

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Нормуродов Бобомурод Розимуратович

Ассистент Бухарский инженерно-технологический институт

Шамсиева Махбуба Бадриевна

Доцент Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности

Хафизов Азизбек Алишерович

студент

Д.И.Меделеева

РХТУ имени Ташкентского филиала

Аннотация: В статье рассмотрены факторы влияющие в процесс синтеза сложных эфиров из масла куколок тутового шелкопряда на основе бензилового спирта, бензилхлорида и изопропилового спирта, а также представлены механизмы реакции. Отмечено, что использование бензилхлорида в реакциях этерификации, не требуя сложных условий реакции, улучшает функциональных свойств полученного сложного эфира.

В промышленности широко используются твердые и полутвердые жиры, содержащие большое количество насыщенных или трансизомерных жирных кислот, а также низкое количество ненасыщенных жирных кислот [1,2]. Среди них наиболее часто используются натуральные твердые масла или модифицированные промышленные масла [3]. Пальмовое масло, широко используемое в промышленности, является натуральным твердым маслом, и хотя его использование приносит экономические и технологические выгоды, оно не решает проблему насыщенных жирных кислот, если его не модифицировать [4]. Путем промышленной модификации масел можно получать продукты с необходимыми функциональными свойствами, такими как температура плавления, хранение твердого вещества и устойчивость к окислению. Традиционные методы получения модифицированных жиров включают гидрирование, фракционирование и химическую переэтерификацию [5].

Наземные животные жиры отличаются по своему содержанию главным образом из-за высокого содержания глицеридов насыщенных жирных кислот.

Глицериды ненасыщенных жирных кислот в основном содержатся в больших количествах в морских животных, рыбе и растительных маслах, обеспечивая их жидкое состояние. Жиры морских животных и рыб называется “ворван”ами и широко используется в качестве жирующего вещества для кожи

и меха. Состав масла из куколки шёлкопряда очень близок к составу “ворван” (таблица 1), и это имеет большое значение, поскольку оно выделено из состава местных промышленных отходов.

Таблица 1.

Сравнительный анализ ненасыщенных жирных кислот куколки шёлкопряда и рыбных жиров

Наименование ира		Ряды и содержание ненасыщенных жирных кислот, %						
		C _{16:1}	C _{18:1n-9}	C _{18:2n-6}	C _{18:3n-3}	C _{20:4n-6}	C _{20:5n-3}	C _{22:6n-3}
1.	Рыбий жир	3.9	14.6	5.0	0.2	7.0	11.0	11.8
2.	Масло из лки шелкопряда	2.3	18.8	8.3	3.4	6.8	8.7	6.9

В зависимости от ряда жирных кислот свойства жирующих материалов также изменяются.

Недостатком натуральных масел является то, что они склонны к окислению, быстрому накоплению и гидролизу. Это приводит к образованию трещин и складок на поверхности кожи из-за окисления жирующих материалов даже после их введения в кожу, образованию масел и плесени, нарушающих качество готового продукта. Масла жидкой консистенции, а также масла с низкой температурой плавления также плохо хранятся кожей в период эксплуатации, десорбируясь из кожаных изделий под воздействием пыли и влаги.

Помимо использования в различных отраслях пищевой промышленности, масла и жиры также широко используются в качестве стеарина, мыла, глицерина и эмульгатора. Из-за ограниченности ресурсов природных твердых масел желательно использовать масла, прошедшие химическую и физическую модификацию.

Учеными был проведен ряд исследований по получению жирующих материалов для кожи путем реакций этерификации с участием различных спиртов. В результате было достигнуто улучшение химических и физико-механических свойств кожи, причем в основном было использовано жирные кислоты хлопкового соапстока [6].

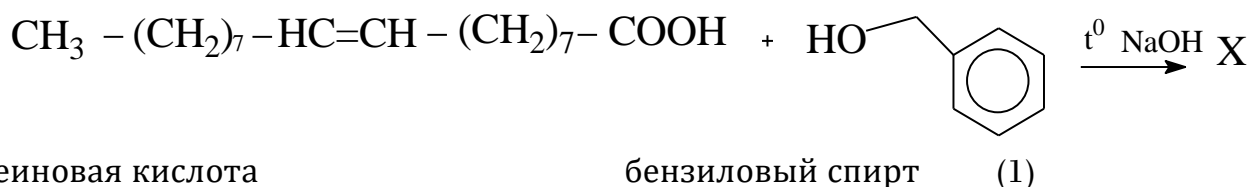
Модификация жиров и масел - это целенаправленный процесс для изменения физико-химических свойств жиров путем изменения состава жирных кислот и триглицеридов. Методы модификации масел включают такие процессы, как купажирование, гидрирование, этерификация и фракционирование [7]. Целью этерификации является целенаправленное изменение консистенции, физических свойств (температура плавления, твердость) и создание стабильной кристаллической структуры масла или смеси масел. Этот метод позволяет получать жиры, которые не накапливают

трансизомеризованные жирные кислоты в масле или содержат их в минимальных количествах.

