

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
им. Академика Ю.Г.МАМАДАЛИЕВА

На правах рукописи

СЕВИНДЖ МАХАДДИН КЫЗЫ АББАСОВА

**ЭКСПЕРТНАЯ ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ
ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ СВОЙСТВ МЫЛ,
ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ НОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Специальность: 3333.01 Организация производства

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по техническим наукам

Баку - 2015

Работа выполнена в Институте нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана и Азербайджанском Государственном Экономическом Университете

Научный руководитель: Член корреспондент НАНА,
Доктор химических наук,
профессор **Х.М.Алимарданов**

Официальные оппоненты: доктор химических наук
профессор **Э.Г.Мамедбейли**
доктор технических наук
профессор **М.Г.Фарзалиев**

Ведущая организация: Бакинский Государственный
Университет, кафедра «Химия
нефти и химическая технология

Защита состоится: "04 "декабря 2015 г. в 10⁰⁰ часов на заседании
Диссертационного Совета D 01. 031 в Институте нефтехимических
процессов Национальной Академии Наук Азербайджана.

Адрес: AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30.

e-mail: azmea_nkpi@box.az

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института
нефтехимических процессов им. Академика Ю. Г. Мамедалиева
НАН Азербайджана.

Автореферат разослан «26» октября 2015 г.

Учёный секретарь
Диссертационного совета D 01. 031,
Доктор химических наук,
профессор

М.Д.Ибрагимова

Актуальность работы. Среди кислородсодержащих производных алифатического и алициклического ряда кетоны и ацетали являются наиболее практически ценными органическими соединениями и широко используются в качестве синтетических душистых и ароматизирующих веществ, а также в производстве органических соединений различного назначения. Применение этих соединений позволяет улучшить качество вырабатываемых продуктов, увеличить их номенклатуру, разработать новые процессы для производства более эффективных ароматизаторов и отдушек, применяемых в составе мыл, чистящих препаратов и других продуктов бытовой химии.

Несмотря на бурный рост производства синтетических душистых веществ (СДВ) и ароматизаторов, объем и номенклатура выпускаемой продукции в настоящее время не удовлетворяет потребности в них, что обусловлено ростом материального и культурного уровня населения, повышением экологических требований к производству в ряде отраслей промышленности потребляющих СДВ и ароматизаторы, в частности, парфюмерно-косметической, пищевой, табачной, производства моющих средств и т.д.

В последние годы в нашей Республике возрос интерес к выпуску кетонов алифатического и алициклического рядов и продуктов их превращения - ацеталей и лактонов. В связи с этим возникает необходимость разработки методов оценки качества, приготовления композиций и отдушек на основе новых представителей этих классов соединений, использования их в составе мыл и различных моющих препаратов.

Имеющиеся в настоящее время литературные материалы в данном направлении несистематичны и носят выборочный характер. Вопрос подбора инициатора, условий осуществления процесса, повышения селективности, оценка органолептических свойств синтезированных высших кетонов, получение на их основе новых производных с душистыми свойствами, в частности, ацеталей с заданной структурой, применение их в качестве отдушек мыл и других моющих средств – это неполный список задач, ожидающий своего решения.

Перечисленное выше и определяет актуальность темы данной диссертационной работы.

Целью работы является проведение систематического исследования и разработка на основе промышленно доступного сырья, экономически рентабельных и экологически чистых методов получения кетонов и ацеталей, приготовления новых композиций и отдушек на их основе для туалетного мыла, а также экспертная оценка потребительских свойств последних.

Для достижения этой цели потребовалась решение следующих задач:

- подбор новых инициаторов и проведении исследований по получению кетонов заданной структуры, в частности, свободно-радикальным присоединением α -олефинов C_5-C_{10} к алифатическим альдегидам C_2-C_5 и цикланонам C_5-C_6 ;

- изучение реакционной способности реагирующих компонентов, выявление эффективности и активности инициаторов;

- разработка метода получения новых представителей ацеталей с душистыми свойствами и подбор катализаторов для его осуществления;

- определение влияния различных факторов и параметров (природы катализаторов и растворителей, температуры, продолжительности реакции и т.д.) на выход ацеталей;

- органолептическая оценка синтезированных кетонов и ацеталей;

- создание новых композиций и отдушек на базе кетонов и ацеталей для туалетного мыла;

- определение потребительских свойств и экспертная оценка полученных новых образцов мыл.

Новизна работы. Разработаны способы получения высших алициклических и алифатических кетонов присоединением C_2-C_5 алифатических альдегидов и цикланонов- C_5-C_6 к алкенам C_5-C_{10} в присутствии гидропероксидов исходных олефинов, а также получения ацеталей на их основе;

- Оценены органолептические свойства синтезированных кетонов и ацеталей, а также приготовленных на их основе отдушек и образцов мыл;

- Проведена экспертная оценка некоторых потребительских

свойств новых композиций в составе туалетных мыл и продуктов бытовой химии.

