

Sintese en karakterisering van *N*-alkielaminosuurderivate met 'n fokus op Guerbet-tipe variante: Vordering met die vervaardiging van potensiële, volhoubare surfaktante

EH Wiese, DP Otto, FJ Smit, JHL Jordaan, FTI Marx, DA Young, HCM Vosloo

Navorsingsfokusarea vir Chemiese Hulpbronveredeling, Katalise- en Sintesenavorsingsgroep, Noordwes-Universiteit, Suid-Afrika
Korresponderende outeurs: Frans J Smit **E-pos:** frans.smit@nwu.ac.za of Daniel P Otto **E-pos:** daniel.otto@nwu.ac.za

In die afgelope dekade word aminosuursurfaktante al hoe meer in verskeie nywerhede as omgewingsvriendelike formuleringsbymiddels gebruik. Surfaktante word veral in die landbou-, kosmetiese, farmaseutiese en voedselnywerheid gebruik om die oplosbaarheid en stabiliteit van 'n aktiewe bestanddeel te verhoog. Daar is egter min navorsing oor die sintese van suuragtige *N*-alkielaminosuursurfaktante uitgevoer. Die sintese en toepassing van Guerbet-tipe aminosuursurfaktante is, sover ons kennis strek, nog nie ondersoek nie. In hierdie studie is daar van twee verskillende sinteseroetes gebruik gemaak om dertien verskillende *N*-alkielverbindinge te sintetiseer. Die sintese van drie lineêre *N*-alkieliminodiasynderivate en tien eiesoortige Guerbet-tipe *N*-alkielaminosuurverbindinge is suksesvol uitgevoer. Die sintese van hierdie unieke verbindinge is met hoë suiwerheid en opbrengste groter as 90% uitgevoer. KMR-opklaring van die potensiële surfaktante en hul uitgangstowwe word breedvoerig bespreek. Grant-Paul-parameters is vir die α -, β - en γ -koolstowwe van die *N*-alkielverbindinge bereken. Dié parameters kan in die toekoms gebruik word om voorspellings oor die ^{13}C -KMR-verskuiwings van soortgelyke aminosuurderivate te maak. Verder is die verband tussen KMR-resolusie, monsterkonsentrasies en surfaktantagregasie bespreek. Die sintese en karakterisering van aminosuursurfaktante is belangrik aangesien hulle gespesialiseerde, onbekende surfaktante is.

Sleutelwoorde: aminosuursurfaktante, Guerbet, alkilering, Grant-Paul-parameters

Synthesis and characterisation of *N*-alkylamino acid derivatives with a focus on Guerbet-type variants: Progress in the production of potential, sustainable surfactants: In the past decade, amino acid surfactants have increasingly been used in various industries as additives in environmentally friendly formulations. Surfactants are utilized in the agricultural, cosmetic, pharmaceutical, and food industries to enhance the solubility and stability of an active ingredient. However, there has been little research on the synthesis of acidic *N*-alkylamino acid surfactants. To the best of our knowledge, the synthesis and application of Guerbet-type amino acid surfactants have not yet been investigated. In this study, two different synthesis routes were employed to synthesise thirteen different *N*-alkyl compounds. The synthesis of three linear *N*-alkyl iminodiacetic acid derivatives and ten unique Guerbet-type *N*-alkylamino acid compounds was successfully carried out. The synthesis of these unique compounds was achieved with high purity and yields greater than 90%. NMR elucidation of the potential surfactants and their precursors is discussed extensively. Grant-Paul parameters were calculated for the α -, β -, and γ -carbons of the *N*-alkyl compounds. These parameters can be used in the future to make predictions about the ^{13}C -NMR shifts of similar amino acid derivatives. Furthermore, the relationship between NMR resolution, sample concentrations, and surfactant aggregation is discussed. The synthesis and characterization of amino acid surfactants are important as they are specialized, unknown surfactants.

Keywords: amino acid surfactants, Guerbet, alkylation, Grant-Paul parameters

Inleiding

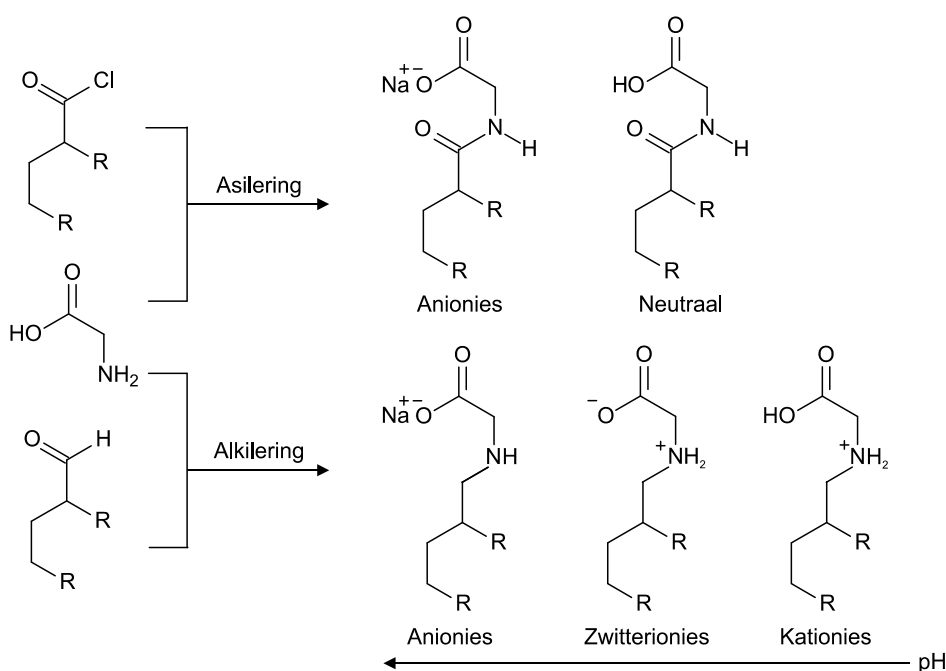
Aminosuursurfaktante word al hoe meer ondersoek aangesien dié klas van surfaktante heelwat verlangde eienskappe soos bioafbreekbaarheid en bioversoenbaarheid besit (Tripathy et al., 2018). Die surfaktante kan vanaf aminosure soos iminodiasynsuur (IDA) of aspartienuur (ASP) gesintetiseer word (D'Aniello, 2007; Kim et al., 2012). Tans is algemene surfaktante, soos lineêre alkielbenseensulfonate, alkielfenoletoksilate en kwaternêre dialkielverbindinge, byna heeltemal uit die Europese en Amerikaanse markte verwyder (Bordes en Holmberg, 2015). Hierdie surfaktante word deur meer omgewingsvriendelike surfaktante vervang wat nie net deur wetgewing gedryf word nie, maar ook deur die aanvraag van verbruikers bevorder word. Aminosuursurfaktante soos louriellglutamaat is bekend vir hul goeie bioafbreekbaarheidseienskappe. Die aminosuurskopgroep bevorder die aanwas van mikrobes in grond, wat tot 'n toename in die afbreking van die olierige stert lei. Chen et al. (2013) het louriellglutamaat gebruik om die bioafbreekbaarheid van hoëviskositeitsindeks-, HVI 350-mineraalolies, te verhoog. Zwitterioniese aminosuursurfaktante soos kokoamidopropielbetaïen word veral in die kosmetiese nywerheid in sjampoos en vloeibare seep vir sensitiewe velle gebruik. Hoewel dié klas van surfaktante verskeie toepassing in die nywerheid het, kan die sintese hiervan uitdagend wees.

Die sintese van aminosuursurfaktante behels die koppeling van 'n hidrofiliese aminosuur en 'n hidrofobiese uitgangstof. Die koppeling kan deur verskeie sintesemetodes uitgevoer word, soos in **Skema 1** vir glisien getoon word. Gewoonlik word vetsuurchloriede drupsgewys by 'n aminosuur, wat in 'n *N*-asileringsreaksiemengsel opgelos is, gevoeg om *N*-asielaminosuursurfaktante te sintetiseer (Takehara et al., 1972). Daar is egter deur Jungerman et al. (1956) vasgestel dat die metode nie vir suuragtige aminosuursurfaktante soos aspartienuurgebaseerde surfaktante geskik is nie. Die opbrengs van die reaksie is

minder as 35%, aangesien 'n suuranhidried as 'n neweproduk gevorm word (Jungermann et al., 1956). Om die opbrengs te probeer verhoog, is verdere aanpassings gemaak soos om die reaksiemengsel te reflux of om die pH te wissel. Hierdie pogings was egter tevergeefs (Fieser et al., 1956).

Die sintese van *N*-alkielaminosuursurfaktante, veral met verbindings wat twee terminale karboksiesuurgroepe bevat, is minder ondersoek (Bordes en Holmberg, 2015). Die ontwikkeling van sinteseroetes vir hierdie surfaktante is gestaak as gevolg van uitdagings soos die oplosbaarheidsverskille tussen die uitgangstowwe. Die sintese is egter in 2013 deur Li et al. (2013) verbeter, waar 'n soortgelyke reaksie met 'n opbrengs van 60% uitgevoer is. In die sintese word dodekielbromied as 'n alkileringsmiddel gebruik om lineêre aminoëstersurfaktante te sintetiseer. Die sinteseroete is egter net vir die sintese van sekere lineêre surfaktante geskik. Die sintese van Guerbet-tipe aminosuursurfaktante is nog nie voorheen ondersoek nie.

In hierdie studie word aldehydede as die alkileringsmiddel van die surfaktant gebruik om 'n reeks lineêre en Guerbet-tipe *N*-alkielaminosuursurfaktante te sintetiseer. Aldehydede kan in tonne-maat van α -olefiene, 'n neweproduk van die Fischer-Tropsch-proses, gesintetiseer word. Verder behou die *N*-alkielerivate hul amiengroep en so ook die vermoë om as 'n amfoteriese surfaktant op te tree, soos in **Skema 1** geïllustreer. *N*-alkielerivate, veral aspartienuur- en iminodiasynsuursurfaktante, kan gevolglik as kationiese surfaktante in media met lae pH-vlakke of as zwitterioniese surfaktante by relatiewe neutrale pH-vlakke of selfs as anioniese surfaktante in media met hoë pH-vlakke geïsoleer word. Die veelsydigheid van die amfoteriese surfaktante om as anioniese, zwitterioniese en kationiese surfaktante geïsoleer te kan word, is 'n gesogte eienskap. Die toepassingsmoontlikhede van hierdie surfaktante kan gevolglik met die pH van die dispersiemedium beheer word. Verder kan die oplosbaarheid van hierdie surfaktante in 'n fase met pH



Skema 1: Skematiese voorstelling vir die asilering en alkilering van glisien.

Verskillende sinteseroetes is ondersoek om die optimale balans tussen opbrengs, suiwerheid en koste-effektiwiteit te bereik. Die sinteseroetes word vervolgens bespeek.

Algemene sintesemetode van onversadigde Guerbet-tipe aldehyede, 7–10

Alifatisie aldehyede, **3–6**, is deur middel van 'n aangepaste aldolkondensasiereaksie in vyf onversadigde aldehyede, **7–10**, omgeskakel. Die aangepaste sintesemetode is op die metode van Foley et al. (2017) gebaseer. In die aangepaste metode is 'n alifatisie aldehyd, 750 mL, in 'n 2 L-dubbelnekrondboomfles, toegerus met 'n 2 L-drupptreger en 'n roerstaaf, geplaas. Vervolgens is 40 g NaOH in 'n mengsel van gelyke hoeveelhede etanol en gedistilleerde water, 750 mL, opgelos en drupsgewys by die aldehyd gevoeg. Die byvoegingstempo is aangepas om die temperatuur van die reaksiemengsel tussen 60 en 70 °C te handhaaf. Ná die reaksie vir 20 min verloop het, is die alkaliese etanolwaterlaag van die reaksiemengsel geskei en geberg om in verdere reaksies te gebruik. Die organiese fase is twee maal met gedistilleerde water by 65 °C gewas en met 'n snelverdamer gekonsentreer om die verlangde onversadigde Guerbet-tipe aldehyede te isoleer.

