

УДК 547.327

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА
N-АЦИЛПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ
РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ**

© 2014 К. Д. Шихалиева¹, Ю. А. Ковыгин², П. А. Картавец², А. А. Кружилин²

¹Воронежская государственная академия им. Н. Н. Бурденко,
ул. Студенческая, 10, 394036 Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: kaf261@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.02.2014 г.

Аннотация. Показано влияние аминокислотного и углеводородного фрагментов на величину пенообразующей способности N-ацилпроизводных аминокислот, содержащих остатки жирных кислот подсолнечного, пальмового и кокосового масел.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, N-ациламинокислоты, растительное масло, пенообразующая способность.

ВВЕДЕНИЕ

N-Ациламинокислоты, содержащие в своей структуре длинный гидрофобный углеводородный радикал, обладают амфифильными свойствами и находят широкое применение в качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ) в различных отраслях промышленности [1]. Такие ПАВ, как правило, характеризуются высокой биоразлагаемостью и низкой токсичностью, что делает их более предпочтительными относительно аналогов на основе продуктов нефтепереработки [2]. N-Ацилпроизводные аминокислот могут быть получены из возобновляемого сырья — природных белков и растительных масел, это обуславливает их многообразие и широкий спектр проявляемых свойств, в том числе антимикробных [3].

Цель данной работы состояла в исследовании влияния природы аминокислоты (глицин, саркозин, глутамин) и жирно-кислотного состава исходного растительного масла (подсолнечного, пальмового, кокосового) на пенообразующую способность соответствующих N-ацилпроизводных аминокислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение N-ацилпроизводных аминокислот, содержащих остатки жирных кислот растительных масел.

0.1 моль метиловых эфиров жирных кислот растительного масла поместили в плоскодонную колбу на 500 мл, нагрели при перемешивании до 160 °С. Медленно, в течение 2.0—2.5 ч, прикапы-

вали водный раствор натриевой соли аминокислоты (0.11 моль гидроксида натрия и 0.11 моль аминокислоты в 50 мл воды) так, чтобы температура смеси держалась в диапазоне 150—165 °С. Затем смесь выдержали 2 часа при 190 °С (при интенсивном перемешивании) и горячей перенесли в фарфоровую ступку (предварительно нагретую) и растерли. К полученной N-ациламинокислоте прилили 150 мл смеси петролейного и диэтилового эфиров (2 : 1). К полученному раствору добавили при перемешивании 10 % раствор соляной кислоты до pH = 1. Эфирный слой отделили на делительной воронке и сушили над безводным сульфатом натрия. Раствор декантировали, осушитель ополаскивали 20 мл смеси петролейного и диэтилового эфиров (2 : 1) и после декантации объединили с первым раствором. Петролейный и диэтиловый эфир удалили на роторном испарителе в вакууме водоструйного насоса. Остаток взвесили, растворили в 300 мл этилового спирта и добавили эквимольное количество гидроксида натрия (для производных глутаминовой кислоты использовали двукратный избыток гидроксида натрия для получения динатриевых солей), растворенного в этаноле. Выпавший осадок N-ациламинокислот, содержащих остатки жирных кислот растительного масла, отфильтровали, промыли этанолом и высушили.

