

УДК 577.1+547.261

М. Б. УМЕРЗАКОВА*, Б. К. ДОНЕНОВ, Р. Б. САРИЕВА, Ж. Н. КАЙНАРБАЕВА

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан.

*E-mail: umerzak@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИРОВАННОГО ПРОИЗВОДНОГО ЖИРНЫХ КИСЛОТ МАСЛА СПИРУЛИНЫ

Аннотация. В работе получено новое сульфированное производное жирных кислот масла *Спирулины*. Данное производное получают из сухой биомассы микроводоросли в несколько стадий: экстракция липидов из сухой биомассы, метилирование липидов, аминирование образовавшихся метиловых эфиров жирных кислот *Спирулины*, модификация амида малеиновым ангидридом и последующая реакция синтезированного моноэфира с бисульфатом натрия. Оптимизированы условия всех стадий синтеза сульфированного производного. Продукты реакций идентифицированы методом ИК спектроскопии.

Ключевые слова: биомасса, масло *Спирулины*, аминирование, ацилирование, сульфирование.

В настоящее время микроводоросли *Спирулина (Spirulina platensis)* благодаря своим уникальным свойствам, используются в качестве объектов технологии. Биоресурсы водного происхождения рассматривались как сырье для изготовления технической, пищевой и кормовой продукции.

Spirulina platensis представляет собой набор сине-зелёных нитей, состоящих из цилиндрических клеток, уложенных в неразветвленные нити [1, 2]. Интенсивные исследования в этой области показали их перспективность для производства биоразлагаемых поверхностно-активных веществ (ПАВ), что на сегодняшний день является важной задачей для сохранения экосистемы [3-7].

Для создания нового поколения биоразлагаемых ПАВ на основе *Спирулины* представляет интерес их синтетическая модификация. Для этой цели рационально использовать масло *Спирулины* (липидная фракция), которое выделяют из сухой биомассы микроводорослей экстракцией хлороформом, метаноламили их смесью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моноэтаноламин ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), гидроксид натрия (NaOH), бисульфат натрия (NaHSO_3) фирмы «AldrichBayerMaterial» (США) марки «хч» использовали без дополнительной очистки.

Хлороформ (CHCl_3), метанол (CH_3OH), малеиновый ангидрид ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$) очищали согласно методикам [8].

Получение амида, моноэфира малеиновой кислоты и жирных кислот масла *Спирулины*, натриевой соли сульфированного моноэфира проводили согласно методикам, описанным в работах [9,10].

Масло *Спирулины* получали экстракцией смесью хлороформа и метанола ($\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}=1:1$ объемных соотношений) навески сухой биомассы водоросли при перемешивании при $t=50^\circ\text{C}$. Полученный экстракт после фильтрования собирали в мерную пробирку. Затем из него удаляли растворитель испарением.

ИК-Фурье спектры исходных соединений и конечных продуктов синтеза производных жирных кислот масла *Спирулины* снимали на приборе «Nicolet 5700» производства ThermoElectronCorporation (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Авторами [11] было установлено, что у биоразлагаемых ПАВ на основе олеиновой кислоты, полученных реакцией аминирования и последующим сульфированием, в интервале концентраций 0,005–0,2% поверхностное натяжение снижается от 31,25 до 3,21 мН/м, мицеллы образуются при концентрации 0,15% и выше. Диэтаноламид олеиновой кислоты проявляет снижение поверхностного натяжения в пределах от 37,7 до 4,82 мН/м, мицеллообразование происходит при концентрации $>0,15\%$. Из этого следует, что сульфированные ПАВ обладают лучшей в сравнении с амидными соединениями поверхностной активностью. Следовательно, получение сульфированных производных жирных кислот масла *Спирулины* представляет большой интерес при разработке на основе биомассы макроводорослиновых биоразлагаемых ПАВ.

Применительно к объекту наших исследований – маслу *Спирулины*, для получения сульфированного ПАВ предварительно проводили реакцию аминирования с образованием амидов жирных кислот данной микроводоросли. Жирные кислоты липидных фракций микроводорослей традиционно получают в виде метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) метилированием липидов метанолом согласно описанному в работе [9].