Karakterisering van 2-butielokt-2-enaal (7)

Die aldolkondensasie van heksanaal, **3**, het die onversadigde aldehyd, **7**, as 'n liggeel olie gelever.

Opbrengs: 691 g (92%), Suiwerheid: 95%.

FTIR (cm⁻¹): 2 956 en 2 871 (CH₃, C-H strek), 2 927 en 2 859 (CH₂, C-H strek), 2 710 (CH=O, C-H strek), 1 686 (C=O strek), 1 638 (C=C strek), 1 458 (CH₂ verwring, C-H buig), 1 377 (CH₃, C-H buig), 1 089 en 1 048 (C-C strek), 730 (CH₂ wieg). **GC-MS** (m/z): 182 (M)⁺, 153 (M - CHO)⁺, 139 (M - CH₂CHO)⁺, 125 (M - C₄H₉)⁺. **¹H KMR** (CDCl₃): δ 9,33 (s, 1H, H-1), δ 6,41 (t, J = 7,51, 1H, H-3), δ 2,32 (k, J = 7,47, 2H, H-4), δ 1,47 (p, J = 7,33, 2H, H-5), δ 1,27–1,32 (m, 2H, H-6, H-7, H-10, H-11), δ 0,87 en 0,88 (t, J = 7,22 en 7,21, 6H, H-8 en H-12), δ 2,20 (t, J = 7,28, 2H, H-9), **¹³C KMR** (CDCl₃): δ 195,56 (C-1), δ 144,04 (C-2), δ 155,57 (C-3), δ 29,09 (C-4), δ 28,58 (C-5), δ 31,76 (C-6), δ 22,66 (C-7), 14,09 en 14,15 (C-8 en C-12), δ 23,98 (C-9), δ 31,16 (C-10), δ 22,97 (C-11).

Karakterisering van 2-heptielundek-2-enaal (8)

Die aldolkondensasie van nonanaal, **4**, het die onversadigde aldehyd, **8**, as 'n liggeel olie gelever.

Opbrengs: 695 g (93%), suiwerheid: 95%.

FTIR (cm⁻¹): 2 955 (CH₃, C-H strek), 2 923 en 2 854 (CH₂, C-H strek), 2 708 (CH=O, C-H strek), 1 688 (C=O strek), 1 639 (C=C strek), 1 463 (CH₂ verwring, C-H buig), 1 377 (CH₃, C-H buig), 1 098 en 1 039 (C-C strek), 722 (CH₂ wieg), **GC-MS** (m/z): 266 (M)⁺, 235 (M - CHO)⁺, 223 (M - CH₂CHO)⁺, 209 (M - C₄H₉)⁺, 181 (M - C₆H₁₃)⁺. **¹H KMR** (CDCl₃): δ 9,33 (s, 1H, H-1), δ 6,41 (t, J = 7,43, 1H, H-3), δ 2,32 (k, J = 7,46, 2H, H-4), δ 1,47 (p, J = 7,41, 2H, H-5), δ 1,19–1,35 (m, 20H, H-6 tot H-10 en H-13 tot H-17), δ 0,85 en 0,86 (t, J = 7,01 en 7,11, 6H, H-11 en H-18), δ 2,19 (t, J = 7,54, 2H, H-12), **¹³C KMR** (CDCl₃): δ 195,54 (C-1), δ 144,06 (C-2), δ 155,54 (C-3), δ 29,14 (C-4), δ 28,91 (C-5), δ 29,32, 29,40, 29,59, 29,61,

29,85 (C-6, C-7, C-8, C-14 en C-15), δ 32,02 en 32,04 (C-9 en C-16), 22,84 en 22,85 (C-10 en C-17), δ 14,28 (C-11 en C-18), δ 24,24 (C-12), δ 28,99 (C-13).

Karakterisering van 2-oktielodek-2-enaal (9)

Die aldolkondensasie van dekanaal, **5**, het die onversadigde aldehyd, **9**, as 'n liggeel olie gelever.

Opbrengs: 694 g (93%), suiwerheid: 95%.

FTIR (cm⁻¹): 2 954 (CH₃, C-H strek), 2 922 en 2 853 (CH₂, C-H strek), 2 708 (CH=O, C-H strek), 1 689 (C=O strek), 1 639 (C=C strek), 1 465 (CH₂ verwring, C-H buig), 1 377 (CH₃, C-H buig), 1 100 en 1 044 (C-C strek), 721 (CH₂ wieg), **GC-MS** (m/z): 294 (M)⁺, 276 (M - H₂O)⁺, 263 (M - CHO)⁺, 251 (M - CH₂CHO)⁺, 237 (M - C₄H₉)⁺, 223 (M - C₅H₁₁)⁺, 209 (M - C₆H₁₃)⁺, 195 (M - C₇H₁₅)⁺, 181 (M - C₈H₁₇)⁺, 167 (M - C₉H₁₉)⁺, **¹H KMR** (CDCl₃): δ 9,33 (s, 1H, H-1), δ 6,41 (t, J = 7,45, 1H, H-3), δ 2,32 (k, J = 7,44, 2H, H-4), δ 1,47 (p, J = 7,36, 2H, H-5), δ 1,18–1,35 (m, 24H, H-6 tot H-11 en H-14 tot H-19), δ 0,85 en 0,86 (t, J = 6,01 en 5,95, 6H, H-12 en H-20), δ 2,20 (t, J = 7,54, 2H, H-13), **¹³C KMR** (CDCl₃): δ 195,57 (C-1), δ 144,07 (C-2), δ 155,58 (C-3), δ 29,16 (C-4), δ 28,92 (C-5), δ 29,47, 29,50, 29,61, 29,62, 29,64, 29,71, 29,90 (C-6 tot C-9 en C-15 tot C-17), δ 32,09 (C-10 en C-18), δ 22,88 (C-11 en C-19), δ 14,30 (C-12 en C-20), δ 24,25 (C-13), δ 29,00 (C-14).

Karakterisering van 2-nonieltridek-2-enaal (10)

Die aldolkondensasie van undekanaal, **6**, het die onversadigde aldehyd, **10**, as 'n liggeel olie gelever.

Opbrengs: 701 g (94%), suiwerheid: 95%.

FTIR (cm⁻¹): 2 954 (CH₃, C-H strek), 2 921 en 2 853 (CH₂, C-H strek), 2 707 (CH=O, C-H strek), 1 689 (C=O strek), 1 640 (C=C strek), 1 465 (CH₂ verwring, C-H buig), 1 377 (CH₃, C-H buig), 1 101 en 1 056 (C-C strek), 721 (CH₂ wieg), **GC-MS** (m/z): 322 (M)⁺, 291 (M - CHO)⁺, 279 (M - CH₂CHO)⁺, 251 (M - C₅H₁₁)⁺, 237 (M - C₆H₁₃)⁺, 223 (M - C₇H₁₅)⁺, 209 (M - C₈H₁₇)⁺, 195 (M - C₉H₁₉)⁺, 181 (M - C₁₀H₂₁)⁺, **¹H KMR** (CDCl₃): δ 9,33 (s, 1H, H-1), δ 6,41 (t, J = 7,50, 1H, H-3), δ 2,32 (k, J = 7,43, 2H, H-4), δ 1,47 (p, J = 7,37, 2H, H-5), δ 1,18–1,35 (m, 28H, H-6 tot H-12 en H-15 tot H-21), δ 0,85 en 0,86 (t, J = 8,44 en 6,87, 6H, H-13 en H-22), δ 2,20 (t, J = 7,58, 2H, H-14), **¹³C KMR** (CDCl₃): δ 195,55 (C-1), δ 144,07 (C-2), δ 155,55 (C-3), δ 29,15 (C-4), δ 28,91 (C-5), 29,53, 29,61, 29,63, 29,66, 29,75, 29,76, 29,79, 29,84, 29,89 (C-6 tot C-10 en C-16 tot C-19), δ 32,10 (C-11 en C-20), δ 22,88 (C-12 en C-21), δ 14,30 (C-13 en C-22), δ 24,24 (C-14), δ 28,99 (C-15).

Algemene metode vir die sintese van versadigde Guerbet-tipe aldehyede, 11–14

Die onversadigde aldehyede, **7–10**, is na versadigde Guerbet-tipe aldehyede, **11–14**, met 'n aangepaste metode wat op die metode van Spenger et al. (2014) gebaseer is, omgeskakel. In die metode is die onversadigde aldehyede, en 'n 10% palladium-op-koolstofkatalisator, 40 g, in 'n 2 L-reaktor geplaas. Die reaktor is met 'n gasvermengingsroerder en 'n gasinlaat toegerus. Lug is uit die reaktor verplaas deur die reaktor met waterstofgas teen 'n druk van 510 kPa te spoel. Die reaksiemengsel is 36 h lank onder 'n druk van 510 kPa gehou en geroer. Om die verlangde

produk van die katalisator te skei, is die reaksiemengsel deur 'n laag diatomeëklei gefiltreer. Die katalisator is herwin deur dit van die filterkoek af te skraap. Die filtraat is gekonsentreer om die verlangde Guerbet-tipe aldehydie as liggeel olies te isoleer.

Karakterisering van 2-butieltoktanaal (11)

Die hidrogenering van **7** het die versadigde Guerbet-tipe aldehyd, **11**, as 'n liggeel olie gelever.

Opbrengs: 695 g (93%), suiwerheid: 95%.

FTIR (cm^{-1}): 3 433 ($\text{C}=\text{O}$ strekbotoon), 2 956 en 2 858 (CH_3 , C-H strek), 2 926 en 2 858 (CH_2 , C-H strek), 2 697 ($\text{CH}=\text{O}$, C-H strek), 1 726 ($\text{C}=\text{O}$ strek), 1 459 (CH_2 verwring, C-H buig), 1 378 (CH_3 , C-H buig), 1 045 en 1 024 (C-C strek), 726 (CH_2 wieg), **GC-MS** (m/z): 184 (M^+), 166 ($\text{M} - \text{H}_2\text{O}$)⁺, 155 ($\text{M} - \text{CHO}$)⁺, 128 ($\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$)⁺, 100 ($\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{CO}$)⁺, **¹H KMR** (CDCl_3): δ 9,53 (d, J = 3,12, 1H, H-1), δ 2,14–2,23 (m, 1H, H-2) δ 1,38–1,63 (m, 4H, H-3 en H-9), δ 1,20–1,34 (m, 12H, H-4 tot H-7 en H-10, H-11), δ 0,85 en 0,87 (t, J = 8,01 en 8,07, 6H, H-8 en H-12), **¹³C KMR** (CDCl_3): δ 205,82 (C-1), δ 52,19 (C-2), δ 29,19 (C-3), δ 27,26 (C-4), δ 29,48 en 29,57 (C-5 en C-10), δ 31,85 (C-6), δ 22,78 en 22,97 (C-7 en C-11), 14,05 en 14,20 (C-8 en C-12), δ 28,86 (C-9).

Karakterisering van 2-heptielundekanaal (12)

Die hidrogenering van **8** het die versadigde Guerbet-tipe aldehyd, **12**, as 'n liggeel olie gelever.

Opbrengs: 695 g (93%), suiwerheid: 95%.

