

TỔNG HỢP CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT ANION SODIUM AMIDOPROPOXYACETATE TỪ MỠ CÁ BASA

Phạm Thị Thanh Nga và Bùi Thị Bửu Huệ¹

ABSTRACT

A four step synthetic process of sodium amidopropoxyacetate (7b) from catfish fat has been successfully developed with the total yield of 38%. The synthetic method made use of (a) Transesterification of catfish triglycerides to obtain a mixture of methyl esters (2b) which was then undergone an (b) Amidation reaction using propanolamine to give the corresponding N-(3-hydroxypropyl)carboxamide (4b) (c) Carboxylation of (4b) and finally (d) Base treatment to finish the desired sodium amidopropoxyacetate (7b). The structures of the synthetic compounds have been fully determined based on NMR spectroscopy data. This type of anionic surfactant proved to possess a good emulsifying property, negligible irritativeness although lower foaming stability was observed compared to that of the commercially available LAS surfactant..

Keywords: surfactants, biodegradability, fatty acid, vegetable oils

Title: Synthesis of catfish fat-based anionic surfactant: sodium amidopropoxyacetate

TÓM TẮT

Chất hoạt động bề mặt anion sodium amidopropoxyacetate (7b) đã được tổng hợp thành công từ mỡ cá basa với hiệu suất toàn phần đạt 38%. Quy trình tổng hợp trải qua bốn giai đoạn: (a) Transester hóa triglyceride có trong mỡ cá tạo hỗn hợp methyl ester (2b) (b) Amide hóa hỗn hợp (2b) bởi propanolamine thu được N-(3-hydroxypropyl)carboxamide (4b) tương ứng (c) Carboxyl hóa chất trung gian (4b) bởi α -chloroacetic acid và (d) Kiểm hóa tạo ra chất hoạt động bề mặt anion sodium amidopropoxyacetate (7b). Cấu trúc của các chất được xác nhận dựa trên các phương pháp phổ nghiệm NMR. Chất hoạt động bề mặt tổng hợp được thể hiện khả năng tạo nhũ rất tốt, tính kích ứng da không đáng kể mặc dù khả năng tạo bọt và độ bền bọt thấp hơn so với chất hoạt động bề mặt LAS trên thị trường.

Từ khóa: Chất hoạt động bề mặt, tính phân hủy sinh học, acid béo, dầu thực vật

1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Ngày nay, việc sử dụng phổ biến các sản phẩm chất hoạt động bề mặt (CHĐBM) tổng hợp từ nguyên liệu hóa thạch khó phân hủy sinh học đã dẫn đến tình trạng đáng báo động về ô nhiễm môi trường. Mặt khác, tình trạng cạn kiệt của nguồn nguyên liệu hóa thạch này làm cho nhu cầu tìm kiếm một nguồn nguyên liệu thay thế ngày càng cấp thiết. Chính vì vậy, việc nghiên cứu tổng hợp các CHĐBM sinh học từ nguồn nguyên liệu tái tạo đang ngày càng được quan tâm.

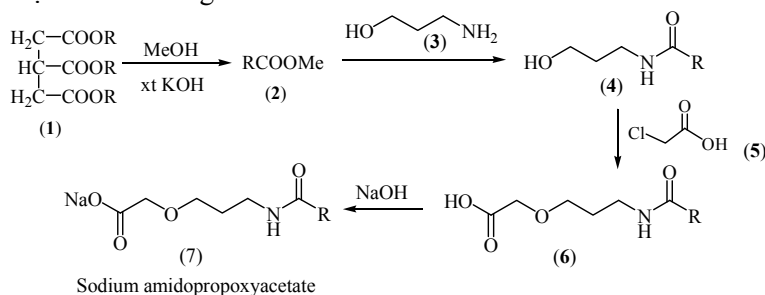
Chất hoạt động bề mặt sinh học là thuật ngữ dùng để chỉ các sản phẩm có tính chất như CHĐBM thông thường nhưng được tổng hợp từ dầu thực vật, mỡ động vật và đặc biệt là có khả năng phân hủy sinh học. Cá basa là một trong những nguồn nguyên liệu phong phú ở nước ta nói chung và khu vực Đồng Bằng Sông Cửu Long nói riêng. Hàm lượng acid béo no và không no có trong mỡ cá chiếm khá

