

VALENTINA NOVAČKI, SAPONIA D.D.

ANORGANSKA I STRUKTURNA KEMIJA

VODITELJ SMJERA: PROF.DR.SC. DOMINIK CINČIĆ



KEMIJSKI SEMINAR 1



**UTJECAJ NASTAJANJA SCHIFFOVIH BAZA REAKCIJOM  
ALDEHIDA IZ MIRISA I MONOETANOLAMINA IZ BAZE  
DETERDŽENTA NA PROMJENU BOJE GOTOVOG  
PROIZVODA U "HEAVY-DUTY" FORMULACIJAMA**

# UVOD

**1.1. ZAŠTO JE STABILNOST BOJE VAŽNA U  
KOMERCIJALNO DOSTUPNIM PROIZVODIMA?**

**1.2. PROMJENA BOJE TIJEKOM TESTA STABILNOSTI I  
SKLADIŠTENJA PROIZVODA**

**1.3. HIPOTEZA UZROKA PROBLEMA NESTABILNOSTI  
BOJE U FAKS GEL WHITE & COLOR-U**

# ZAŠTO JE STABILNOST BOJE VAŽNA U KOMERCIJALNO DOSTUPNIM PROIZVODIMA?

- poveznica funkcije proizvoda i odabrane boje pomno je istraživano područje marketinškog interesa
- u komercijalnom segmentu HDLD-a dominiraju proizvodi u hladnijem dijelu spektra → plava boja
- iako promjena boje ne utječe na učinkovitost proizvoda, potrošači vidljivu promjenu boje na policama poistovjećuju s nestabilnošću čitave formulacije
- rješenje problema- HDPE ambalaža ili izmjena formulacije



Slika 1. Faks Gel White & Color u HDPE ambalaži i Faks Gel White & Color u PET ambalaži (stara boja).

# PROMJENA BOJE TIJEKOM TESTA STABILNOSTI I SKLADIŠTENJA PROIZVODA

- svaka proizvodna kompanija deterđženata provodi ubrzani test stabilnosti proizvoda
- Saponia: 3 mjeseca (1. pregled nakon 6 tjedana, a drugi nakon 3 mjeseca)
- provodi se na 3 temperature- sobna, 37°C i 45°C
- 37°C- repliciranje uvjeta vijeka trajanja proizvoda pri standardnim uvjetima
- prilikom testa stabilnosti Faks Gel White Color-a primjećena je značajna promjena boje iz plave u zelenu već nakon 6 tjedana testiranja
- prilikom rješavanja problema, Saponia se prvenstveno orijentira na rad Misslera, Vredevelde, Westratea, Silve i Brouwera o istraživanju nestabilnosti boje u HDLD proizvodima
- Missler i suradnici u radu ne pružaju detaljan opis načina testiranja stabilnosti proizvoda

# HIPOTEZA UZROKA PROBLEMA NESTABLNOSTI BOJE U FAKS GEL WHITE & COLOR-U

- hipoteza o uzroku promjene boje proizvoda prema RKM-u (Razvoja i kontrole mirisa Instituta Saponije) je stvaranje Schiffove baze između aldehida u mirisnoj kompoziciji (potencijalno butilfenil metilpropional) i MEA (monoetanolamina) u baznoj formulaciji
- usporedbom s radom Missler-a i suradnika uočen je sličan problem: nastajanje konjugiranih iminskih spojeva (polietilen imina) reakcijom metalno-katalizirane oksidativne degradacije TEA (trietanolamina) te naknadno aldehidno posredovanom formacijom konjugiranih iminskih spojeva kao primarnim uzročnicima promjene boje iz plave u zelenu

