

УДК 66.091.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ДВОЙНЫМ СВЯЗЯМ

Ал-Хаддад А. Дж., Киселёва-Логинава Е. В.

THE DOUBLE BONDS REACTION OF MALEIC ANHYDRIDE AND OLEIC ACID

Al-Haddad A. J., Kiseliyova-Loginova Ye. V.

Рассмотрена возможность взаимодействия малеинового ангидрида с олеиновой кислотой по двойным связям в различных условиях: в плаве, в среде органических растворителей и при использовании катализаторов нуклеофильного присоединения. Получено новое поверхностно-активное вещество взаимодействием малеинового ангидрида с олеиновой кислотой при кипении в органических растворителях. Показано влияние растворителя на ход реакции. Отмечено, что при использовании органического растворителя с кислой рН среды происходит разрыв олеиновой кислоты по двойной связи с последующим присоединением ее остатка к малеиновому ангидриду по двойной связи.

Ключевые слова: малеиновый ангидрид, олеиновая кислота, нуклеофильное присоединение, еновое взаимодействие.

1. Введение. Одной из актуальных проблем химической промышленности есть разработка экономически и экологически выгодных технологий. Именно такая проблематика лежит в основе научных исследований кафедры экологии Института химических технологий (г. Рубежное) Восточноукраинского национального университета им. В. Даля. В числе таких работ кафедры есть и проблемы синтеза поверхностно-активных веществ из доступного и экологически чистого сырья. Например, такого как, малеиновый ангидрид и олеиновая кислота.

В литературе широко изучена реакция присоединения малеинового ангидрида к олеиновой кислоте по двойной связи. При этом указано, что реакция осуществляется по двум механизмам (рис. 1), а в результате получают 4 изомера [1].

Как видно из рисунка, в результате аллильного присоединения (рис.1, А) происходит сохранение положения двойной связи олеиновой кислоты при девятом атоме углерода, а малеиновый ангидрид занимает положения 8 или 11. В результате же енового взаимодействия происходит смещение двойной связи к положениям 8 и 10, а малеиновый ангидрид соответственно присоединяется к 9 или 10 атому углерода углеводородной цепи олеиновой кислоты. В источнике [1] указано, что реакцию маллеинизации олеиновой кислоты проводили в плаве в течении 3-5 часов при 200-220 °С. Продукты подтверждали с помощью Bruker DP ЯМР X400 спектрометра на частоте 400 МГц.

Реакция присоединения малеинового ангидрида к ненасыщенным жирным кислотам в плаве хорошо изучена еще в середине двадцатого века и с тех пор считается качественной реакцией на непредельные жирные кислоты. Утверждают, что к ненасыщенной жирной кислоте по двойной связи могут присоединиться ровно столько молекул

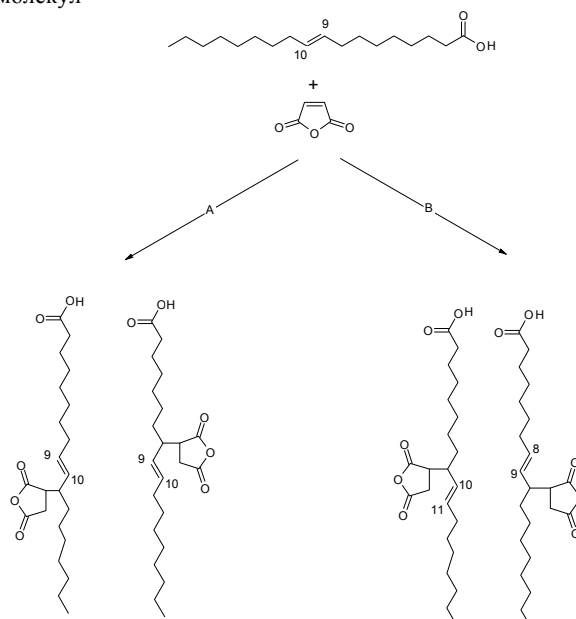


Рис. 1. Пути образования аддуктов МА и ОК [1]: А – аллильное присоединение, В – еновое взаимодействие

малеинового ангидрида, сколько в кислоте несопряженных кратных связей [2]. В последнее же время подробно изучают маллеинизацию не самих длинноцепочечных ненасыщенных карбоновых кислот, а их эфиров [3-5]. Причем, способностью присоединять малеиновый ангидрид обладают именно цис-изомеры таких эфиров [5].