¹ Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

cao, là nguồn nguyên liệu tiềm năng để tổng hợp các loại CHĐBM có khả năng phân hủy sinh học. Đã có một số công trình nghiên cứu tận dụng nguồn phế phẩm này để tổng hợp biodiesel (Trần Kiều Oanh, 2008), tổng hợp dầu nhớt sinh học (Bùi Thị Bửu Huệ, 2010) và sáp bôi trơn sinh học (Luu Thị Kiều Oanh, 2010; Ngô Thị Ngọc Hân, 2010). Tuy nhiên, hướng ứng dụng nguồn mỡ cá basa phế thải này để tổng hợp CHĐBM sinh học chưa được nghiên cứu nhiều tại Việt Nam. Tiếp theo các công bố trước đây của chúng tôi về tổng hợp CHĐBM sinh học cation (Nguyễn Võ Duy, 2010) và không ion (Bùi Thị Bửu Huệ, 2010; Hà Thanh Mỹ Phương, 2011), bài báo này trình bày những kết quả nghiên cứu về tổng hợp CHĐBM sinh học anion loại amidopropoxyacetate từ mỡ cá basa.

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Quy trình tổng hợp CHĐBM anion loại sodium amidopropoxyacetate (**7b**) từ mỡ cá basa được tóm tắt trong Sơ đồ 1.



(2a), (4a), (6a), (7a): R = (CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₃

(2b), (4b), (6b), (7b): R = Gốc hydrocarbon của các acid béo có trong mỡ cá basa

Sơ đồ 1: Quy trình tổng hợp CHĐBM anion sodium amidopropoxyacetate

Đầu tiên mỡ cá được transester hóa với methanol sử dụng xúc tác KOH (Trần Kiều Oanh, 2008) tạo hỗn hợp methyl ester (**2b**). Tiếp theo là giai đoạn amide hóa methyl ester (**2b**) bởi propanolamine (Hakan Kolancilar, 2004) và acetyl hóa sản phẩm tạo thành bởi tác nhân chloroacetic acid thu được amidopropoxyacetic acid (**6b**) tương ứng. Cuối cùng là giai đoạn kiềm hóa (**6b**) bởi dung dịch NaOH tạo sản phẩm CHĐBM anion sodium amidopropoxyacetate (**7b**).

Do mỡ cá là hỗn hợp ester của glycerol và các acid béo no và không no khác nhau trong đó nhiều nhất là oleic acid (33.6%) nên để sơ bộ thiết lập điều kiện tổng hợp cũng như xác định cấu trúc của các sản phẩm tạo thành chúng tôi tiến hành khảo sát trên oleic acid. Từ những kết quả đạt được sẽ thiết lập điều kiện tổng hợp CHĐBM anion từ nguyên liệu mỡ cá basa.

Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất của các giai đoạn trong quá trình tổng hợp bao gồm tỉ lệ mol tác chất, nhiệt độ phản ứng và thời gian phản ứng và do đó sẽ được tập trung khảo sát.

Tiến trình phản ứng được theo dõi bằng sắc ký bản mỏng (TLC). Các chất sau mỗi giai đoạn tổng hợp được tinh chế bằng phương pháp kết tinh hoặc sử dụng sắc ký cột silica gel. Cấu trúc sản phẩm được đánh giá bằng phương pháp phổ ¹H-NMR, ¹³C-NMR. Sản phẩm CHĐBM anion tổng hợp được đánh giá chất lượng thông qua việc đánh giá khả năng tạo nhũ, khả năng tạo bọt và tính kích ứng da.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Mỡ cá basa thu mua ở khu công nghiệp Trà Nóc, quận Ô Môn, thành phố Cần Thơ. Các hóa chất có xuất xứ Merck, Đức và được sử dụng ngay sau khi mua mà không trải qua quá trình tinh chế. Các dữ liệu phổ $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, được ghi trên máy Bruker Advance 500 MHz (Viện Hóa học, Viện khoa học và Công nghệ Việt Nam). Độ dịch chuyển hóa học, δ được tính bằng ppm, hằng số ghép cặp J tính bằng Hz. Silica gel 60 F₂₅₄, bản mỏng TLC xuất xứ Merck.