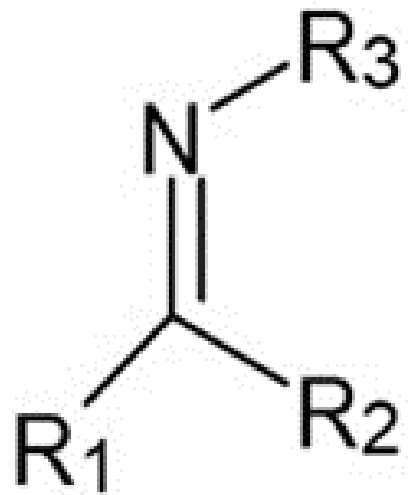
# **SCHIFFOVE BAZE I KONJUGIRANI IMINSKI SPOJEVI**

## **2.1. SCHIFFOVE BAZE**

## **2.2. KONJUGIRANI IMINSKI SPOJEVI I PEI/PEI-SLIČNI SPOJEVI**

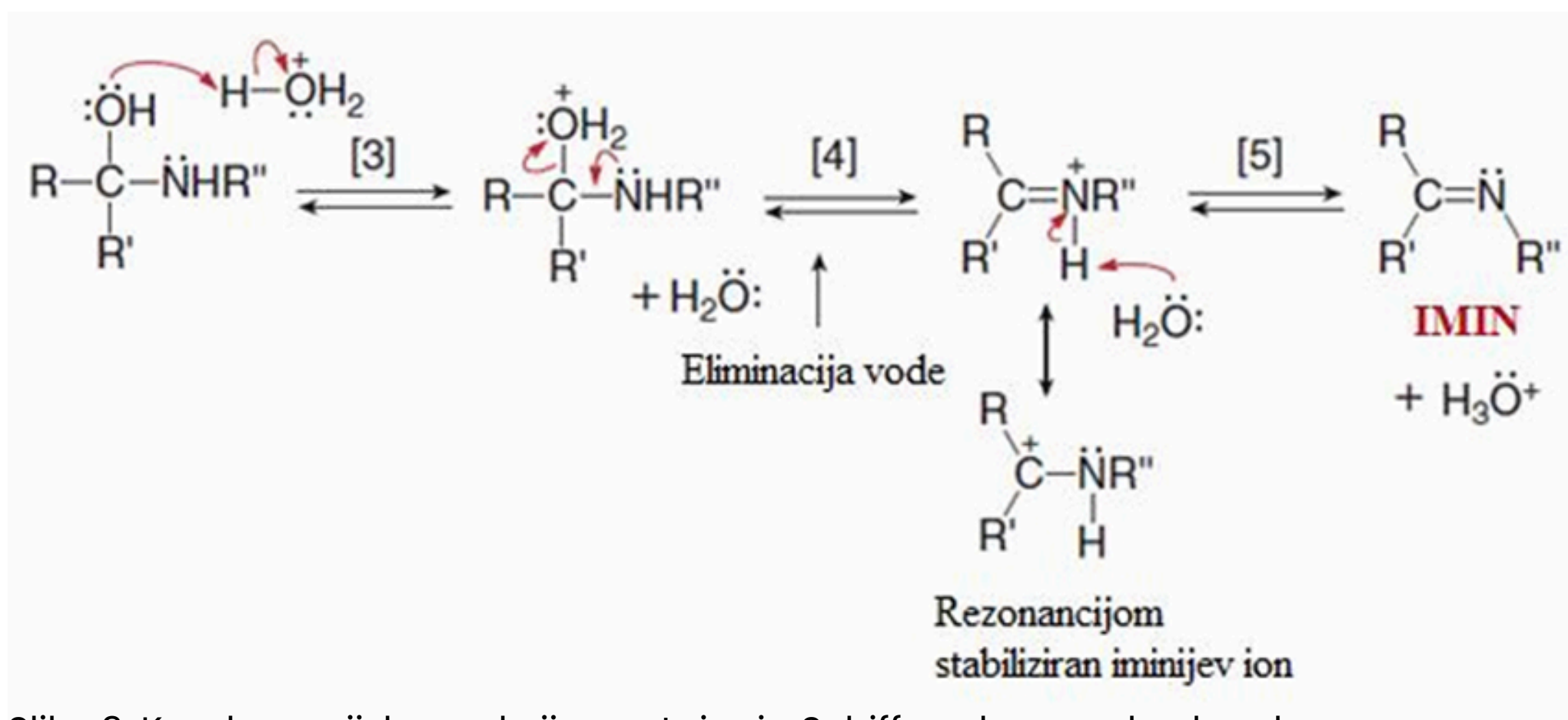
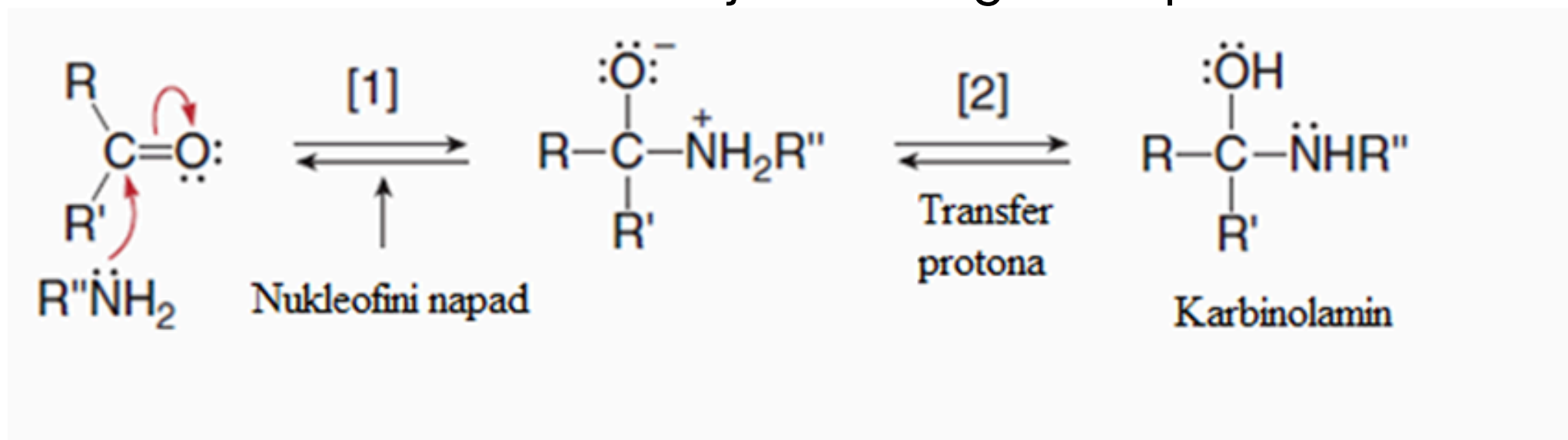
# SCHIFFOVE BAZE

