту, гідроген пероксид* використовували кваліфікації “х.ч.”. Останній концентрували над сульфатною кислотою до необхідної концентрації. *Розчинники (хлороформ, 2-пропанол, дихлорометан)* використовували кваліфікації “х.ч.” після додаткового очищення згідно з методикою [13]. *Бензойлхлорид, малеїновий і оцтовий ангідрид* використовували кваліфікації “х.ч”, безпосередньо перед використанням додатково переганяли. Характеристики вихідних речовин відповідали літературним [14].

Методи аналізу. *Аналітичні методики:* Кислотне число визначали кислотно-основним титруванням у етанолі [15], йодне число – за методикою Війса-Гануса [16], естерне число омиленням [17]. Вміст активного кисню визначали йодометрично [18], а епоксидне число – прямим титруванням 0,1 N розчином хлоратної кислоти у льодяній оцтовій в присутності тетраетиламонійброміду [19].

ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі “Specord M80” у тонкій плівці.

Хід реакції та індивідуальність сполук контролювали за допомогою тонкошарової хроматографії на пластинках Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck), елюент – гексан : етилацетат (10 : 4) та газорідинної хроматографії на хроматографі „Buck Scientific”, капілярна колонка МХТ-5 (метилфенілсилоксан, 5 % фенільних груп) завдовжки 30 м, полум'яно-іонізаційний детектор.

Методики синтезу. Пероксикислоти

Пероксиоцтова кислота:

А) розчин у льодяній оцтовій.

Змішували 60,04 г (1 моль) льодяної оцтової кислоти, 4,08 г (0,12 моль) 61 %-го гідроген пероксиду та 0,18 г (0,002 моль) сульфатної кислоти, витримували 12 год, додали 0,18 г (0,0021 моль) ацетату натрію. Вміст пероксиоцтової кислоти в одержаному розчині становив 8,6 %.

Б) розчин у дихлорметані.

До 35,94 г (0,35 моль) оцтового ангідриду під час перемішування додавали 7,26 г (0,12 моль) борної кислоти. Суміш витримували впродовж 12 год, відділяли фільтруванням борно-оцтовий ангідрид і сушили у вакуумі. До суспензії 4,92 г (0,03 моль) одержаного ангідриду у 10 мл хлороформу обережно під час охолодження додавали 3,4 г (0,01 моль) 85 % гідроген пероксиду. Температуру підтримували в межах 2–10 °С. Борну кислоту відфільтровували. Одержали розчин пероксиоцтової кислоти у дихлорметані (вихід 50 %).

Монопероксималеїнова кислота

До 2,34 г 87 %-го гідроген пероксиду (0,06 моль) в 30 мл дихлорметану за 0–2 °С додавали 6,86 г (0,07 моль) малеїнового ангідриду, витримували 2 год при перемішуванні, відфільтровували малеїнову кислоту. Отримували 15 %-й розчин монопероксималеїнової кислоти в дихлорметані, який безпосередньо використовували для окиснення.

Пероксибензойна кислота (розчин у дихлорметані)

До суміші 40 мл 2-пропанолу, 0,1 г сульфату магнію, 13 г (0,125 моль) 32,5 %-го гідроген пероксиду за інтенсивного перемішування за температури 10–15 °С послідовно додавали 12,7 мл (0,14 моль) 30 %-го NaOH і 6,7 мл (0,05725 моль) бензоїлхлориду в 30 мл дихлорметану, витримували 15 хв. Суміш нейтралізували 35 %-ю сульфатною кислотою. Водно-спиртову фазу екстрагували по 3x15 мл дихлорметану. Об'єднані органічні фази промивали водою і сушили над MgSO₄. Отримували 120 мл 5,4 %-го розчину пероксибензойної кислоти в дихлорметані (вихід 95 %), який безпосередньо використовували для епоксидування.

