

ДЕТЕРГЕНТ ИЗ ИМИНОДИАЦЕТАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЖИРОВ И ПОЛИМУКОСАХАРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ ГИДРОЛИЗАТОВ БЕЛОКСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

© А. Ю. Цивадзе¹, А. Я. Фридман¹, А. Л. Максимов^{2,3}, А. К. Новиков¹, И. Я. Полякова¹, А. М. Горбунов¹, Н. Н. Петрухина², М. П. Шабанов^{1*}

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

* E-mail: sha444@yandex.ru

Поступила в Редакцию 30 октября 2019 г.

После доработки 16 января 2019 г.

Принята к публикации 10 января 2020 г.

Исследованы синтез, состав и строение перспективного нетоксичного и экологически безопасного детергента, состоящего из натриевых солей иминодиацетатных производных три- и диглицеридов жирных кислот и диацетатных производных полимукосахаридов. Сырьем для синтеза являются фракции, состоящие из жиров, натриевых солей полимукосахаридов и натриевых солей α-аминокислот, которые выделяются из жидких щелочных гидролизатов белоксодержащих отходов. Установлено, что производные полимукосахаридов с помощью водородных связей координируют вдоль цепей производные три- и диглицеридов с образованием комплексов хозяин–гость, причем углеводородные радикалы направлены в разные стороны. При растворении из комплексов формируются нитевидные частицы, включающие бифильные молекулы, смачиватели и комплексоны.

Ключевые слова: детергент; аминокислотные производные; иминодиацетатные производные; полимукосахариды

DOI: 10.31857/S0044461820030032

Современные детергенты — это композиции бифильных молекул, смачивателей и комплексонов [1–3]. Радикалы бифильных молекул внедряются в нерастворимые органические загрязнения таким образом, что ионные группы остаются на поверхности. С ними нековалентно связываются молекулы смачивателей, тем самым обеспечивая возможность комплексонам разлагать минеральные отложения, способствуя флокуляции загрязнений в водную фазу. В качестве бифильных молекул используют соли карбоновых и сульфокислот или четвертичные аммониевые основания с углеводородными радикалами от 14 до 22 атомов углерода, смачиватели — растворимые полиспирты или производные полисахаридов, комплексоны — соли нитрилотриуксусной или эти-

лендиаминтетрауксусной кислоты [4, 5]. В органических загрязнениях, как правило, имеются соединения, содержащие катионы металлов с анионами жирных или нефтяных кислот, со смолами, порфиринами и др. Они стабилизируют структуру флоккул, затрудняя их распад с выделением полезных продуктов (нефть, индустриальные масла, жиры и др.), а также ингибируют биологическую деградацию [6]. Используемые комплексоны не способны внедриться в органические загрязнения, а смачиватели в ряде случаев адсорбируются на минеральных отложениях, затрудняя доступ комплексонам. Поэтому особый интерес представляют детергенты из бифильных молекул и смачивателей с комплексоными группами. При внедрении радикалов бифильных молекул в фазу органических

загрязнений полярные группы поликомплексонов будут связывать ионы металлов в органической фазе, а при связывании с ионными группами бифильных молекул — одновременно разлагать отложения.

Примером такого детергента является продукт, названный поликомплексоном, который является смесью натриевых солей иминодиацетатных производных три- и диглицеридов жирных кислот и полимукосахаридов. Поликомплексон был получен из нерастворимой фракции, которая выделяется из жидких щелочных гидролизатов белоксодержащих отходов. Синтез проводят аналогично синтезу карбоксилсодержащих комплексонов из аминокислот. На основе поликомплексона были разработаны рецептуры технических моющих средств и чистящих средств бытовой химии, которые способны отмывать поверхности различных материалов от жировых, масляных и нефтяных загрязнений и минеральных отложений даже при комнатной температуре [7, 8]. До настоящего времени не установлены состав и строение поликомплексона, поэтому механизм его действия как детергента не имеет практической обоснованности.

