

*Є. О. ГОНЧАРОВ, Ф. Ф. ГЛАДКИЙ, А. С. АБУ ШЕЙБА, В. В. СКЛЯР*

### **ФОТОХІМІЧНА ІЗОМЕРИЗАЦІЯ ОЛЕФІНІВ**

Стаття присвячена цис-транс-ізомеризації олефінів з використання ультрафіолетового випромінювання та вузьконаправлених УФ-фільтрів, в області яких відбувається поглинання ізомерами. Доведено, що при опроміненні олефінів (саломасу, фумарової та малеїнової кислот) при високих температурах спостерігається значне зниження вмісту транс-ізомерів. При використанні УФ-фільтрів з фіксованим спектром випромінювання, вихід протилежних ізомерів при опроміненні (із цис- в транс- і навпаки) являється значно вищим. Зазначена технологія ізомеризації олефінів може бути використана як нова самостійна технологія модифікації жирів, яка дозволить отримати продукт з допустимою кількістю транс-ізомерів або не міститиме їх зовсім.

**Ключові слова:** олефіни, олія, жири, транс-жири, ультрафіолетове випромінювання, цис-транс-ізомеризація, УФ-фільтри, фумарова кислота, малеїнова кислота.

*E. A. GONCHAROV, F. F. GLADKIY, A. S. ABU SHEIBA, V. V. SKLYAR*

### **ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ**

Статья посвящена цис-транс-изомеризации олефинов с использованием ультрафиолетового излучения и узконаправленных УФ-фильтров, в области которых происходит поглощение изомерами. Доказано, что при облучении олефинов (саломаса, фумаровой и малеиновой кислот) при высоких температурах наблюдается существенное снижение содержания транс-изомеров. При использовании УФ-фильтров с фиксированным спектром излучения, выход противоположных изомеров при облучении (с цис- в транс- и наоборот) является значительно выше. Приведенная технология изомеризации олефинов может быть использованной как новая самостоятельная технология модификации жиров, которая позволит получить продукт с допустимым количеством транс-изомеров либо не будет их содержать вовсе.

**Ключевые слова:** олефины, масло, жиры, транс-жиры, ультрафиолетовое излучение, цис-транс-изомеризация, УФ-фильтры, фумаровая кислота, малеиновая кислота.

*E. A. GONCHAROV, F. F. GLADKIY, A. S. ABU SHEIBA, V. V. SKLYAR*

### **PHOTOCHEMICAL ISOMERIZATION OF OLEFINS**

The article is devoted to cis-trans-isomerization of olefins using ultraviolet radiation and narrowly directed UV filters, in the region of which absorption by isomers takes place. It has been proven that irradiation of olefins (hydrogenated fat, fumaric and maleic acids) at high temperatures shows a significant decrease in the content of trans-isomers. When using UV filters with a fixed emission spectrum, the yield of opposite isomers during irradiation (from cis- to trans- and on the contrary) is much higher. The given technology for the isomerization of olefins can be used as a new independent technology for the modification of fats, which will make it possible to obtain a product with an acceptable amount of trans-isomers or will not contain them at all.

**Keywords:** olefins, oil, fats, trans fats, ultraviolet radiation, cis-trans-isomerization, UV filters, fumaric acid, maleic acid.

**Вступ.** У зв'язку з тим, що Всесвітня організація охорони здоров'я встановила норми споживання транс-жирів, а в 2009 році переглянула це рішення та постановила виключити з раціону промислові транс-жири, тема транс-жирів є дуже актуальною [1–8]. В Україні Міністерство охорони здоров'я оприлюднило проект Закону України «Про внесення змін до Закону України «Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів» (щодо обмеження вмісту транс жирних кислот у харчових продуктах до 2% від загального вмісту жиру в продукції)». [1] Споживання транс жирних кислот пов'язано з підвищеним ризиком розвитку цілої низки порушень здоров'я населення, включаючи серцево-судинні захворювання і деякі форми раку.

**Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями** На даний момент актуальною проблемою є пошук технології завдяки якій можна перевести транс-ізомери в цис-форму. При ізомеризації зазвичай утворюється переважно менш стабільні ізомери, однак після досить тривалого опромінення досягається фоторівновага. Так, при опроміненні фумарової або малеїнової кислоти утворюється одна і та ж суміш, що складається приблизно з 75% малеїнової кислоти (цис-форма) і 25% фумарової кислоти (транс-форма).

Найбільш простий, хоча і не обов'язково кращий, шлях взаємного перетворення геометричних ізомерів полягає в їх нагріванні. У кількох випадках, наприклад для стильбенів, 1,2-діхлоретиленів, метилових ефірів коричневих кислот, енергетичний бар'єр взаємного перетворення становить 40–45 ккал, причому частотний фактор (10<sup>11</sup>–10<sup>13</sup>) має звичайне значення. Доцільно зіставити цей енергетичний бар'єр з бар'єром у 3–7 ккал, характерним для обертання навколо простих зв'язків. Нижчі бар'єри існують в тих випадках, коли розглядається подвійний зв'язок, який бере участь в мезомерії, як в диметиловому ефірі малеїнової та цитраконової кислот і в поліенах, таких як каротин [2].

У свій час вважали, що існує другий механізм з низькими енергіями активації і, крім того, з низькими частотними факторами. Було зроблено припущення, що ізомеризації такого типу протікають через триплетний перехідний стан, а не через звичайний синглетний. Завдяки відштовхуванню електронів з паралельними спінами, триплетний стан проходить через енергетичний мінімум, коли обидві половини молекули знаходяться під прямим кутом. Це призводить до зниження енергії активації, але одночасно зменшується і частотний фактор, тому що

© Гончаров Є.О., Гладкий Ф.Ф., Абу Шейба А.С., Скляр В.В., 2019

триплет-триплетні переходи являються забороненими.

Однак це пояснення нині не є загальноприйнятим, оскільки для бутен-2, який розглядався як найбільш характерний випадок цис-транс-ізомеризації з низьким частотним фактором, було згодом показано, що в дійсності частотний фактор має звичайну величину.

Вже була опублікована стаття, де показана принципова можливість цис-транс ізомеризації на прикладі опромінення транс-жирів саломаса ультрафіолетовим опроміненням. Таким чином, в даній роботі поставлена мета переконатися в фотохімічній ізомеризації використовуючи при цьому УФ-фільтри, які поглинають в своєму спектрі транс-з'єднання, а також перевірити теорію щодо ізомеризації фумарової та малеїнової кислот.

Механізм фотохімічної ізомеризації можна предствити таким чином. При поглинанні світла молекула олефіна переходить в збуджений стан, енергія якого значно вище найвищого бар'єру. Якщо енергія не втрачається тут же на флуоресценцію, то вона може переходити в коливальну та обертальну енергію і обертання навколо центрального зв'язку може стати таким, що порушені стану рівноваги цис- і транс-ізомери будуть перетворюватися один в одного. Оскільки енергія збудженого стану цис-ізомерів вище, то молекула, що обертається, перебуває більш тривалий час в цій формі, ніж в формі, що відповідає порушеній станом транс-молекули.

Оскільки збуджена молекула, що обертається, знаходиться більше часу в конфігурації, яка відповідає цис-основному стану, то більша ймовірність, що при втраті енергії вона повернеться в основний цис-стан, а не в транс. Таким чином, в стаціонарному стані будуть переважати цис-молекули.

Слід розглянути і деякі інші точки зору на механізм фотохімічної ізомеризації. Зазвичай цис- і транс-ізомери поглинають світло кілька різної довжини хвилі. Якщо їх опромінюють суворо монохроматичним світлом, то ізомер, який поглинає світло, повинен кількісно перетворюватися в ізомер, що не поглинає світло. Навіть якщо випромінювання являє собою ультрафіолетове світло з широким спектром і з приблизно однаковою інтенсивністю в усій області поглинання обох ізомерів, все ж необхідно враховувати той факт, що транс-ізомери поглинають зазвичай більше ніж цис-. Це призводить до того, що навіть при однаковій ймовірності переходу фотозбудженого стану в цис- і транс-основний стан має мати місце деякий сумарне перетворення транс-форми в цис-форму [3,4].