FTIR (cm^{-1}): 2 955 en 2 854 (CH_3 , C-H strek), 2 923 en 2 854 (CH_2 , C-H strek), 2 691 ($\text{CH}=\text{O}$, C-H strek), 1 727 ($\text{C}=\text{O}$ strek), 1 465 (CH_2 verwring, C-H buig), 1 378 (CH_3 , C-H buig), 1 049 (C-C strek), 722 (CH_2 wieg), **GC-MS** (m/z): 268 (M^+), 250 ($\text{M} - \text{H}_2\text{O}$)⁺, 239 ($\text{M} - \text{CHO}$)⁺, 170 ($\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{14}$)⁺, 152 ($\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$)⁺, 142 ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{CO}$)⁺, **¹H KMR** (CDCl_3): δ 9,52 (d, J = 3,17, 1H, H-1), δ 2,16–2,22 (m, 1H, H-2) δ 1,37–1,61 (m, 4H, H-3 en H-12), δ 1,20–1,31 (m, 24H, H-4 tot H-10 en H-13 tot H-17), δ 0,85 (t, J = 6,97, 6H, H-11 en H-18), **¹³C KMR** (CDCl_3): δ 205,96 (C-1), δ 52,22 (C-2), δ 29,14 (C-3 en C-12), δ 27,29 (C-4 en C-13), δ 29,31, 29,49, 29,64, 29,73, 29,87, 29,91 (C-5 tot C-8 en C-14, C-15), δ 32,08 (C-9), δ 22,83 en 22,87 (C-10 en C-17), 14,27 en 14,29 (C-11 en C-18), δ 31,98 (C-16).

Karakterisering van 2-oktielndodekanaal (13)

Die hidrogenering van **9** het die versadigde Guerbet-tipe aldehyd, **13**, as 'n liggeel olie gelever.

FTIR (cm^{-1}): 2 955 en 2 853 (CH_3 , C-H strek), 2 922 en 2 853 (CH_2 , C-H strek), 2 694 ($\text{CH}=\text{O}$, C-H strek), 1 727 ($\text{C}=\text{O}$ strek), 1 464 (CH_2 verwring, C-H buig), 1 378 (CH_3 , C-H buig), 1 047 (C-C strek), 722 (CH_2 wieg), **GC-MS** (m/z): 296 (M^+), 178 ($\text{M} - \text{H}_2\text{O}$)⁺, 184 ($\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{16}$)⁺, 156 ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{CO}$)⁺, **¹H KMR** (CDCl_3): δ 9,53 (d, J = 3,12, 1H, H-1), δ 2,16–2,22 (m, 1H, H-2) δ 1,36–1,62 (m, 4H, H-3 en H-13), δ 1,21–1,31 (m, 28H, H-4 tot H-11 en H-14 tot H-19), δ 0,86 (t, J = 6,97, 6H, H-12 en H-20), **¹³C KMR** (CDCl_3): δ 205,81 (C-1), δ 52,23 (C-2), δ 29,19 (C-3 en C-13), δ 27,31 (C-4 en C-14), δ 29,93 (C-5 en C-15), δ 29,44, 29,53, 29,61, 29,65, 29,78, 29,80 (C-6 tot C-9 en

C-16, C-17), δ 32,07 en 32,12 (C-10 en C-18), δ 22,86 en 22,88 (C-11 en C-19), 14,26 en 14,28 (C-12 en C-20).

Karakterisering van 2-nonieltridekanaal (14)

Die hidrogenering van **10** het die versadigde Guerbet-tipe aldehyd, **14**, as 'n liggeel olie gelever.

Opbrengs: 695 g (93%), suiwerheid: 95%.

FTIR (cm^{-1}): 2 955 en 2 852 (CH_3 , C-H strek), 2 921 en 2 852 (CH_2 , C-H strek), 2 694 ($\text{CH}=\text{O}$, C-H strek), 1 728 ($\text{C}=\text{O}$ strek), 1 465 (CH_2 verwring, C-H buig), 1 377 (CH_3 , C-H buig), 1 048 (C-C strek), 721 (CH_2 , C-H wieg), **GC-MS** (m/z): 324 (M^+), 305 ($\text{M} - \text{H}_2\text{O}$)⁺, 198 ($\text{M} - \text{C}_9\text{H}_{18}$)⁺, 170 ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CO}$)⁺, **¹H KMR** (CDCl_3): δ 9,50 (d, J = 3,07, 1H, H-1), δ 2,13–2,20 (m, 1H, H-2) δ 1,33–1,59 (m, 4H, H-3 en H-14), δ 1,17–1,29 (m, 28H, H-4 tot H-12 en H-15 tot H-21), δ 0,83 (t, J = 6,97, 6H, H-13 en H-22), **¹³C KMR** (CDCl_3): δ 205,77 (C-1), δ 52,14 (C-2), δ 29,09 (C-3 en C-14), δ 27,22 (C-4 en C-15), δ 29,83 (C-5 en C-16), δ 29,41, 29,46, 29,57, 29,65, 29,69, 29,74, 29,76 (C-6 tot C-10 en C-17 tot C-19), δ 32,01 en 32,04 (C-11 en C-20), δ 22,79 en 22,80 (C-12 en C-21), 14,20 (C-13 en C-22).

Algemene sintesemetode van die aminoësters, 15 en 16

Die verestering van iminodiasyn-, **1**, en aspartiënsuur, **2**, om die gewenste aminoësters, **15** en **16**, te verkry, is op die metode van Campana Filho en Goissis gegrond (Campana Filho & Goissis, 1982). In hierdie studie is die benodigde hoeveelheid tionielchloried tot vier keer, vergeleke met die literatuurmetodes, verlaag. In die metode is 0,45 mol aminosuur in 'n inerte argonversadigde atmosfeer met 225 mL droë metanol gemeng en geroer om 'n viskeuse flodder te vorm. 'n Verdere 225 mL metanol en 36 mL tionielchloried is oor 'n tydperk van 10 min drupsgewys en gelyktydig by die reaksiemengsel gevoeg. Die reaksieflus is met 'n asetoon-ys-vriemengsel verkoel om te verhoed dat 'n temperatuur van 15 °C oorskry word. Sodra al die reagentse bygevoeg is, is die temperatuur van die reaksiemengsel na die kookpunt van metanol verhoog om die reaksie-ewewig ná produkvorming te bevorder. Nadat al die metanol verdamp het, is die verlangde aminoësters as 'n wit poeier geïsoleer.

Karakterisering van iminodiasynsuurester (15)

Die verestering van iminodiasynsuur, **1**, het die verlangde ester, **15**, as 'n wit poeier gelever.

Opbrengs: 80,2 g (97%), suiwerheid: 98%.

FTIR (cm^{-1}): 3 014, 2 798 en 2 612 ($\text{R}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$, N-H strek en botone), 2 973 (CH_3 , C-H strek), 2 945 (CH_2 , C-H strek), 1 748 (COOR , $\text{C}=\text{O}$ strek), 1 737 (COOH , $\text{C}=\text{O}$ strek), 1 425, 1 344 en 1 316 (CH_2 wieg en swaai, C-H buig), 1 208 (C-O-C strek), 846 (COOH , O-H buig), **GC-MS** (m/z): 162 ($\text{M}_{\text{di-ester}}^+ + \text{H}^+$), 148 ($\text{M}_{\text{mono-ester}}^+ + \text{H}^+$), 102 ($\text{M}_{\text{mono-ester}} - \text{CH}_3\text{O}_2$)⁺, 88 ($\text{M}_{\text{mono-ester}} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$)⁺, 74 ($\text{M}_{\text{mono-ester}} - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$)⁺, **¹H KMR** (Metanol- d_4): δ 4,00 (s, 2H, H-2), δ 4,09 (s, 2H, H-3), δ 3,85 (s, 3H, H-5), **¹³C KMR** (Metanol- d_4): δ 168,77 en 168,83 (C-1), δ 48,03 en 48,08 (C-2), δ 47,96 en 48,00 (C-3), δ 168,10 en 168,15 (C-4), δ 53,77 en 53,79 (C-5).

Karakterisering van aspartienuurester (16)

Die verestering van iminodiasynsuur, **2**, het die verlangde ester, **16**, as 'n wit poeier gelever.

Opbrengs: 81.8 g (95.5%), suiwerheid: 96%.

FTIR (cm^{-1}): 3 435, 3 416 en 3 123 (RNH_3^+ , N-H strek), 1 731 ($\text{C}=\text{O}$ strek), 1 641 (NH_2 , N-H buig), 1 617 (NH verwring, N-H buig), 1 567 (NH_3 swaai, N-H buig), 1 201 (C-O-C strek), 852 (O-H buig), **GC-MS** (m/z): 162 ($M_{\text{di-ester}} + \text{H}$)⁺, 148 ($M_{\text{mono-ester}} + \text{H}$)⁺, 102 ($M - \text{CH}_3\text{O}_2$)⁺, 88 ($M - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$)⁺, 74 ($M - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$)⁺, **¹H KMR** (Metanol- d_4): δ 3,46 (t, J = 5,55, 1H, H-2), δ 3,02–3,12 (m, 4H, H-3 en H-3'), δ 3,76 (s, 6H, H-5 en H-5'), δ 4,42 (t, J = 5,38, 1H, H-2'), δ 3,85 (s, 3H, H-6'), **¹³C KMR** (Metanol- d_4): δ 171,77 (C-1), δ 50,5 (C-2), δ 35,02 (C-3), δ 170,58 (C-4), δ 53,19 (C-5), δ 171,59 (C-1'), δ 50,57 (C-2'), δ 34,93 (C-3'), δ 169,79 (C-4'), δ 53,18 (C-5'), δ 54,17 (C-6').

Algemene sintesemetode van α -pikolienboraan (17)

Die sintese van α -pikolienboraan is op die metode van Ramachandran en Kulkarni gegrond (Ramachandran & Kulkarni, 2015). Natriumboorhidried, 1,27 mol, ammoniumsulfaat, 0,41 mol, en α -pikolien, 0,826 mol, is in 700 mL droë THF in 'n dubbelnekrondboomfles met 'n argonverplaasde atmosfeer geroer. Die temperatuur van die reaksiemengsel is tussen 75 en 80 °C beheer. Die verloop van die reaksie is met ¹¹B-KMR gemoniteer. Nadat die reagenspieke verdwyn het, is die reaksie gestaak. Die produk is gesuiwer deur dit in *n*-heksaan en diëtleter te herkristalliseer.

Karakterisering van α -pikolienboraan (17)

α -pikolienboraan, **17**, is as kleurlose kristalle geïsoleer.

Opbrengs: 695 g (84%), suiwerheid: 96%.

FTIR (cm^{-1}): 3 600 tot 3 000 (B-H-N strek), 3 120, 3 081 en 3 058 ($\text{C}=\text{C}$ -H, C-H strek), 2 988 en 2 913 (CH_3 , C-H strek), 2 397, 2 368, 2 330 en 2 261 (BH_3 , B-H strek), 1 492, 1 481, 1 459, 1 423 en 1 380 ($\text{C}=\text{C}$ en $\text{C}=\text{N}$ skeletringstrek), 938 (ringvibrasie), 754 ($\text{C}=\text{C}$ -H, C-H buig), **GC-MS** (m/z): 106 ($M + \text{H}$)⁺, 94 ($M - \text{BH}_2$)⁺, **¹H KMR** (Metanol- d_4): δ 8,69 (d, J = 5,50, 1H, H-2), δ 7,39 (t, J = 6,70, 1H, H-3), δ 7,94 (t, J = 7,68, 1H, H-4), δ 7,51 (d, J = 5,50, 1H, H-5), δ 2,69 (s, 3H, H-6), **¹³C KMR** (Metanol- d_4): δ 159,02 (C-1), δ 149,86 (C-2), δ 124,10 (C-3), δ 141,37 (C-4), δ 128,28 (C-5), δ 22,60 (C-6).