- široka skupina spojeva koje karakterizira prisutnost dvostruke veze koja povezuje atome ugljika i dušika (Slika 2.)
- prema IUPAC-u, svrstavaju se u imine, funkcionalne analoge karbonilnih spojeva, kojima je atom kisika zamijenjen atomom dušika
- u stvaranju mogu sudjelovati brojni alkilni ili arilni supstituenti



Slika 2. Specifični strukturni fragment karakterističan za Schiffove baze, gdje su R1, R2 i R3 alkilne, ili češće- arilne skupine. R1 i/ili R2 mogu biti i vodikov atom.

- Schiffove baze nastaju kondenzacijskom reakcijom između aldehida ili ketona s primarnim aminima
- dva koraka: prvi korak tvori kiselokatalizirana nukleofilna adicija amina na karbonilnu skupinu, dok je drugi korak kiselokatalizirana dehidracija nastalog međuprodukta, karbinolamina (Slika 3.)



Slika 3. Kondenzacijska reakcija nastajanja Schiffove baze u dva koraka.

# KONJUGIRANI IMINSKI SPOJEVI I PEI/PEI-SLIČNI SPOJEVI

- konjugirani iminski spojevi- podskupina Schiffovih baza u kojima je iminska skupina uključena u prošireni  $\pi$ -konjugirani sustav
- utjecaj na optička svojstva  $\longrightarrow$  apsorpcija elektromagnetskog zračenja u vidljivom dijelu spektra
- PEI ili polietilenimini sintetički su polimeri koji se sastoje od ponavljajućih etileniminskih jedinica ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ )
- kontekst deterdženata  $\longrightarrow$  pod pojmom PEI spojeva često se podrazumijevaju iminski oligomeri ili slični PEI-sustavi koji mogu biti konjugirani, a nastaju reakcijom aldehida i amina
- visok udjel aaminskih skupina, pripadaju među najviše kationski nabijene polimere
- razgranati ili u linearnoj formi
- razgranati  $\longrightarrow$  primarnih, sekundarnih ili tercijarnih amina, zbog svoje prirode, visoko su nabijeni i vrlo reaktivni.
- linearni  $\longrightarrow$  sadrže sekundarne amine i imaju uređeniju, lančanu strukturu.
- specifična struktura i visoka gustoća pozitivnog naboja omogućuje im reakcije s negativno nabijenim spojevima

[2] MISSLER, S.R., VREDEVELD, D.J., WESTRATE, E.D., SLIVA, P.G. AND BROUWER, S.J. (2014), INVESTIGATION OF COLOR INSTABILITY IN A LIQUID LAUNDRY DETERGENT. J SURFACT DETERG, 17: 839-847.