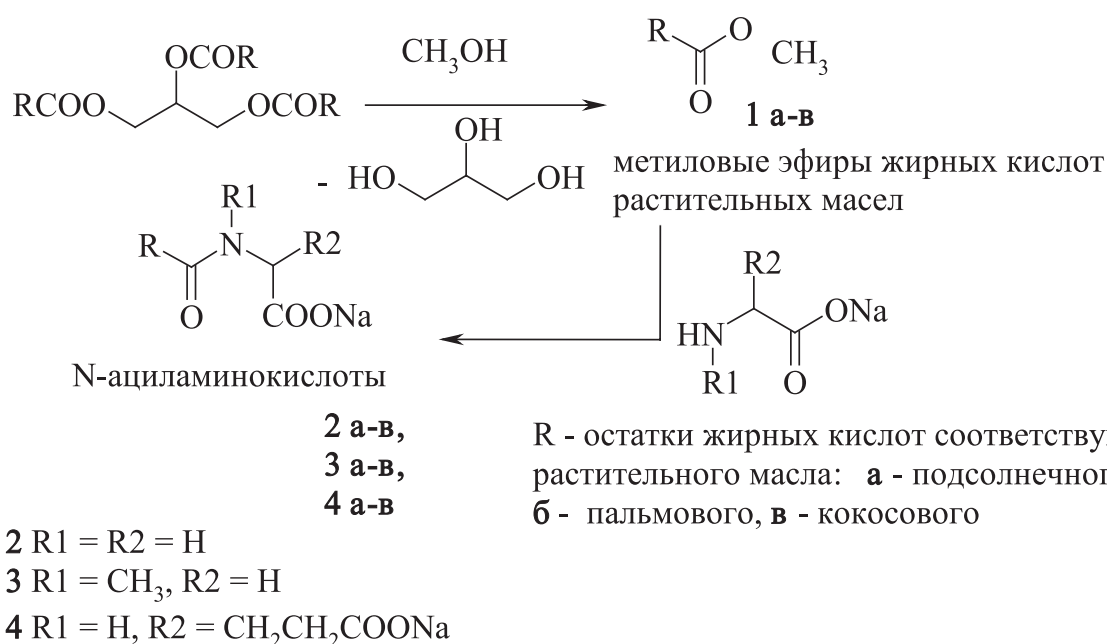
Пенообразующую способность N-ациламинокислот, содержащих остатки жирных кислот растительных масел, определяли согласно ГОСТ 22567.1-77.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уникальные свойства N-ациламино кислот, как поверхностно-активных веществ привели к их широкому применению в промышленности. Уже в течение многих лет они используются в средствах для ухода за полостью рта, кожей и волосами. Технологии получения таких ПАВ основаны на взаимодействии производных жирных кислот с солями α -амино кислот [4].

Физико-химические характеристики ПАВ зависят от многих факторов. На свойства производных аминокислот могут оказывать влияние природа аминокислоты: количество аминогрупп, количество карбоксильных групп, наличие заместителей у атома азота аминогруппы и т. д [1]. Введение в структуру ПАВ остатков жирных кислот различных масел также может влиять на поверхностно-активные свойства. Известно, что растительные жиры содержат разный набор остатков жирных кислот в зависимости от сырья, из которого они получены. Тропические масла содержат в основном остатки короткоцепочечных (C6-C12) насыщенных жирных кислот. Триглицериды подсолнечного и соевого масла содержат более 60% остатков олеиновой и линолевой кислот, то есть кислот с более длинным углеводородным радикалом, содержащим одну или несколько кратных связей (ГОСТ 30623-98).

В данной работе были изучены производные глицина, саркозина и глутаминовой кислоты, содержащие остатки жирных кислот различных растительных масел: подсолнечного, пальмового и кокосового. Исходные соединения получали взаимодействием метиловых эфиров жирных кислот соответствующего растительного масла с натриевыми солями аминокислот. Метиловые эфиры были получены по известным методикам [5—7].



Таким образом, первой стадией процесса является реакция переэтерификации метанолом триглицеридов растительных масел с образованием соответствующих метиловых эфиров 1 а-е. На второй стадии протекает реакция ацилирования с натриевыми солями аминокислот с образованием N-ацилпроизводных 2 а-в — 4 а-в.

Выбор аминокислот не случаен. Переход от глицина к его N-метилзамещенному аналогу — саркозину — позволил установить влияние свободной и N-замещенной аминогруппы амидного фрагмента на пенообразующую способность

и устойчивость пены. На примере N-ацилглутаминовой кислоты показано влияние дополнительной карбоксильной группы на эти характеристики. Изучение производных различных масел выявило зависимость пенообразующей способности и устойчивости пены от природы остатков жирных кислот.

Были изучены характеристики N-ациламино кислот 2 а-в — 4 а-в (табл. 1). Соединения 2 а-в — 4 а-в — кристаллические вещества белого цвета, хорошо растворимые в воде, содержащие до 98% активного вещества, небольшое количество

Таблица 1. Характеристики N-ацилпроизводных аминокислот 2а-в — 4 а-в

№	Вещество	Массовая доля акт. в-ва, % (ГОСТ 30828-2002)	pH (10% р-р) (ГОСТ 22567.5-93)	Содержание хлоридов, % (ГОСТ 30828-2002)	Йодное число, г I ₂ /100 г (ГОСТ Р ИСО 3961-2010)	Пенообразующая способность, мм (ГОСТ 22567.1-77)	Устойчивость пены, % (ГОСТ 22567.1-77)
2 а	N-ацилсаркозинаты, содержащие остатки жирных кислот подсолнечного масла	92	10.5	0.6	143.9	180	92
2 б	N-ацилсаркозинаты, содержащие остатки жирных кислот пальмового масла	93	10.0	0.6	24.8	205	95
2 в	N-ацилсаркозинаты, содержащие остатки жирных кислот кокосового масла	96	10.2	0.9	20.8	250	95
3 а	N-ацилглицинаты, содержащие остатки жирных кислот подсолнечного масла	98	9.9	0.9	146.0	200	93
3 б	N-ацилглицинаты, содержащие остатки жирных кислот пальмового масла	93	9.7	1.2	25.3	205	92
3 в	N-ацилглицинаты, содержащие остатки жирных кислот кокосового масла	91	9.5	0.6	19.0	215	91
4 а	N-ацилглутаматы, содержащие остатки жирных кислот подсолнечного масла	97	10.0	0.5	149.1	200	93
4 б	N-ацилглутаматы, содержащие остатки жирных кислот пальмового масла	89	12.1	0.7	31.6	230	92
4 в	N-ацилглутаматы, содержащие остатки жирных кислот кокосового масла	90	12.2	0.7	30.6	205	97