Для амидирования МЭЖК масла *Спирулины* в трехгорлую колбу, снабженную затвором и электромеханической мешалкой (для непрерывного перемешивания реакционной смеси в течение всего процесса) загружают 10 г МЭЖК и 2,2 мл моноэтаноламина, реакционную смесь нагревали до 100°C при этой температуре добавили катализатор 0,1 г NaOH. Затем постепенно поднимали температуру до 120°C и реакцию при этой температуре вели в течение 3 ч. Выход продукта амидированных жирных кислот масла *Спирулины* составляет 90%. Схему реакции можно представить следующим образом:



Аминосульфокислоты являются «внутренними солями» слабых оснований и сильных кислот, поэтому с кислотами они не взаимодействуют, а со щелочами образуют соли. Как отмечено [12], моносульфокислоты первичных аминов получают «методом запекания», который основан на способности кислых сульфатов первичных ароматических аминов превращаться при температурах порядка 180 °С в аминосульфокислоты, главным образом параряда. Так, при нагревании нескольких часов при 180–190°С свежеприготовленного сульфата анилина образуется *n*-аминобензолсульфокислота (сульфаниловая кислота). Однако для ненасыщенных кислот это неприемлемо и подобную реакцию проводят в более мягких условиях, как показано в статье [11]. Аналогичным способом возможно проведение сульфирования амидов жирных кислот *Спирулины* с подбором необходимых температурных, концентрационных и временных параметров реакции.

Поэтому нами была оптимизирована методика получения аминосульфокислоты жирных кислот масла *Спирулины* с использованием серной кислоты: в реакционный раствор, полученный после аминирования МЭЖК *Спирулины* (10 г) добавляли 10 мл H₂SO₄ (20% водный раствор), реакцию проводили при температуре 50–60 °С в течение 17 ч (3 рабочих дня). Однако в результате сульфирования амида жирных кислот *Спирулины* серной кислотой было обнаружено, что происходит разложение реакционной смеси, т.е. она, визуально, расслоилась.

Вследствие этого для сульфирования МЭЖК *Спирулины* было решено применить NaHSO₃, через стадию ацилирования амида масла *Спирулины* малеиновым ангидридом, аналогично описанному в работе [10].

Как и в случае получения амидосульфокислоты с применением серной кислоты, предварительно провели стадию аминирования МЭЖК *Спирулины*: в трехгорлую колбу, снабженную затвором и электромеханической мешалкой (для непрерывного перемешивания реакционной смеси в течение всего процесса), загружали 50 г МЭЖК *Спирулины* и 11 мл моноэтаноламина. Затем реакционную смесь доводили до 100°С и при этой температуре в течение 0,5 ч добавляли катализатор 0,1 г NaOH. Далее постепенно поднимали температуру до 120°С и при этой температуре синтез проводили в течение 3 ч.

Исходный раствор масла *Спирулины* и раствор, полученный в результате амидирования МЭЖК, проанализировали методом ИК-спектроскопии (рисунки 1, 2). Как видно из 1, характеристическая полоса, ответственная за СО-группу сложного эфира, в спектре масла *Спирулины* прописывается в области $\nu_{1708,2} \text{ см}^{-1}$. В спектре аминированных МЭЖК *Спирулины* (рисунок 2) эта полоса исчезает и появляется полоса в области $\nu_{1642,6} \text{ см}^{-1}$, соответствующая амидным группам модифицированных жирных кислотлипидной фракции. И, таким образом, реакция амидирования прошла практически полностью.