Также известны факты использования катализаторов в реакциях малеинового ангидрида с олеиновой кислотой по двойным связям. В [4] с этой целью применяли соединения бора: соли, ангидрид и кислоту. Авторами также исследована кинетика взаимодействия в температурном диапазоне 150-300 °С. А контроль реакции вели по степени конверсии малеинового ангидрида.

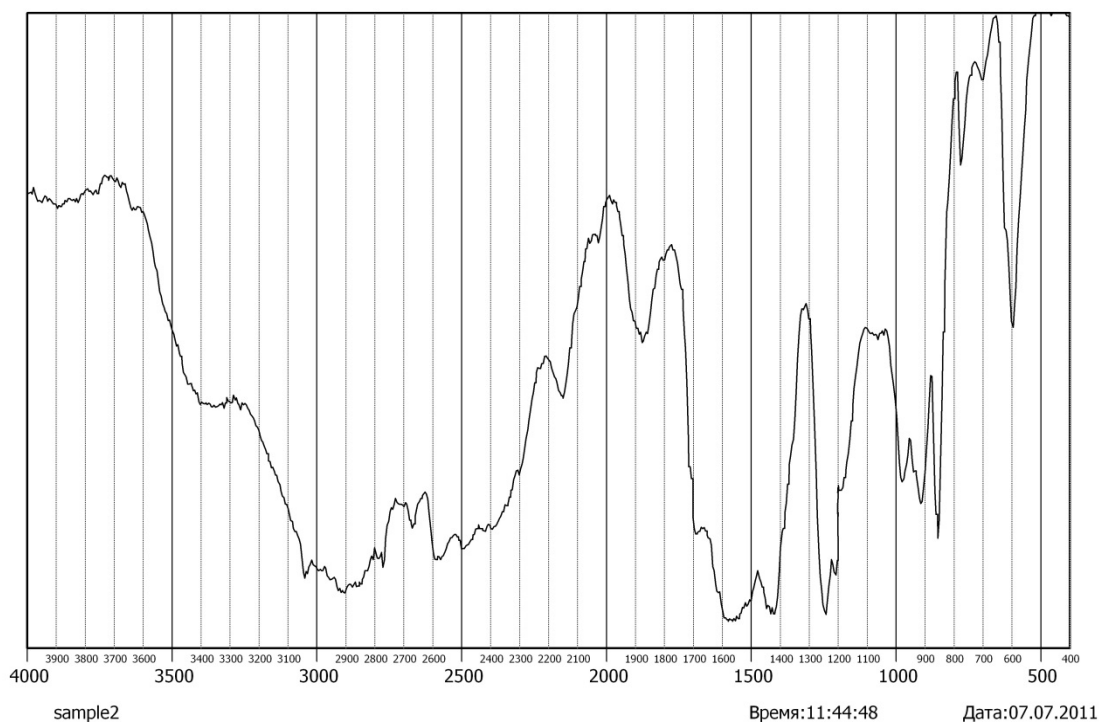


Рис. 2. ИК-спектр продукта реакции – тонких бесцветных пластин

Так как взаимодействие малеинового ангидрида с олеиновой кислотой происходит по двум независимым механизмам, то подбором параметров реакций можно добиться изменения выхода того или иного продукта. Именно это и стало задачей данной исследовательской работы.

2. Лабораторные исследования.

Как уже было сказано выше, изменяя параметры синтеза, можно регулировать выход основных и побочных продуктов. К таким параметрам относятся: соотношения реагентов, температура, время выдержки, pH среды, наличие или отсутствие растворителя, катализаторы. Изучение литературы по теме исследований показало, что маллеинизация олеиновой кислоты хорошо изучена в плаве и с применением катализаторов в данном случае соединений бора. Соотношение реагентов и температурный режимы исследованы при изучении кинетики процесса. Однако совершенно не рассмотрены влияние растворителей и pH среды. Так же интересно влияние других катализаторов.

