

полученных соединений. Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК, УФ, ЯМР ¹H и хромато-масс-спектров.

Список использованных источников

1. Sewenig, S. Comprehensive authentication of (E)- $\alpha(\beta)$ - ionone from raspberries, using constant flow MDGC-C/P-IRMS and enantio-MDGC-MS / S. Sewenig, D. Bullinger, U. Hener, A. Mosandl // J. Agric. Food Chem. – 2005. – Vol. 53. – N. 4. – P. 838-844.
2. Marshall, D. A. Olfactory sensitivity to α -ionone in humans and dogs / D. A. Marshall, D. G. Moulton // Chem. Senses. – 1981. – Vol. 6. – N. 1. – P. 53-61.
3. Войтович, С. А. 865 Душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии / С. А. Войтович. – Москва : Пищевая промышленность, 1994. – С. 225-227.
4. Дикусар, Е. А. Синтез и изучение корреляции структура–запах сложных эфиров оксима цитраля / Е. А. Дикусар, Н. А. Жуковская, К. Л. Мойсейчук, Е. Г. Залеская, О. Г. Выглазов, П. В. Курман // ХПС. – 2008.- № 1. – С. 65-66.
5. Жуковская, Н. А. Препаративный синтез сложных эфиров оксима ментона / Н. А. Жуковская, Е. А. Дикусар, К. Л. Мойсейчук, О. Г. Выглазов // ЖПХ. – 2006. – Т. 79. – Вып. 4. – С. – 642-644.
6. Adams, T. B. The FEMA GRAS assessment of alicyclic substances used as flavour ingredients / J. B. Hallagan, J. M. Putnam, T. L. Gierke, J. Doull, I. C. Munro, P. Newberne, P. S. Pontoghese, R. L. Smith, B. M. Wagner, C. S. Weil, L. A. Woods, R. A. Ford // Food and Chem. Toxicol. – 1996. – Vol. 34. – N. 9. – P. 763-828.
7. Хейльборн, И. Словарь органических соединений / И. Хейльборн, Г. М. Бэнбери. – Москва : ИЛ, 1949. – Т. 2. – С. 892.

Статья поступила в редакцию 23.09.2011 г.

SUMMARY

The convenient method of the preparative synthesis of the α -ionone oxime esters was developed. The «structure-smell» correlation of the compounds obtained was studied. Structure of the compounds synthesized was confirmed by the data of element analysis, IR, UV, NMR ¹H and mass spectra. Key words: α -ionone, oxime of α -ionone and, esters of α -ionone oxime, smell.

УДК 547.281+547.381+347.422

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ОКСИМА ГАНОНА

Н.А. Жуковская, Е.А. Дикусар, С.Г. Стёпин

Интенсивное развитие тонкого органического синтеза, химической технологии и методов физико-химического анализа, особенно в приложении к исследованиям состава эфирных масел, внесло существенный вклад в практику производства душистых веществ, пригодных для использования в парфюмерии и при создании отдушек для моющих средств, косметических изделий и товаров бытовой химии. К настоящему времени в распоряжении парфюмеров и технологов парфюмерно-косметических производств имеется около 10 000 душистых соединений с установленной химической структурой. Однако изучение каталогов основных брендовых фирм-изготовителей душистых соединений показывает, что практически производится не более 4 000 такого рода соединений. Вероятно, это связано с причинами экономического или экологического характера. А некоторые

душистые компоненты, хотя и изготавливаются, но используются только в композициях и отдушках конкретных фирм, защищены соответствующими патентами, и поэтому недоступны для широкого применения [1–3].

Одним из путей ресурсосберегающего и экспортоориентированного продвижения продукции белорусской парфюмерной, пищевой, кондитерской и ликеро-водочной промышленности на внутренние и внешние рынки сбыта, повышения ее конкурентоспособности и привлекательности для потребителей является разработка и применение новых дешевых отечественных ароматизаторов, душистых веществ и отдушек на основе доступных синтетических продуктов и продукции лесохимии. Поставленные задачи успешно решаются в результате использования современных инновационных химических технологий 5-6 технологического уклада [4].

7-Метил-2*H*-бензо[*b*][1,4]диоксепин-3(4*H*)-он или ганон (I) представляет собой белое кристаллическое вещество с запахом морской свежести и зелени. Ганон и его оксим (II) находят применение в легкой промышленности в качестве компонентов для отдушки синтетических моющих средств, в парфюмерных композициях и в пищевой промышленности [5–8]. Производителями и поставщиками ганона являются: индийская компания по производству душистых веществ «India MART Inter MESH Limited» и израильская компания «Agan Aroma and Fine Chemicals LTD».