Algemene sintesemetode van Guerbet-tipe Na-soutsurfaktante

Die gewenste Na-soutsurfaktante, **18–21**, is met 'n reduktiewe amineringsreaksie en 'n daaropvolgende versepingsreaksie in dieselfde beker gesintetiseer (Sato et al., 2004; Theodorou et al., 2007). 'n Optimale molverhouding van 1:1:1,2 tussen die aminoëster, **15** of **16**, die reduseermiddel, **17**, en die Guerbet-tipe aldehyd, **11–14**, is vasgestel. Al die reagentse is afsonderlik in die kleinste moontlike hoeveelheid metanol opgelos. Die aminoëstermengsel is met 'n NaOH-oplossing tot pH 3,0–4,0 aangepas. Die opgeloste Guerbet-tipe aldehyd en pikolienboraan is stadig by die aminoëstermengsel gevoeg. Die druptempo van die aldehyd was twee maal vinniger as dié van die reduseermiddel. Die verloop van die reaksie is met GC-MS

gemoniteer. Na afloop van die reaksie is die metanol met 'n snelverdamer verwyder. Die reaksiemengsel is sonder verdere suiwering in die versepingsreaksie gebruik.

Die reaksiemengsel is in 'n oplosmiddelmengsel van etanol en dichloormetaan, met 'n volumetriese verhouding van 9:1, opgelos en geroer. Die pH van die mengsel is met NaOH tot 12 aangepas. Die verloop van die reaksie is met dunlaagchromatografie gevolg. Sodra die verseping voltooi is, is die gevormde produksuspensie gefiltreer en met etanol gewas. Die verlangde surfaktant is as 'n Na-sout geïsoleer en by 60 °C in 'n oond gedroog.

Natrium-N-(2-butiëlloktiel)-iminodiasynsuur (18)

Die Na-soutsurfaktant, **18**, is as 'n wit poeier geïsoleer.

Opbrengs: 19,2 g (96%), suiwerheid: 98%.

FTIR (cm^{-1}): 2 956 en 2 872 (CH_3 , C-H strek), 2 925 en 2 857 (CH_2 , C-H strek), 1 581 ($\text{C}=\text{O}$ strek), 1 417 (CH_2 verwring, C-H buig), 1 317 (CH_3 , C-H buig), 1 136 en 1 009 (C-C strek), 647 (CH_2 wieg), **ESI-MS** (m/z): 300,220 ($M - \text{Na}_2$)⁺, **¹H KMR** (D_2O): δ 3,16, 3,15 (d, J = 7,06, 2H, H-1), δ 1,82–1,86 (m, 1H, H-2), δ 1,39–1,45 (m, 4H, H-3, H-13), δ 1,29–1,36 (m, 12H, H-4 tot H-7 en H-14, H-15), δ 0,89, 0,91 (t; J = 6,80 en 6,96, 6H, H-8 en H-16), δ 3,79 (s, 4H, H-10, H-11), **¹³C KMR** (D_2O): δ 60,25 (C-1), δ 33,00 (C-2), δ 30,25 (C-3), δ 25,12 (C-4), δ 28,62 (C-5), δ 31,05 (C-6), δ 22,04, 22,22 (C-7, C-15), 13,33, 13,48 (C-8, C-16), δ 170,23 (C-9, C-12), δ 57,69 (C-10, C-11), δ 29,93 (C-13), δ 27,35 (C-14).

Natrium-N-(2-heptiëlundekiël)-iminodiasynsuur (19)

Die Na-soutsurfaktant, **19**, is as 'n wit poeier geïsoleer.

Opbrengs: 19,0 g (95%), suiwerheid: 94%.

FTIR (cm^{-1}): 2 956 en 2 852 (CH_3 , C-H strek), 2 922 (CH_2 , C-H strek), 1 576 ($\text{C}=\text{O}$ strek), 1 463 (CH_2 verwring, C-H buig), 1 329 (CH_3 , C-H buig), 1 144 en 1 017 (C-C strek), 696 (CH_2 wieg), **ESI-MS** (m/z): 384,313 ($M - \text{Na}_2$)⁺, **¹H KMR** (D_2O): δ 2,65 (m, 2H, H-1), δ 1,58 (m, 1H, H-2), δ 1,33 (m, 4H, H-3, H-16), δ 1,13–1,30 (m, 24H, H-4 tot H-10 en H-17 tot H-21), δ 0,82, 0,85 (t, J = 8,03 en 7,77, 6H, H-8 en H-16), δ 3,38 (s, 4H, H-13, H-14), **¹³C KMR** (D_2O): δ 60,30 (C-1), δ 34,21 (C-2), δ 30,74, 31,16 (C-3, C-16), δ 25,51, 25,90 (C-4, C-17), δ 29,18, 29,48, 29,60, 29,64, 29,83 (C-5 tot C-8 en C-18, C-19), δ 31,76, 31, 97 (C-9, C-20), δ 22,63 (C-10, C-21), 13,81, 13,96 (C-11, C-22), δ 179,01 (C-12, C-15), δ 58,64 (C-13, C-14).

Natrium-N-(2-oktiëldodekiël)-iminodiasynsuur (20)

Die Na-soutsurfaktant, **20**, is as 'n wit poeier geïsoleer.

Opbrengs: 18,9 g (95%), suiwerheid: 94%.

FTIR (cm^{-1}): 2 956 en 2 852 (CH_3 , C-H strek), 2 921 (CH_2 , C-H strek), 1 576 ($\text{C}=\text{O}$ strek), 1 439 en 1 409 (CH_2 verwring, C-H buig), 1 378 (CH_3 , C-H buig), 1 038 en 1 134 (C-C strek), 721 (CH_2 wieg), **ESI-MS** (m/z): 412,344 ($M - \text{Na}_2$)⁺, **¹H KMR** (D_2O): δ 2,61 (m, 2H, H-1), δ 1,63 (m, 1H, H-2), δ 1,27 (m, 4H, H-3, H-17), δ 1,12–1,14 (m, 28H, H-4 tot H-11 en H-18 tot H-23), δ 0,83, 0,85 (t; J = 7,33 en 7,00, 6H, H-12 en H-24), δ 3,30 (s, 4H, H-14, H-15), **¹³C KMR** (D_2O): δ 59,11 (C-1), δ 34,47 (C-2), δ 31,37 (C-3, C-17), δ 25,97, 25,69 (C-4, C-18),

δ 29,32, 29,57, 29,69, 29,80, 29,91 (C-5 tot C-9 en C-19 tot C-21), δ 32,00 (C-10, C-22), δ 22,66, 22,69 (C-11, C-23), 13,79, 13,97 (C-12, C-24), δ 57,44 (C-14, C-15).

Natrium-N-(2-nonieltridekiel)-iminodiasynsuur (21)

Die Na-soutsurfaktant, **21**, is as 'n wit poeier geïsoleer.

Opbrengs: 18,1 g (94%), suiwerheid: 98%.

FTIR (cm^{-1}): 2 956 en 2 852 (CH_3 , C-H strek), 2 921 (CH_2 , C-H strek), 1 605 (C=O strek), 1 430 (CH_2 verwring, C-H buig), 1 374 (CH_3 , C-H buig), 1 086 en 1 135 (C-C strek), 721 (CH_2 wieg), **ESI-MS** (m/z): 440,38 ($\text{M}-\text{Na}_2^+$), **^1H KMR** (D_2O): δ 3,06 (m, 2H, H-1), δ 1,74 (m, 1H, H-2), δ 1,42 (m, 4H, H-3, H-18), δ 1,11–1,22 (m, 32H, H-4 tot H-12 en H-19 tot H-25), δ 0,78, 0,80 (t; J = 6,64 en 6,89, 6H, H-13 en H-26), δ 3,67 (s, 4H, H-15, H-16).

Natrium-N-(2-butieloktiel)-aspartienuur (22)

Die Na-soutsurfaktant, **22**, is as 'n wit poeier geïsoleer.

Opbrengs: 19,3 g (97%), suiwerheid: 94%.

FTIR (cm^{-1}): 2 956 en 2 856 (CH_3 , C-H strek), 2 925 (CH_2 , C-H strek), 1 574 (C=O strek), 1 438 en 1 410 (CH_2 verwring, C-H buig), 1 375 (CH_3 , C-H buig), 1 136 en 1 015 (C-C strek), 721 en 618 (CH_2 wieg), **ESI-MS** (m/z): 300,219 ($\text{M}-\text{Na}_2^+$), **^1H KMR** (D_2O): δ 2,83, 2,94 (m, 2H, H-1), δ 1,80 (m, 1H, H-2), δ 1,44 (m, 4H, H-3, H-13), δ 1,17–1,28 (m, 12H, H-4 tot H-7 en H-1, H-15), δ 0,82, 0,85 (t; J = 5,80 en 6,56, 6H, H-8 en H-16), δ 3,67 (m, 1H, H-10), δ 2,63–2,77 (kd, J = 8,22, 8,07, 4,22, 4,40, 2H, H-11), **^{13}C KMR** (D_2O): δ 50,56 (C-1), δ 36,52 (C-2), δ 30,91 (C-3), δ 25,74 (C-4), δ 29,23 (C-5), δ 31,51 (C-6), δ 22,38 (C-7), 13,70, 13,74 (C-8, C-16), δ 178,07 (C-9), δ 60,41 (C-10), δ 36,52 (C-11), δ 181,54 (C-12), δ 30,23 (C-13), δ 27,76 (C-14), δ 22,56 (C-15).

Algemene isoleringsmetode van Guerbet-tipe aminosuursurfaktante

Die gesintetiseerde Na-soutsurfaktante is ook as HCl-soute geïsoleer. Die Na-soutsurfaktante is in die kleinste moontlike hoeveelheid water opgelos. Die pH van die waterlaag is na die isoëlektriese punt van die verbinding aangepas, nl. pH 2,5–3. Etielasetaat is as die organiese laag gebruik om die surfaktant uit die waterlaag te ekstraheer. Die organiese laag is met 'n soutoplossing gewas en met anhidriese magnesiumsulfaat gedroog. Die produk is met 'n snelverdamer uit die organiese laag as 'n geel was geïsoleer.

N-(2-butieloktiel)-iminodiasynsuur (23)

Die zwitterioniese surfaktant, **23**, is as 'n geel was geïsoleer.

Opbrengs: 1,81 g (91%), suiwerheid: 99%.

FTIR (cm^{-1}): 2 956 (CH_3 , C-H strek), 2 928 (CH_2 , C-H strek), 2 858 (CH_2 , C-H strek), 2 525 (R_3NH^+ , N-H strek), 1 731 (COOH, C=O strek), 1 631 (R_3NH^+ verwring, N-H buig), 1 456 (CH_2 verwring, C-H buig), 1 414 (COO^- , C-O strek), 1 378 (CH_3 , C-H buig), 1 047 (C-C strek), 887 (COOH, O-H buig), 802 (R_3NH^+ wieg, N-H buig), 723 (CH_2 wieg, C-H buig), **ESI-MS** (m/z): 302 ($\text{M} + \text{H}^+$), 330 ($\text{M} + \text{C}_2\text{H}_5^+$), 256 ($\text{M} - \text{COOH}^+$), 134 ($\text{M} - \text{C}_{12}\text{H}_{23}^+$), **^1H KMR** (CDCl_3): δ 3,32

(s, 2H, H-1), δ 1,78 (m, 1H, H-2) δ 1,33–1,49 (m, 4H, H-3 en H-13), δ 1,16–1,33 (m, 12H, H-4 tot H-7 en H-14, H-15), δ 0,85, 0,88 (t, J = 6,57, 6,23, 6H, H-8 en H-16), δ 4,28 (s, 4H, H-10, H-11), 7,76 (s, 2H, OH), **^{13}C KMR** (CDCl_3): δ 61,08 (C-1), δ 33,96 (C-2), δ 31,16 (C-3), δ 25,97 (C-4), δ 29,70 (C-5), δ 31,95 (C-6), δ 22,85, 23,05 (C-7 en C-15), δ 14,23, 14,30 (C-8 en C-16), δ 168,07 (C-9 en C-12), δ 56,02 (C-10 en C-11), δ 30,72 (C-13), δ 28,02 (C-14).