В лаборатории проводили синтезы в различных условиях: в расплаве при 180-210 °С, при кипении в органических растворителях (в трихлорэтилене, перхлорэтилене, в о-ксилоле), с и без использования катализатора (TiCl₄). Малеиновый ангидрид при этом брали в 20 % избытке от теоретического.

Так, для определения взаимодействия в плаве использовали следующую методику. В установленную на масляную баню трехгорлую колбу объемом 50 см³, снабженную термометром, мешалкой и обратным холодильником, загружали расчетное количество олеиновой кислоты (18,2 г), включали нагрев и перемешивание. При достижении массой температуры 50 °С начинали загрузку предварительно размолотого малеинового ангидрида (7,5 г) в течении 20 минут. Далее

при перемешивании реакционную массу нагревали до 180-210 °С и при этих температурах выдерживали в течении 3-4 часов. Реакционная масса при температурах свыше 150 °С представляет собой темно-коричневую непрозрачную жидкость с большим количеством черного зернистого осадка. Чем выше температура выдержки, тем больше осадка (20 до 40% по массе). Выделить чистый целевой продукт не удалось.

Влияние растворителей на синтез исследовали по следующей методике. В трехгорлую колбу, объемом 50 см³, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 20 мл растворителя (трихлорэтилена или перхлорэтилена), а также расчетные количества олеиновой кислоты и малеинового ангидрида. Включали перемешивание реакционной массы и её нагрев до температуры кипения растворителя (87 и 121 °С соответственно), реакционную массу выдерживали при кипении 3-4 часа. Через каждые 30 минут выдержки отбирали пробу реакционной массы на определение ее кислотного числа.

Реакционная масса в этом случае представляла собой прозрачный слабо-желтый раствор, при охлаждении которого до комнатной температуры в растворе выпадает осадок в виде прозрачных игольчатых кристаллов, кислотное число которых составило 348-369 мг КОН/г, а их температура плавления - 140-142 °С. Осадок отфильтровывали под вакуумом на воронке Шота (ПОР 160). Выход такого кристаллического продукта составлял около 50 % по массе.

Выпариванием растворителя из фильтрата определены еще 2 продукта синтеза: белые зернистые кристаллы с кислотным числом 162 мг КОН/г и температурой плавления 43 °С, выход которых составлял 10-15 %. А также светло-коричневая густая жидкость,

кислотное число которой 264 мг КОН/г, с выходом до 40 % по массе.

В случае применения катализатора синтеза проводили по следующей методике. В трехгорлую колбу, объемом 50 см³, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником загружали 30 мл органического растворителя (перхлорэтилена, о-ксилола, гексана) и расчетное количество олеиновой кислоты. Далее в колбу осторожно загружали катализатор TiCl₄, массой 0,3% от расчетного количества малеинового ангидрида. При перемешивании порционно в течении нескольких часов загружали расчетное количество малеинового ангидрида. При этом следили за температурой, избегая её резких скачков. После полной загрузки реагентов реакционную массу выдерживали в течении двух часов при температуре 50 °С и постоянном перемешивании. Загрузив все расчетное количество малеинового ангидрида, через каждые 30 минут отбирали реакционную массу для определения ее кислотного числа по вышеуказанной методике. Также были получены 3 вида продукта: бесцветные игольчатые и белые зернистые кристаллы, светло-коричневая густая жидкость.

Наличие двойной связи в соединениях определяли бромид-броматным способом.

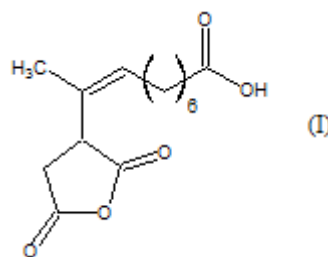
3. Результаты и их обсуждение. Подтверждение наличия тех или иных функциональных структур в молекулах, а также длину углеводородных радикалов проводили ИК-спектроскопией в растворе бромида калия, а также с помощью ЯМР в CDCl₃.