транс-9(10)-Гідрокси-10(9)-ацетокси- метил-октадеканоат (3)

А) До 64,46 г 8,6 %-го розчину пероксиоцтової кислоти (0,072 моль) в оцтовій під час 5–10 °С та сильного перемішування повільно додавали 21,0 г (0,071 моль) метилолеату. Витримували протягом 3 год до повної витрати пероксикислоти. Після закінчення реакції органічний шар відділяли, послідовно промивали холодним 15 %-м розчином натрій гідрокарбонату і водою, сушили над сульфатом натрію.

Б) Взаємодію 23,2 г 3,2 %-го розчину пероксиоцтової кислоти (0,01 моль) в хлороформі з 2,66 г (0,009 моль) метилолеату проводили аналогічно.

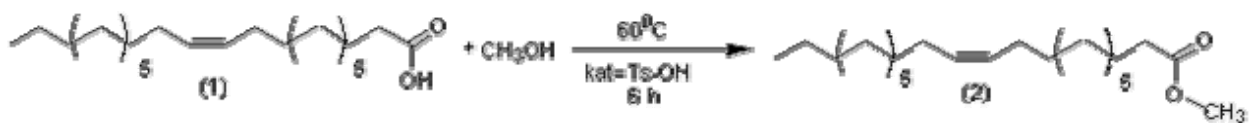
транс-9(10)-Гідрокси-10(9)-малеїнат-метил-октадеканоат (4)

До 52,84 г 15 %-го розчину монопероксималеїнової кислоти (0,06 моль) в дихлорметані під час охолодження до 5–10 °С та сильного перемішування повільно додавали 17,5 г (0,059 моль) метилолеату. Витримували до повної витрати пероксикислоти (5 год). Після закінчення реакції органічний шар відділяли, промивали холодним 15 %-м розчином соди, водою, сушили над Na₂SO₄, витримували у вакуумі при 0,1 мм рт ст та T=60 °С.

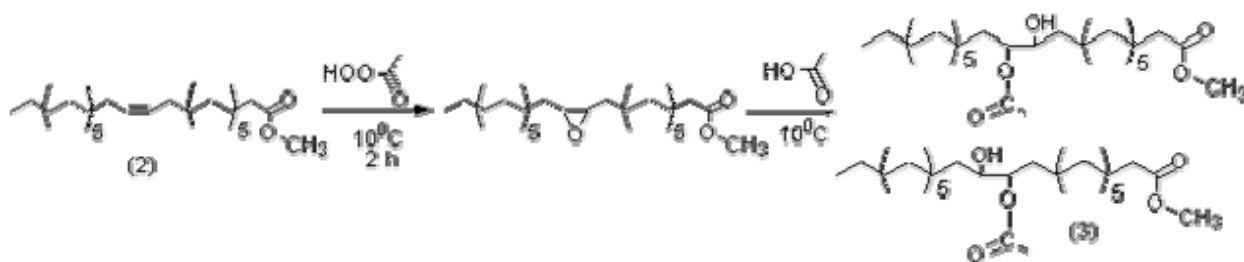
цис-9,10-Епокси-метил-октадеканоат (5)

До 62,12 г 5,6 %-го розчину (0,02521 моль) пероксибензойної кислоти у дихлорметані повільно додавали 7,4 г (0,025 моль) метилолеату за 10–15 °С, витримували 5 год. Реакційну суміш промивали в ділільній лійці 15 %-м розчином соди і водою до нейтральної реакції, сушили над сульфатом натрію. Очищали перегонкою на короткому шляху, відбирали фракції з T_{кип} 160–170 °С (0,1–0,2 мм рт. ст.).

Обговорення результатів. Для одержання функціональних похідних олеїнової кислоти (1) проведено взаємодію одержаного шляхом естерифікації олеїнової кислоти метанолом присутності *n*-толуолсульфо кислоти [20] із різними пероксикислотами: пероксиоцтовою, пероксималеїною та пероксибензойною.