(до 1 %) хлорида натрия. Йодное число растет с увеличением степени ненасыщенности углеводородных радикалов остатков жирных кислот. Максимальные значения йодного числа (143.9—149.1 г I₂/100г) соответствуют производным подсолнечного масла.

Одной из основных характеристик ПАВ является пенообразующая способность [8—10]. Как видно из табл. 1, пенообразующая способность производных N-ацилсаркозина немного ниже, чем у аналогичных производных N-ацилглицина

и N-ацилглутамина (рис. 1). Вероятно, это влияние связано с возможностью образования водородных связей для производных, не содержащих заместителей у атома азота амидной группы.

Введение в молекулу ПАВ на основе аминокислот дополнительной карбоксильной группы приводит к значительному снижению величины поверхностного натяжения за счет возможности образования внутри- и межмолекулярных комплексов [11]. Однако значительного изменения пенообразующей способности N-ацилглутаматов по срав-

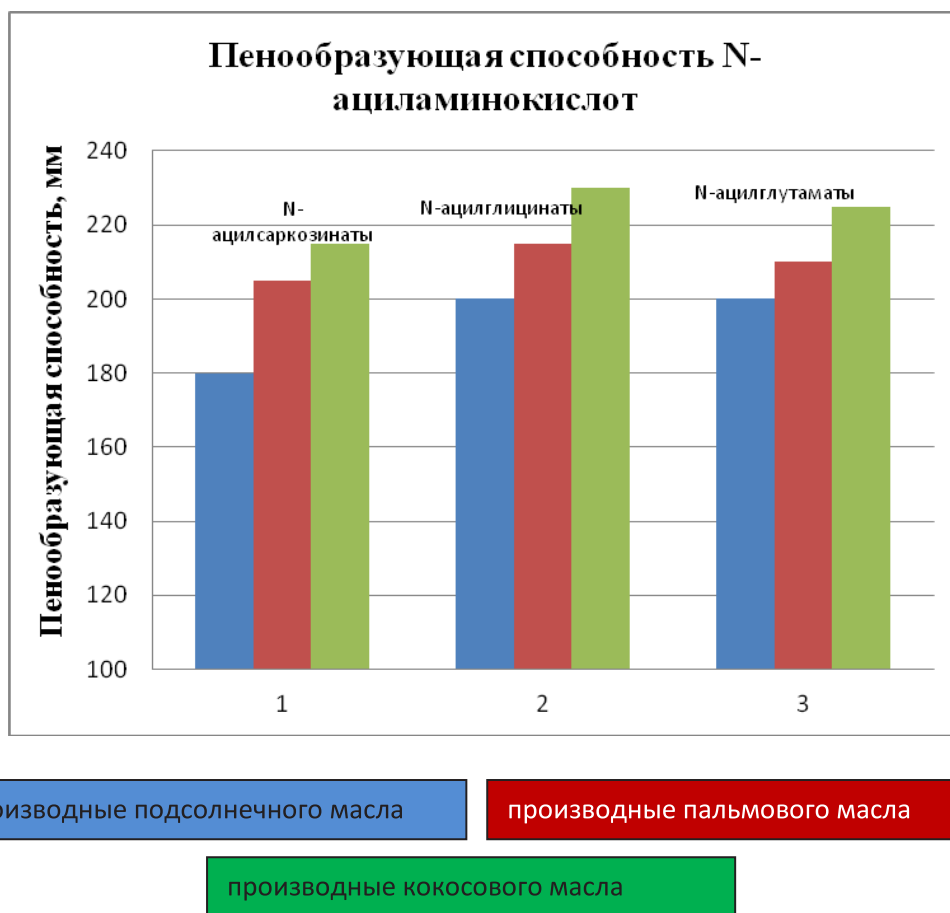


Рис. 1. Пенообразующая способность N-ациламинокислот 2а-в — 4 а-в

нению с N-ацилглицинатами и N-ацилсаркозинатами не наблюдается (рис. 1), то есть наличие двух карбоксильных групп в молекуле ПАВ не оказывает существенного влияния на их пенообразующие свойства.