#### Мета та задачі дослідження

Метою проведених досліджень було проведення фотохімічної ізомеризації олефінів (саломаса, фумарової та малеїнової кислот) з використанням ультрафіолетового випромінювання та УФ-фільтрів.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- провести реакції ізомеризації з використанням ультрафіолетового випромінювання з фільтрами та без них;
  - дослідити ізомеризовані зразки кислот за допомогою інфрачервоної спектрометрії;
  - аналіз та висновки щодо отриманих результатів.
- Матеріали і методи дослідження**
- фарфорові стаканчики;
  - спектрометр Specord IR 75;
  - фумарова кислота згідно з ТУ 6-09-14-1803-85;
  - малеїнова кислота згідно з ДСТУ 9803-75;
  - кварцева трубка;
  - олія соняшникова рафінована дезодорована згідно з ДСТУ 4492:2005;
  - алюмосилікатний каталізатор (відбілена глина) згідно з ТУ: СОУ 15.4-37-210.
  - глини вибілюючі жирні та порошки фільтрувальні жирні;
  - нікелевий каталізатор згідно з ДСТУ 3211-95;
  - кварцева лампа;
  - фарфорові стаканчики;
  - азот згідно з ДСТУ 9293:2009.

#### Методика проведення дослідження

1. Ізомеризація малеїнової та фумарової кислот.

Для початку, було проведено експеримент з ізомеризацією малеїнової та фумарової кислот, як один з поширених прикладів цис-транс-ізомеризації.

Для цього у колбу було поміщено 4 г малеїнової кислоти, зваженої на аналітичних терезах, додано 10 мл концентрованої соляної кислоти та 10 мл дистильованої води для подальшого нагрівання у водяній бані при 100 °С. Тривалість експерименту становила 1 годину. Після завершення нагрівання колбу необхідно охолодити, профільтрувати осад через паперовий фільтр та висушити до постійної ваги. Утворений осад є солями фумарової кислоти. Отримані результати занесені у таблицю 1.

Таблиця 1 – Вихід осаду з малеїнової кислоти без УФ випромінюванням

Малеїнова кислота, г	Отриманий осад фумарової кислоти, г	Вихід фумарової кислоти, %
4, 019	0, 868	21

Іншу суміш малеїнової кислоти нагрівали під дією УФ-випромінювання. Результати у таблиці 2.

Таблиця 2 – Вихід осаду з малеїнової кислоти з УФ випромінюванням

Малеїнова кислота, г	Отриманий осад фумарової кислоти, г	Вихід фумарової кислоти, %
4, 005	1,226	30

Для другого експерименту фумарову кислоту помістили у такі ж самі умови проведення реакції перетворення та на виході отримали профільтрований та висушений до постійної ваги осад малеїнової кислоти.

Без допомоги УФ, перетворення фумарової кислоти у малеїнову не відбувається. Отримані результати занесені у таблицю 3.

Таблиця 3 – Вихід осаду з фумарової кислоти з УФ випромінюванням

Фумарова кислота, г	Отриманий осад, г	Вихід малеїнової кислоти, %
4,023	3,662	9

План подальшого експерименту проводили з урахуванням наступної тези: малеїнова кислота поглинає випромінювання в області 215 нм, [5, 6]. Тому було вирішено провести опромінення з фільтром для посилення реакції цис-транс ізомеризації. Результати зазначені у таблиці 4 з метою проведення аналізу дослідження.

Таблиця 4 – Вихід осаду з малеїнової кислоти з УФ випромінюванням та фільтром 215 нм.

Малеїнова кислота, г	Отриманий осад фумарової кислоти, г	Вихід фумарової кислоти, %
4,016	1,048	26

З таблиці видно, що експеримент не задовольняє нашим очікуванням, так як вихід фумарової кислоти став меншим.