За взаємодії метилолеату із розчином пероксиоцтової кислоти в оцтовій кислоті було отримано суміш ізомерів (3), що утворювалася внаслідок розкриття оксиранового кільця – *транс*-9-гідрокси-10-ацетокси-метил-октадеканоат та *транс*-9-ацетокси-10-гідрокси-метил-октадеканоат:

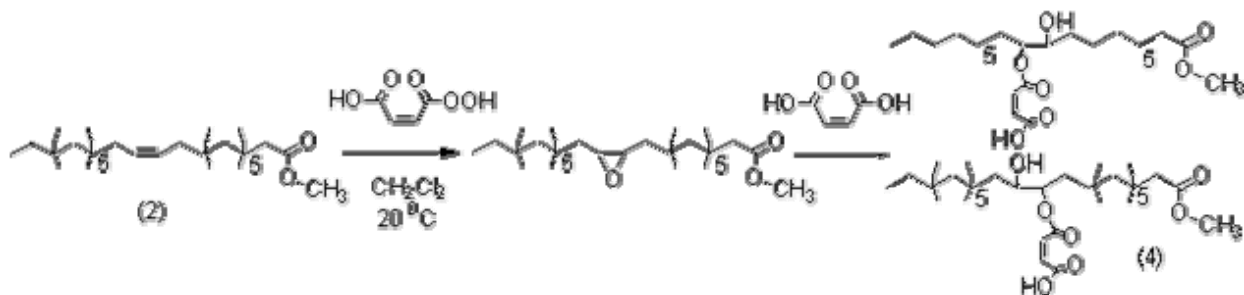


Такий процес може бути рекомендований для зниження вмісту подвійних зв'язків C=C під час виробництва біодизелю, більш стійкого до окиснення, з нижчою температурою застигання, а присутність додаткових атомів кисню призводитиме до повнішого згоряння палива. Під час реакції метилолеату із розчином пероксиоцтової кислоти в хлороформі було також одержано суміш продуктів, переважно *цис*-9,10-епокси-метил-октадеканоат (5), а також продукти розкриття оксиранового кільця (3).

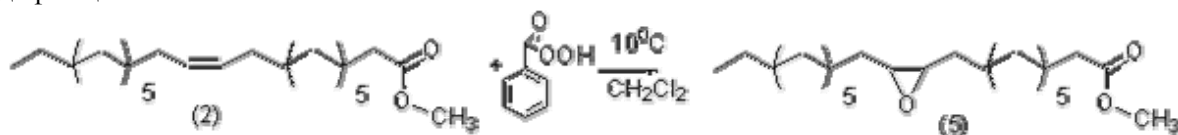
Отже, під час епоксидування пероксиоцтовою кислотою відбувається розкриття оксиранового циклу з утворенням ацетатів. Отримані продукти містять вільну вторинну групу -OH, а також естерні групи.

У [21] для отримання оксиранів рекомендують використовувати пероксималеїнову кислоту. Перевага цього реагента – відносна простота одержання під час змішування малеїнового ангідриду і концентрованого гідроген пероксиду.

Однак під час використання цього реагента оксиран отримати не вдалося. Як основні продукти реакції були одержані ізомерні похідні (4) розкриття оксиранового кільця малеїною кислотою:



Оскільки цей продукт містить залишок малеїнової кислоти, його можна використати як мономер, а наявність вторинної гідроксильної та естерної груп надає можливість подальших його модифікацій:



Під час епоксидування метилолеату (2) розчином пероксибензойної кислоти у дихлорметані з високим виходом було отримано *цис*-9,10-епокси-метил-октадеканоат (5).

Будову синтезованих продуктів підтверджено функціональним та елементним аналізом, а також даними ІЧ-спектрів (таблиця).

Оскільки сполука (5) містить оксиранову та естерну групи, це дає можливість у подальшому проводити модифікацію різноманітними реагентами для отримання поверхнево активних ініціаторів та мономерів.

В ІЧ-спектрах продуктів (3, 5) відсутні смуги поглинання карбоксильних груп С(О)ОН в області 3200–2500 см⁻¹, подвійного зв'язку ν(C=C) за 1640 см⁻¹ і коливання δ(-CH=) при 3006 см⁻¹ та позаплощинних деформаційних коливань δ(C-H) у діапазоні 730-665 см⁻¹.