N-(2-heptielundekiel)-iminodiasynsuur (24)

Die zwitterioniese surfaktant, **24**, is as 'n geel was geïsoleer.

Opbrengs: 1,86 g (93%), suiwerheid: 99%.

FTIR (cm^{-1}): 2 955 (CH_3 , C-H strek), 2 923 (CH_2 , C-H strek), 2 853 (CH_2 , C-H strek), 2 517 (R_3NH^+ , N-H strek), 1 738 (COOH, C=O strek), 1 457 (CH_2 verwring, C-H buig), 1 411 (COO^- , C-O strek), 1 377 (CH_3 , C-H buig), 1 049 (C-C strek), 889 (COOH, O-H buig), 721 (CH_2 wieg, C-H buig), **ESI-MS** (m/z): 386 ($\text{M} + \text{H}^+$), **^1H KMR** (CDCl_3): δ 3,31 (s, 2H, H-1), δ 1,77 (m, 1H, H-2) δ 1,32–1,47 (m, 4H, H-3 en H-16), δ 1,18–1,32 (m, 24H, H-4 tot H-10 en H-17 tot H-21), δ 0,85 (t, J = 6,86, 6H, H-11 en H-22), δ 4,30 (s, 4H, H-13, H-14), 9,96 (s, 2H, OH), **^{13}C KMR** (CDCl_3): δ 61,20 (C-1), δ 34,04 (C-2), δ 31,13 (C-3, C-16), δ 25,98, 26,00 (C-4, C-17), δ 29,45, 29,60, 29,82, 29,87, 30,00, 30,08 (C-5 tot C-8 en C-18, C-19), δ 32,07, 32,15 (C-9, C-20), δ 22,89, 22,91 (C-10 en C-21), δ 14,32 (C-11 en C-22), δ 167,76 (C-12 en C-15), δ 55,82 (C-13 en C-14).

N-(2-oktiel-dodekiel)-iminodiasynsuur (25)

Die zwitterioniese surfaktant, **25**, is as 'n geel was geïsoleer.

Opbrengs: 1,88 g (94%), suiwerheid: 99%.

FTIR (cm^{-1}): 2 955 (CH_3 , C-H strek), 2 922 (CH_2 , C-H strek), 2 852 (CH_2 , C-H strek), 2 540 (R_3NH^+ , N-H strek), 1 737 (COOH, C=O strek), 1 604 (R_3NH^+ verwring, N-H buig), 1 458 (CH_2 verwring, C-H buig), 1 420 (COO^- , C-O strek), 1 377 (CH_3 , C-H buig), 1 055 (C-C strek), 890 (COOH, O-H buig), 720 (CH_2 wieg, C-H buig), **ESI-MS** (m/z): 414 ($\text{M} + \text{H}^+$), **^1H KMR** (CDCl_3): δ 3,31 (s, 2H, H-1), δ 1,75 (m, 1H, H-2), δ 1,32–1,48 (m, 4H, H-3 en H-17), δ 1,09–1,32 (m, 28H, H-4 tot H-11 en H-18 tot H-23), δ 0,86 (t, J = 6,91, 6H, H-12 en H-24), δ 4,30 (s, 4H, H-14, H-15), 11,19 (s, 2H, OH), **^{13}C KMR** (CDCl_3): δ 61,20 (C-1), δ 34,06 (C-2), δ 30,91 (C-3, C-17), δ 25,93 (C-4, C-18), δ 29,58, 29,64, 29,78, 29,86, 29,95, 29,96, 30,08, 30,11 (C-5 tot C-9 en C-19 tot C-21), δ 32,16, 32,18 (C-10, C-22), δ 22,92 (C-11 en C-23), δ 14,32, 14,33 (C-12 en C-24), δ 167,85 (C-12 en C-15), δ 56,02 (C-14 en C-15).

N-(2-nonieltridekiel)-iminodiasynsuur (26)

Die zwitterioniese surfaktant, **26**, is as 'n geel was geïsoleer.

Opbrengs: 1,94 g (97%), suiwerheid: 99%.

FTIR (cm^{-1}): 2 955 (CH_3 , C-H strek), 2 922 (CH_2 , C-H strek), 2 853 (CH_2 , C-H strek), 2 447 (R_3NH^+ , N-H strek), 1 736 (COOH, C=O strek), 1 636 (R_3NH^+ verwring, N-H buig), 1 458 (CH_2 verwring, C-H buig), 1 424 (COO^- , C-O strek), 1 377 (CH_3 , C-H buig), 1 054 (C-C strek), 893 (COOH, O-H buig), 721 (CH_2 wieg, C-H buig), **ESI-MS** (m/z): 442 ($\text{M} + \text{H}^+$), 470 ($\text{M} + \text{CH}_3^+$), **^1H KMR** (CDCl_3): δ 3,28 (s, 2H, H-1), δ 1,76 (m, 1H, H-2) δ 1,31–1,48 (m, 4H, H-3 en H-18), δ

1,17–1,31 (m, 32H, H-4 tot H-12 en H-19 tot H-25), δ 0,85 (t, J = 6,96, 6H, H-13 en H-26), δ 4,30 (s, 4H, H-15, H-16), 11,19 (s, 2H, OH), ¹³C KMR (CDCl₃): δ 61,02 (C-1), δ 34,07 (C-2), δ 31,10 (C-3 en C-18), δ 26,01 (C-4 en C-19), δ 29,85, 29,87, 29,89, 29,94, 29,96, 29,99, 30,11, 30,13 (C-5 tot C-9 en C-20 tot C-22), δ 29,63 (C-10 en C-23), δ 32,16 (C-11 en C-24), δ 22,91 (C-12 en C-25), δ 14,32 (C-13 en C-26), δ 168,28 (C-14 en C-17), δ 56,16 (C-15 en C-16).

N-(2-butiloktiel)-aspartienuur (27)

Die zwitterioniese surfaktant, **27**, is as 'n geel was geïsoleer.

Opbrengs: 1,82 g (91%), suiwerheid: 99%.

FTIR (cm⁻¹): 2 955 (CH₃, C-H strek), 2 927 (CH₂, C-H strek), 2 857 (CH₂, C-H strek), 1 743 (COOH, C=O strek), 1 619 en 1 559 (R₂NH₂⁺ verwring, N-H buig), 1 458 (CH₂ verwring, C-H buig), 1 404 (COO⁻, C-O strek), 1 378 (CH₃, C-H buig), 1 047 (C-C strek), 878 (COOH, O-H buig), 806 (R₃NH⁺ wieg, N-H buig), 726 (CH₂ wieg, C-H buig), **ESI-MS** (m/z): 302 (M + H)⁺, 470 (M + C₁₂H₂₅)⁺, 330 (M + C₂H₅)⁺, 134 (M - C₁₂H₂₃)⁺, **¹H KMR** (DMSO): δ 2,73–3,07 (m, 2H, H-1), δ 1,66–1,79 (m, 1H, H-2) δ 1,09–1,53 (m, 16H, H-3 tot H-7 en H-13 tot H-15), δ 0,86, 0,87 (t, J = 6,55, 6,25, 6H, H-8 en H-16), δ 3,96 (t, J = 5,84, 1H, H-10), δ 2,73–3,07 (m, 2H, H-11), ¹³C KMR (DMSO): δ 49,93 (C-1), δ 34,91 (C-2), δ 30,53, 30,59 (C-3), δ 25,34, 25,50 (C-4), δ 28,82, 28,84 (C-5), δ 31,14, 31,15 (C-6), δ 22,00 (C-7), δ 13,84 (C-8), δ 169,50 (C-9), δ 56,22 (C-10), δ 34,52 (C-11), δ 170,93 (C-12), δ 30,19, 30,26 (C-13), δ 27,60, 27,76 (C-14), δ 22,24, 22,69 (C-15), δ 13,82 (C-16).

Algemene sintesemetode van lineêre Na-soutsurfaktante

Die gewenste lineêre aminosuursurfaktante, **28–30**, is direk met 'n reduktiewe amineringsreaksie gesintetiseer. 'n Molverhouding van 1:1:1,2 van die aminosuur, **15**, die reduseermiddel, **17**, en die lineêre aldehyd, **3–6**, is weereens gebruik. Die aminosuur is in die kleinste moontlike hoeveelheid warm water opgelos om 'n konsentrasie van 25 g.L⁻¹ te lewer. 'n Minimum hoeveelheid etanol is by die reaksiemengsel gevoeg om die aldehyd volledig op te los. Die reduseermiddel, **17**, is stadig bygevoeg om die reduktiewe aminering stelselmatig te bevorder en te verseker dat die aldehyd nie na die ooreenstemmende alkohol gereduseer word nie. Die reaksiemengsel is afgekoel en die HCl-sout van die produk is as melkkleurige kristalle afgefiltreer. Die kristalle is vervolgens in die kleinste moontlike hoeveelheid etanol opgelos. Die pH van die oplossing is met NaOH tot 12 aangepas. Die gewenste Na-sout van die produk is as 'n wit poeier gefiltreer en met etanol gewas. Die produk is by 60 °C in 'n oond gedroog.

Natrium-N-(oktiel)-Iminodiasynsuur (28)

Die Na-soutsurfaktant, **28**, is as 'n wit poeier geïsoleer.

Opbrengs: 9,10 g (91%), suiwerheid: 99%.

FTIR (cm⁻¹): 2 955 en 2 851 (CH₃, C-H strek), 2 920 en 2749 (CH₂, C-H strek), 1 598 (C=O strek), 1 467 en 1 415 (CH₂ verwring, C-H buig), 1 345 (CH₃, C-H buig), 1 121 en 1 003 (C-C strek), 724 (CH₂ wieg), **ESI-MS** (m/z): 244,158 (M-Na₂)⁻, **¹H KMR** (D₂O): δ 2,54 (t, J = 7,89, 2H, H-1), δ 1,42 (p, J = 7,37, 2H, H-2), δ 1,21–1,26 (m, 10H,

H-3 tot H-7), δ 0,79 (t, J = 7,06, 3H, H-8), δ 3,19 (s, 4H, H-10, H-11), ¹³C KMR (D₂O): δ 54,53 (C-1), δ 25,90 (C-2), δ 26,79 (C-3), δ 28,62 (C-4), δ 28,41 (C-5), δ 31,12 (C-6), δ 22,02 (C-7), δ 13,43 (C-8), δ 179,07 (C-9, C-12), δ 58,39 (C-10, C-11).

Natrium-N-(undekiël)-Iminodiasynsuur (29)

Die Na-soutsurfaktant, **29**, is as 'n wit poeier geïsoleer.

Opbrengs: 9,05 g (91%), suiwerheid: 99%.