[4] L. G. WADE, ORGANSKA KEMIJA, ŠKOLSKA KNJIGA, ZAGREB, 2017.

# **HDLD DETERDŽENTI KAO KEMIJSKO OKRUŽENJE**

**3.1. SCHIFFOVE BAZE U HDLD-U (VODENIM SUSTAVIMA)**

**3.2. TEA I MEA**

**3.3. RASPAD (OKSIDACIJA) TEA**

**3.4. MIRIS I BOJA**

- matriks HDLD formulacije iznimno je kompleksno kemijsko okruženje
- reakcijske kompeticije su stalne, a proces otkrivanja problema iznimno je zahtjevan
- komercijalni TEA sadrži tragove DEA, MEA i acetaldehida

Tablica 1. Usporedba sastava Faks Gel White & Color-a i HDLD-a Misslera i suradnika.

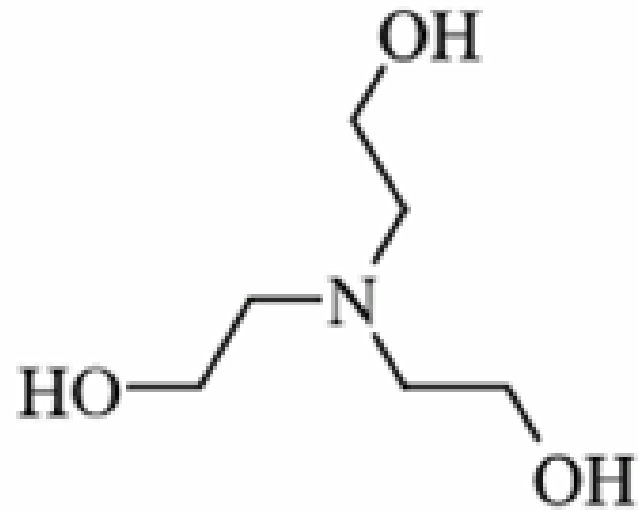
<b>Faks Gel White &amp; Color</b>	<b>HDLD Missler et al.</b>
neionski surfaktant	neionski surfaktant
sapuni	sapuni
kalijev kokoat	kokoamid dietanolamin
PG	PG
glicerin	SD alkoholna otapala
enzimi	enzimi
MEA	TEA
boja	boja
kelatni agensi (vezanje teških metala)	posvijetljivač
demineralizirana voda	demineralizirana voda
limunska kiselina	
borna kiselina	
trinatrijev citrat dihidrat	
elektrolit	
konzervans	
inhibitor prelaska boje	
"soil release" polimer	
mirisna kompozicija	

# SCHIFFOVE BAZE U HDLD-U (VODENIM SUSTAVIMA)

- Schiffove baze u vodenim sustavima hidroliziraju
- ravnoteža je često na strani karbonila
  
- razlika industrijskog i akademskog pristupa: u akademskom pristupu jasno je definirano kako su žuto obojeni spojevi stabilniji kromoforni nastali iz Schiffovih baza, dok se u industrijskom pristupu pretpostavlja samo početak reakcijskog procesa, uklanja se sporna sirovina i zaključuje radni zadatak nakon pozitivno ocjenjenih testova stabilnosti

# TEA I MEA

- trietanolamin (TEA) (Slika 3.) i monoetanolamin (MEA) (Slika 4.) spojevi su skupine etanolamina, organskih spojeva koji sadrže aminsku i hidroksilnu funkcijsku skupinu



Slika 3. TEA



Slika 4. MEA

- zbog amfifilne prirode u deterdžentskim formulacijama pronalaze široku upotrebu kao emulgatori, surfaktanti i regulatori pH