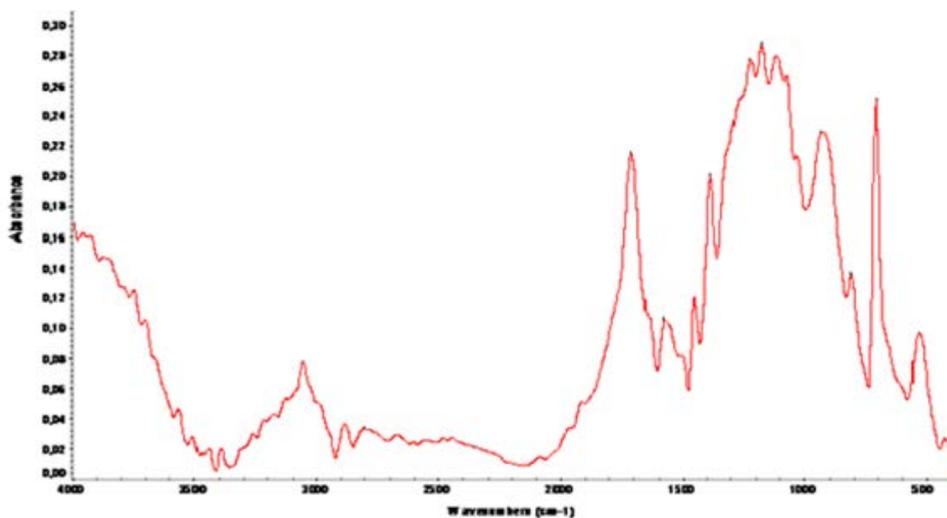


Рисунок 1 – ИК-спектр масла *Спирулины* в растворе на стеклах КВг

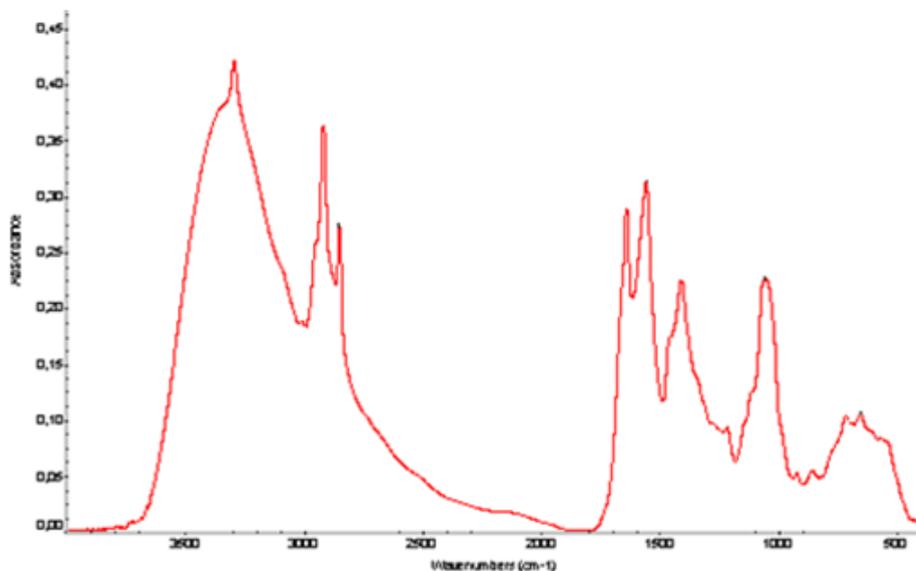


Рисунок 2 – ИК-спектр амида жирных кислот *Спирулины* в растворе на стеклах КВг

Для получения сульфированных биоразлагаемых ПАВ первоначально была проведена модификация амида масла *Спирулины* малеиновым ангидридом. Как известно из учебника по органической химии, в синтетической химии ангидриды часто применяют для ацилирования – реакции замещения атома водорода органических соединений остатком карбоновой кислоты RCO.

Реакцию ацилирования амида жирных кислот масла *Спирулины* с образованием моноэфира малеинового ангидрида и указанных жирных кислот проводили при соотношении амид жирных кислот *Спирулины*: малеиновый ангидрид=2:1 (35 и 15,51 г, соответственно), при температуре реакции 100°C и времени реакции 3 ч.

Полученный продукт идентифицировали методом ИК-спектроскопии (рисунок 3). На спектре продуктов реакции конденсации амида жирных кислот *Спирулины* с малеиновым ангидридом появляется полоса в области $\nu_{1711,5} \text{ см}^{-1}$, соответствующая кислотным группам, образовавшимся в ходе реакции. В спектре сохраняется полоса при $\nu_{1636,4} \text{ см}^{-1}$, ответственная за NH-группы. На спектре также имеется полоса валентных колебаний в области 1265 см^{-1} , свидетельствующая о наличии связи R-O-R', т.е. подтверждается образование в результате проведенной реакции ацилирования моноэфира малеинового ангидрида и жирных кислот масла *Спирулины*.