Исходя из вышеизложенного, были проведены реакции этерификации на основе бензилового спирта, бензилхлорида и изопропилового спирта для повышения эффекта применения экстрагированного масла в таблетках при обработке кожи на следующем этапе исследовательской работы.

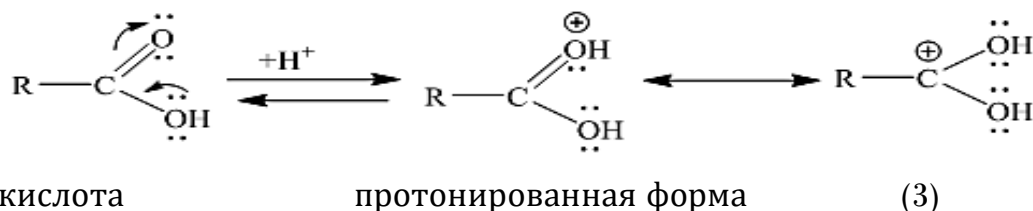
На основании вышеизложенного, на следующем этапе научно-исследовательских работ, для повышению эффективности полученного масла из куколки шелкопряда при жирование кожи, реакции этерификации проводились на основе бензилового спирта, бензилхлорида и изопропилового спирта.

На начальном этапе исследования для реакций этерификации использовался бензиловый спирт. Учитывая, что состав масла из куколки шелкопряда в основном состоит из линолевой, леноленовой и олеиновой жирных кислот, общий механизм реакции можно выразить следующим образом:

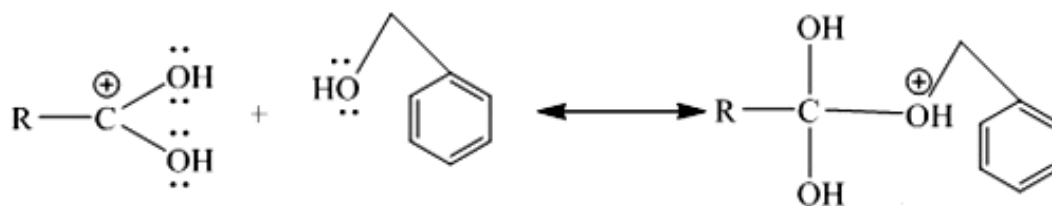


Поскольку свободные жирные кислоты, содержащиеся в масле куколки шелкопряда, считаются слабыми кислотами, из реакции 1 наблюдалось, когда жирные кислоты подвергались воздействию бензилового спирта в присутствии NaOH реакция практически не идёт. Это связано с тем, что свободные жирные кислоты являются слабыми кислотами. Для образования сложного эфира с кислотами и спиртами константа диссоциации (Kd) кислоты должна быть выше.

Стоит отметить, что катализатор этой реакции H⁺, то есть реакция проходит в кислой среде. Реакция этерификации представляет собой нуклеофильный обмен и проходит поэтапно при участии кислотного катализатора, механизм реакции проходит в следующий: на 1 этапе протон (H⁺) соединяется с электронной парой карбонильного кислорода, что приводит к дальнейшему увеличению электрофильности группы CO;

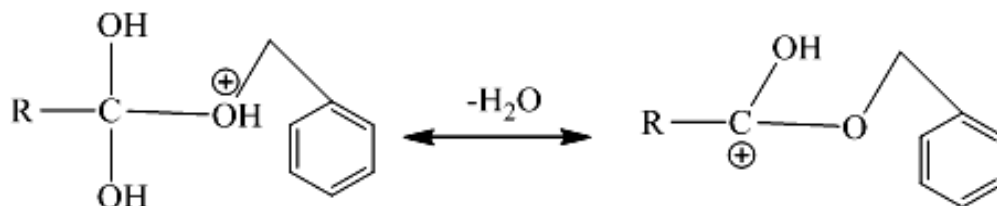


На этапе 2 нуклеофильный реагент (спирт) атакует (присоединяет) атом С карбонильной группы за счет пары электронов в атоме кислорода, образуя тетраэдрический промежуточный продукт, ион оксония;



нуклеофил ион оксоний (4)

На этапе 3 протон вовлеченного часть бензильового спирта перемещается к другому атому O (миграция);