В настоящей работе описан препаративный метод синтеза новых сложных эфиров оксима ганона (IIIа–п), полученных ацилированием оксима ганона (II) в среде диэтилового эфира в присутствии пиридина хлорангидридами следующих карбоновых кислот: уксусной CH_3COCl , пропионовой CH_3CH_2COCl , масляной $CH_3(CH_2)_2COCl$, валериановой $CH_3(CH_2)_3COCl$, *изо*-валериановой $(CH_3)_2CHCH_2COCl$, капроновой $CH_3(CH_2)_4COCl$, энантовой $CH_3(CH_2)_5COCl$, каприловой $CH_3(CH_2)_6COCl$, пеларгоновой $CH_3(CH_2)_7COCl$, циклогексанкарбоновой $C_6H_{11}COCl$, бензойной C_6H_5COCl , метилового эфира хлоругольной CH_3OCOCI , этилового эфира хлоругольной CH_3CH_2OCOCI , α -хлормасляной $CH_3CH_2CHClCOCl$, 3,4,4-трихлорбутен-3-овой $Cl_2C=CClCH_2COCl$.

(I)

(II)

(IIIа–п)

$R = CH_3$ (а), CH_3CH_2 (б), $CH_3(CH_2)_2$ (в), $CH_3(CH_2)_3$ (г), $(CH_3)_2CHCH_2$ (д), $CH_3(CH_2)_4$ (е), $CH_3(CH_2)_5$ (ж), $CH_3(CH_2)_6$ (з), $CH_3(CH_2)_7$ (и), цикло- C_6H_{11} (к), C_6H_5 (л), CH_3O (м), CH_3CH_2 (н), CH_3CH_2CHCl (о), $Cl_2C=CClCH_2$ (п).

Время проведения синтеза составляет 7–8 ч, выход целевых соединений (IIIа–п) – 84–89 %. Использование разработанной методики синтеза позволяет проводить наработку в опытно-промышленных масштабах сложных эфиров оксима ганона (IIIа–п). Чистота продуктов достаточна для их использования в легкой промышленности в качестве компонентов для отдушки синтетических моющих средств, в парфюмерных композициях и для нужд пищевой промышленности [9]. Сложные эфиры оксима ганона (IIIа–п) представляют собой бесцветные кристаллические вещества (IIIа–д), (IIIж), (IIIи–н), (IIIп) или бесцветные жидкости (IIIе), (IIIз), (IIIо). Они не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений. Выходы соединений, их константы и значения молекулярных масс (M), определенных криоскопическим методом в бензоле, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Выходы, физико-химические константы и значения молекулярных масс сложных эфиров оксима ганона (IIIа-п)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Формула	М	
				Найдено	Вычислено
(IIIа)	87	52-53	$C_{12}H_{13}NO_4$	229.3	235.24
(IIIб)	89	51-52	$C_{13}H_{15}NO_4$	241.6	249.26
(IIIв)	84	86-87	$C_{14}H_{17}NO_4$	257.0	263.29
(IIIг)	86	57-58	$C_{15}H_{19}NO_4$	270.9	277.32
(IIIд)	85	88-89	$C_{15}H_{19}NO_4$	272.2	277.32
(IIIе) ^а	88	-	$C_{16}H_{21}NO_4$	282.7	291.34
(IIIж)	87	80-81	$C_{17}H_{23}NO_4$	300.1	305.37
(IIIз) ^б	84	-	$C_{18}H_{25}NO_4$	313.6	319.40
(IIIи)	85	68-69	$C_{19}H_{27}NO_4$	328.2	333.42
(IIIк)	86	71-72	$C_{17}H_{21}NO_4$	295.6	303.35
(IIIл)	88	97-98	$C_{17}H_{15}NO_4$	290.4	297.31
(IIIм)	87	108-109	$C_{12}H_{13}NO_5$	245.7	251.24
(IIIн)	83	61-62	$C_{13}H_{15}NO_5$	260.3	265.26
(IIIо) ^в	84	-	$C_{14}H_{16}ClNO_4$	289.5	297.73
(IIIп)	87	47-48	$C_{14}H_{12}Cl_3NO_4$	359.1	364.61

Примечание к таблице 1. а) d_{20}^{20} 1.2245, n_D^{20} 1.5264; б) d_{20}^{20} 1.1730, n_D^{20} 1.5172; в) d_{20}^{20} 1.2834, n_D^{20} 1.5245.