Відповідно до малеїнової, проведено повторний експеримент з фумаровою кислотою, але з фільтром поглинання в 230 нм (таблиця 5).

Таблиця 5 – Вихід осаду з фумарової кислоти з фільтром надання енергії 230 нм.

Фумарова кислота, г	Отриманий осад, г	Вихід малеїнової кислоти, %
1,996	0,788	61

Таким чином, при опроміненні фумарової кислоти з фільтром спектру 230 нм, вихід малеїнової кислоти більше, ніж раніше.

## 2. Ізомеризація соняшникової олії.

Для другого експерименту було вирішено провести ізомеризацію соняшникової рафінованої

дезодорованої олії у присутності алюмосилікатного каталізатора (відбільної глини) так як загальноприйняте вважати, що алюмосилікатний каталізатор викликає поляризацію подвійного зв'язку олефінів і передає останньому протон в результаті чого забезпечується утворення іона карбонія, перетворення якого викликає ізомеризацію та полімеризацію олефінів, парафінів та ін. [7].

Задачею було перевірка алюмосилікатного каталізатору на ефективність ізомеризації та виявлення загальної кількості транс-ізомерів, що утворилася у продукті.

Другий експеримент був проведений з додаванням нікелевого каталізатора у соняшникову рафіновану дезодоровану олію для визначення його дії та порівняння результатів експерименту з дією відбільної глини.

Обидва експерименти проводилися в ізолюваній системі з продуванням азоту під впливом ультрафіолетового випромінювання та без нього. Для експерименту було взято 2 г олії і 0,2 г каталізатору (10% від маси олії). Олія нагрівалася на піщаній бані при 220–240 °С 1,5 годин в чотирьох фарфорових човниках: в одному човнику була олія з глиною, у другому олія з нікелевим каталізатором. Обидва екземпляри були поміщені у ізолювану кварцеву трубку з азотом та знаходилися під ультрафіолетовим випромінюванням. Інші два човника були також з олією та різними каталізаторами, але знаходилися тільки під нагріванням та продуванням азоту.

Для демонстрації найбільш результативного прикладу цис-транс-ізомеризації, приведено ІЧ-спектри для саломасу марки 2 (табл. 8, рис. 1 та 2), де можна побачити зміни в піках поглинання транс-ізомерів (~968 см<sup>-1</sup>). Зменшення довжин піків ІЧ-спектрів говорить про те, що значна кількість транс-ізомерів перейшла у цис-форму.

Таблиця 6 – Класифікація саломасу

Назва показника	Характеристика
Фізичні характеристики	
Зовнішній вигляд	Тверда речовина білого кольору з відтінком жовтуватого
Колір	Кремовий
Запах і смак	Відповідає запаху і смаку жирової сировини.
Консистенція	Тверда
Температура плавлення	47,8 °С
Волога	0,04%
Хімічні показники	
Кислотне число	1,98
Титр	50

В результаті спектрального аналізу було виявлено, що присутність відбильної глини та наявність ультрафіолету у значнішій мірі зменшує кількість транс-ізомерів у даній олії. Порівняти результати роботи можна за допомогою таблиці 7.

Таблиця 7 – Результати спектрального аналізу

Каталізатор	Опромінений	Неопромінений
Алюмосилікатний	6 мм	24 мм
Нікелевий	16 мм	29 мм

Як видно з таблиці 7 алюмосилікатний каталізатор діє набагато краще у присутності ультрафіолету, ніж без нього, а також в значнішій мірі ефективніше нікелевого каталізатору. Завдяки відбильній глині вміст транс-ізомерів у олії зменшився у 4 рази, тоді як у присутності нікелевого каталізатору лише у два рази.

З метою перевірки ефективності цис-транс-ізомеризації з використанням селективного спектру УФ-випромінювання було обрано саломас марки 2 (табл. 6; рис. 1 та 2).