Практическая ценность работы. Разработаны способы и условия получения душистых веществ с оригинальным запахом, что позволяет увеличить выпуск и расширить ассортимент новых парфюмерно-косметических изделий и ароматизаторов высокого качества, в том числе, для продуктов бытовой химии.

Приготовлены новые композиции на основе базовых композиций путем введения синтезированных кетонов и ацеталей в их состав.

Мыльные отдушки, полученные на основе синтезированных кетонов и ацеталей, получили высокую оценку парфюмеров и могут быть рекомендованы к широкому промышленному производству и применению.

Полученные результаты могут быть полезны для развития и налаживания производства парфюмерно-косметических изделий и продуктов бытовой химии в республике на основе местного сырья.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: III Бакинской Международной Мамедалиевской нефтехимической конференции (Баку 1998), V-ой Республиканской научной конференции аспирантов и молодых исследователей (Баку, 1999), научной конференции Бакинского Государственного Экономического Университета (Баку, 1999), I Международной конференции «Тонкий органический синтез» (Баку 1999), IV Бакинской Международной Мамедалиевской нефтехимической конференции (Баку 2000). VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии. 2012.

Структура диссертационной работы. Работа состоит из введения, 6 глав, выводов, списка используемой литературы, включающей 233 наименований. Работа изложена на 165 страницах компьютерного текста, содержащего 44 таблицы, 8 рисунков и 1 схему, приложение 3.

Публикации. По теме диссертации опубликовано: 16 научных трудов, в том числе 1 Азербайджанский Патент, 1 Евразийский Патент, 7 статей и 6 тезисов докладов.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором

проанализировано современное состояние проблемы получения и применения высших кетонов и ацеталей алифатического и алициклического рядов.

Во второй главе описаны исходные соединения, аппаратура, методика проведения экспериментов по получению высших кетонов и ацеталей, а также приготовление композиций и оценка их качеств.

В третьей главе приводятся результаты экспериментов по разработке способов и оптимальных параметров синтеза высших алифатических и алициклических кетонов различной структуры, путём свободно радикального присоединения олефинов к альдегидам и кетонам с изучением состава, структуры, свойств и запаха полученных продуктов.

В четвёртой главе даны результаты получения ацеталей C_3 – C_7 алкил- и циклоалкилциклопентанонов с двухатомными спиртами в присутствии гетерогенных катализаторов с изучением состава, структуры и зависимости органолептических свойств от структуры полученных ацеталей.

В пятой главе описан подбор синтетических душистых веществ для приготовления мыльных композиций и исследования их потребительских свойств.

В шестой главе представлены результаты исследования эксплуатационных свойств исходного компонента (кетона и ацетала) и полученного образца мыл.

ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Синтез алифатических, алкилциклоалкил и алкилбициклоалкил кетонов присоединением альфа-олефинов C_5 - C_{10} цикленовых C_5 - C_{12} норборненовых углеводородов к альдегидам C_2 - C_5

Иницированное присоединение в основном осуществляется пероксидами и гидропероксидами-третбутила, третбутилпербензоата и др. Однако эти инициаторы у нас в Республике не производятся, закупка их из зарубежных стран обходится дорого и

это, в конечном счёте, отражается на себестоимости целевого продукта. С этой точки зрения, для проведения реакции присоединения кетонов и альдегидов к олефинам, представляет интерес в качестве инициатора использовать гидропероксид самого олефина, полученного инициированным окислением непредельного углеводорода кислородом воздуха.

Поиск оптимальных условий окисления олефинов осуществлен на примере окисления н-гексена-1. В результате проведённых исследований найдены оптимальные условия выхода соответствующего гидропероксида: скорость подачи воздуха 20 л/час, температура 45°C и продолжительность 5 часов. Выход гидропероксида гексена-1 при описанных условиях достигает 10,2-12,0% мас. на исходный олефин.

Полученный оксидат без предварительного выделения гидропероксида использовали в реакции присоединения алифатических альдегидов и алициклических кетонов к гексену-1.

С целью исследования влияния различных параметров на выход и состав продуктов и разработки оптимальных условий процесса в качестве модели выбрана реакция ацетальдегида с оксидатом, состоящим из смеси гексена-1 и его гидропероксида.

Результаты опытов показывают, что избыток ацетальдегида благоприятно влияет на селективность реакции и выход целевого продукта. Так, с увеличением содержания ацетальдегида в реакционной смеси от двукратного до восьмикратного мольного избытка относительно оксидата гексена-1 выход октанона-2 увеличивается от 49.5% до 70.1% на исходной олефин. Это объясняется тем, что скорость реакции определяется концентрацией ацетильных радикалов в единице объема реагирующих веществ. С другой стороны, избыточное количество альдегида играя роль растворителя, благотворно влияет на течение реакции, а именно, способствует увеличению её селективности и выхода октанона-2.