Строение соединений (IIIа–п) доказано при помощи спектров ИК и ЯМР 1H и данными элементного анализа.

ИК спектры синтезированных соединений записаны на ИК Фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы «Nicolet» в тонком слое для сложных эфиров (III е,з,о), в таблетках *KBr* для сложных эфиров (III а-д,ж, и-н,п).

В ИК спектрах сложных эфиров оксима ганона (IIIа–п) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения, ν (см⁻¹): 3080±5, 3060±5, 3040±5 – валентные колебания ароматических *CH* связей; 882±2, 811±2, 750±2, 720±2 – неплоские деформационные колебания ароматических *CH* связей; 1613±2, 1580±2, 1502±2 – валентные колебания ароматических *C = C* связей; 2980±10, 2925±10, 2860±10 валентные колебания алифатических *CH* связей; 1778 (IIIа), 1777 (IIIб), 1777 (IIIв), 1777 (IIIг), 1776 (IIIд), 1778 (IIIе), 1778 (IIIж), 1777 (IIIз), 1778 (IIIи), 1771 (IIIк), 1752 (IIIл), 1768 (IIIм), 1782 (IIIн), 1778 (IIIо), 1782 (IIIп) – валентные колебания сложноэфирных *C = O* групп; 1655±2 – валентные колебания *C = N* связей; 1303±3, 1262±2, 1394±2, 1150±2, 1117±2, 1056±2, 1024±2, 992±2, 929±2. *C – O* – деформационные.

Спектры ЯМР 1H получены на спектрометре Tesla BS-587A при рабочей частоте 100 МГц. Соединения (IIIа–п) растворяли в дейтерохлороформе, концентрация сложных эфиров составляла 5 %. Химические сдвиги определяли относительно внутреннего стандарта – тетраметилсилана.

В ЯМР 1H спектрах соединений (IIIа–п) присутствуют сигналы протонов при δ , (м.д.): 2.21–2.19 с (*CH*₃); 4.55–5.10 м (*2CH*₂*O*); 6.40–6.95 м (*C*₆*H*₃).

Элементный анализ выполнен на *C, H, N, O, S*-анализаторе Vario EL-III фирмы «Elementar». Данные элементного анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Элементный анализ сложных эфиров оксима ганона (IIIa-п)

Соединение	Найдено, %			Вычислено, %		
	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>H</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>H</i>
(IIIa)	61.59	5.95	5.57	61.27	5.64	5.68
(IIIб)	63.04	5.62	6.07	62.64	5.41	6.18
(IIIв)	64.10	5.32	6.51	63.87	5.03	6.56
(IIIг)	65.21	5.05	6.91	64.97	4.86	7.04
(IIIд)	65.14	5.05	6.91	64.97	4.92	7.11
(IIIе)	66.21	4.81	7.27	65.96	4.52	7.38
(IIIж)	67.02	4.59	7.59	66.86	4.12	7.74
(IIIз) ^б	67.93	4.39	7.89	67.69	3.99	8.05
(IIIи)	68.59	4.20	8.16	68.44	3.90	8.28
(IIIк)	67.62	4.62	6.98	67.31	4.42	7.10
(IIIл)	68.96	4.71	5.09	68.68	4.50	5.17
(IIIм)	57.78	5.58	5.22	57.37	5.32	5.29
(IIIн)	59.12	5.28	5.70	58.86	5.01	5.82
(IIIо) ^а	56.67	4.70	5.42	56.48	4.32	5.63
(IIIп) ^б	46.38	3.84	3.32	46.12	3.51	3.45

Примечание к таблице 2. а) Найдено, *Cl*, %: 11.65, вычислено, *Cl*, %: 11.91; б) найдено, *Cl*, %: 28.77, вычислено, *Cl*, %: 29.17.

Технология получения сложных эфиров оксима ганона (IIIa–п).

0.1 Моль оксима ганона (II) растворяют в 150 мл абсолютного эфира. К полученному раствору прибавляют 0.1 моль абсолютного пиридина, затем при охлаждении до 10–15 °С и перемешивании путем осторожного встряхивания, прибавляют 0.1 моль хлорангидрида соответствующей кислоты в течение 15–20 мин. Смесь оставляют при температуре 20–23 °С на 7–8 ч. Реакционную смесь разбавляют водой, продукт экстрагируют эфиром. Органический слой отделяют, промывают водой и 5%-ным раствором гидрокарбоната натрия. Эфирные вытяжки сушат над безводным хлоридом кальция. Эфир удаляют при пониженном давлении ($p = 20\text{--}35$ мм рт. ст.), не допуская нагревания выше 25–30 °С. Целевой продукт – соединения (IIIa–п) получают с выходом 84–89 %.