Цель работы — исследование стадий синтеза поликомплексона, установление его состава и строения.

Экспериментальная часть

В работе исследовали образец фракции, выделенной из продукта щелочного гидролиза под действием водяного пара в условиях ограниченной гидратации отходов мездрения обезжиренных шкур крупного рогатого скота (ООО «Центр»). Состав фракции: натриевые соли α -аминокислот (мольное содержание $N_K = 3.39$ моль \cdot кг $^{-1}$) из белков соединительной ткани. Согласно данным [9], поликомплексон содержит 22.6% полимукосахаридов (преимущественно гиалуроновой кислоты) из гликопротеинов соединительной ткани и подкожной клетчатки, 36.7% глицеридов из липопротеинов соединительной ткани, а именно триглицериды с ненасыщенными радикалами олеиновой, линоленовой, арахионовой кислот и диглицериды с насыщенными радикалами стеариновой, пальмитиновой и миристиновой кислот. В работе применяли HCl («чистый»), KOH («чистый»). Для производства поликомплексона была задействована промышленная установка ООО «Центр».* Рентгенофлуоресцентный

анализ был выполнен с использованием рентгенофлуоресцентного волнового спектрометра ARL Perform'X (Thermo Fisher Scientific, New Wave). Содержание азота определяли методом Кьельдаля путем мокрого озоления органических веществ образца серной кислотой при нагревании. Иодное число в жирах определяли методом Гануса, который основан на использовании бромистого иода, который количественно присоединяется по кратным связям. Для определения содержания Cl^- применяли аргентометрию методом Фаянса, основанную на прямом титровании стандартным раствором $AgNO_3$ и применении адсорбционных индикаторов. Количественное определение натрия проводили пламенно-фотометрическим методом анализа, исследуемый раствор вводили в распыленном виде в пламя (анализатор пламенно-фотометрический ФПА-01). Потенциометрическим титрованием определяли константу диссоциации кислоты. Измерение средней молекулярной массы жиров осуществляли вискозиметрическим методом. Использовали вискозиметр Уббелоде, в качестве растворителя брали дихлорэтан (стандарт — глицеринтристеарат). Микрофотография была получена на микроскопе Motic DM-BA 300. ИК-спектр получен на ИК-Фурье-спектрометре Perkin Elmer 2000.

Изучение состава образца проводили методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) с использованием масс-спектрометра Bruker autoflex speed TOF/TOF, оснащенного твердотельным лазером ($\lambda = 355$ нм) в линейном режиме при регистрации положительных ионов в диапазоне регистрируемых масс 200–1500 Да, а также в линейном режиме при регистрации положительных ионов в диапазоне регистрируемых масс 500–5000 Да. В качестве матрицы использовали 2,5-бензойную кислоту, которую растворяли в хлористом метиле (30 мг \cdot мл $^{-1}$). Растворы матрицы и аналитов (2 мг \cdot мл $^{-1}$ в толуоле) наносили последовательно после высыхания предыдущего слоя в порядке матрица–аналит–матрица. Для обработки полученных данных использовали программный пакет Bruker Compass 1.4.

Синтез поликомплексона проводился в несколько стадий, на первой стадии провели обработку отходов мездрения обезжиренных шкур крупного рогатого скота водяным паром с добавлением формальдегида. После завершения реакции с формальдегидом продолжали обрабатывать полученную смесь водяным паром для удаления формальдегида, не вступившего в реакцию. Массовая доля веществ, отогнанных с водяным паром, 49.3%, средняя молекулярная масса ~ 1184 г \cdot моль $^{-1}$, $N_{\text{иод}} = 0$, $N_A = 1.44$ моль \cdot кг $^{-1}$ в пересчете на сухое вещество.