3.1 Khảo sát trên nguồn nguyên liệu oleic acid

Dựa trên các kết quả nghiên cứu trước đây trên nguồn nguyên liệu là oleic acid và ethanolmine (Bùi Thị Bửu Huệ, 2010), hợp chất *N*-(3-hydroxypropyl)oleamide (**4a**) được tổng hợp bằng phản ứng amide hóa methyl oleate (**2a**) bởi propanolamine. Các yếu tố như tỉ lệ mol tác chất, nhiệt độ và thời gian phản ứng đều ảnh hưởng đến hiệu suất tổng hợp của giai đoạn này. Kết quả khảo sát tìm được điều kiện tổng hợp như sau: tỉ lệ mol methyl oleate:propanolamine = 1:4 và nhiệt độ phản ứng là 140°C. Sau 2 giờ phản ứng sản phẩm (**4a**) được tạo thành dưới dạng tinh thể màu trắng (kết tinh trong EtOAc, $R_f = 0.32$, 100% EtOAc), hiệu suất đạt 78.44 %.

Nhóm hydroxy tự do (-OH) của amide (**4a**) được tiếp tục carboxyl hóa thông qua phản ứng với tác nhân chloroacetic acid (**5**). Phản ứng thuộc loại thế thân hạch S_N2 trong đó nhóm -OH đóng vai trò tác nhân thân hạch thay thế nhóm -Cl của chloroacetic acid. Để làm tăng tính thân hạch của nhóm hydroxy, nhiều base mạnh đã được nghiên cứu sử dụng như CH₃ONa, KOH, NaOH và ở nhiều nhiệt độ khác nhau. Tuy nhiên, kết quả khảo sát cho thấy việc dùng base kết hợp với gia nhiệt mạnh chỉ dẫn đến phân hủy tác nhân phản ứng. Điều kiện thực hiện tốt nhất cho giai đoạn này là khuấy hỗn hợp phản ứng ở 40°C trong 5 giờ, tỉ lệ mol amide (**4a**) và chloroacetic acid tương ứng là 1:5. Hỗn hợp sau phản ứng được trung hòa bằng dung dịch NaHCO₃ bão hòa để loại acid dư và HCl sinh ra. Cô đuổi dung môi thu được hỗn hợp chất rắn màu trắng. Tinh chế bằng sắc ký cột (hệ dung môi giải ly PE:EtOAc = 1:1) thu được sản phẩm (**6a**) có dạng chất rắn màu trắng ($R_f=0.37$, PE:EtOAc = 1:1), hiệu suất đạt 81.66 %. Sự hiện diện của hợp phần acetic acid trong sản phẩm (**6a**) được xác nhận bởi tín hiệu cộng hưởng ở 4.09 ppm trong phổ $^1\text{H-NMR}$ (mũi đơn, 2H) và ở 63.97 ppm trong phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của nhóm -OCH₂COOH. Ngoài ra, phổ $^{13}\text{C-NMR}$ còn cho thấy có sự hiện diện của 2 nhóm carbonyl ở 173.32 và 167.45 ppm; 2 carbon olefin ở 129.99 và 129.72 ppm và 3 carbon của 3 nhóm CH₂ của mạch hydroxypropyl ở 63.97, 40.79 và 36.79 ppm. Dữ liệu phổ đầy đủ của (**4a**) và (**6a**) như sau:

N-(3-Hydroxypropyl)oleamide (**4a**):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 5.97 (*s*, 1H, C(O)NHCH₂-), 5.37-5.31 (*m*, 2H, -CH=CH), 3.63 (*t*, $J = 15$ Hz, 2H, -CH₂-OH), 3.41 (*q*, $J = 10$, 2H, -CH₂-NH), 2.19 (*t*, $J = 15$ Hz, 2H, -CH₂C=O), 2.05-1.99 (*m*, 4H, -CH₂CH=CHCH₂-), 1.68 (*q*, $J = 10$, 2H, -CH₂CH₂OH), 1.65-1.6 (*m*, 2H, -CH₂CH₂C=O), 1.3-1.25 (*m*, 21H, -CH₂-), 0.87 (*t*, $J = 15$ Hz, 3H, CH₃). $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 174.57 (-C=O), 130.01 (-CH=), 129.71 (-CH=), 59.19, 36.71, 36.16, 32.37, 31.89, 22.66, 14.08 (-CH₃).