# RASPAD (OKSIDACIJA) TEA

- podliježe reakciji oksidacije
- acetaldehidi nastali tom kemijskom degradacijom pretpostavljeni su sudionici polimerizacijske reakcije stvaranja finalne žuto obojene komponente u bazi u radu Misslera i suradnika
- HS-GC-MS analizom potvrđeno je postojanje acetaldehida u komercijalnom TEA
- žuto obojeni kemijski spoj nastaje prvotno adicijskom reakcijom acetaldehida na MEA (nastaje imin), koji potom može podlijegati pH-ovisnoj ciklizaciji i tvoriti oksazolin
- Saponia u formulaciji Faks HDLD proizvoda, upravo zbog podložnosti raspada, ne koristi TEA
- u formulaciji gdje je posebna važnost usmjerena na kompleksiranje potencijalno zaostalih metalnih kationa, i gdje je TEA izostavljen zbog moguće degradacije, dolazi do promjene boje iz plave u zelenu

# MIRIS I BOJA

- miris- jedan od najvažnijih čimbenika prilikom odabira deterdžentskog proizvoda
- mirisne kompozicije kompleksni su sustavi čija kemija nije potpuno razjašnjena
- pretpostavlja se da su mirisne kompozicije interno stabilne, a interakcije s bazama predviđaju se na temelju individualnih sastojaka mirisne kompozicije i same baze
- stabilnost boje detaljno je provjerena u radu Missler-a i suradnika → nije došlo do značajne degradacije same boje
- Saponia vlastitim eksperimentima utvrdila kako se promjena boje događa i neobojenoj bazi proizvoda, isključivo pri dodavanju mirisne kompozicije

# **PREDLOŽENI REAKCIJSKI PUTEVI**

**4.1. OKSIDACIJA TEA I NASTANAK KONJUGIRANIH  
KROMOFORNIH SPOJEVA**

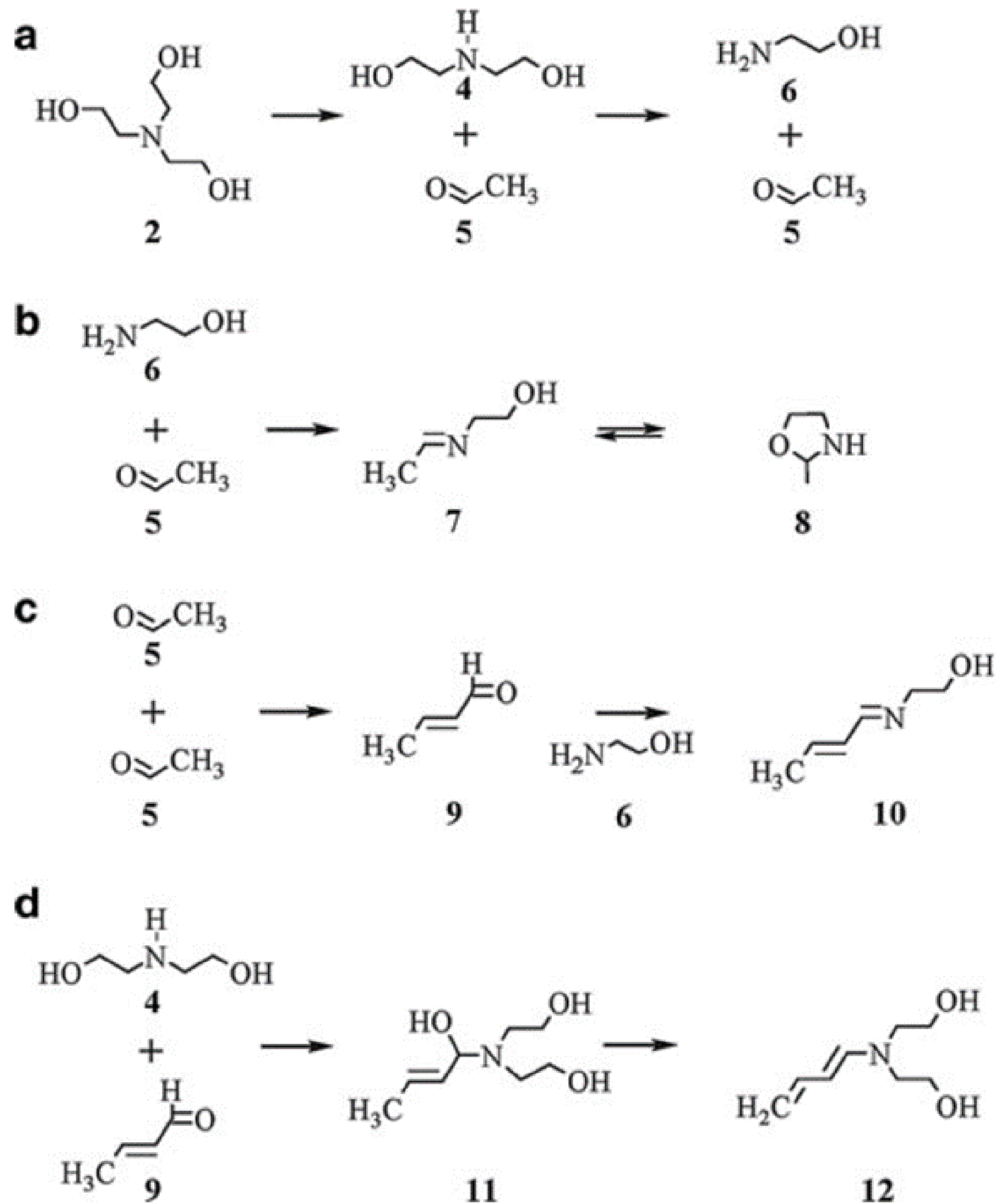
**4.2. REAKCIJA NASTANKA SCHIFFOVE BAZE REAKCIJOM  
ALDEHIDA IZ MIRISNE KOMPOZICIJE I MEA IZ HDLD  
BAZE**