* Tsivadze A., Fridman A. Wasteless Processing of Renewable Protein and Carbohydrate-Containing Waste into Consumer Good // Handbook of Ecomaterials / Eds Leticia Myriam T.-M., Kharisova O. V., Kharisov B. I. Springer, 2018. P. 2098.

На второй стадии к полученному продукту реакции добавляли натриевую соль монохлоруксусной кислоты, выдерживали при комнатной температуре в течение 3 сут, после чего отделяли твердый продукт (поликомплексон) от раствора. Общее содержание ионов Cl^- в реакционной смеси 84.5 моль, содержание анионов иминодиуксусной кислоты — 6.8 моль.

Обсуждение результатов

Поликомплексон представляет собой желто-серую пастообразную массу (табл. 1, 2). Для разделения поликомплексона на компоненты был использован метод выделения комплексона из реакционных масс при рН изоэлектрической точки. При комнатной температуре и постоянном интенсивном перемешивании к поликомплексону добавляли $\text{HCl}_{\text{конц}}$ до рН 4. Образец разделился на две фракции: жироподобную серую массу (I) и желто-коричневую жидкость, упариванием которой был получен рыхлый порошок (II).

При исследовании фракции I исходили из того, что она является смесью продуктов последовательных превращений три- и диглицеридов. Уменьшение $N_{\text{иод}}$ до нуля на первой стадии свидетельствует о присоединении к двойной связи радикала соли аминокислоты с участием формальдегида, при котором

в цепь включается ОН-группа и натрий аминокислотный радикал через группу $-\text{CH}_2-$. Средняя молекулярная масса натриевой соли аминокислоты около $120 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Средний состав отвечает формуле $\text{C}_{3.8}\text{H}_{11}\text{O}_{2.2}\text{N}_{1.2}\text{Na}$. Молекулярная масса продукта увеличилась до $1184 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ (на величину, близкую к молекулярной массе аминокислотного радикала), что свидетельствует о реакции присоединения. Происходит включение еще одного радикала соли аминокислоты (вероятно, по реакции Манниха с участием подвижного водорода из СН-группы глицеридного радикала). На второй стадии все натрий аминокислотные группы превратились в натрий иминодиацетатные группы. Следовательно, полученная фракция I представляет собой смесь триглицеридных производных с радикалами из 18 и 20 атомов углерода с несколькими натрий иминодиацетатными группами, а также производных три- и диглицеридов с радикалами из 18, 16 и 14 атомов углерода и одной натрий иминодиацетатной группой. Схема синтеза приведена на рис. 1.

С помощью рентгенофлуоресцентного анализа был установлен элементный состав фракции I (табл. 1), а состав структурных фрагментов компонентов — с помощью спектров (рис. 2) времяпролетной масс-спектрометрии с матрично-активационной лазерной десорбцией [10]. При интерпретации спектра

Таблица 1

Элементный состав поликомплексона и полученных из него фракций

Элемент	Поликомплексон	Содержание, %	
		фракция I, выделенная из поликомплексона	фракция II, выделенная из поликомплексона
C	33.5	60.2	33.5
H	9.4	11.5	9.4
N	2.0	2.8	5.0
Na	5.7	3.8	9.8
Cl	—	—	15.3

Таблица 2

Физико-химические характеристики поликомплексона

Показатель	Значение
Интервал температур плавления, °С	88–92
Интервал температур обезвоживания, °С	120–130
рН водной вытяжки	7
Взаимодействие с полярными растворителями	Нерастворим
Взаимодействие с неполярными растворителями	Образование устойчивой коллоидной системы