Полосы поглощения с максимумами в 840 и 800 см⁻¹ (рис. 2) указывают, что в молекуле прозрачных бесцветных пластин есть двойная связь в углеводородной цепи [6]. Максимумы же в 1700 см⁻¹, 2690 см⁻¹, 1700 см⁻¹,

2780 см⁻¹ свидетельствуют о наличии сопряженных карбоксильных групп.

ЯМР анализ продукта (рис. 3) дал следующие результаты. В молекуле вещества, представленного тонкими бесцветными пластинами, есть 6 метиленовых групп, одна метильная группа при третичном атоме углерода, одна метиленовая группа, отстоящая от углеводородного радикала, а так же двойная связь в углеводородном радикале [7].

На основании всех экспериментальных данных можно сделать вывод, что основное вещество, получаемое при взаимодействии малеинового ангидрида с олеиновой кислотой при кипячении в органических растворителях, имеет следующую структурную формулу (I).



Как видно из результатов проведенных экспериментов, произошло присоединение остатка олеиновой кислоты к малеиновому ангидриду с разрывом ее по двойной связи, с сохранением двойной связи в углеводородном радикале, со смещением ее в сторону к карбоксильной группе.

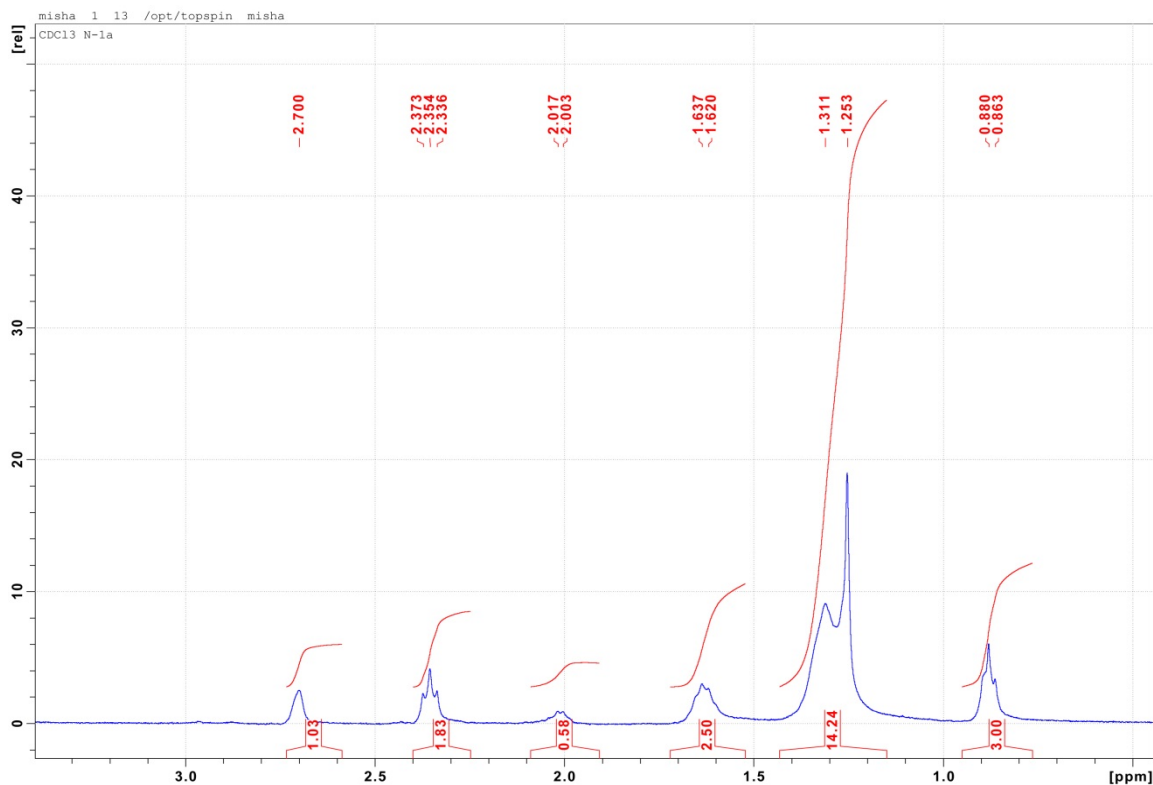


Рис. 3. ЯМР-спектр продукта реакции – тонких бесцветных пластин

Вещество, полученное в ходе реакции обладает поверхностно-активными свойствами, что доказано в ходе исследования стабильности обратных эмульсий, а также в результате приготовления ассоциата метанола с этаноламинами, где полученный ПАВ выступает в роли стабилизатора и диспергатора в сочетании с неионогенными ПАВ.