Технология получения оксима ганона (II).

0.1 Моль ганона, 0.15 моль гидроксилamina солянокислого, 0.15 моль бикарбоната натрия растворяют в 200 мл 96%-этанолa. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 4 ч. Продукт реакции выливают в 500 мл смеси воды со льдом и оставляют при 100 °С на 6-8 ч. Целевой продукт отфильтровывают на стеклянном пористом фильтре, промывают водой и сушат на воздухе. Выход 88 %, Т.пл. 101 – 102 °С.

Исходные хлорангидриды кислот синтезировали по следующей методике. 1 моль карбоновой кислоты и 1,5 моль тионилхлорида кипятят в колбе с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой до прекращения выделения хлороводорода. Затем избыток тионилхлорида отгоняют на водяной бане [10]. Хлорангидриды очищают перегонкой при атмосферном давлении или в вакууме непосредственно перед проведением синтезов. Выходы сырых продуктов практически количественные. Хлорангидриды карбоновых кислот имели следующие температуры кипения: ацетилхлорид CH_3COCl – 52 – 53 °С, пропионилхлорид CH_3CH_2COCl – 77 – 79 °С, бутирилхлорид $CH_3(CH_2)_2COCl$ – 101 – 102 °С, пентаноилхлорид $CH_3(CH_2)_3COCl$ – 125 – 127 °С, изо-пентаноилхлорид $(CH_3)_2CHCH_2COCl$ – 114 – 116 °С, гексаноилхлорид $CH_3(CH_2)_4COCl$ – – 48 –

49 °C/15 мм. рт. ст., октаноилхлорид $CH_3(CH_2)_6COCl$ – 195 – 196°C, нонаноилхлорид $CH_3(CH_2)_7COCl$ – 108 – 110 °C/ 22 мм. рт. ст., хлорангидрид циклогексанкарбоновой кислоты *цикло-С₆H₁₁COCl* – 180 – 181 °C, бензоилхлорид C_6H_5COCl – 71 – 73 °C/2 мм. рт. ст., метиловый эфир хлоругольной кислоты CH_3OCOCl – 71 – 73 °C, этиловый эфир хлоругольной кислоты CH_3CH_2OCOCl – 94 – 95 °C. Хлорагидриды α -хлормасляной $CH_3CH_2CHClCOCl$, 3,4,4-трихлорбутен-3-овой $Cl_2C = CClCH_2COCl$ энантовой $CH_3(CH_2)_5COCl$ кислот применяли для синтеза сложных эфиров (III о,п,ж) непосредственно после получения без дополнительной очистки.

Абсолютный эфир получали сушкой над хлоридом кальция, фильтрованием, выдержкой над натриевой проволокой и перегонкой над металлическим натрием. Абсолютирование пиридина проводили сушкой над гранулированным гидроксидом калия и перегонкой с дефлегматором при Т. кип. 114 – 116 °C.

ВЫВОДЫ

1. Разработана технология получения новых сложных эфиров оксима 7-Метил-2Н-бензо[б][1,4]диоксепин-3(4Н)-она (ганона) ацилированием оксима ганона хлорангидридами уксусной, пропионовой, масляной, валериановой, *изо*-валериановой, капроновой, энантовой, каприловой, пеларгоновой, циклогексанкарбоновой, бензойной α -хлормасляной, 3,4,4-трихлорбутен-3-овой кислот и метиловыми и этиловыми эфирами хлоругольной кислоты в среде диэтилового эфира в присутствии пиридина.

2. Использование разработанной методики синтеза позволяет проводить наработку в опытно-промышленных масштабах сложных эфиров оксима ганона и получать их с чистотой, достаточной для применения в качестве отдушек и ароматизаторов в легкой, пищевой и парфюмерной промышленности.