(Z)-2-(3-Oleamidopropoxy)acetic acid (6a):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 5.8 (s, 1H, C(O)NHCH_2 -), 5.38-5.32 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.27 (t, $J = 10$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{-O}-$), 4.09 (s, 2H, $-\text{O-CH}_2\text{-C=O}-$), 3.34 (q, $J = 10$ Hz, 2H, $-\text{NH-CH}_2-$), 2.16 (t, $J = 15$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CONH}-$), 2.05-1.99 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$), 1.92-1.87 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}-$), 1.63 (t, $J = 15$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}-$), 1.3-1.25 (m, 21H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, $J = 10$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 173.32 ($-\text{C=O}$), 167.45, 129.99, ($-\text{CH}=\text{}$), 129.72 ($\text{CH}=\text{}$), 63.97, 40.79, 36.79, 36.18, 31.88, 22.66, 14.09 ($-\text{CH}_3$).

Giai đoạn cuối cùng của quy trình tổng hợp là kiềm hóa acid (6a) sử dụng dung dịch NaOH 2M. Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng trong thời gian 30 phút thu được sản phẩm sodium (Z)-2-(3-oleamidopropoxy)acetate (7a) dưới dạng chất rắn màu trắng ngà, hiệu suất đạt 68.18 %.

3.2 Tổng hợp chất hoạt động bề mặt anion sodium amidopropoxyacetate (7b) từ mỡ cá basa

Từ những kết quả thu được khi sử dụng oleic acid làm tác chất, chúng tôi tiến hành khảo sát nhằm thiết lập điều kiện tổng hợp CHĐBM anion sodium amidopropoxyacetate (7b) từ mỡ cá basa. Đầu tiên, hỗn hợp methyl ester (2b) (Trần Kiều Oanh, 2008) được cho phản ứng với propanolamine với tỉ lệ mol tương ứng là 1:3, nhiệt độ phản ứng là 150°C trong thời gian 2 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng thu được là chất lỏng sệt màu vàng, để yên trong 15 phút tạo dạng wax. Tiến hành kết tinh hỗn hợp trong EtOAc thu được N-(3-hydroxypropyl) carboxamide (4b) dưới dạng chất rắn màu trắng mịn ($R_f = 0.32$, EtOAc), hiệu suất đạt 81.24 %.

Tiếp theo, hỗn hợp (4b) được cho phản ứng với chloroacetic acid với điều kiện tương tự như đối với (4a). Tuy nhiên, khảo sát thêm về điều kiện thực hiện cho thấy hiệu suất tổng hợp amidopropoxyacetic acid (6b) tốt hơn khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 50°C lên 60°C và thời gian phản ứng là 6 giờ. Trong điều kiện này, sản phẩm thu được có dạng chất rắn màu trắng, hiệu suất đạt 78.28% (tinh chế bằng sắc ký cột silica gel, hệ giải ly PE:EtOAc = 1:1, $R_f = 0.37$).

Cuối cùng, quá trình tổng hợp kết thúc bằng giai đoạn kiềm hóa hỗn hợp (6b). Điều kiện thực hiện tương tự như trong trường hợp (6a). Hỗn hợp sau phản ứng được cho vào dung dịch NaCl bão hòa. Sản phẩm CHĐBM anion sodium amidopropoxyacetate (7b) sẽ tách lớp nổi lên trên. Dem lọc sản phẩm bằng máy lọc áp suất kém. Rửa sản phẩm với acetone, phơi khô ở nhiệt độ phòng thu được sản phẩm có dạng bột màu trắng, hiệu suất đạt 69.45%.

3.3 Đánh giá chất lượng sản phẩm (7b)

Để đánh giá chất lượng sản phẩm CHĐBM anion tổng hợp được, chúng tôi tiến hành khảo sát khả năng tạo hệ nhũ tương bền vững của sản phẩm (7b) với hỗn hợp paraffin và nước. Bằng cách cố định các yếu tố bao gồm: nhiệt độ là 40°C , thời gian là 30 phút, tốc độ khuấy trộn là 700 v/p; lần lượt thay đổi tỉ lệ phần trăm khối lượng của CHĐBM (7b), paraffin và nước chúng tôi tìm được công thức tạo nhũ bền như sau: 25% CHĐBM (7b) + 35% nước + 40% paraffin. Nhũ tạo thành có màu trắng mịn, thuộc loại nhũ nước/dầu (W/O) và có độ bền hơn 15 ngày.