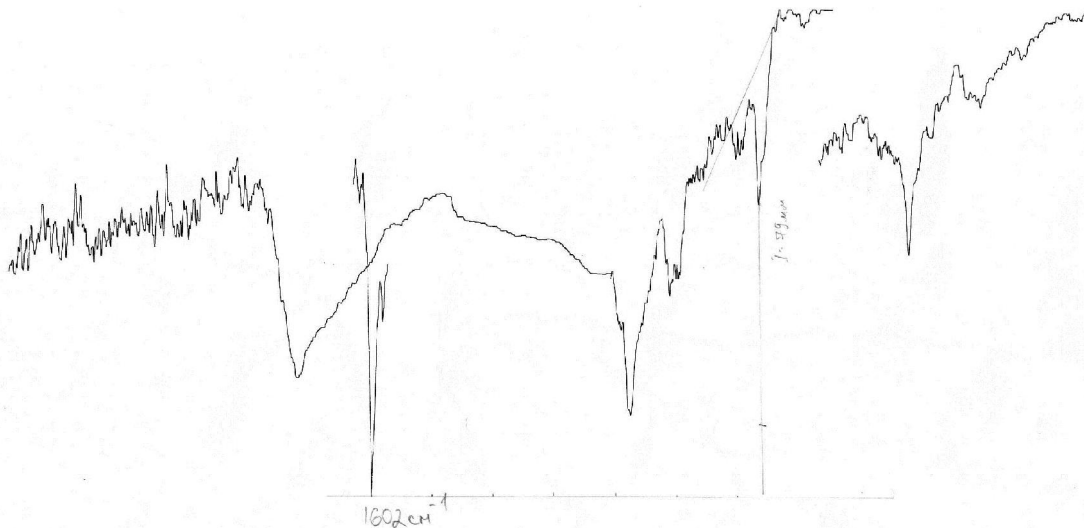


Рис. 1. Приклад робочої частини ІЧ-спектра саломасу марки 2 з алюмосилікатним каталізатором до обробки УФ випромінюванням



Рис. 2. Приклад робочої частини ІЧ-спектра саломасу марки 2 з алюмосилікатним каталізатором після обробки УФ-випромінюванням з фільтром 230 нм

Експеримент проходив за температури 220–240 °С, 1,5 год, з використанням алюмосилікатного каталізатору, подібно до минулого експерименту, але з УФ-фільтром в 230 нм (табл. 8).

Таблиця 8 – Результати спектрального аналізу

Каталізатор	Опромінений	Неопромінений
Алюмосилікатний	4мм	79 мм

**Висновки та перспективи подальшого розвитку даного напрямку.** Експериментально доведено і перевірено перехід із транс-форми в цис і навпаки при використанні УФ-випромінювання. При цьому, використання вузькосмугових УФ-фільтрів дозволяє отримати значно більший вихід ізомерів. Таким чином, важливо відзначити: довжина хвилі за

УФ-спектрами у 230 нм сприяє переходу транс-ізомерів у цис форму, а 215 нм відповідно – цис-форми у транс.

Робота потребує подальшого розвитку для отримання довершеної технології модифікації жирів за допомогою якої було б можливо контролювати кількість транс-ізомерів у жировому продукті.

#### Список литературы

1. Закон України "Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів" (Відомості Верховної Ради України, 2014, №41–42, с. 2024).
2. Бакстон Ш., Робертс С. Введение в стереохимию органических соединений. – М.: Мир, 2005. 311 с.
3. Физер Л., Физер М. Органическая химия. Углубленный курс. т. 1. пер. с англ. Под ред. д.х.н. Н. С. Вульфсона. Изд. «Химия». М., 1969, 682 с.
4. Гончаров С.О., Гладкий Ф.Ф., Литвиненко О.А. Геометрична ізомеризація ненасичених ацилгліцеринів. Вісник НТУ «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ», 2018. – № 40(1316). – С. 73–76. doi: 10.20998/2220-4784.2018.40.12
5. Тютюнников Б.Н., Богдан И.В. Об изменении радикалов жирных кислот при нагревании сложных эфиров с алюмосиликатом кислого характера. Маслобойно-жировая промышленность, №3, 1962. 6 с.
6. Mossoba M.M., Seiler A., Steinhart H., Kramer J.K.G., Rodrigues-Saona L., Griffith A.P., Pierceall R., van de Voort F.R., Sedman J., Ismail A.A., Barr D., Da Costa Filho P.A., Li H., Zhang Y., Liu X., Bradley M. Regulatory infrared spectroscopic method for the rapid determination of total isolated trans fat: a collaborative study. J. Am. Oil Chem. Soc. (2010); 88: с. 39–46. doi: 10.1007/s11746-010-1648-0.
7. Белов С.Г., Наумчик Г.О. Определение глубины деструкции органических соединений методом УФ-спектроскопии. Вестник Брестского государственного технического университета. 2013. №2, с. 46–50.
8. Бухкало С.І. Загальна технологія харчової промисловості у прикладах і задачах (інноваційні заходи). Підручник. – К.: ЦНЛ, 2014. 456 с.