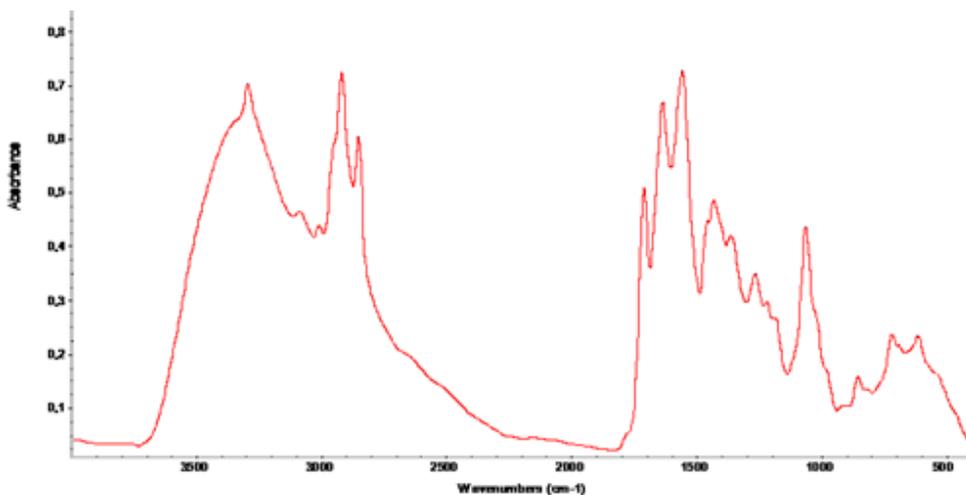


Рисунок 3 – ИК-спектр моноэфирамалеинового ангидрида и жирных кислот масла *Спирулины*

Сульфирование масла *Спирулины*, как отмечено выше, проводили с применением NaHSO_3 . С этой целью к полученному раствору моноэфира малеинового ангидрида и жирных кислот масла *Спирулины* добавляли 30 % водный раствор бисульфата натрия (15,74 г.). Температуру реакции 110°C поддерживали в течение 1,5 ч.

Были подобраны условия очистки конечного продукта для удаления нежелательных примесей и непрореагировавших компонентов: неоднократным промыванием различными органическими реагентами. В результате очистки конечного продукта сульфирования – моноэфира малеинового ангидрида и жирных кислот масла *Спирулины* – было определено, что при использовании петролейного эфира для промывки исследуемого раствора (2–3 разовая промывка) из него практически полностью удаляют нежелательные примеси и непрореагировавшие вещества. Очищенный продукт был проанализирован методом ИК-спектроскопии.

В спектре сульфированного производного жирных кислот *Спирулины* (рисунок 4) полоса поглощения в области $1643,5 \text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям NH-групп. Также имеется полоса с хорошей интенсивностью при $1388,3 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям связи S=O, что доказывает наличие сульфогрупп в модифицированной форме амида жирных кислот *Спирулины*.

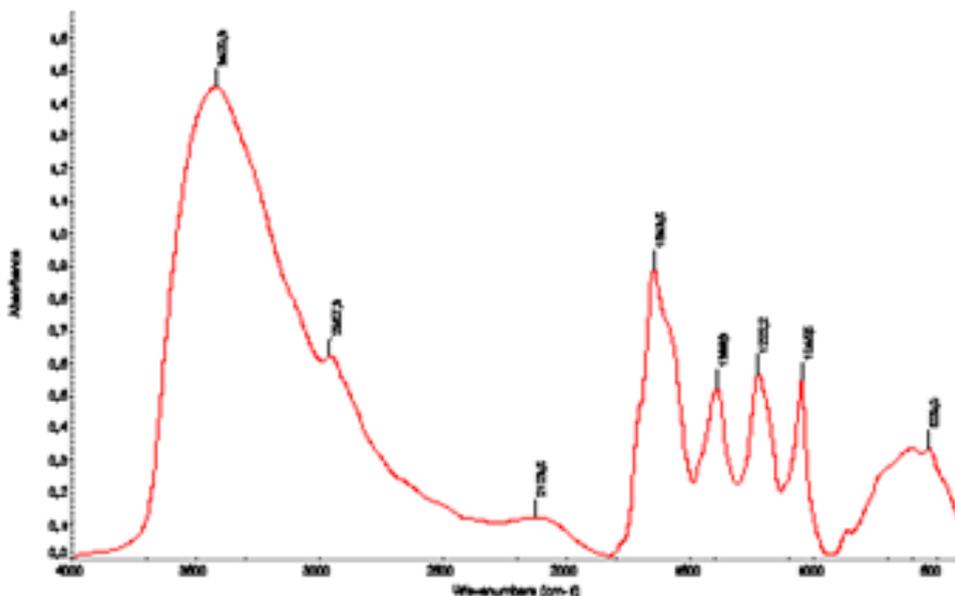


Рисунок 4 – ИК-спектр сульфированного производного жирных кислот липидной фракции *Спирулины*