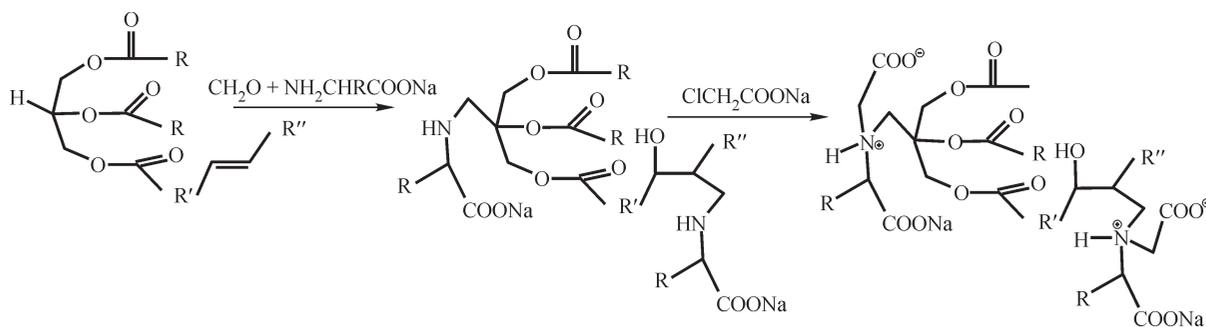


Рис. 1. Схема синтеза натрия иминдипроизводных производных три- и диглицеридов.

средний состав натрия иминодиацетатного радикала представляет собой $C_{6,8}H_{14}O_{4,2}N_{1,2}$ с молекулярной массой около 185. Полосы в области 1650–1620 и 1400–1320 m/z относятся к производным триглицеридов с радикалами из линоленовой и арахидоновой кислот и тремя или четырьмя иминодиацетатными группами, около 1232 m/z — к производным триглицеридов с радикалами из олеиновой кислоты и двумя иминодиацетатными группами, в области 1096, 1060 и 967 m/z — к производным диглицеридов с радикалами стеариновой, пальмитиновой и миристиновой кислот и одной иминодиацетатной группой, около 816, 792 и 760 m/z — к производным диглицеридов с радикалами стеариновой, пальмитиновой и миристиновой кислот и одной иминодиацетатной группой. Группа полос в области 590–510 m/z относится к продуктам деструкции, образующимся при разрыве связей в сложноэфирных группах в производных три- и диглицеридов стеариновой, пальмитиновой и миристиновой кислот и одной иминодиацетатной

группы. Эти данные отражают состав жиров в исходной фракции.

Обработка данных рН-метрического титрования 1%-ного раствора фракции I (рис. 3) показала, что в ее составе имеются иминодиацетатные группы с pK около 8.2–8.3 и с pK около 9.1–9.2. Их мольное соотношение составляет 1:1.47–1:1.52. Для N -алкилимидиацетатов pK диссоциации бетаинового иона водорода составляет 9.1–9.6, влияние кислородсодержащих радикалов, таких как эфирные группы, близко расположенных к азоту, приводит к уменьшению основности бетаинового иона водорода. Исходя из этого, можно предположить, что в составе фракции иминодиацетатные группы являются заместителями как в глицеридном радикале, так и в углеводородных радикалах из ненасыщенных кислот.

При исследовании фракции II исходили из того, что при разделении поликомплексона на две фракции в жидкую фазу перешли молекулы $NaCl$, которые образовались при нейтрализации иминодиацетатных