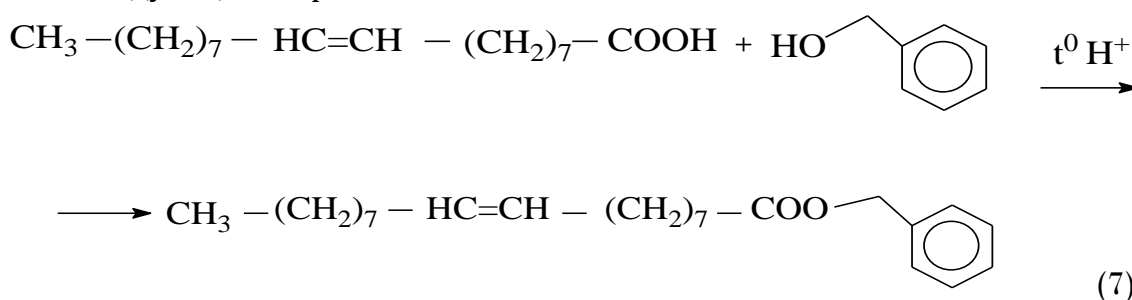
ион оксоний карбокатион (5)

На этапе 4 термодинамически стабильная молекула воды диссоциирует; на этапе 5 карбокатион, образовавшийся на этапе 4, депротонируется [8] и образуется сложный эфир:

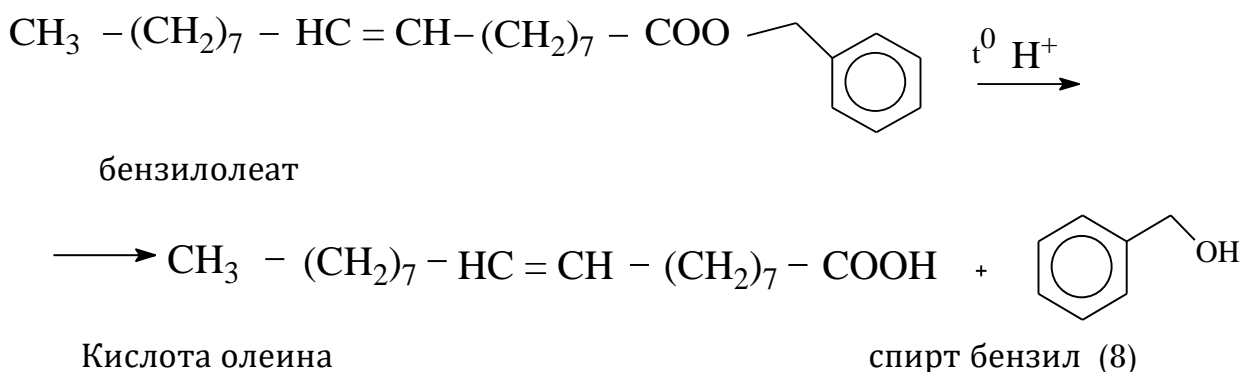


карбокатион сложный эфир (6)

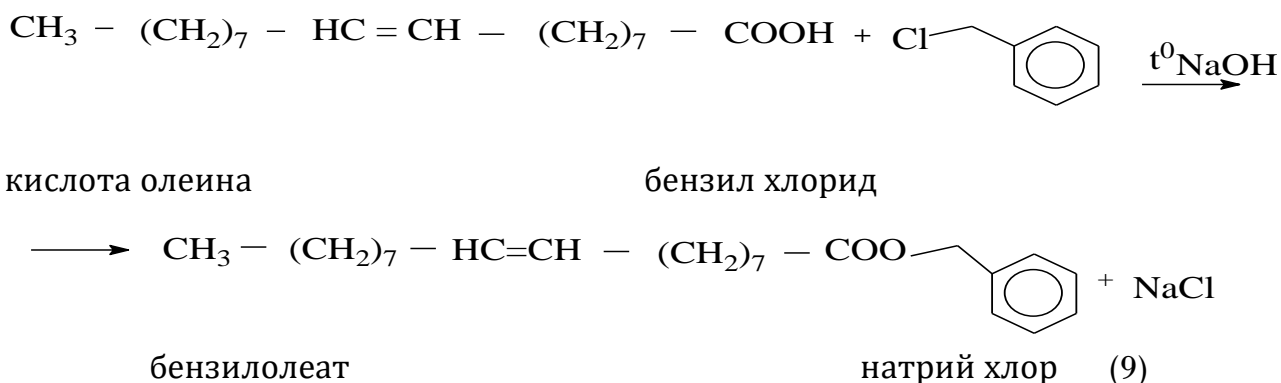
Исходя из вышеизложенного, общий механизм реакции может быть выражен следующим образом:



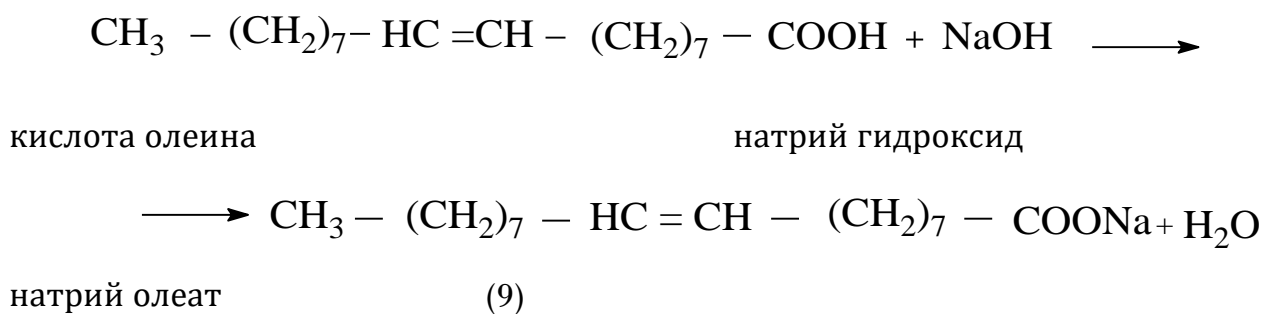
Проведение процессов этерификации в кислой среде позволяет получить сложный эфир, но в то же время продолжительность увеличивается, при этом, поскольку образующаяся среда является кислой, сложный эфир подвергается гидролизу, реакция обратима. Это может быть объяснено в формуле следующим образом:



Из приведенного выше, механизмов реакции, можно видеть, что кислая среда также приводит к снижению выхода продукта в результате ускорения обратимой реакции. Это показало, что эффект от использования бензилового спирта в щелочных и кислых средах в качестве катализатора в процессе синтеза сложного эфира из масла куколки шелкопряда нежелательным. Поэтому на следующем этапе исследовательской работы были рассмотрены возможности применения бензилхлорида вместо бензилового спирта для химической модификации масла куколки шелкопряда, и общая схема механизма этой реакции может быть выражена следующим образом:

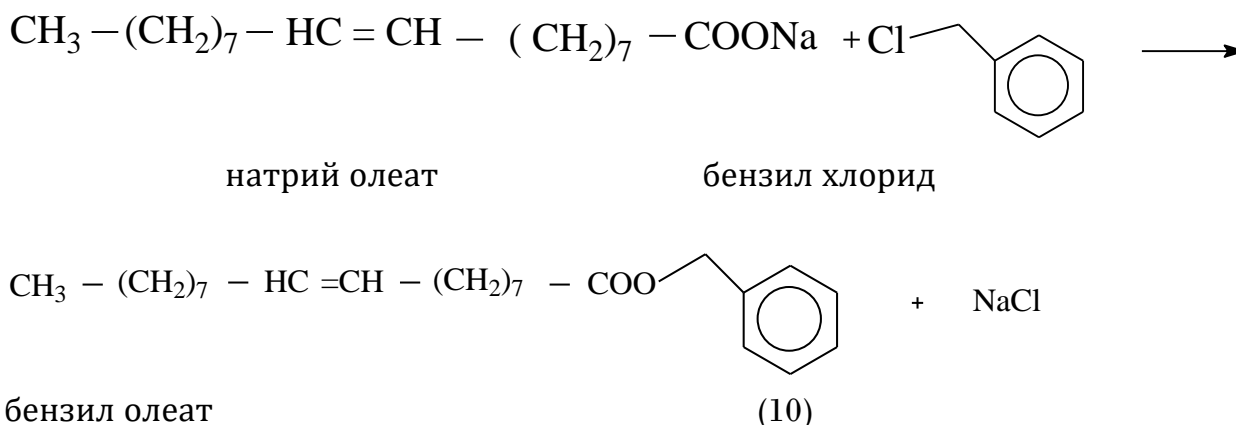


В этом процессе этерификации в качестве катализатора использовался NaOH. В этом случае свободные жирные кислоты первоначально вступают в реакцию с NaOH с образованием натриевой соли кислоты, а также воды. Тогда с полученной натриевой солью бензилхлорида механизм реакции будет выглядеть следующим образом:



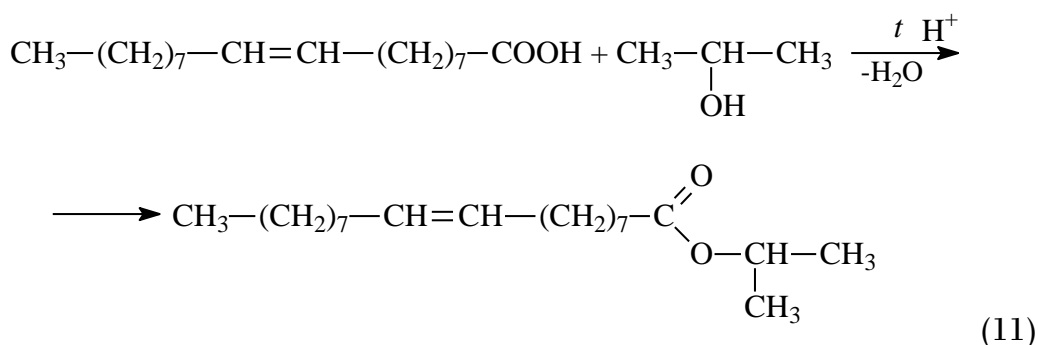
В этом случае, поскольку соляная кислота является сильной кислотой, она вытягивает металл натрия из слабой кислоты. Когда среда близка к нейтральной среды, реакция необратима.

На следующей стадии механизма реакции образуются сложный эфир и хлорид натрия, следует отметить, что продолжительность реакции невелика, а выход продукта высок.



Сложные эфиры подвергаются гидролизу в щелочной или кислой среде, но при воздействии бензилхлорида щелочь расходуется для нейтрализации жирных кислот, в результате чего рН среда становится близкой к нейтральной. При этом необходимо контролировать среду (рН=7) раствора, в противном случае, когда среда смещается в щелочную сторону, образующийся сложный эфир разлагается на обратные реагенты.

С целью расширения ассортимента реагентов, используемых в процессе этерификации, и снижения себестоимости продукции в процессе синтеза сложного эфира также использовался изопропиловый спирт. Реакцию контролировали, чтобы она протекала в кислой среде (рН<7). Реакция протекает по следующей схеме:



H₂SO₄ использовали в качестве катализатора в процессе синтеза сложного эфира с участием жирных кислот из масло куколки шелкопряда и изопропилового спирта, температура составляла 110-120 °С.

Хотя использование изопропилового спирта в синтезе сложного эфира снижает стоимость продукта, участвующего в реакции, но требует более высокой температуры и увеличения продолжительности (1,5-2 часа), включая сложные условия реакции.

Подводя итоги исследований, следует отметить, что синтез сложных эфиров из жирных кислот куколки шелкопряда в присутствии бензилхлорида является эффективным, поскольку бензильный радикал содержит галоген, продолжительность реакции сокращается и она не требует высокой температуры. Кроме того, наличие ароматического цикла позволяет надолго сохранить жирующего вещества в структуре кожи.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Zbikowska, A.; Kupiec, M.; Marciniak-Łukasiak, K.; Kowalska, M. Oleogels—Perspectives on applying them to food. *Food Sci.-Technol.-Qual.* 2017, 3, 5–13.
2. Puscas, A.; Muresan, V.; Socaciu, C.; Muste, S. Oleogels in food: A review of current and potential applications. *Foods* 2020, 9, 70.
3. Hwang, H.S.; Singh, M.; Lee, S. Properties of Cookies Made with Natural Wax-Vegetable Oil Organogels. *J. Food Sci.* 2016, 81, C1045–C1054.
4. Ntsomboh-Ntsefong, G.; Ngalle-Bille, H.; Ajambang, W.; Likeng-Li-Ngue, B.C.; Kingsley, T.M.; Bell, J.M.; Youmbi, E. Brief review on the controversies around oil palm *Elaeis Guineensis* Jacq. production and palm oil consumption. *IJRD* 2016, 3, 61–75.
5. Zbikowska, A. Generation and role of trans fatty acids—A review. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 2010, 1, 113–117.
6. Шамсиева М.Б. “Получения, свойства и технология жирования кож на основе эфирного масла”// дисс. PhD. Ташкент 2018. 120 стр.
7. [https://cyberleninka.ru/article/n/metody-modifikatsiy-spetsializirovannyh-zhirov#:~:text=Дата обращения 06.01.2024 г.](https://cyberleninka.ru/article/n/metody-modifikatsiy-spetsializirovannyh-zhirov#:~:text=Дата%20обращения%2006.01.2024%20г.))
8. Шоҳидоятов Ҳ.М., Хўжаниёзов Ҳ.Ў., Тожимухамедов Ҳ.С. Органик кимё 2-жилд Олий таълим муассасалари учун дарслик Тошкент 2014. 458 – 470 бетлар.