Таким образом, на основании ИК-спектроскопических данных можно сказать, что в результате осуществления реакции сульфирования модифицированного амида жирных кислот *Спирулины* получено сульфированное производное жирных кислот липидной фракции биомассыданной водоросли.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Соловьев А.А., Лямин М.Я., Ковешников Л.А., Зайцев С.И., Киселева С.В. Водорослевая энергетика. – М.: Научное издание, 1997. – 196 с.
- [2] Кедик С.А., Ярцев Е.И., Гульятеева Н.В. Спирулина – пища XXI века. – М.: Научное издание, 2006. – 166 с.
- [3] Комерсантъ. Наука 13.05.2020 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.kommersant.ru/doc/4309478> (дата обращения 14.01.2021).
- [4] Патент ЕПВ №023748 В1. Способ получения ациламидокарбоновых кислот / Харичиан Б., Ван А., Брэдреддайн А., Винтерс Д.Р., Дайвен П.Э.; опубл. 2016.07.29.
- [5] Akbar S., Abdurahman N.H., Yunus R.M., Ayaz F.F., Alara O.R. Biosurfactants – a new frontier for social and environmental safety: a mini review // J. Biotech. Res. and Innovat. – 2018. – No. 2. – P. 81-90. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2018.09.001>.
- [6] Патент РФ № 2 352597 С1. Биоразлагаемая гранулированная полиолефиновая композиция и способ ее получения / Пономарев А.Н.; опубл. 2009.04.20.
- [7] Патент РФ № 2 606 990 С2. Биоразлагаемое вещество на основе возобновляемого сырья / ООО "Проект Экопак"; опубл. 2017.01.10.
- [8] Органикум. Практикум по органической химии: в 2-х томах. – М.: Мир, 1979. – Т. 2. – С. 353-377.
- [9] Umerzakova M.B., Donenov B.K., Kainarbaeva Z.N., Kartay A.M., Sarieva R.B. Pilot production of *Spirulina* biomass and obtaining of novel biodegradable surfactants // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2020. – Vol. 22, No. 3. – P. 219-226. <https://doi.org/10.18321/ectj973>
- [10] Patil H.V., Kulkarni R.D., Mishra S. Synthesis and Characterization of Ethanolamides from Natural Renewable Resources and Utilization in Surfactants Synthesis // Int. J. of Chem. and Chem. Engineer. – 2017. – Vol. 3, No. 2. – P. 69-74.
- [11] Исмаилов И.Т. Синтез и поверхностно-активные свойства солей сульфатированных амидов на основе олеиновой кислоты и этаноламинов // Kimya problemleri. – 2015. – № 2. – С. 144-152.
- [12] Моисеева Л.В., Пономарева Л.Ф. Методы органического синтеза: галогенирование, сульфирование. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2008. – 30 с.

REFERENCES

- [1] Solov'ev A.A., Lyamin M.Ya., Koveshnikov L.A., Zayitsev S.I., Kiseleva S.V. Vodoroslevaya energetika. M.: Nauchnoeizdanie, 1997. 196 p.
- [2] Kedik S.A., Yartsev E.I., Dul'tyaeva N.V. Spirulina – pishcha XXI veka. M.: Nauchnoe izdanie, 2006. 166 p.
- [3] Komersant'. Nauka 13.05.2020 [elektronnyyresurs]. Rezhim doctupa: <https://www.kommersant.ru/doc/4309478> (data obrashcheniya 14.01.2021).
- [4] Patent EPV № 023748 B1. Sposob polucheniya atsilamidokarbonovykh kislot / Kharichian B., Van A., Bredreddayin A., Binters D.R., Dayiven P.E.; opubl. 2016.07.29.
- [5] Akbar S., Abdurahman N.H., Yunus R.M., Ayaz F.F., Alara O.R. Biosurfactants – a new frontier for social and environmental safety: a mini review // J. Biotech. Res. and Innovat. 2018. No. 2. P. 81-90. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2018.09.001>.
- [6] Patent RF № 2 352597 C1. Biorazlagaemaya granulirovannaya poliolefinovaya kompozitsiya I sposob ee polucheniya / Ponomarev A.N.; opubl. 2009.04.20.
- [7] Patent RF № 2 606 990 C2. Biorazlagaemoe veshchestvo na osnove vozobnovlyаемого syr'ya / ООО "ProektEkopak"; opubl.2017.01.10.
- [8] Organikum. Praktikum po organicheskoyi khimii: v 2-kh tomakh. M.: Mir, 1979. Vol. 2. P. 353-377.
- [9] Umerzakova M.B., Donenov B.K., Kainarbaeva Z.N., Kartay A.M., Sarieva R.B. Pilot production of *Spirulina* biomass and obtaining of novel biodegradable surfactants // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2020. Vol. 22, No. 3. P. 219-226. <https://doi.org/10.18321/ectj973>