Оптимальным условием синтеза октанона-2: мольное соотношение гексена-1 и ацетальдегида 1:6, температура реакции 150 °C и продолжительность опыта 5 часов. Выход октанона-2 при описанных условиях составляет 70.6% на исходный гексен-1, а количество высококипящих продуктов - остатка от разгонки продуктов реакции достигает 4.1% мас. При найденных для

октанона-2 оптимальных условий проведена реакция присоединения C_5-C_{10} альфа-олефинов, циклоолефинов C_5-C_{12} , норборненовых углеводородов к ацетальдегиду и C_3-C_5 альдегидам в присутствии гидропероксида соответствующего олефина.

Результаты проведенных исследований показывают, что выход и состав продуктов реакции зависят не только от условий проведения экспериментов, но и от структуры реагирующих альфа-олефинов и алифатических альдегидов. Физико-химическими методами идентификации установлено, что синтезированные алканоны-2 представляют собой смесь двух изомеров-линейного и разветвленного строения, образующихся в результате присоединения ацетильного радикала преимущественно по альфа и частично по бета-углеродному атому при кратной связи алкена. Установлено, что, присоединение альдегида по бета-углеродному атому алкена в меньшей степени зависит от длины углеродной цепи и меняется в пределах 7,9- 12,4%.

В случаи присоединения альдегидов C_3-C_5 к альфа олефинам C_5-C_{10} выход соответствующих кетонов уменьшается на 28,5 – 33,5%мас. Однако следует отметить, что синтезированные кетоны при органолептическом исследовании получили низкие оценки, которая не позволяют применять их в качестве компонента композиций и отдушек.

На примере взаимодействия циклогексена с ацетальдегидом изучено влияние различных параметров. При найденных оптимальных условиях взаимодействия ацетальдегида с циклогексеном проведена также реакция присоединения C_2-C_5 альдегидов с циклопентеном, циклогексаном, норборненом и с их некоторыми метилзамещёнными гомологами. Результаты опытов приведены в таблице 1.

С увеличением числа углеродных атомов в молекуле исходного альдегида при одинаковых условиях реакции выход кетонов уменьшается, что можно объяснить пространственными препятствиями взаимодействия образующихся в реакции промежуточных пероксидных радикалов с молекулой альдегида.

Таблица 1.

Результаты опытов по присоединению C_2-C_5 альдегидов к C_5-C_{12} циклоолефинам (условия проведения опытов: мольное соотношение альдегида : циклена 6:1, температура $130^{\circ}C$, продолжительность 3,5 часа)

Наименование исходного		Молекулярная масса	Температура кипения $^{\circ}C/мм.рт.ст$	Выход % мас.	Остаток, % мас. от полученной смеси.
циклоолефина	альдегида				
циклопентен	уксусный	112	50 – 52 /10	30	1,1
1-метилциклопентен	уксусный	126	72 – 74 /20	35	1.7
3-метилциклопентен	уксусный	126	76 – 78 /20	31	7.1
циклогексен	уксусный	126	72 – 74 /20	45.5	2.0
циклогексен	пропионовый	140	104 – 110 /10	33.4	5.2
циклогексен	масляный	154	113 – 114 /10	77.6	6.6
циклогексен	валериановый	168	96 – 107 /8	22.7	8.2
1-метилцикло Гексен	уксусный	140	70 – 71 /10	42.4	2.3
3-метилцикло Гексен	уксусный	140	90 – 93 /18	42.0	7.5
норборнен	уксусный	138	88 – 90 /18	57.0	3.2
метилнорборнен	уксусный	132	94 – 96 /18	47.0	3.4
циклододецен	уксусный	210	120-127/2	46.5	2.2

Получение синтетического аналога жасмона присоединением циклопентанона и циклогексанона к альфа-олефинам

Одним из перспективных путей синтеза вышеуказанных аналогов жасмона может служить реакция инициированного присоединения циклопентанона и циклогексанона к альфа-олефинам по кратной связи в присутствии гидропероксида соответствующего олефина.

Поиск оптимальных условий реакции осуществлен на примере присоединения циклопентанона к н-гексену-1.

Таблица 2.