Очевидно, что разрыву углеводородной цепи олеиновой кислоты способствовало влияние органического растворителя. Возможно, перхлорэтилен, который имеет рН среды около 4, образует с олеиновой кислотой промежуточный комплекс, активный в нуклеофильных процессах. Избыток π -электронов при этом наблюдается при девятом атоме углерода углеводородной цепи олеиновой кислоты. Такое смещение электронной плотности к девятому атому провоцирует сильный индукционный эффект σ -связи между десятым и одиннадцатым атомами, с последующим разрывом этой связи. Активная частица остатка олеиновой кислоты с избытком электронной плотности при девятом атоме углерода в цепи атакует углероды при двойной связи в малеиновом ангидриде, несущие частично-положительные заряды. Эти заряды обусловлены частичным смещением π -связи малеинового ангидрида в сторону карбоксильных групп, где образуется единая π -система с неподеленными электронными парами кислорода. Между девятым атомом углерода олеиновой кислоты и одним из ненасыщенных атомов углерода малеинового ангидрида образуется прочная σ -связь, а π -система олеиновой кислоты смещается к наименее насыщенному атому углерода в положении 8. Подвижный водород девятого атома перемещается к 10, превращая его в устойчивую метильную группу.

Таким образом, изучена и показана роль перхлорэтилена как растворителя в нуклеофильном присоединении остатка олеиновой кислоты к малеиновому ангидриду по двойной связи.

4. Выводы. В результате проведенной работы было выявлено, что:

- взаимодействие малеинового ангидрида с олеиновой кислотой по двойным связям при высоких температурах (180-210 °С), в органических растворителях или в присутствии катализаторов типа кислоты Льюиса, может происходить по нескольким механизмам: аллильное присоединение, еновое взаимодействие и нуклеофильное присоединение с разрывом цепи;

- перхлорэтилен с рН среды около 4 влияет на процесс нуклеофильного взаимодействия олеиновой кислоты с малеиновым ангидридом по двойным связям, провоцируя образование нового продукта – аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты;

- при проведении синтеза в органических растворителях (например в перхлорэтилене) основными продуктами взаимодействия являются бесцветные тонкие пластины с кислотным числом 348-369 мг КОН/г и температурой плавления 140-142 °С.

Л и т е р а т у р а

1. Peng E. Succinic Anhydrides Functionalized Alkenoic Ligands: A Facile Route to Synthesize Water Dispersible Nanocrystals / E. Peng, J. Ding, J. Min Xue / Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemistry This journal is The Royal Society of Chemistry // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – P. 13832-13840.
2. Тютюнников Б. Химия жиров / Б. Тютюнников, З. Бухштаб, Ф. Гладкий [и др.] – М.: Колос, 1992. – 448с.

3. Holmberg K. Addition of Maleic Anhydride to Esters of Mono-unsaturated Fatty Acids / K. Holmberg, J.-A. Yohansson // Acta Chemica Scandinavica. – 1982. – Vol. B 36. – P. 481-485.
4. Пат. 2569420 США МПК С 10 М 342, Method of Preparing adducts / Milton Kosmin; заявитель и патентообладатель - Monsanto Chemical Company, St; Louis, Mo., a corporation of Delaware. – № 144 385; заявл. 15.02.50; опубл. 25.09.51.
5. Rheineck A. E. Reaction of Maleic Anhydride with cis-Isolated Unsaturated Fatty Acid Esters / A. E. Rheineck, T. H. Khoe // European Journal of Lipid Science and Technology. – 1969. – Vol. 71, iss. 8. – P. 644-652.
6. Козлова Н. Спектрофотометрическое определение присадок в маслах / Н. Козлова, Л. Молчанова, Л. Демкина // Хим. промышленность. – 1971. - № 5. – С. 32-34.
7. Свердлов М.Н. Колебательные спектры многоатомных молекул / М.Н. Свердлов, М.А. Ковнер. – М.: Наука. – 1970. – 239 с.