[10] Patil H.V., Kulkarni R.D., Mishra S. Synthesis and Characterization of Ethanolamides from Natural Renewable Resources and Utilization in Surfactants Synthesis // Int. J. of Chem. and Chem. Engineer. 2017. Vol. 3, No. 2. P. 69-74.

[11] Ismailov I.T. Sintez i poverkhnostno-aktivnye svoystva soleyi sul'fatirovannykh amidov na osnove oleinoyi kisloty i etanolaminov // Kimya problemlari. 2015. No. 2. P. 144-152.

[12] Moiseeva L.V., Ponomareva L.F. Metody organicheskogo sinteza: galogenirovanie, sul'firovanie. Voronezh: Izd-vo VGU, 2008. 30 p.

Резюме

*М. Б. Өмірзақова, Б. Қ. Доненов,
Р. Б. Сариева, Ж. Н. Қайнарбаева*

СПИРУЛИНА МАЙЫНЫҢ СУЛЬФАТТАЛҒАН МАЙ ҚЫШҚЫЛДЫ ТУЫНДЫСЫН ДАЙЫНДАУ

Жұмыста Спирулина майының жаңа сульфатталған май қышқылды туындысы алынды. Бұл туынды микробалдырлардың құрғақ биомассасынан бірнеше сатыда алынады: липидтерді құрғақ биомассадан бөліп алу, липидті метилдеу, Спирулина май қышқылдарының түзілген метил эфирлерін аминдеу, амидті малеин ангидридімен модификациялау және синтезделген моноэфирдің натрий бисульфатымен реакциясы. Сульфатталған туынды синтезінің барлық кезеңдерінің оңтайлы шарттары жүзеге асырылды. Бастапқы қосылыстар мен реакция өнімдері ИҚ-спектроскопия арқылы анықталды.

Түйін сөздер: биомасса, Спирулина майы, аминдеу, ацилдеу, сульфаттану.

Summary

*M. B. Umerzakova, B. K. Donenov,
R. B. Sarieva, Zh. N. Kaynarbaeva*

PREPARATION OF SULPHATED FATTY ACID DERIVATIVES OF SPIRULINA OIL

A new sulfonated derivative of Spirulina oil fatty acids was obtained in the work. This derivative is obtained from dry biomass of microalgae in several stages: extraction of lipids from dry biomass, lipid methylation, amination of the formed methyl esters of Spirulina fatty acids, modification of amide with maleic anhydride and subsequent reaction of the synthesized monoester with sodium bisulfate. The conditions for all stages of the synthesis of the sulfonated derivative were optimized. The initial compounds and reaction products were identified by IR spectroscopy.

Key words: biomass, Spirulina oil, amination, acylation, sulfonation.

Information about authors:

| | |
|--|---|
| <i>Umerzakova Maira Berdigaliyeva</i> | dok. chem. sci., professor, chief Researcher, JSC «Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov», Almaty, the Republic of Kazakhstan; ORCIDID: umerzak@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-9392-4637 |
| <i>Donenov Beisen Kaynarbaevich</i> | cand. chem. sci., senior researcher, JSC «Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov», Almaty, the Republic of Kazakhstan; beisdonenov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-8197-5808 |
| <i>Sarieva Rakhima Baymukhametovna</i> | cand. chem. sci., senior researcher, JSC «Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov», Almaty, the Republic of Kazakhstan; sarieva.rahima@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-1566-4611 |
| <i>Kaynarbaeva Zhaniya Nurbekovna</i> | junior researcher, JSC «Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov», Almaty, the Republic of Kazakhstan; zhaniya_90nk@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-7500-1097 |