Органолептические свойства синтезированных алкилцикланонов и циклоалкилцикланонов

Наименование алкилцикланона	Запах	Наименование алкилцикланона	Запах
2-н-пентил-циклопентанон	Сильный жасминный с оттенком зелени	2-циклопентил-циклогексанон	древесный с мятным и жирным оттенком
2-н-гексил-циклопентанон	сильный жасминный с фруктовой нотой	2-норборнил-циклогексанон	слабый древесный с оттенком камфоры
2-н-гептил-циклопентанон	сильный жасминный с фруктовой нотой	2-циклододecil-циклогексанон	древесный с мускусным оттенком
2-н-пентил-циклогексанон	жасминный с ананасовым оттенком	Бицикло [2.2.1]-гептан-2-он (норкамфора)	камфорный
2-н-гексил-циклогексанон	жасминный с фруктовым и цветочным оттенком	3-н-пентил - бицикло [2.2.1]-гептан-2-он	камфорный, ментольный оттенок
2-н.гептил-циклогексанон	жасминный с фруктовым и цветочным оттенком	3-н-гексил - бицикло [2.2.1]-гептан-2-он	слабый кафорноментольный
2-циклопентил-циклопентанон	древесный с сильным жирным оттенком	3-н-гептен - бицикло [2.2.1]-гептан-2-он	древесно-ментольный с жирным оттенком
2-циклогексил-циклопентанон	древесный с сильным жирным оттенком	5-н.пентил-бицикло-[2.2.1]-гептан-2-он	камфорно-древесный
2-норборнил-циклопентанон	слабый камфорный	5-н.гексил-бицикло-[2.2.1]-гептан-2-он	слабый камфорно-древесный
2-циклододecil-циклопентанон	древесный с амбровым оттенком	5-(циклогексен-3'-ил)-бицикло-[2.2.1]-гептан-2-он	камфорно-древесный с оттенком мяты

Согласно полученным данным, степень превращения циклопентанона в исследуемой области колеблется в пределах 10,4 - 18,4%, а выход 2-гексилциклопентанона на взятый олефин 8,7-18,3%.

При найденных для синтеза гексилциклопентанона оптимальных или близких к ним условиях исследованы реакции присоединения циклопентанона, циклогексанона и норкамфору к C_5 - C_7 альфа-олефинам линейного строения и цикленам C_8 - C_{12} . По мере уменьшения величины молекулы олефина от C_7 до C_5 наблюдается лишь незначительное увеличение выхода соответствующих моно алкилзамещенных цикланонов.

Различие в реакционной способности цикланонов объясняется конформационными особенностями их структуры. Выход алкил замещенных продуктов с одним и тем же олефином в случае циклопентанонов несколько выше, чем для циклогексанонов.

Полученные алкилцикланоны имеют жасминный, алкил производные бициклического ряда камфорно – мятный запах с различными оттенками и представляют интерес для изучения в составе мыльных отдушек и приготовления различных композиций.

Получение ацеталей конденсацией C_3 - C_7 алкил- и циклоалкилциклопентанонов с двухатомными спиртами в присутствии гетерогенных катализаторов

С целью улучшения качества товарной продукции мыл нами проведен поиск в области получения новых душистых веществ – ацеталей, путём конденсации 2-алкил- и циклоалкилцикланонов с этиленгликолем. Учитывая, что 2-алкил- и циклоалкилцикланоны ранее не вовлекались в реакцию конденсации с двухатомными спиртами, исследования в этом направлении несомненно имеют как теоретический, так и практический интерес.

Синтезированные спироацетали обладают приятным запахом, направление которого в зависимости от природы и положения радикалов в циклопентановом фрагменте, меняется в широком диапазоне. Так, образцы, содержащие C_5 - C_7 нормальные алкильные радикалы, характеризуются жасминным, C_5 - C_6 циклоалкильные радикалы – древесным, а бициклогептильные радикалы, камфорно-

ментольными или мускусным запахом. Интересно то, что характер запаха ацеталей практически не отличается от запаха исходных кетонов, но они проявляют более нежные тона.

Высокая стойкость ацеталей положительно влияет на длительность хранения образцов мыл на открытом воздухе и в упаковке. Кроме того, устойчивость ацеталей по сравнению с соответствующими исходными кетонами к действию щелочной среды и окислителей также обуславливает их широкое использование в составе композиций применяемых для отдушки моющих средств и мыл.

Приготовление новых мыльных отдушек с использованием алкилциклопентанонов

Следует отметить, что еще в 1975 году в странах СНГ единственная работа по внедрению алкилциклопентанонов, в том числе. 2-н-гептилциклопентанона, была разработана под руководством академика С.Д.Мехтиева совместно с проф. Э.Т.Сулеймановой и парфюмерами ВНИИСНДВ. Результаты этих работ привели к созданию парфюмерной композиции с интересным фантазийным запахом, названной «Иора», которая внедрена в серийное производство для выпуска новых парфюмерных изделий – духов и одеколонов.

С целью приготовления новых композиций и отдушек для мыл с использованием алкилциклопентанонов, в частности, амил-, изоамил-, гексил- и гептилциклопентанона, базовым компонентом была взята композиция «Иора».