R e f e r e n c e s

1. Peng E. Succinic Anhydrides Functionalized Alkenoic Ligands: A Facile Route to Synthesize Water Dispersible Nanocrystals / E. Peng, J. Ding, J. Min Xue // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – P. 13832-13840.
2. Тютюнников Б. Химия жиров / Б. Тютюнников, З. Бухштаб, Ф. Гладкий [и др.] – М.: Колос, 1992. – 448 с.
3. Holmberg K. Addition of Maleic Anhydride to Esters of Mono-unsaturated Fatty Acids / K. Holmberg, J.-A. Yohansson // Acta Chemica Scandinavica. – 1982. – Vol. B 36. – P. 481-485.
4. Пат. 2569420 US, МПК С 10 М 342. Method of Preparing adducts / Milton Kosmin; заявитель и патентообладатель Monsanto Chemical Company, St; Louis, Mo., a corporation of Delaware. – № 144 385; заявл. 15.02.50; опубл. 25.09.51.
5. Rheineck A. E. Reaction of Maleic Anhydride with cis-Isolated Unsaturated Fatty Acid Esters / A. E. Rheineck, T. H. Khoe // European Journal of Lipid Science and Technology. – 1969. – Vol. 71, iss. 8. – P. 644-652.
6. Kozlova N. Spectrofotometricheskoe opredelenie prisadok v maslah / N. Kozlova, L. Molchanova, L. Demkina // Him. promyshlennost. – 1971. - № 5. – S. 32-34.
7. Sverdlov M.N. Kolebatelnyje spektry mnogoatomnyg molekul / M.N. Sverdlov, M.A. Kovner. – М.: Nauka. – 1970. – 239 s.

Ал-Хаддад Дж. А., Кисельова-Логінова К. В. Взаємодія малеїнового ангідриду та олеїнової кислоти по подвійних зв'язках

Розглянута можливість взаємодії малеїнового ангідриду з олеїновою кислотою по подвійним зв'язкам в різних умовах: уплаві, в середовищі органічних розчинників і з використанням катализаторів нуклеофільного приєднання. Отримана нова поверхнево-активна речовина взаємодією малеїнового ангідриду з олеїновою кислотою при кипінні в органічних розчинниках. Показано вплив розчинника на перебіг реакції. Відзначено, що при використанні органічного розчинника з кислотним рН середовища, - відбувається розрив олеїнової кислоти за подвійним зв'язком з подальшим приєднанням її залишку до малеїнового ангідриду.

Ключові слова: малеїновий ангідрид, олеїнова кислота, нуклеофільне приєднання, енова взаємодія.

Al-Haddad A. G., Kiseliova-Loginova Ye. V. The double bonds reaction of maleic anhydride and oleic acid

In the article the interaction maleic anhydride and oleic acid in different conditions: in the melt, in an organic solvent and with catalyst.

A brown viscous liquid was a product of reaction in the melt (150-300 °C). It is the double bond's adducts of maleic anhydride and oleic acid.

A transparent needle crystals was a product of reaction in an organic solvent. The temperature was 87 and 121 °C. It's the boiling point of the solvent. The product is adduct of maleic anhydride and oleic acid residue. The its acid number is 348-369 mg KOH/g.

The catalyst was $TiCl_4$. In the presence of a catalyst the products of reaction was black solid sediment. It's reaction byproducts.

Shows the effect of the organic solvent on the double bond's reaction maleic anhydride and oleic acids. In result oleic acid breaks.

Keywords: *maleic anhydride, oleic acid, nucleophilic accession, ene-interaction.*

Ал-Хаддад Джасим Амир – здобувач кафедри екології, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

Кисельова-Логінова Катерина Валеріївна – к.т.н., старший викладач кафедри екології, Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

Рецензент: Суворін О. В. – д.т.н., доцент.

Стаття подана 14.10.2014