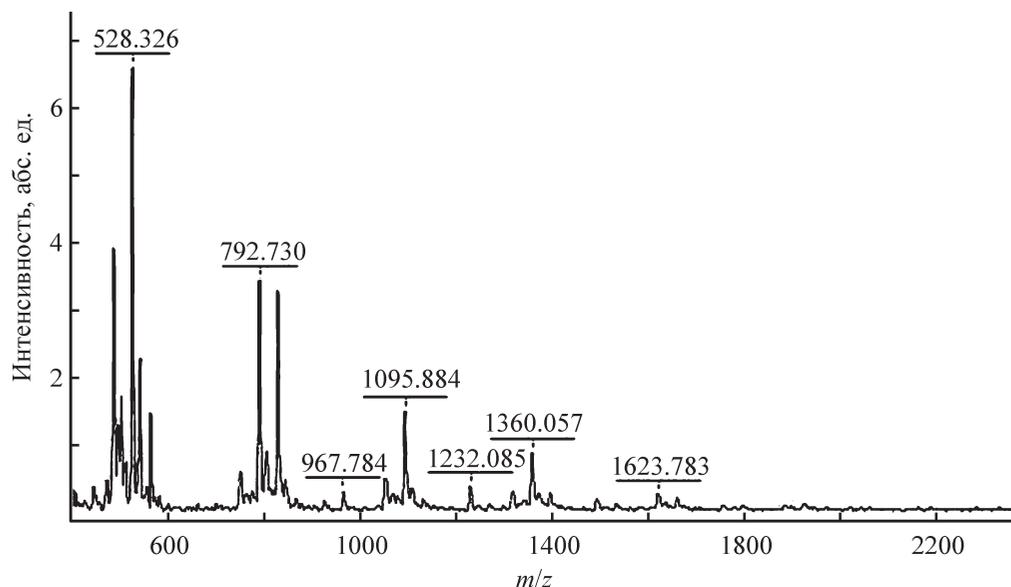


Рис. 2. Спектр времяпролетной масс-спектрометрии с матрично-активационной лазерной десорбцией фракции I.

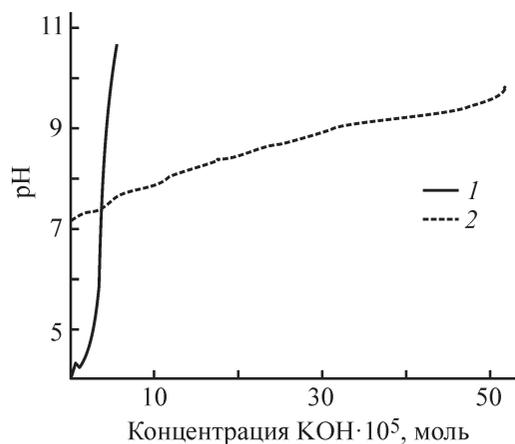


Рис. 3. Кривые рН метрического титрования. Фракция, выделенная из поликомплексона: 1 — I, 2 — II.

и карбоксильных групп. Элементный анализ фракции II (табл. 1) позволяет утверждать, что иминодиацетатным производным полисахаридов отвечает брутто-формула $C_{26}H_{35}O_{19.4}N_{3.4}$.

В ходе потенциометрического титрования раствора фракции II (рис. 3) был получен диапазон рН 7.5–11.1, который характерен для моносодиевой соли иминодиуксусной кислоты. Из результатов титриметрии и данных о составе иминодиацетатного радикала было установлено, что в каждом радикале имеются по две иминодиацетатные группы. Схема синтеза данной фракции приведена на рис. 4.

Строение поликомплексона. Строение поликомплексона определяли по данным ИК-спектроскопии [11] двух фракций — I и II (рис. 5). В спектре поликомплексона в области 3600–3150 cm^{-1} имеется сложная полоса с максимумом 3362 cm^{-1} , широким

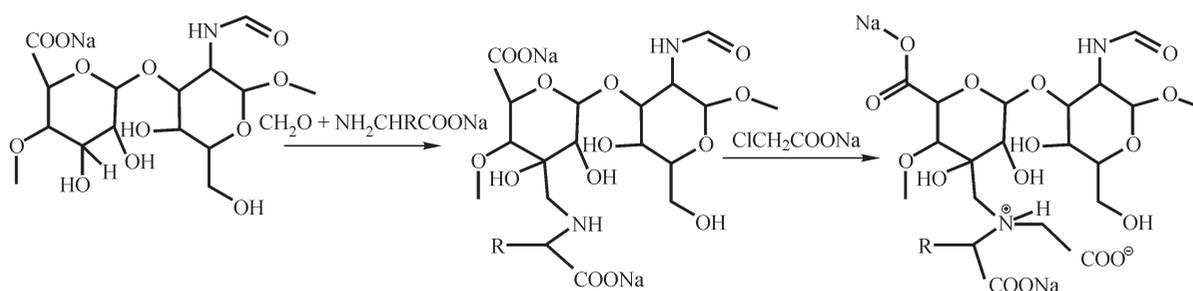


Рис. 4. Схема синтеза натрий иминдипроизводных производных полимукосахаридов.