FTIR (cm⁻¹): 2 955 en 2 850 (CH₃, C-H strek), 2 919 en 2750 (CH₂, C-H strek), 1 597 (C=O strek), 1 421 (CH₂ verwring, C-H buig), 1 345 (CH₃, C-H buig), 1 135 en 1 081 (C-C strek), 721 (CH₂ wieg), **ESI-MS** (m/z): 286,201 (M-Na₂)⁻, **¹H KMR** (D₂O): δ 2,53 (t, J = 8,11, 2H, H-1), δ 1,44 (p, J = 7,66, 2H, H-2), δ 1,19–1,27 (m, 16H, H-3 tot H-10), δ 0,82 (t, J = 7,06, 3H, H-11), δ 3,16 (s, 4H, H-13, H-14), ¹³C KMR (D₂O): δ 55,24 (C-1), δ 26,07 (C-2), δ 27,12 (C-3), δ 28,89, 29,06, 29,16, 29,17, 29,19 (C-4 tot C-8), δ 31,51 (C-9), δ 22,29 (C-10), δ 13,65 (C-11), δ 178,59 (C-12, C-15), δ 58,70 (C-13, C-14).

Natrium-N-(tridekiël)-Iminodiasynsuur (30)

Die Na-soutsurfaktant, **30**, is as 'n wit poeier geïsoleer.

Opbrengs: 2,76 g (92%), suiwerheid: 97%.

FTIR (cm⁻¹): 2 954 en 2 850 (CH₃, C-H strek), 2 915 (CH₂, C-H strek), 1 597 (C=O strek), 1 427 (CH₂ verwring, C-H buig), 1 344 (CH₃, C-H buig), 1 136 (C-C strek), 762 (CH₂ wieg). **ESI-MS** (m/z): 314,233 (M-Na₂)⁻, **¹H KMR** (D₂O): δ 2,71 (t, J = 7,89, 2H, H-1), δ 1,44 (p, J = 7,57, 2H, H-2), δ 1,19–1,28 (m, 20H, H-3 tot H-12), δ 0,81 (t, J = 6,88, 3H, H-13), δ 3,31 (s, 4H, H-15, H-16), ¹³C KMR (D₂O): δ 55,84 (C-1), δ 25,52 (C-2), δ 27,07 (C-3), δ 29,24, 29,28, 29,58, 29,65 (C-4 tot C-10), δ 31,79 (C-11), δ 22,50 (C-12), δ 13,78 (C-13), δ 179,07 (C-14, C-17), δ 58,34 (C-15, C-16).

Resultate en bespreking

In hierdie studie is 13 verskillende aminosuursurfaktante deur middel van 'n multistapsintese-reaksie gesintetiseer. Weens die oplosbaarheidsverskille tussen die uitgangstowwe kan die reaksie uitdagend wees. Daar is in hierdie studie bevind dat die lineêre aminosuursurfaktante direk deur 'n reduktiewe amineringsreaksie gesintetiseer kan word indien die lipofiliteit, temperatuur en pH van die reaksiemengsel optimaal aangepas word. Die aminosure moes egter met 'n veresteringsreaksie beskerm word om die verlangde Guerbet-tipe aminosuursurfaktante te sintetiseer.

Sintese van Guerbet-tipe aminosuursurfaktante

Soos in **Skema 2** aangedui is, is die stertgroep, met vier verskillende kettinglengtes, deur middel van aldolkondensasie en 'n daaropvolgende hidrogenering gesintetiseer. In hierdie studie is die aldolkondensasiereaksie in 'n alkaliese NaOH-etanol-water-oplossing uitgevoer. 'n Gelyke volumeverhouding etanol en water het die gewenste skeiding van die aldehyede bewerkstellig. Daar is ook gevind dat dieselfde alkaliese etanol-water-mengsel tot drie keer gebruik kan word indien die reaksietemperatuur onder 70 °C gehou word. Reaksietemperatuurbeheer is veral belangrik wanneer reaksies met 50–100 g aldehyd uitgevoer word, aangesien die reaksie ekso-

termies is. Dit is ook belangrik om die reaksietemperatuur bo 60 °C te hou om volledige omskakeling van die aldehyede te verseker. Verdere gebruik van die alkaliese oplosmiddelmengsel moet vermy word omdat daar ongeveer 40–130 mL water tydens die aldolkondensasie gevorm word. Die suksesvolle sintese van die onversadigde aldehyede, **7–10**, is eerstens deur GC-MS waargeneem, met die moederioonpiek van $M_r = OC_{2n}H_{2n-2}$. Die aldehyede is kwantitatief gehidrogeneer om die verlangde versadigde Guerbet-tipe aldehyede, **11–14**, te vorm. Die suksesvolle redusering van die alkeen is eerstens met GC-MS vasgestel, met die moederioonpiek van $M_r = OC_{2n}H_{2n}$.

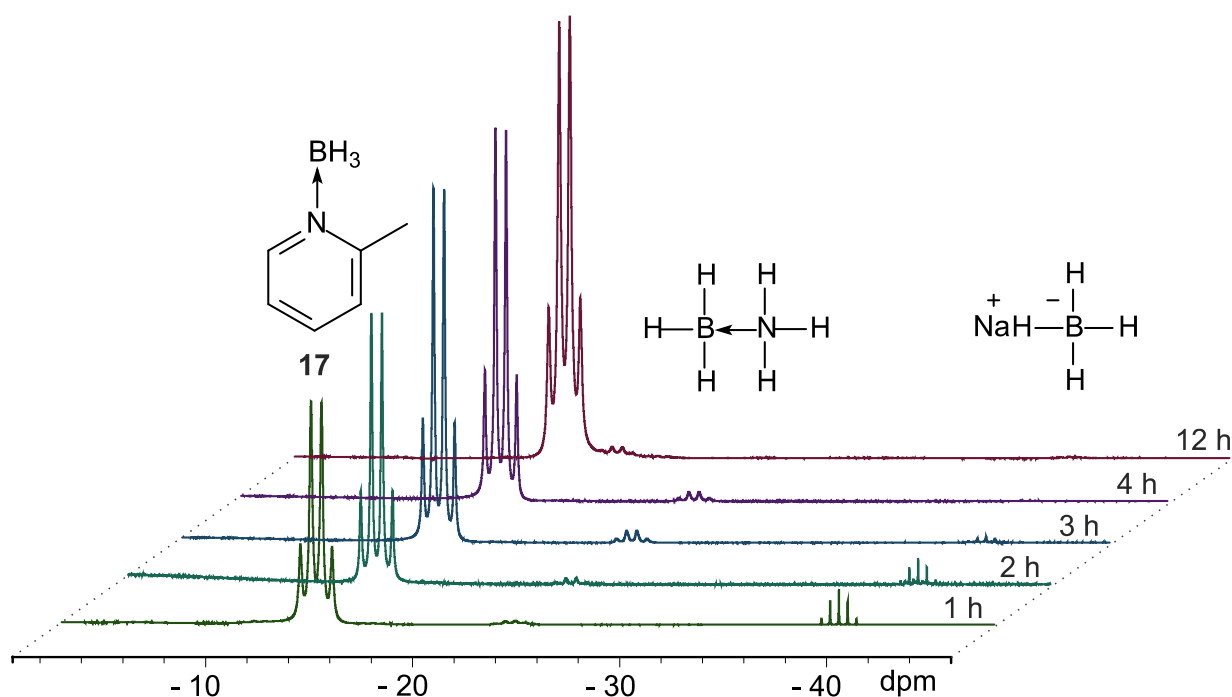
Daar is gepoog om die Guerbet-tipe aldehyede, **11–14**, en die aminosure, **1** en **2**, deur middel van reduktiewe aminering aan mekaar te bind. Weens die oplosbaarheidsverskille is die reagentie nie in dieselfde fase opgelos nie. Al word die lipofiliteit, temperatuur en pH van die reaksiemengsel aangepas, reduseer die Guerbet-tipe aldehyd steeds na die ooreenstemmende alkohol. 'n Hipotese is gestel dat die mengbaarheid van die uitgangstowwe genoegsaam verhoog kan word indien die kopgroep deur verestering beskerm word. Katalisatorvrye basis- en suurgekataliseerde verestering is op iminodiasynsuur, **1**, en aspartiensuur, **2**, uitgevoer. Daar is vasgestel dat suurgekataliseerde verestering van die aminosure die effektiëste omskakeling en suiwerheid van die gewenste esters, **15** en **16**, toon.

Die suiwerheid van die kopgroep is veral belangrik in die sintese van surfaktante omdat dit moeiliker is om amfifiliese verbindings te suiwer. Beide aminosure, **1** en **2**, hettwee karboksiesuurgroepe wat beskerm kan word. Daar is vasgestel dat die verlangde oplosbaarheid verkry kan word selfs indien net een karboksiesuurgroep beskerm word. Daardeur is die gebruik van 'n toksiese katalisator, tionielchloried, verminder.

In die reduktiewe amineringsreaksies is α -pikolienboraan, **17**, as reduseermiddel gebruik. Die sintese van **17** is geoptimaliseer deur die geskikte reaksietyd vir die grootskaalreaksie vas te stel. Verder is $NaBH_4$, waarvan die vervaldatum verstryk het, as 'n reagens gebruik. Daar is gevind dat die vervalde $NaBH_4$ nie die sintese van **17** benadeel het nie. Die verloop van die reaksie is met ^{11}B -KMR gemoniteer waar die voorkoms van die verskeie booramienverbindinge waargeneem kan word. Soos in **Figuur 1** getoon word, is daar bevind dat die $NaBH_4$, ~39,62 dpm, en die amienboraan, ~22,52 dpm, ná 12 h volledig na α -pikolienboraan, ~13,18 dpm, omgeskakel word. Daar is ook in die reaksie bevind dat lugverplasing belangrik is om ammoniakverlies aan te help. Die verlies van ammoniak bevorder die transamineringsreaksie van amienboraan om pikolienboraan onomkeerbaar te vorm. Daar is ook gevind dat afbreking van **17** plaasvind indien die reaksie langer as 12 h plaasvind.

Na afloop van die reaksie is die sukses van die sintese deur middel van FTIR van die produk bevestig. 'n Breë piek is tussen 3 600–3 000 cm^{-1} waargeneem wat met piridienderivaat-strekkvibrasies ooreenstem (Silverstein et al., 2005). Verder is daar duidelike B-H strekkvibrasies tussen 2 370–2 660 cm^{-1} en onversadigde C-H-strekkvibrasies by 3 081 cm^{-1} waargeneem. Die teenwoordigheid van dié pieke bevestig dat die boor- en amiengroepe suksesvol gebind het om **17** te vorm.

Die reduktiewe aminering van die Guerbet-tipe aldehyede en die aminoësters is suksesvol uitgevoer. Die postulaat om die gewenste mengbaarheid tussen die beskermde aminosuur en die aldehyd te kry, is bevestig. Die suiwering en isolasie van die estersurfaktante is veral uitdagend omdat die surfaktante die mengbaarheid van die ongereageerde reagentie en ander onsuiverhede van die aldehyduitgangstowwe in die vloeistof-fase verhoog. Daarvolgens is daar gepoog om die surfaktante te



Figuur 1: 'n Gedeelte van 'n reeks ^{11}B -KMR-spektra van die sintese van **17** wat by verskillende reaksietye opgeneem is

verseep met die doel om dit as 'n natriumsout te isoleer. Die uitsouting van die surfaktant is geskoei op die cheleringseienskappe van karboksiesuursurfaktante wat in flottasieherwinning gebruik word. Die uitsouting van amfoteriese surfaktante is 'n waardevolle proses vir die suiwering van hierdie verbindings. Verder kan hierdie proses ook in die selektiewe flotasierwinning van waardevolle metale gebruik word.