Hệ nhũ tương tạo thành cũng được bước đầu đánh giá là không gây kích ứng da thông qua thí nghiệm kiểm tra gây kích ứng da trên chuột.

Tiếp theo, khả năng tạo bọt của sản phẩm (7b) được tiến hành đánh giá bằng cách pha dung dịch CHĐBM với nồng độ tương ứng là 1%. Kết quả tạo bọt và ổn định cột bọt được ghi lại sau thời gian 1 phút, 3 phút, 5 phút và so sánh với LAS là thành phần CHĐBM thông dụng trong chất giặt tẩy tổng hợp đang lưu hành trên thị trường. Kết quả được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1: Kết quả khảo sát khả năng tạo bọt và ổn định cột bọt

CHĐBM	Thể tích	Thể tích	Thể tích	Độ ổn định	Độ ổn định
	cột bọt	cột bọt	cột bọt		
	(mL)	(mL)	(mL)	cột bọt sau	cột bọt sau
	1 phút	3 phút	5 phút	3 phút (%)	4 phút (%)
Sodium amidopropoxyacetate (7b)	27	21	13	77.78	61.9
LAS	270	260	250	96.2	92.6

Từ kết quả trên cho thấy, CHĐBM anion (7b) có khả năng tạo bọt và ổn định bọt kém hơn CHĐBM LAS. Vì vậy, sản phẩm (7b) không thích hợp sử dụng để làm tác nhân tạo bọt trong các sản phẩm giặt tẩy. Có thể ứng dụng sản phẩm (7b) cho mục đích làm chất nhũ hóa, tăng độ mềm, độ xốp trong thực phẩm, mỹ phẩm,...

4 KẾT LUẬN

Bằng phương pháp tổng hợp hóa học chúng tôi đã tổng hợp thành công chất hoạt động bề mặt anion sodium amidopropoxyacetate từ từ mỡ cá basa với hiệu suất toàn phần là 38% (trải qua bốn bước). Kết quả đánh giá sơ bộ chất lượng sản phẩm cho thấy chất hoạt động bề mặt này có khả năng tạo nhũ tốt, không gây kích ứng da và có khả năng phân hủy sinh học cao, thân thiện với môi trường. Nghiên cứu đang được tiếp tục thực hiện theo đó vận dụng sự kích hoạt phản ứng bằng vi sóng nhằm làm tăng tính hiệu quả của quy trình tổng hợp cũng như nghiên cứu ứng dụng sản phẩm tổng hợp được vào thực tiễn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bùi Thị Bửu Huệ, Hà Thanh Mỹ Phương, (2010), Tổng hợp Alkanolamit và Alkanediamit từ Oleic Axit, Tạp chí Hóa Học, Viện KH&CN VN, 4B, 75.
- Bùi Thị Bửu Huệ, Đặng Thị Minh Thi, Trần Thanh Thảo, (2010), Studies on the synthesis of biolubricating oils from catfish fat, Tạp chí Hóa Học, Viện KH&CN VN, 4B, 81.
- Hakan Kolancilar, (2004), Preparation of laurel oil alkanolamide from laurel oil, Journal of the American Oil Chemists' Society, Volume 81, Number 6, 597-598.
- Lưu Thị Kiều Oanh, Trần Thanh Thảo và Bùi Thị Bửu Huệ, (2010), Biến đổi cấu trúc mỡ cá tra, cá basa ứng dụng trong tổng hợp mỡ bôi trơn sinh học, Tạp chí Khoa Học, Trường Đại Học Cần Thơ, 15a, 29.
- Ngô Thị Ngọc Hân, Bùi Thị Bửu Huệ, (2010), Tổng hợp mỡ bôi trơn sinh học từ mỡ cá tra, cá basa và dầu ăn đã qua sử dụng, Tạp chí Khoa Học, Trường Đại Học Cần Thơ, 13, 20-28.
- Nguyễn Võ Duy, Nguyễn Trương Việt Thư, Bùi Thị Bửu Huệ, (2010), Tổng hợp chất hoạt động bề mặt cation từ mỡ cá Basa, Tạp chí Khoa Học, Trường Đại Học Cần Thơ, 16a, 1.
- Trần Kiều Oanh, Bùi Thị Bửu Huệ, (2008), Nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ mỡ cá basa, Tạp chí Khoa Học, Trường Đại Học Cần Thơ, 10, 1-5.