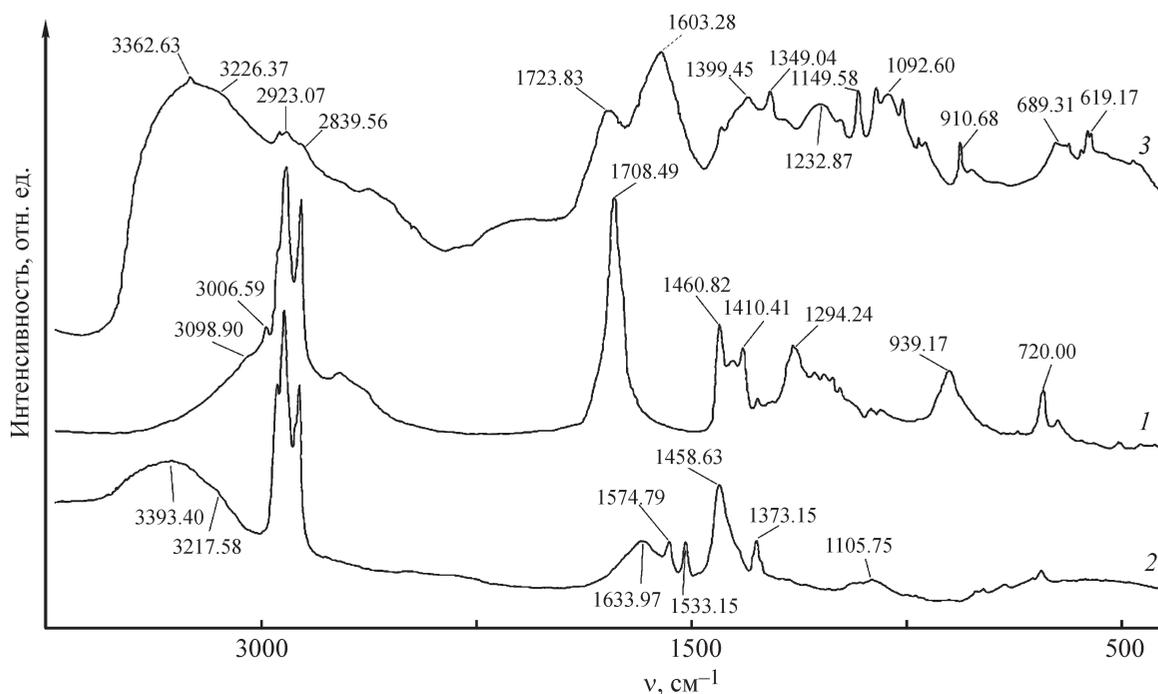


Рис. 5. ИК-спектры фракции I, выделенной из поликомплексона (1), фракции II, выделенной из поликомплексона (2), поликомплексона (3).

плечом 3326 см^{-1} . В этой области находятся полосы колебаний связанной воды и ОН-групп из полисахаридов. Полосу 3016 см^{-1} можно отнести к N-H^+ колебаниям в иминодиацетатных группах. Полосы 1723 , 1232 , 1150 и 1092 см^{-1} соответствуют частотам C=O и C-O-C колебаний в сложноэфирных группах. Полосы в области $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ с максимумом 1644 см^{-1} и плечом $1610\text{--}1595\text{ см}^{-1}$ можно отнести к деформационным колебаниям связанных молекул воды и антисимметричным колебаниям карбоксильных групп, а полосы около 1418 см^{-1} — к симметричным колебаниям карбоксильных групп. Полоса 939 см^{-1} и плечо 916 см^{-1} относятся к колебаниям неискаженных и искаженных гликозидных групп [6].