Дальнейшие исследования проводились с добавлением вместо гептилциклопентанона в состав базовой композиции 2-гексилциклопентанона, с уменьшением количества 2-гептилциклопентанона, а затем 2-гексилциклопентанон заменяли другими алкилпроизводными циклопентанона, в частности, амил-, изоамил- и октилциклопентанонами.

Каждый образец отдушки подвергали органолептическому исследованию и выявляли динамику изменения запаха от количества душистого вещества.

В связи доступности исходного сырья циклогексанона и гексен-

гептеновой фракции новую композицию для мыла готовили в основном на основе гексил- и гептилциклогексанонов с вводом их в отдушку в количестве 1:20 (в отдельности), а готовую отдушку в мыла в количестве 0,1 – 1,2% масс.

Было установлено, что в качестве синтетических душистых веществ наряду с отдельными алкилциклопентанонами и циклогексанонами могут быть использованы также их смеси. Такие смеси были получены купажированием различных кетонов или алкилированием цикланонов товарной фракцией α -олефинов 40-140, состоящей из C_5 - C_8 непредельных углеводородов нормального строения. При этом, по мнению парфюмеров, в качестве синтетических душистых веществ могут быть использованы смеси с содержанием от 40 до 60% каждого из компонентов. Эти смеси имеют сходный запах – жасминный с различными оттенками.

Таким образом, установлено, что новые композиции, которые были приготовлены на базе композиции «Иора» с введением в её состав гексилциклогексанона, а также смеси гексил- и гептилциклогексанонов, взамен гексил- и гептилциклопентанонов, могут быть использованы в мыльных композициях.

В результате проведённых органолептических исследований установлено, что введение гексилциклогексанона или же смеси гексил и гептилциклогексанонов взамен гептилциклопентанона усиливает запах жасминного направления полученной композиции в целом.

Новые композиции, получившие высокие оценки (4,2- 4,5балла по 5-и бальной шкале) при органолептическом исследовании, отобраны для отдушивания мыльных образцов. Мыльные образцы приготовлены с введением от 0,1% до 1,5% масс. отдушки на мыла. Органолептические исследования синтезированных ацеталей показали, что многие из них имеют приятный запах и получили высокую оценку (4,3-4,4 балла) и были отобраны для приготовления новых отдушек для туалетного мыла. Приготовление новой композиции осуществлён с заменой от 12,5% до 22,5% альдегида C_{16} ацеталем в составе композиции «Земляника» и исследованы органолептические свойства. Результаты исследований показывают, что при хранении стойкость запаха мыла увеличивается с повышением количества ацетала от 0,15% до 0,27%.

Также установлено, что в образцах отдушек, приготовленных с введением перечисленных ацеталей с алифатическими и циклическими радикалами, с увеличением числа атомов углерода жасминный запах ослабевает, а жирный запах усиливается, а в случае замены алкильного радикала циклическим радикалом в циклопентаноне в готовой отдушке наряду с жасминным запахом появляется древесный и мятный запах. Также установлено, что в ацеталах, замена циклопентананового кольца циклогексанановыми приводит к горько-миндальному запаху мыльной отдушки.

Исследование эксплуатационных свойств исходного компонента (кетона и ацетала) и полученного образца мыла

Прежде чем использовать каждое новое синтетическое соединение в качестве душистого вещества в парфюмерных и косметических препаратах, следует учитывать себестоимость и, в большей степени, качество готовой продукции. Это связано с рациональным подбором компонентов, способствующих заглушить специфический запах среды, в которую они введены, усилить интенсивность, физическую и химическую стойкость и т.д. с учетом назначения каждой продукции. А это достигается соответствующими изменениями в составе введением заранее изученных душистых веществ, устойчивых к действию света и воздуха. Применяемое новое душистое вещество в композиции не должно вызывать и ускорять процесс прогоркания готовой продукции. Учитывая вышеизложенное, после изучения эксплуатационных свойств исходных компонентов приготовлены новые отдушки и на основе их получены образцы мыла, которые подвергались исследованию.

Образцы мыла в виде небольших брусков хранили на свету (без обработки и в упаковке). Через три и шесть месяцев хранения оценивали внешний вид мыла (цвет, наличие пятен) и запах. Результаты опытов полученных после 6 месяцев хранения образцов мыла приведены в табл.3.

Таким образом, при разработке отдушек для цветных сортов мыла следует избегать применения кетонов, вызывающих его потемнение. Если невозможно вывести кетон из отдушки, тогда целесообразно получать мыла, окрашенные в темные тона.

Таблица 3.