# OKSIDACIJA TEA I NASTANAK KONJUGIRANIH KROMOFORNIH SPOJEVA

- ekstrakcija kloroform/voda
- kloroformne frakcije: PLAVO OBOJENE
- vodene frakcije, SPE: zeleni HDLD → ŽUTO OBOJENA, KATIONSKA KOMPONENTA
- LC-MS analiza → PEI-sličan spoj
- PEI/PEI-slični spojevi s  $n=7$   $\pi$ -veza apsorbiraju elektromagnetsko zračenje na valnoj duljini od 415 nm i imaju iznimno visok molarni koeficijent odumiranja ( $\epsilon$ ) (Tablica 2.)
- u vrlo malim količinama značajno utječu na promjenu boje proizvoda

Tablica. 2 Pomak apsorpcije svjetlosti u usporedbi s brojem konjugiranih  $\pi$ -veza.

SPOJ (trans)	KONJUGIRANE $\pi$ -VEZE	APSORBANCIA (nm)
1,3-butadien	2	217
1,3,5-hexatrien	3	268
1,3,5,7-octatetraen	4	302
Retinol	5	326
Polietilen aldehid	7	415
$\beta$ -apo-karoten	9	425
$\beta$ -karoten	11	450



Slika. 5 Pretpostavljeni reakcijski mehanizmi formacije žuto obojenog iminskog produkta nastalago iz TEA.

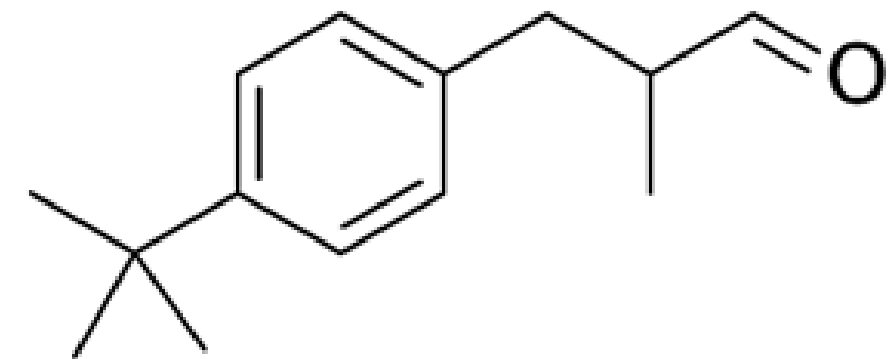
2] MISSLER, S.R., VREDEVELD, D.J., WESTRATE, E.D., SLIVA, P.G. AND BROUWER, S.J. (2014), INVESTIGATION OF COLOR INSTABILITY IN A LIQUID LAUNDRY DETERGENT. J SURFACT DETERG, 17: 839-847.