Однак у спектрі продукту (3) проявляються нові смуги – широке поглинання в області 3200–2500 см⁻¹, смуга у вигляді плеча при 1700 см⁻¹ на смузі „естерного поглинання ” при 1744 см⁻¹ та широка смуга з максимумом при 930 см⁻¹. Смуги при 3464, 1248 та 1100 см⁻¹ вказують на наявність вторинних спиртових груп.

У спектрі *цис*-9,10-епокси-метил-октадеканоату (5) відсутні поглинання вторинних гідроксильних груп. Натомість повністю зберігається інтенсивне поглинання естерного зв'язку – С(О)О- при 1744 см⁻¹ δ(C=O) та 1168 см δ(C-O), а також з'являються нові смуги поглинання з частотами в діапазоні 840–780 см⁻¹, що можуть бути віднесені до поглинання оксиранового кільця (865–750 см⁻¹) [22]. Відсутність смуг поглинання кінцевих метиленових груп при 3050 см⁻¹ та незмінність смуги поглинання при 1240 см⁻¹ вказує на *цис*-форму оксиранового кільця та 2,3 заміщене оксиранове кільце.

В ІЧ-спектрах продукту (4) присутні смуги поглинання при 1744, 1196 та 1172 см⁻¹, характерні для естерної групи. Крім того, спостерігаються інтенсивні смуги подвійного зв'язку С=C фрагмента малеїнової кислоти при 3006, 1640, 1420 та 675 см⁻¹. Наявність смуг при 3448 см⁻¹ ν(OH), 1270 см⁻¹ δ(OH) та 1105 см⁻¹ ν(C-O) підтверджують наявність у молекулі вторинних гідроксильних груп. Розширення в області 3200–2500 см⁻¹ вказує на наявність карбоксильної групи залишку малеїнової кислоти.

Характеристики вихідних речовин та отриманих продуктів

Речовина	M	T _{заст} °C	n _D ²⁰	Елементний вміст, теор. / визн., % мас		Аналітичні дані, теор/визн.			
				С	Н	КЧ	ЕфЧ	ЙЧ	ЕпЧ
<i>цис</i> -9-Октадеценева кислота (1)	282,4	12	1,4585	76,5/ 76,3	12,1/ 11,9	198,6/ 198,1	-	89,8/ 89,2	-
<i>цис</i> -9- Метил-октадеценеат (2)	296,4	-9	1,4520	76,9/ 77,1	12,2/ 12,3	-	189,2/ 189,0	85,6/ 85,3	-
<i>транс</i> -9,10- Метил-гідрокси-ацетокси-октадеценеат (3)	372,5	-35	1,4600	67,7/ 67,8	10,8/ 11,0	-	150,6/ 148,6	-	-
<i>транс</i> -9,10-Гідрокси-малеїнат-метил-октадеканеат (4)	428,5	-20	1,4595	64,5/ 64,7	9,4/ 9,3	130,9/ 131,1	131,2/ 130,8	59,2/ 59,0	-
<i>цис</i> -9,10-Епокси-метил-октадеканеат (5)	312,4	-15	1,4510	73,0/ 73,2	11,6/ 11,3	-	359,1/ 360,2	-	13,76/ 13,71

Висновки. Проведено експериментальні дослідження та одержано багато похідних метилового ефіру олеїнової кислоти за кислотною групою та за подвійними С=C зв'язками (епоксид, малеїнат, ацетат), проведено їх аналіз, описано ІЧ-спектри та запропоновано можливе застосування.