Результаты опытов после 6 месяцев хранения образцов мыла содержащих синтезированные нами кетоны (количество отдушки 2 мас%)

Кетоны	Молекулярная масса	Хранение на свету		Хранение в упаковке	
		цвет	запах	цвет	запах
Гептанон-2	114	Посветление	средний	без изменения	сильный
Октанон-2	128	"_"	"_"	"_"	"_"
Нонанон-2	142	"_"	"_"	"_"	"_"
Метилциклогексилкетон	126	"_"	слабый	"_"	"_"
Метилциклопентилкетон	112	"_"	"_"	"_"	"_"
2-гексилциклопентанон	182	"_"	средний	"_"	"_"
2-гептилциклопентанон	182	"_"	средний	"_"	"_"
2-циклопентилциклопентанон	152	пожелтел	"_"	"_"	"_"
2-норборнилциклопентанон	178	светло-коричневый	очень слабый	пожелтел	слабый
2-метил-6-норборнилциклопентанон	192	"_"	"_"	"_"	"_"

При хранении образцов мыла на свету или в упаковке запах большинства кетонов сохраняется. В образцах мыла приготовленных с применением циклопентилциклопентанона, 2-норборнилциклопентанона и 3-метил-6-норборнилциклопентанона наблюдается ослабление запаха.

Определение стойкости кетонов и ацеталей в мыльных отдушках

В качестве основного критерия стойкости запаха душистых веществ была принята величина испарения с определенной поверхности в турбулентном потоке движущегося воздуха. При

этом учитывается, что испарение различных компонентов происходит равномерно и по составу смесь приближается к "постоянно испаряющейся". В данной ситуации состав и запах отдушки в процессе испарения практически не меняется. При введении новых отдушек в состав композиции этот фактор имеет важное значение. При одинаковых условиях испарения алифатические кетоны теряют в массе 7-8,5%, метилалкилкетоны 9,5-10,4%, алкилцикланоны 3,2-4%, бициклоалкилцикланоны 1,5-2%, а ацетали 1,2-1,4%). На основе полученных данных по испаряемости кетонов и ацеталей можно расположить в нижеследующий убывающий ряд: алифатические кетоны > алкилцикланоны > бициклоалкилкетоны > ацетали.

Пенообразующая способность приготовленных образцов.

Для оценки эксплуатационных качеств товаров бытовой химии, в том числе туалетного мыла, рассмотрено наиболее распространенное свойство для моющих средств – пенообразование. Для исследования образцы мыла были приготовлены с применением отдушек, в которые введены кетоны: гексилциклогексанон, гептилциклогексанон, гексилциклопентанон и гептилциклопентанон, а также ацетали последних.

Сравнение пенообразующих способностей растворов мыла с новополученными отдушками показало, что по пенообразующим свойствам они существенно не отличаются от базовых, но улучшают отмывание жирных загрязнений и повышают эксплуатационную способность мыла.

Следует отметить, что в этих мылах с введением кетонной линейного строения и с углеродным атомом от C₄ до C₈ увеличивается гидрофильность мыла.

Введение кетонов и ацеталей в композицию мыльных отдушек не ухудшает эксплуатационную способность мыла.

Помимо концентрации моющего вещества и методики проведения испытания, на пенообразование влияют и другие факторы: жесткость воды, температура моющего раствора, присутствие загрязнения и сорт ткани.

Для определения потребительской ценности различных ежедневно употребляемых продуктов с хозяйственной точки зрения необходимо располагать способами оценки внешнего вида продукта,

его запаха, цвета, стойкости, гигроскопичности и моющей способности.

Установлено, что, моющая способность мыла зависит от количества и структуры вводимого кетона и ацеталя, введение их в отдушку от 0,1 до 10%мас. способствует изменению оттенков запаха и быстрому отмыванию жирных загрязнений, тем самым повышает эксплуатационную способность мыла.

Выводы

Разработаны двухстадийные способы получения C_7-C_{16} алифатических, моно- и бициклических кетонов, жидко-фазным окислением непредельных углеводородов в гидро-пероксиды и присоединением C_5-C_{10} алкенов, C_5-C_{12} моно- и бициклических непредельных углеводородов к ацетальдегиду, циклопентанону и циклогексанону без выделения их из оксидата. При найденных оптимальных условиях: температура 120-150°C, продолжительности опыта 4-6 часов, количестве гидропероксидов в оксидате 12% и мольном соотношении кетон (альдегид) : олефин 4÷6:1, выход C_7-C_{12} алифатических кетонов, алкилцикланонов и бициклоалкилкетонот достигает 60,5-72,5%, 41,6-45,6% и 47,0-52% соответственно.

2. Установлено, что альдегиды нормального строения более селективно вступают в реакцию гидропероксидного присоединения с олефинами (66,5%), чем алициклические кетоны (32,3%).