Die verseping van die estersurfaktante is in dieselfde fles uitgevoer om die opbrengs van die aminosuursurfaktante, **18–27**, te verhoog. Die natriumsuursurfaktante is deur filtrasie van die mengsel geskei en met etanol gewas. Daar is egter waargeneem dat laer opbrengste by meer lipofiele surfaktante verkry word. Gevolglik is die oplosbaarheid van die verskillende natriumsuursurfaktante in etanol ondersoek. Daar is bevind dat die oplosbaarheid van die surfaktante in etanol eweredig aan mengseltemperatuur verlaag kon word. Die oplosbaarheid van die zwitterioniese aminosuursurfaktante neem af by hul ooreenstemmende Krafft-temperatuur wat deur die kettinglengte van die stert beïnvloed word (Ohta A et al., 2003). Die opbrengs van die surfaktante is sodoende tot meer as 90% verhoog.

Die surfaktante kan ook as zwitterione of as HCl-soute, **23–27**, geïsoleer word indien die pH genoegsaam aangepas word. Daar is wel gevind dat indien die pH verby die isoëlektriese punt van die surfaktant verlaag word, die opbrengs verminder kan word. Indien die amien geprotoneer word, sal die oplosbaarheid van die surfaktante in water verhoog word, wat die isolasie van die surfaktante in 'n organiese laag belemmer. Die wateroplosbaarheid van die C₁₂-surfaktante, **18, 22, 23** en **27**, is betekenisvol hoër as die ooreenstemmende langerkettingsurfaktante. Daarom moet die minimum volume van die waterlaag tydens isolasie gebruik word.

Sintese van lineêre aminosuursurfaktante

Direkte reduktiewe aminering van die lineêre aldehyede en die aminosure is suksesvol uitgevoer om die verlangde lineêre surfaktante, **28–30**, te sintetiseer. Die gewenste vermenging van die reagense is verkry deur 'n etanol-water-mengsel te gebruik. Die verhouding van die etanol en water in die mengsel is volgens die koolstofkettinglengte van die aldehyd aangepas. Die sintese is gevolglik sonder verestering en verseping uitgevoer om die verlangde surfaktante met hoë suiwerheid en opbrengs groter as 90% te isoleer.

KMR van aminosuursurfaktante

Aangesien daar verskeie strukturele ooreenkomste is tussen die onversadigde aldehyede, **7–10**, die versadigde aldehyede, **11–14**, en die surfaktante, **18–30**, kan daar veralgemenings te opsigte van die KMR-spektra gemaak word. Die karakterisering van die gesintetiseerde verbindings sal in drie groepe verdeel word, naamlik die stertgroep, die kopgroep en die surfaktant, sodat die verloop van die multistapsintese verduidelik kan word.

Die toekenning van protonseine is op grond van hul multiplisiteit, relatiewe integrale en afskerming vasgestel. Verder is die toekennings deur COSY bevestig deur ³J_{HH}-koppelings wat tussen naburige protone waargeneem is. HSQC is gebruik om ¹J_{CH}-koppeling tussen koolstowwe en protone waar te neem, terwyl Grant-Paul-parameters (Grant en Paul, 1964) en ¹³CDEPT135 gebruik is om die koolstofpieke toe te ken. Daar is ook in hierdie studie additiewe verskuiwingsparameters vir die aminosuur se funksionele groepe bereken.

Grant-Paul-parameters (Grant en Paul, 1964) kan gebruik word om die verskuiwing van die koolstofpieke in ¹³C- of ¹³CDEPT135-spektra te bereken. Die verskuiwing van koolstofpieke word deur byvoegende effekte van substituenten en naburige koolstowwe beïnvloed. Byvoegende effekte van naburige koolstowwe kan deur induktiewe effekte tot en met vyf bindingslengtes weg 'n effek toon. Die byvoegende effekte wat 'n koolstof ervaar, kan met **Vergelyking 1** bereken word:

$$\delta = -2,5 + \sum n + A \quad (1)$$

Die verskuiwing van 'n metaankoolstof word deur $\delta -2,5$ voorgestel. Verderaan is daar 'n kumulatiewe verskuiwingsparameter, A, vir verskeie funksionele groepe (**Tabel I**). Die aantal substituenten per ¹³C-atoomposisie word met n aangedui. Die A vir die vertakking van 'n koolstofketting word ook in **Tabel I** gelys (Silverstein et al., 2005). Daar is gevind dat die sp²-alkeen-koolstowwe soortgelyke induktiewe effekte as die alifatiese koolstowwe op naburige koolstowwe uitoefen. Additiewe verskuiwingsparameters is ook vir iminodiasynsuur, 2°(N³), en aspartienuur, 2°(N²), bepaal en word ook in **Tabel I** weergegee. Die verskil tussen die teoretiese berekening en die eksperimentele waarneming van die koolstofpiekverskuiwings is weglaatbaar klein.

Tabel I: Berekenende Grant-Paul-¹³C-verskuiwingsparameters vir die funksionele groepe van die gesintetiseerde verbindings (Silverstein et al., 2005).

¹³ C-atoomposisie ^a	Verskuiwing in dpm (A)	Funksionele groep ^b	Verskuiwing in dpm (A)
α	9,1	CHO (γ)	-2
β	9,4	2°(3°)	-2,5
γ	-2,5	2°(4°)	-7,2
δ	0,3	3°(2°)	-3,7
ε	0,1	2°(N ³)	42
CHO (α)	31	2°(N ²)	32

^a Die α-, β-, γ-, δ- en ε-verskuiwingseffekposisie impliseer die posisie van die funksionele groep teenoor die koolstof ter sprake.

^b Die notasies 2°(3°) en 3°(2°) verteenwoordig onderskeidelik 'n RCH₂-groep gebind aan 'n R₂CH-groep en 'n R₂CH-groep gebind aan 'n RCH₂-groep.

Daar is eksperimentele α -, β - en γ -additiewe verskuiwingseffekte vir sekondêre en tersiêre amiene op die koolstowwe bepaal. Daar is vir die iminodiasynsuursurfaktante vasgestel dat die tersiêre amien 'n α -verskuiwing van 42 dpm, 'n β -verskuiwing van 2,6 dpm en 'n γ -verskuiwing van -5,9 dpm op die koolstowwe uitoefen. Verder is daar vir die aspartienuursurfaktante vasgestel dat die sekondêre amien slegs 'n α -verskuiwing van 32 dpm en 'n γ -verskuiwing van -5,9 dpm op die koolstowwe uitoefen.

Die verskil tussen die teoretiese berekening en die eksperimentele waarneming van die koolstofpiekverskuiwings is weglaatbaar klein en word in **Tabel II** geïllustreer. Die teoretiese berekeninge is uitgevoer om die struktuuropklaring van die verbindings meer effektief te kan uitvoer. Geen waarneembare verskil in verskuiwing word vir die koolstowwe waargeneem waar die ionisasie van die amien met pH verander word nie. Daar is bevind dat die ionisasie van die amiengroep nie 'n waarneembare verandering op die koolstofpiekverskuiwings het nie. 'n Konsentrasie-effek op die piekverskuiwings van surfaktante word egter waargeneem en sal later bespreek word.

KMR-opklaring van die Guerbet-tipe stertgroep

Die suksesvolle sintese van die onversadigde aldehydede kan deur verskeie KMR-tegnieke ondersoek word. Die mate van omskakeling van lineêre aldehydede na onversadigde Guerbet-tipe aldehydede is met ^1H -KMR vasgestel en 'n suiwerheid bo 94% vir al die aldehydede is bepaal. Die verandering in multiplisiteit van die aldehydproton van 'n triplet na 'n singulet dui op die suksesvolle sintese van 'n onversadigde aldehydede. Verder word die alkeenproton van 6–7 dpm waargeneem. Verdere toekennings is deur middel van algemene multiplisiteit, relatiewe integrale en afskerming bepaal. Die toekennings van die verskeie koolstofpieke is deur middel van die Grant-Paul-parameters bereken.

Ná die sintese van die verlangde versadigde Guerbet-tipe aldehydede is die verskuiwing van die alkeenproton en -koolstof waargeneem. Die multiplisiteit van die aldehydproton word ook as 'n doeblet waargeneem. Die multiplisiteitsverandering is 'n gevolg van 'n $^3J_{\text{H-H}}$ -koppeling met die metienproton van die vertakking in die stert. Hoewel die sintese kwantitatief uitgevoer

is, is daar oor tyd 'n addisionele karbonielpiek van δ 170–185 dpm waargeneem. Volgens McNesby & Heller kan vloeibare aldehydede in die teenwoordigheid van lug na hul ooreenstemmende peroksialdehydede en karboksielsure geoksideer word (McNesby & Heller Jr, 1954). Daar is wel deur KMR vasgestel dat die verlangde aldehydede genoegsame suiwerheid getoon het vir die voorgesette sinteseroete.

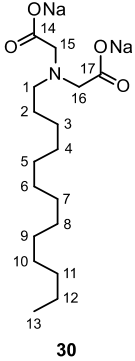
KMR-opklaring van die kopgroep

Gewoonlik is die α -koolstof van aminosure soos **2** chiraal en het as 'n gevolg daarvan twee enantiomeriese konfigurasies. Iminodiasynsuur, **1**, is achiraal maar is wel 'n isomeer van aspartienuur, **2**. Aangesien die verbindings stereochemies van mekaar verskil, word die opklaring van hul esters, **15** en **16**, afsonderlik bespreek. Beide aminoësters is met hoë suiwerheid en opbrengs gesintetiseer en hul opklaring sal voorts bespreek word.

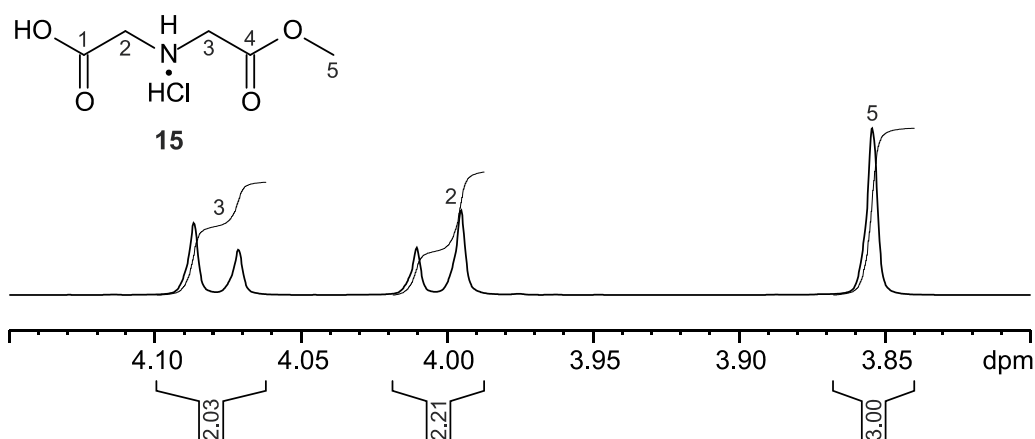
Die vlak van simmetrie van die achirale iminodiasynsuur is versteur omdat 'n monoëster, **15**, gesintetiseer is. Met die eerste oogopslag toon die KMR-spektra van **15** pieksplyting wat as onsuiverhede beskou kan word, **Figuur 2**. Die oorsprong van die splyting is gevolglik ondersoek.