- sukcesivne aldolne kondenzacije acetaldehidom ne mogu objasniti neparan broj ugljika → formaldehid u reakciji
- kondenzacijska reakcija koja uključuje formaldehid i acetaldehid može rezultirati neparnim brojem ugljikovih atoma
- drugi atom kisika → potencijalno: produktom reakcije polietilen aldehida s DEA
- LC-UV analiza → PRISUTNOST VIŠE OBOJENIH ŽUTIH PRODUKATA U MATRIKU HDLD-a
- povećanje retencijskog vremena → spojevi koji sadrže veći broj hidrokarbonatnih lanaca
- evaulacija MS spektra → homolog žuto obojenog produkta formule  $C_{29}H_{33}NO_3$

# REAKCIJA NASTANKA SCHIFFOVE BAZE REAKCIJOM ALDEHIDA IZ MIRISNE KOMPOZICIJE I MEA IZ HDLD BAZE

- na temelju literaturnih izvora i vlastitog iskustva, Saponia je postavila vlastitu hipotezu o uzroku promjene boje te je identificirala potencijalnog uzročnika žutog obojenja u matriksu.
- reakcijom butilfenil metilpropionala iz mirisne kompozicije (Slika 7.) i MEA nastaje Schiffova baza koja potom može tvoriti konjugirane žuto obojene iminske spojeve
- butilfenil metilpropional sterički je zaklonjen aldehyd → SPORIJA REAKCIJA (prva pretpostavka trebala bi biti reakcija reaktivnijeg aldehyda)



Slika 7. Butilfenil metil propional

- iako detaljna identifikacija i analitika nisu provedene, kroz jednostavne promjene u formulaciji stabilizirana je finalna boja HDLD-a
- pristup problema s dvije strane: RTD- testiranje nove boje, RKM- promjena mirisa

- jednostavan test dokaza nastanka žuto obojenog produkta u HDLD-u: na test stabilnosti stavljena su dva uzorka bez boje- uzorak koji je sadržavao mirisnu kompoziciju i uzorak bez mirisne kompozicije
- bezbojni uzorak bez mirisa= NEMA PROMJENE BOJE
- uzorak koji je sadržavao mirisnu kompoziciju= ŽUĆKASTO OBOJENA MASA
- isti test proveden je na obojenim uzorcima s dvije različite plave boje, DOBIVENI SU IDENTIČNI REZULTATI (Slika 7. i 8.)