Проведен анализ влияния природы остатков жирных кислот на пенообразующую способность полученных ПАВ для производных подсолнечного масла, содержащих большое количество ненасыщенных жирных кислот (С16-С18), пальмового масла, содержащих около 30% ненасыщенных жирных кислот, и кокосового масла, содержащих в основном насыщенные жирные кислот с 6—12 атомами углерода. Найдено, что пенообразующая способность производных всех типов масла отличается незначительно, однако все N-ацилпроизводные подсолнечного масла уступают в способности к пенообразованию. Таким образом, наличие в молекуле ПАВ более длинных (С18) остатков ненасыщенных жирных кислот приводит к снижению пенообразующей способности. Напротив, для всех производных кокосово-

го масла показатели пенообразующей способности максимальны (рис. 1).

Необходимо отметить, что устойчивость пены не зависит от жирно-кислотного состава исходного растительного масла и от структурных особенностей аминокислоты. Для всех синтезированных N-ацилпроизводных устойчивость пены выше 90%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для N-ациламинокислот, полученных на основе растительных масел, с увеличением длины и степени ненасыщенности углеводородного радикала в остатках жирных кислот происходит небольшое снижение пенообразующей способности. Для производных, имеющих заместитель у атома азота амидной группы, пенообразующая способность ниже, чем у незамещенных аналогов. Наличие в молекуле нескольких карбоксильных групп не оказывает влияния на пенообразующую способность. Устойчивость пены не зависит от жирно-кислотного состава исходных растительных триглицеридов и природы аминокислот.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 02.G25.31.0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nnanna A. Ifendu, Xia Jiding.* Protein-based surfactants. Synthesis, physicochemical properties and applications. New-York: Marcel Deccer, Inc., 2001. 290 p.
2. *Rodrigo O. Brito et al* // *Colloids Surf. B. Biointerfaces.* 2011. V. 86. № 1. P. 65
3. *Infante M. R. et al.* // *C. R. Chimie.* 2004. V. 7. P. 583.
4. *Crudden J. J. et al.* // *The Royal Society of Chemistry.* 1992. № 1. P. 95.
5. *Шихалиев Х. С. и др.* // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2013. Т. 15. № 4. С. 470.

6. *Gapes R. J., Baumgartner H., Nimcevic D. Dl.* Пат. 03042343 (2003). Австрия // заявл. 16.11.2001; опубл. 22.03.2003. 15 с.

7. *Fukunaga Kimitoshi, Yabuuchi Yurie.* Пат. 2453001 (2012). Япония // заявл. 09.07.2010; опубл. 16.05.2012. 18 с.

8. *Maria Helena Amaral et al.* // *J. Surfactants and Detergents.* 2008. V. 11. № 4. P. 275.

9. *Peter S. Piispanen et al.* // *J. Surfactants and Detergents.* 2004. V. 7. № 2. P. 161.

10. *Su Nee Tan et al.* // *Colloids Surf., A.* 2005. V. 263. № 1—3. P. 233.

11. *Bordes R., Holmberg K.* // *Colloids Surf., A.* 2011. V. 391. № 1—3. P. 32.

Шихалиева Ксения Джамильевна — к. х. н., ассистент кафедры химии, Воронежская государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко, тел.: (473) 2697726, e-mail: kaf261@rambler.ru

Ковыгин Юрий Александрович — к. х. н., доцент кафедры органической химии; Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208433, e-mail: kovygin@chem.vsu.ru

Картавец Павел Александрович — аспирант кафедры органической химии; Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208521, e-mail: pavlusha.vrn@mail.ru

Кружилин Алексей Александрович — магистрант кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208521, e-mail: fmspower@rambler.ru

Shikhaliyeva Ksenia Dzh. — Dr. Sci. (Chem.), Assistant, Chemistry Chair, Voronezh State Medical Academy named after N. N. Burdenko; tel.: (473) 2208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

Kovygin Yuriy A. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Organic Chemistry Chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208521, e-mail: kovygin@chem.vsu.ru

Kartevtsev Pavel A. — postgraduate student, Organic Chemistry Chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208433, e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Kruzhilin Aleksey A. — undergraduate student, Organic Chemistry Chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208433, e-mail: fmspower@rambler.ru