#### References (transliterated)

1. Zakon Ukraïni "Pro osnovni principi ta vimogi do bezpechnosti ta yakosti harchovih produktiv" (Vidomosti Verhovnoi Radi Ukraïni, 2014, №41–42, p. 2024).
2. Bakston Sh., Roberts S. Vvedenie v stereohimiju organicheskikh soedinenij. – M.: Mir, 2005. 311 p.
3. Fizer L., Fizer M. Organicheskaja himija. Uglublennyj kurs. t. 1. per. s angl. Pod red. d.h.n. N. S. Vul'fsona. Izd. «Himija». M., 1969, 682 p.
4. Goncharov S.O., Gladkij F.F., Litvinenko O.A. Geometrichna izomerizacija nenasichenih acilgliceriniv. Visnik NTU «HPI». – H.: NTU «KhPI», 2018. – No. 40(1316), pp. 73–76.
5. Tyutyunnikov B.N., Bogdan I.V. Ob izmenenii radikalov zhirnyh kislot pri nagrevanii slozhnyh efirov s alyumosilikatom kislogo haraktera «Masloboyno-zhirovaya promyshlennost», No. 3, 1962. 6 p.
6. Mossoba M.M., Seiler A., Steinhart H., Kramer J.K.G., Rodrigues-Saona L., Griffith A.P., Pierceall R., van de Voort F.R., Sedman J., Ismail A.A., Barr D., Da Costa Filho P.A., Li H., Zhang Y., Liu X., Bradley M. Regulatory infrared spectroscopic method for the rapid determination of total isolated trans fat: a collaborative study. J. Am. Oil Chem. Soc. (2010); 88: с. 39–46. doi: 10.1007/s11746-010-1648-0.
7. Belov S.G., Naumchik G.O. Opredelenie glubiny destruktzii organicheskikh soedinenij metodom UF-spektrometrii. Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta. 2013. №2, pp. 46–50.
8. Bukhhalo S.I. Zagal'na tehnologija harchovoi promislovosti u prikladah i zadachah (innovacijni zahodi). Pidruchnik. – K.: CNL, 2014. 456 p.

Надійшла (received) 23.05.2018

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Гончаров Євген Олександрович (Гончаров Евгений Александрович, Goncharov Yevhen Oleksandrovich)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант кафедри технології жирів та продуктів бродіння, м. Харків, Україна; e-mail: failurehater@gmail.com

**Гладкий Федір Федорович (Гладкий Федор Федорович, Gladkiy Fedir Fedorovich)** – професор, доктор технічних наук, професор кафедри технології жирів та продуктів бродіння, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID 0000-0002-7995-0863; e-mail: gladky2009@gmail.com.

**Абу Шейба Аліна Саадівна (Абу Шейба Алина Саадовна, Abu Sheiba Alina Saadovna)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент кафедри технології жирів та продуктів бродіння, м. Харків, Україна; e-mail: abu.sheiba6@gmail.com

**Скляр Владислава Володимирівна (Скляр Владислава Владимировна, Sklyar Vladislava Vladimirovna)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент кафедри технології жирів та продуктів бродіння, м. Харків, Україна.