3. Конденсацией синтезированных алкил- и циклоалкилцикланонов с этиленгликолем в присутствии гетерогенизированных кислотных катализаторов получены новые представители спироацеталей, и найдены оптимальные условия реакций: температура 120-130°C, продолжительность опыта 6-8 час, мольное соотношение кетон : этиленгликоль – 2:1, при которых выход целевых продуктов достигает 67,2-80%

4. Синтезированные C_7-C_{12} алифатические кетоны, C_5-C_7 алкил-, циклоалкилциклопентаноны и циклогексаноны, соответствующие им спироацетали и композиции приготовленные на их основе, охарактеризованы как физико-химическими, так и органолептическими показателями. Установлено, что ацетали и приготовленные на их основе мыльные композиции обладают более нежным запахом, чем синтезированные кетоны, которые

способствуют увеличению ассортимента продуктов бытовой химии, в том числе мыл.

5. При исследовании органолептических свойств установлено, что при введении в состав мыльных композиций метилалкилкетонов, их запах меняется в направлениях травянистого и цветочного с жирно-фруктовыми оттенками, а C_5 - C_7 алкил и циклоалкилциклопентанонов – в направлениях жасминного и древесного, соответственно.

6. Экспертная оценка образцов мыл, показало, что композиции в которые введены кетоны и ацетали, при эксплуатации и хранении не изменяют первоначальные свойства, в том числе, цвет и запах, а также характеризуются высокой устойчивостью к окислению.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах: olunmuşdur:

1. Гасанов А.П., Алимарданов Х.М., Аббасова С.М. Высшие алифатические и алициклические кетоны в качестве отдушек. // Тезисы докладов III Бакинской Международной Мамедалиевской нефтехимической конференции. 1998, с.85

2. Гасанов А.П., Аббасова С.М. Новые мыльные одушки // Bakı Dövlət Əmtəəşünaslıq-Kommersiya İnstitutunun Elmi Konfransının materialları, 1999, s.62

3. Аббасова С.М. О развитии производства синтетических душистых веществ в Азербайджане. // V Азербайджанская Конференция аспирантов и диссертантов, 02.1999, с.190

4. Алимарданов Х.М., Аббасова С.М. Получение кетонов бициклического ряда. // III Бакинская международная Мамеделиевская нефтехимическая конференция. Тезисы докладов. Баку, 2000. с. 582

5. Гасанов А.П., Алимарданов Х.М., Аббасова С.М. Определение стойкости кетонов в мыльных отдушках. // Журнал химических проблем, 2004, №2, с.48

6. Гасанов А.П., Алимарданов Х.М., Аббасова С.М. Поведение кетонов в отдушке для туалетного мыла. // Журнал химических проблем, 2004, №3, с.81

7. Гасанов А.П., Аббасова С.М. Определение моющей способности новополученных мыльных образцов. // Журнал химических проблем, 2005, №3, с.150

8. Гасанов А.П., Аббасова С.М., Алимарданов Х.М. Пенообразующая способность новополученных мыльных образцов. // Журнал Министерство Образования Азербайджанской Республики, Азербайджанский Технический Университет. Научные труды. Фундаментальные науки, 2007, №1, том VI (21), s. 101

9. Алимарданов Х.М., Садыгов О.А., Аббасова С.М. и др. Синтез высших спироацеталей конденсацией алкил- и циклоалкилциклопентанонов и циклогексанонов с двухатомными спиртами в присутствии гетерогенных катализаторов. // Журнал Органической химии, 2011, том 47 вып. 8, с.1136

10. Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т., Аббасова С.М., и др. Синтез ацеталей алкил- и циклоалкилцикло-пентанонов и применение их в качестве отдушек мыл. // Журнал химических проблем, 2012, №3, с.332

11. Алимарданов Х.М., Аббасов М.Ф., Аббасова С.М. и др. Одностадийное окислительное гидроксирование терминальных $C_6 - C_{10}$ олефинов в диолы. // VIII Бакинская Международная Мамеделиевская конференция по нефтехимии. Тезисы докладов. Баку, 2012, с.63

12. Садыгов О.А., Юнусова Н.С., Аббасова С.М., и др. Синтез диоксоланов конденсацией $C_1 - C_7$ алкилциклопентанонов с этиленгликолем в присутствии природного перлита, модифицированного минеральными кислотами. // Азербайджанский Химический журнал, 2013, №1, с.68

13. Патент № а 2013 0044 Spiroasetallar sabun kompozisiyalarına ətirli maddə komponenti kimi. Əlimərdanov H.M., Süleymanova E.T., Abbasova S.M. və b., 24.04.2013.

14. Mehdiyeva T.S., Abbasova S.M., Qafarov R.M. Alifatik və alitsiklik ketonların istehsalı prosesində əmələ gələn qalığın sabun üçün yəqəvləndirici kimi tətbiqi. // Azərbaycan Kooperasiya Universitetinin 50 illiyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi-praktiki konfransının materialları, 22 noyabr 2014, с.870

15. Патент № [ЕАА1]2014 00015 Spiроацеталы в качестве душистого вещества как компонент композиций для мыла.

Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т., Аббасова С.М. и др.,
05.12.2014, № БИ [pdf]eaa21411

16. Abbasova S.M. Əmtəə sabun məhsullarının keyfiyyətinin yüksəldilməsi. Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi. Azərbaycan Dövlət İqtisad Universiteti. 2014-ci ildə Azərbaycan Dövlət İqtisad Universitetində yerinə yetirilmiş büdcə təyinatlı elmi-tədqiqat işlərinin yekunlarına nəsr edilmiş eimi-praktik konfransın tezisləri. İqtisad Universiteti-Nəşriyyatı. Bakı-2015. s.196

Abbasova S.M.

Yeni kompozisiyalar əsasında alınan sabunların bəzi istehlak xassələrinin ekspert qiymətləndirilməsi

XÜLASƏ

Doymamış karbohidrogenin maye fazada oksidləşməsi ilə hidroperoksidini alıb, ayırmadan C₅-C₁₀ alken, C₅-C₁₂ mono- və bitsiklik doymamış karbohidrogenin aldehid, tsiklopentanon və tsikloheksanona birləşməsilə C₇-C₁₆ alifatik, mono- və bitsiklik ketonların iki mərhələli alınma üsulu işlənib hazırlanmışdır.

Sintez olunmuş alkil-və tsikloalkilsiklanonların etilen-qlikolla hetegonlaşdırılmış turş katalizator iştirakında spiroasetal-ların yeni nümayəndələri alınmışdır.

Sintez olunmuş C₇-C₁₂ alifatik ketonların C₅-C₇ alkilsikloalkilsiklanonların və tsikloheksanonların və onların müvafiq spiroasetalları və bunların əsasında hazırlanmış kompozisiyaların fiziki-kimyəvi və orqanoleptik xassələri təyin olunmuşdur. Müəy-yən edilmişdir ki, asetallar və onların əsasında hazırlanmış sabun kompozisiyaları ilkin ketona nisbətən incə ətirə malikdirlər ki, buda məişət kimyası məhsullarının o cümlədən sabunların çeşidinin çoxaldılmasına yardım edə bilər.

Orqanoleptik tətqiqatlar nəticəsində ekspertlər tərəfindən müəyyən edilmişdir ki, sabun kompozisiyasına metilalkilketonlar əlavə etdikdə onların ətri çəmə-n-çiçək və yağ-meyvə çalarlı, C₅-C₇ alkil və tsikloalkilsiklopentanonları əlavə etdikdə isə jasmin və oduncaq ətirli olur.

Ekspert qiymətləndirmə nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, kompozisiyalarına keton və asetallar əlavə edilmiş sabun nümunələri istismar və saxlama müddətində ilkin rəngini və ətrini itirmir və eləcə də oksidləşməyə qarşı çox davamlı olmaqları ilə xarakterizə olunur.

Abbasova S.M.

Expert evaluation of properties of consumption soaps which obtained on the base of new compositions

OVERVIEW

The result of reaction liquid phase oxidation of unsaturated hydrocarbons was hydroperoxide. After this with no separating product of hydroperoxide we got two-stage acquisition of C₇-C₁₆ aliphatic, mono- and bicyclic ketone, with the help of C₅-C₁₀ alkene, C₅-C₁₂ unsaturated mono- and bicyclic hydrocarbons with joining aldehyde, cyclopentanone and cyclohexanone .

The synthesis of alkyl and cycloalkylcyclohexanones in the presence acid catalyst which heterogeneous used with ethyleneglycol helped as to obtain new representatives of spiroacetals.

Were determined the physico-chemical and organoleptic properties of C₇-C₁₂ aliphatic ketones, C₅-C₇ alkylcycloalkylcyclohexanones, cyclohexanones and their respective spiroacetals and also compositions based on these spiroacetals. It was found that, acetals and soap compositions which based on acetals have relatively subtle scent than the initial ketones. It will help in increasing the range of household chemical products , including variations of soap production.

As a result of research by experts it was found that, when you add methylalkylketones to the soap composition it becomes fragrant of meadow-flower, also when you add C₅-C₇ alkyl and cycloalkylcyclopentanones it becomes fragrant of jasmine and wood.

The result of expert evaluation, it was determined that, the soap composition samples which were added ketones and acetals dont lose their initial color and aroma during the period of maintenance and storage. Also, these compositions are characterized as well as of being very resistant to oxidation.

SEVINC MƏHƏDDİN QIZI ABBASOVA

**YENİ KOMPOZİSIYALAR ƏSASINDA ALINAN
SABUNLARIN BƏZİ İSTEHLAK XASSƏLƏRİNİN
EKSPERT QIYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ**

İxtisas: 3333.01 – İstehsalın təşkili

Texnika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I