Список использованных источников

1. Ohloff, G. Scent and Fragrances / G. Ohloff. – Berlin : Heidelberg : Springer-Verlag, 1994. – 360 p.
2. Ohloff G., Thomas C. C. Commentin Gustation and Olfaction / G. Ohloff, C. C. Thomas. – N.-Y. : Acad. Press., 1971. – 420 p.
3. Thomas, C. C. Molecular Basis of Odor / C. C. Thomas. – Springfield : Wiley, 1970. – 560 p.
4. Дикусар, Е. А. Квантово-химическое моделирование : от парфюмерных до полимерных материалов / Е. А. Дикусар // Химресурс. – 2010. – № 4 (11). – С. 32-36.
5. Benzoxepin-3-ones and Benzodioxepin-3-ones, Prepared by a Novel Synthesis, are Useful as Flavor and Odorant Agents for Foods and Perfumes Respectively to Impart a Watermelonlike Taste and Odor: pat. 572206 (США), МКИ C07D 313/08/ J. J. Berenboo, D. P. Cameron, C. R. Stephens ; опубл. 06.12. 1966.
6. 1,5-Benzoxepin-and- Benzodioxepin-3-ones Flavor and Odorant Agents: pat. 3517031 (США), МКИ C07D 313/08/ J.J. Berenboo, D.P. Cameron, C.R. Stephens;заявитель «»- № заявл.2007.06.16 опубл. , 23.06. 1970.
7. Method of Flavoring Food by Addition of Benzoxepin-3-ones and Benzdioxepin-3-ones : pat. 3647479 (США), МКИ A23L 1/226/ J. J. Berenboo, D. P. Cameron, C. R. Stephens ; опубл. 07.03. 1972.
8. Benzodioxepinone and its use in Perfumery: pat. 5990076 (США), МКИ A61K 007/46/ J. M. Gaudin, P. A. Blanc ; опубл. 23.11. 1999.
9. Сарафанова, Л. А. Пищевые добавки : Энциклопедия / Л. А. Сарафанова. – Санкт-Петербург. : ГИРД, 2003. – 688 с.
10. Общий практикум по органической химии // под ред А. Н. Коста. – Москва : Мир, 1965. – 678 с.

SUMMARY

Esters of oxime ganone were synthesized in the result of interaction of oxime ganone with acyl chlorides in the solution of diethyl ether in the presence of pyridine. The structure of the synthesized compositions proved with the help of UR- и NMR H1 spektra and the data of elementary analysis. The received compositions are long-form sweet-scented substances of synthetic washing materials of perfumer's compositions and food additions.

УДК 536.246.2

ПАРОТЕРМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ГРАНУЛИРОВАННОГО ТОПЛИВА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Г.И. Журавский, А.С. Матвейчук, О.Г. Мартинов, Н.С. Шаранда

В последнее время в развитых странах мира идет поиск не только новых источников энергии, но и методов переработки местных видов топлива и отходов производства и потребления.

Для нужд малой и средней энергетики все большее распространение получают технологические процессы производства из растительной биомассы высокоэффективного гранулированного топлива с повышенными потребительскими качествами. Современные методы гранулирования позволяют получать продукты с улучшенными физико-механическими свойствами. Гранулы обладают хорошей сыпучестью и высокой плотностью, имеют прочную структуру, однородны по размеру, не пылят при транспортировке и позволяют автоматизировать их подачу при сжигании в топочных агрегатах различной конструкции.

Анализ разработок по производству гранулированного топлива из отходов растительной биомассы показал, что наиболее перспективными и эффективными являются комплексные технологические процессы, согласованно и последовательно выполняющие функции заготовки, транспортировки, сортировки, измельчения, сушки и гранулирования материала производительностью от 4 до 6 тысяч тонн гранул в год.

Институтом тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси предложена технология паротермического гранулирования биомассы, позволяющая получать топливо с достаточно высокой плотностью, удельной теплотой сгорания и механической прочностью, а также низкой влажностью и гигроскопичностью. Новым в предложенном процессе является то, что водяной пар используется для предварительной термообработки отходов биомассы перед гранулированием. Для производства гранул не требуются связующие материалы, а получаемое топливо не нуждается в специальных условиях хранения и герметичной упаковке. Производство является экологически чистым и энергетически «независимым» благодаря использованию части собственного энергетического потенциала для энергообеспечения технологического процесса.

Как отмечено выше, основой технологии является паротермическая обработка исходного мелкодисперсного растительного сырья перегретым водяным паром с последующим прессованием в матричном грануляторе. Таким образом, основными узлами оборудования для паротермического гранулирования отходов биомассы являются: измельчитель, бункер-накопитель, колонна паротермической обработки и матричный гранулятор.