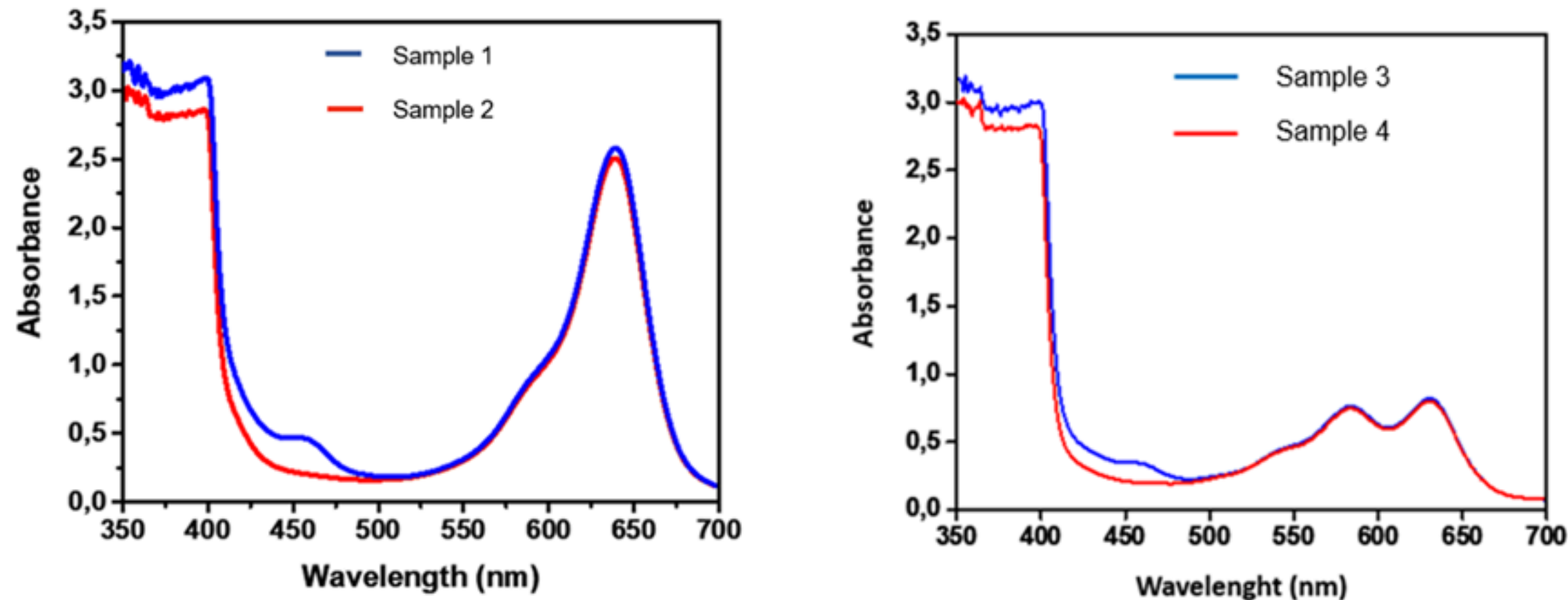


Slika 7. Uzorci HDLD-a s mirisnom kompozicijom koja sadrži butilfenil metilpropional.



Slika 8. Uzorci HDLD-a s mirisnom kompozicijom koja ne sadrži butilfenil metilpropional.

- promjena boje finalnog proizvoda=marketinška odluka
- žuto obojenog produkt u masi dodatno je potvrđen UV-VIS spektra uzoraka pri čemu kod uzoraka pik na valnoj duljini oko 455-465 nm (Slika 9.)



Slika 9. UV-VIS spektri uzorka sa starom bojom (Sample 1 i 2) i novom bojom (Sample 3 i 4), gdje uzorci 1 i 3 sadrže butilfenil metilpropional u mirisnoj kompoziciji, a uzorci 2 i 4 ne sadrže.

- iako eksperimentalni rezultati jasno identificiraju butilfenil metilpropional kao ključni faktor nestabilnosti boje, točan kemijski mehanizam nastanka kromofora zahtjeva dodatnu analitičku obradu

# ZAKLJUČAK

**OBA PRISTUPA POKAZALA SU SE USPJEŠNIMA, ALI NJIHOVA KOMBINACIJA PRUŽA NAJPOTPUNIJE RAZUMIJEVANJE I NAJPRIMJENJIVIJE RJEŠENJE POČETNOG PROBLEMA.**

# LITERATURA

- [1] ANIČIĆ M., NOVAČKI V., STABILIZATION OF COLOR OF HEAVY-DUTY LIQUID DETERGENT BY SIMULTANEOUSLY WORKING ON TWO PROBLEMATIC REACTIONS: REACTION OF PRODUCT BASE WITH COLORANT AND REACTION OF THE PRODUCT BASE WITH FRAGRANCE COMPOSITION, 2024; CONFERENCE PAPER, CONFERENCE: 5TH WORLD CONFERENCE ON CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING AND 5TH WORLD CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS, NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY
- [2] MISSLER, S.R., VREDEVELD, D.J., WESTRATE, E.D., SLIVA, P.G. AND BROUWER, S.J. (2014), INVESTIGATION OF COLOR INSTABILITY IN A LIQUID LAUNDRY DETERGENT. J SURFACT DETERG, 17: 839-847.
- [3] RACZUK E, DMOCHOWSKA B, SAMASZKO-FIERTEK J, MADAJ J. DIFFERENT SCHIFF BASES-STRUCTURE, IMPORTANCE AND CLASSIFICATION. MOLECULES. 2022 JAN 25;27(3):787.
- [4] L. G. WADE, ORGANSKA KEMIJA, ŠKOLSKA KNJIGA, ZAGREB, 2017.

**HVALA NA PAŽNJI!**