1. Connemann J., Fischer J. Biodiesel in Europe.-Biodiesel Congress 1998, Brazil. – P 15. 2. Canakci M., Gerpen J.V. Biodiesel production via acid catalysis.- Trans.: Am. Soc. Agric. Eng., 1999. – V3. P. 1203–1210. 3. Watanabe Y., Shimada Y. Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixedbed bioreactor. – 2001. – J. Am. Oil Chem. Soc. – V.78, No 2. – P. 703–707. 4. Nelson L.A., Foglia T.A. Lipase-catalyzed production of biodiesel. – 1996. – J. Am. Oil Chem. Soc. – V.73, No 8. – P. 1191–1195. 5. R. Bray. Biodiesel Production Via Axens' Heterogeneous Catalysis Process. – 2003. – PEP Review. – P. 2003–2005. 6. D. Kusdiana,S. Saka. Kinetics of transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuels as Treated in Supercritical Methanol. – 2001. – Fuel. – V.80. – P. 693. 7. Hernando J., Leton P. Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: Homogeneous batch and flow processes. – 2007. – Fuel. – V 86. – P 1641–1644. 8. Vaibhav V., Anand V. Kinetics of epoxidation of jatropha oil with

peroxyacetic and peroxyformic. – Chemical Engineering Science. – 2007. – V.63. – P. 4065 – 4076. 9. Brajendra K., Doll M., Erhan S.Z. Ester hydroxy derivatives of methyl oleate: Tribological, oxidation and low temperature properties // Bioresource Technology. – 2008. – V 99. – P. 7333–7340. 10. Findley T., Swern D. US patent N2567930. – 1945. 11. Piazza G.J., Foglia T.A. Epoxidation of Fatty Acids, Fatty Methyl Esters, and Alkenes by Immobilized Oat Seed Peroxygenase. – 2003. – J. Mol. Cat. B: Enzymatic. – V.21. – P. 143–151. 12. Sepulveda J., Schuchardt U. Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide. Applied Catalysis A: General. – 2007. – V. 318. – Pp. 213–217. 13. Органікум, 1992. – Т. 2. / Пер. з нім. – М.: Химия. – С. 363–365. 14. Свойства органических соединений: Справочник. – Л.: Химия. – 1984. 15–19. Сиггиа С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам // Пер. с англ. – М.: Химия, 1983. – С. 132–256. 20. Органікум. – Т. 1 / Пер. з нім. – М.: Химия, 1992. – С. 218. 21. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ.– М.: Высш. шк. – 1971.

УДК 678: 541.64

В.Я. Самарик, С.М. Варваренко, Н.Г. Носова, І.Т. Тарнавчик, С.А. Воронов, Н.В. Пузько
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРИЩЕПЛЕННЯ ПОЛІАКРИЛАМІДНИХ ЛАНЦЮГІВ ДО ПЕРОКСИДОВАНОЇ ПОЛІПРОПІЛЕНОВОЇ ПОВЕРХНІ

© Самарик В.Я., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Тарнавчик І.Т., Воронов С.А., Пузько Н.В., 2009

Проведено модифікацію пероксидованої поверхні поліпропілену за методом “прищеплення від” для акриламідів. Визначено оптимальні умови прищеплення поліакриламідів до пероксидованої поверхні поліпропілену з досягненням ступеня модифікації більше 80–90 %.

The modification of polypropylene peroxidized surface via “grafting from” method for acrylamide was carried out. The optimal conditions for polyacrylamide grafting to polypropylene peroxidized surface with approaching of modification degree more than 80–90 % were determinated.

Постановка проблеми. Необхідним етапом для формування прищепленого каркаса гідрогелю методом структурування форполімерів є прищеплення поліакриламідних ланцюгів до пероксидованої поліпропіленової поверхні. Оскільки залучення ланцюгів поліакриламідів до процесу структурування приводить до закріплення каркаса гідрогелю до полімерної поверхні, це підвищує його механічні властивості.

Аналіз досліджень і публікацій. Аналіз літератури [1, 2] показує, що формування прищепленого до поверхні полімерного каркаса гелю доцільно здійснювати через ініційовану від поверхні радикальну полімеризацію мономерів в присутності низькомолекулярних зшивальних агентів або через взаємодію між водорозчинними реакційноздатними полімерами з одночасним прищепленням до попередньо модифікованої поверхні. В обох випадках виникає необхідність проведення прищепленої полімеризації для забезпечення ковалентного зв'язування гідрофільного