В спектре I (рис. 5) проявились полосы 3098 и 3036 см^{-1} N-H^+ колебаний в иминодиацетатных группах — заместителях в углеводородных и глицеридных радикалах. Изменилось положение полос колебаний сложноэфирных групп: полоса C=O колебания сместилась к 1723 см^{-1} , а полосы C-O-C колебаний — к 1294 , $1170\text{--}1160$ и $1100\text{--}1092\text{ см}^{-1}$. В спектре II (рис. 5) полоса ОН колебаний в полисахаридах сместилась к 3319 см^{-1} , а плечо — к 3217 см^{-1} и уменьшилась его интенсивность, исчезло плечо в области 3050 см^{-1} , а полоса N-H^+ колебания, полосы колебаний карбоксильных групп находятся около 1634 и 1458 см^{-1} . В области $910\text{--}925\text{ см}^{-1}$ изменилась структура полос колебаний.

В поликомплексоне в среднем на три целлюбиозных звена производных полимукосахаридов приходится две молекулы производных три- или диглицерида.

Смещение полос в ИК-спектрах показало, что в поликомплексоне имеется развитая система водородных связей. Под их влиянием происходит координация производных триглицеридов производными полимукосахаридов в молекулярные комплексы хозяин-гость. Данные ИК-спектроскопии подтверждают наличие в поликомплексоне межмолекулярных водородных связей, а между монопротонированными иминодиацетатными, карбоксильными, карбамидными, гидроксидными и гликозидными группами — со стороны производных полимукосахаридов и монопротонированных иминодиацетатных и сложноэфирных групп производных триглицеридов. При этом углеводородные радикалы ориентированы в различные стороны вдоль полисахаридных цепей. Эти данные подтверждаются и микрофотографиями растворов поликомплексона (рис. 6), на которых видны нитевидные частицы. Структура обусловлена тем, что макромолекулы полимукосахаридов включают в себя $6400\text{--}6500$ целлюбиозных радикалов. В иминодиа-

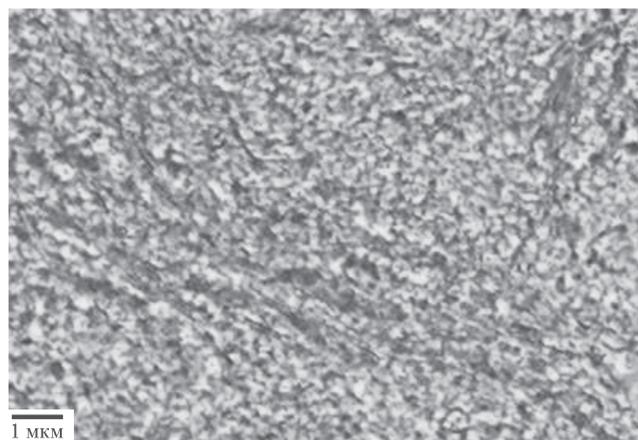


Рис. 6. Микрофотографии частиц поликомплексона.

цетатных производных полимукосахаридов вдоль цепей плотно распределены окси-, карбоксильные и иминодиацетатные группы.

Выводы

На основании проведенных исследований можно утверждать, что поликомплексон является детергентом, в котором сочетаются свойства бифильных молекул, смачивателей и комплексонов нового поколения. Снижение содержания металлов в нефти, выделенной из растворов после обработки емкостей растворами поликомплексона от нефтешламов, свидетельствует о том, что при флокуляции загрязнений с помощью поликомплексона происходит разрушение соединений металлов в органических фазах.

Свойства поликомплексона обусловлены составом сырья — фракции, выделяемой из жидких щелочных гидролизатов белоксодержащих отходов. В ее составе содержатся малодоступные и дорогостоящие соединения, такие как гиалуроновая кислота и триглицериды с радикалами линоленовой и арахидоновой кислот. Поликомплексон может стать доступным и распространенным детергентом, так как метод его получения из белоксодержащих отходов является экономичным и экологичным. Использование его в синтезе безопасных технических моющих средств и товаров бытовой химии существенно сократит расходы нефти для их производства.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-24137.

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии, у остальных соавторов конфликт интересов, требующий раскрытия в данной статье, отсутствует.

Информация об авторах

Цивадзе Аслан Юсупович, д.х.н., академик РАН, научный руководитель ИФХЭ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5601-440X>

Фридман Александр Яковлевич, д.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9763-8961>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН, директор ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Новиков Александр Константинович, к.х.н., н.с. ИФХЭ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8099-3791>

Полякова Ирина Яковлевна, к.х.н., с.н.с. ИФХЭ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2161-2765>

Горбунов Александр Матвеевич, к.ф.-м.н., с.н.с. ИФХЭ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8705-9993>

Петрухина Наталья Николаевна, к.т.н., с.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6125-902X>

Шабанов Максим Петрович, аспирант ИФХЭ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2988-5618>

Список литературы

- [1] *Kumar S., Bhattarai A.* Applications of surfactants in modern science and technology // *Modern Trends in Science and Technology*. 2013. P. 147–158.
- [2] *Ponnusamy T., Dubal S. A., Momin S. A.* Studies in detergency: Influence of different factors for removing motor oil stain from the cotton fabric // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2008. V. 29. N 8. P. 1123–1128. <https://doi.org/1080/01932690701817842>
- [3] *Oliveira A. G., Chaimovi H.* Effect of detergents and other amphiphiles on the stability of pharmaceutical drugs // *J. Pharm. Pharmacol.* 1993. V. 45. P. 850–861.
- [4] *O'Lenick A. J.* Anionic/cationic surfactant complexes // *Cosmetics & Toiletries magazine*. 2005. V. 120. N 11. P. 63–64. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3084.2082>
- [5] *Khan N., Brettmann B.* Intermolecular interactions in polyelectrolyte and surfactant complexes in solution // *Polymers*. 2019. V. 11. N 51. P. 1–29. <https://doi.org/10.3390/polym11010051>
- [6] *Sandrin T. R., Maier R. M.* Impact of metals on the biodegradation of organic pollutants // *Environ Health Perspect.* 2003. V. 111 N 8. P. 1093–1101. <https://doi.org/10.1289/ehp.5840>
- [7] *Максимов А. Л., Цивадзе А. Ю., Фридман А. Я., Новиков А. К., Петрухина Н. Н., Шабанов М. П., Полякова И. Я., Горбунов А. М., Наранов Е. Р.* Использование поликомплексонов для отмычки поверхностей от резервуарных нефтешламов с извлечением нефти // Тр. конгр. с междунар. участием и конф. молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2019. С. 317.
- [8] *Алтунина Л. К., Сваровская Л. И.* Композиции на основе поверхностно-активных веществ для рекультивации нефтешламов // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 2. С. 150–153. <https://doi.org/10.1134/S0965544112010033>
- [9] *Каспарьянц С. А.* Современные представления о структуре и свойствах коллагена. М.: МВА, 1981. С. 68.
- [10] *Castellino S, Groseclose M. R., Wagner D.* MALDI imaging mass spectrometry: Bridging biology and chemistry in drug development // *Bioanalysis*. 2011. V. 3. N 21. P. 2427–2441. <https://doi.org/10.4155/bio.11.232>
- [11] *Mossoba M. M., Milosevic V., Milosevic M., Kramer J. K., Azizian H.* Determination of total trans fats and oils by infrared spectroscopy for regulatory compliance // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. V. 389. N 1. P. 87–92. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1262-7>