Die moontlikheid van onsuiverhede, twee stabiele rotamere of 'n mengsel van die mono- en diësters is in ag geneem. Daar is deur middel van COSY verlangse koppeling tussen die metoksiprotone en een van die metileenprotongroepe waargeneem. Die koppeling dui aan dat slegs die monoëster gevorm is. Daar is egter bevind dat die pieksplyting op die voorkoms van twee stabiele rotamere of konfomere dui. Gewoonlik sal die verandering tussen twee konformasies vinning genoeg plaasvind dat 'n breë, oorvleuelingspiek vir die twee konformasies waargeneem word. Splyting van pieke word waargeneem indien die konformasies deur steriese en elektroniese kragte ruimtelik gestabiliseer word (Hu et al., 2012). Zwitterioniese aminosure is bekend daarvoor dat soutbrûe en waterstofbindings stabiele rotamere vorm wat tot twee stelle koolstofpieke kan lei (Marcovici-Mizrahi et al., 1996; Donald et al., 2011). Die moontlike struktuur van hierdie soutbrug word in **Figuur 3** geïllustreer.

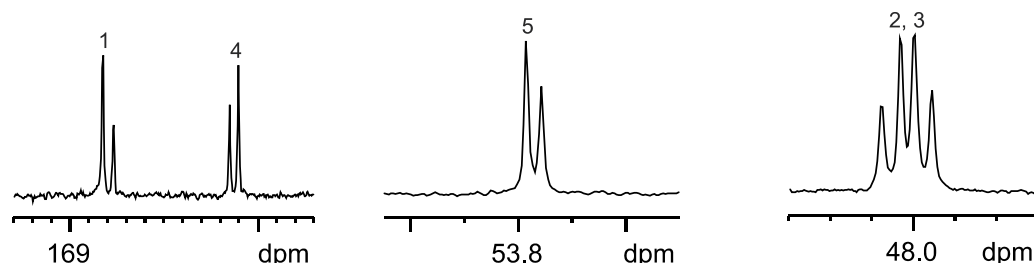
Tabel II: Berekende teenoor eksperimenteel bepaalde ^{13}C -piekverskuiwings.

Surfaktant $\delta^{13}\text{C}$ (dpm)	Koolstof $\delta^{13}\text{C}$ (dpm)	Bereken (dpm)	Eksperimenteel	Verskil
 30	1	55,4	56,0	0,6
	2	25,6	25,6	0,04
	3	26,5	27,2	0,7
	4, 10	29,9	29,4	0,5
	5, 9	30,2	29,7	0,5
	6–8	30,3	29,8	0,5
	12	23,0	22,6	0,4
	13	13,9	13,9	gekalibreer

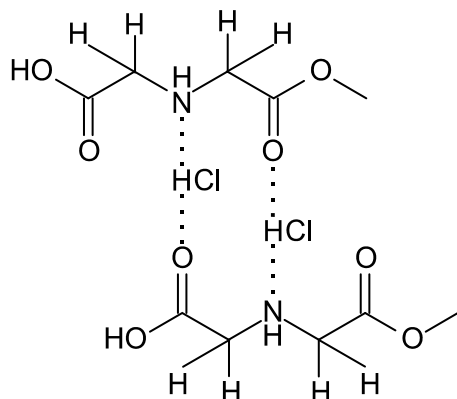
¹H-KMR van 15



¹³C-KMR van 15



Figuur 2: Gedeeltes van die ¹H-KMR- en ¹³C-KMR-spektrum van 'n iminodiasynsuurester wat as 'n HCl-sout geïsoleer is (600 en 150 MHz, metanol-d₄)



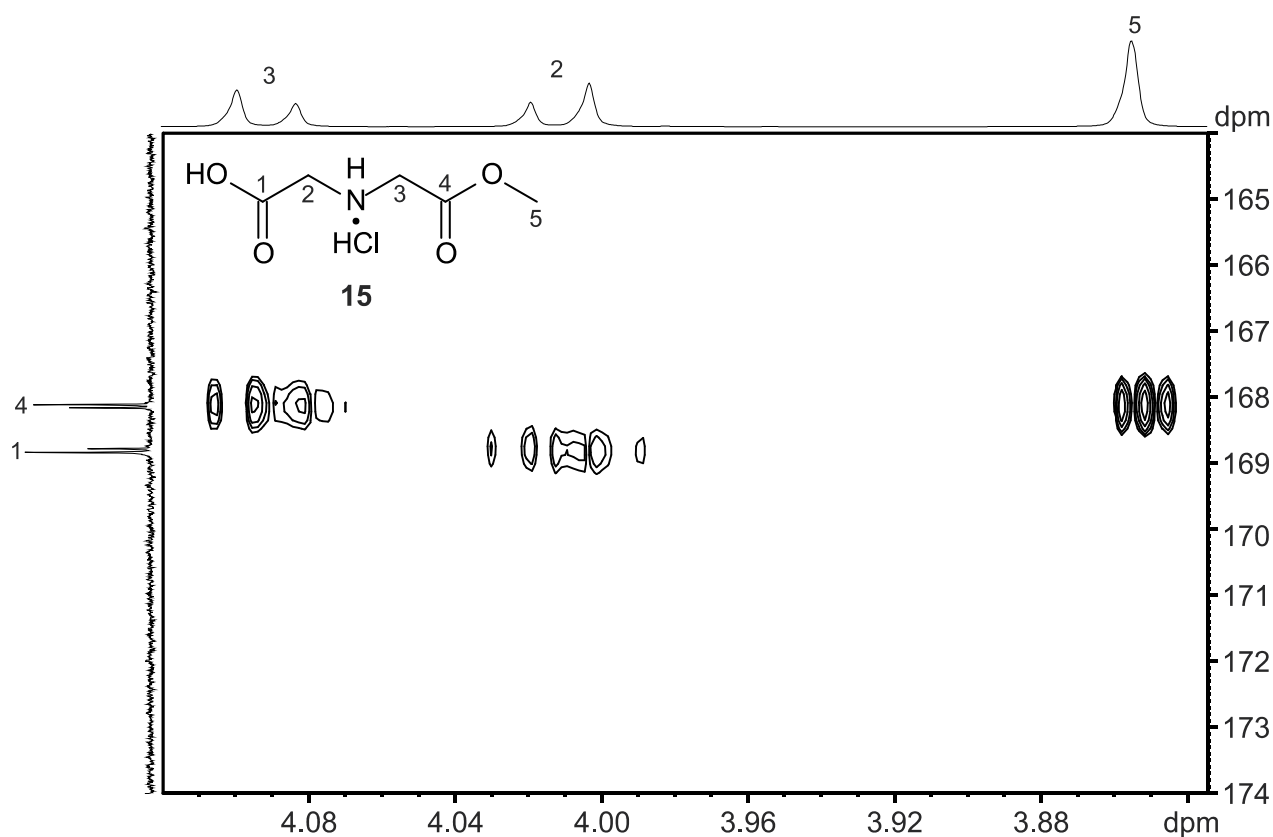
Figuur 3: Voorstelling van soutbrûe tussen iminodiasynsuuresters

Hoewel die metileenprotonpieke wat in **Figuur 2** voorgestel word oënskynlik as doebllette waargeneem word, is daar geen ³J_{H-H}-koppeling met COSY waargeneem nie. Daar is wel met HSQC ¹J_{C-H} 'n koppeling met die metileenkoolstowwe en die ooreenstemmende protonpieke waargeneem. Aangesien die gekoppelde protonpieke na 'n waarde van twee geïntegreer is, word aangeneem dat daar twee stabiele rotamere voorkom. Die verskuiwing van die twee metileengroepe verskil ook aansienlik, wat tot die voorkoms van 'n monoëster aanleiding gee. Daar is deur middel van HMBC, soos in **Figuur 4** geïllustreer, verlangse ³J_{C-H}-koppeling tussen een van die karbonielpeke en die metoksiprotone waargeneem. Daarby word daar ook net ²J_{C-H}-koppeling tussen dié karbonielkoolstof en een van die metileen-

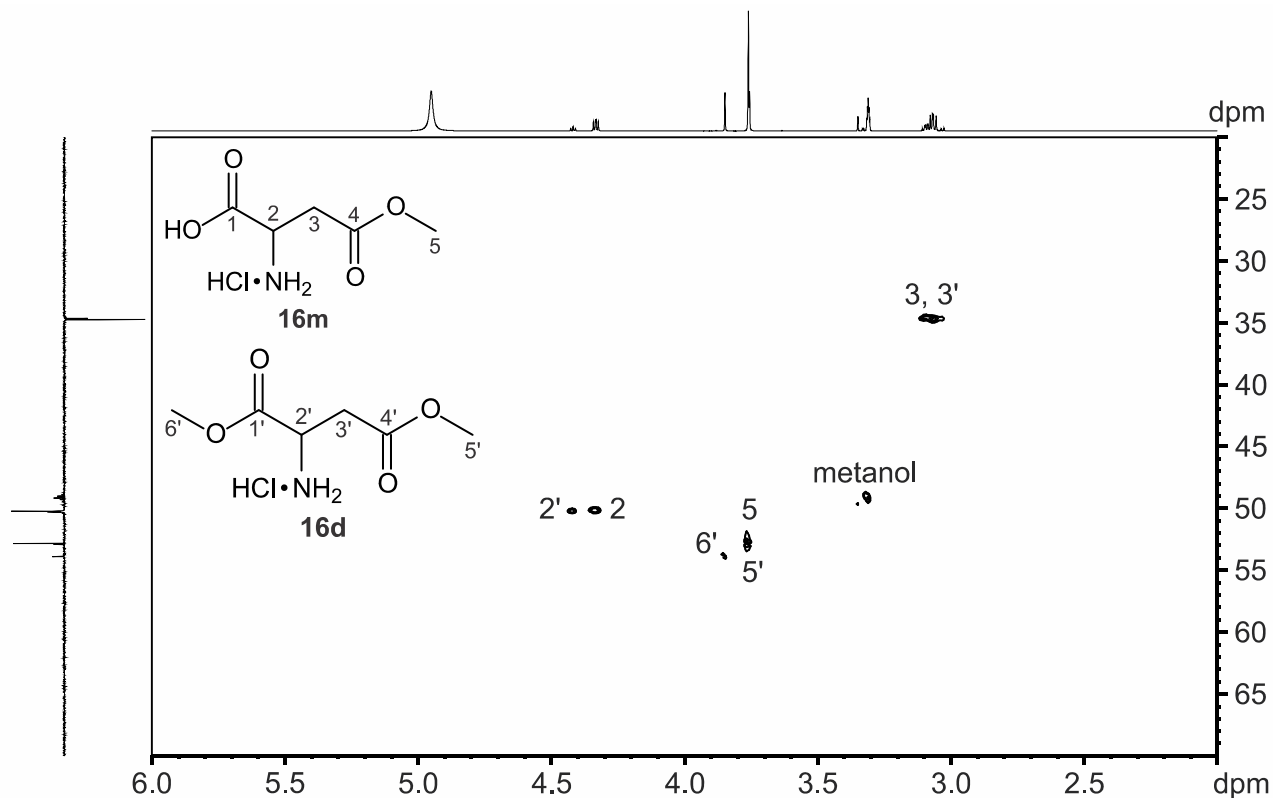
protongroepe waargeneem. Gevolglik is die voorkoms van slegs die twee stabiele rotamere bevestig.

Die sintese van die aspartiënsuurester, **16**, is ook met hoë suiverheid en opbrengs uitgevoer. Die beskerming van aspartiënsuur word selektief uitgevoer, weens die chirale α-koolstof van die aminosuur wat die nukleofilisiteit van die karboksiegroepe verander. In teenstelling met die spektra van **15** is daar vir **16** 'n mengsel van mono-, **16m**, en diësters, **16d**, waargeneem. Die voorkoms van die mengsel van esters kan deur HSQC-KMR bewys word. Al die koolstofpieke toon splyting behalwe een van die metoksikoolstowwe, wat op die voorkoms van 'n mengsel dui. Daar word ook ¹J_{C-H}-koppeling tussen die metoksikoolstof en 'n singuletpotonpiek waargeneem, soos in **Figuur 5** getoon word.

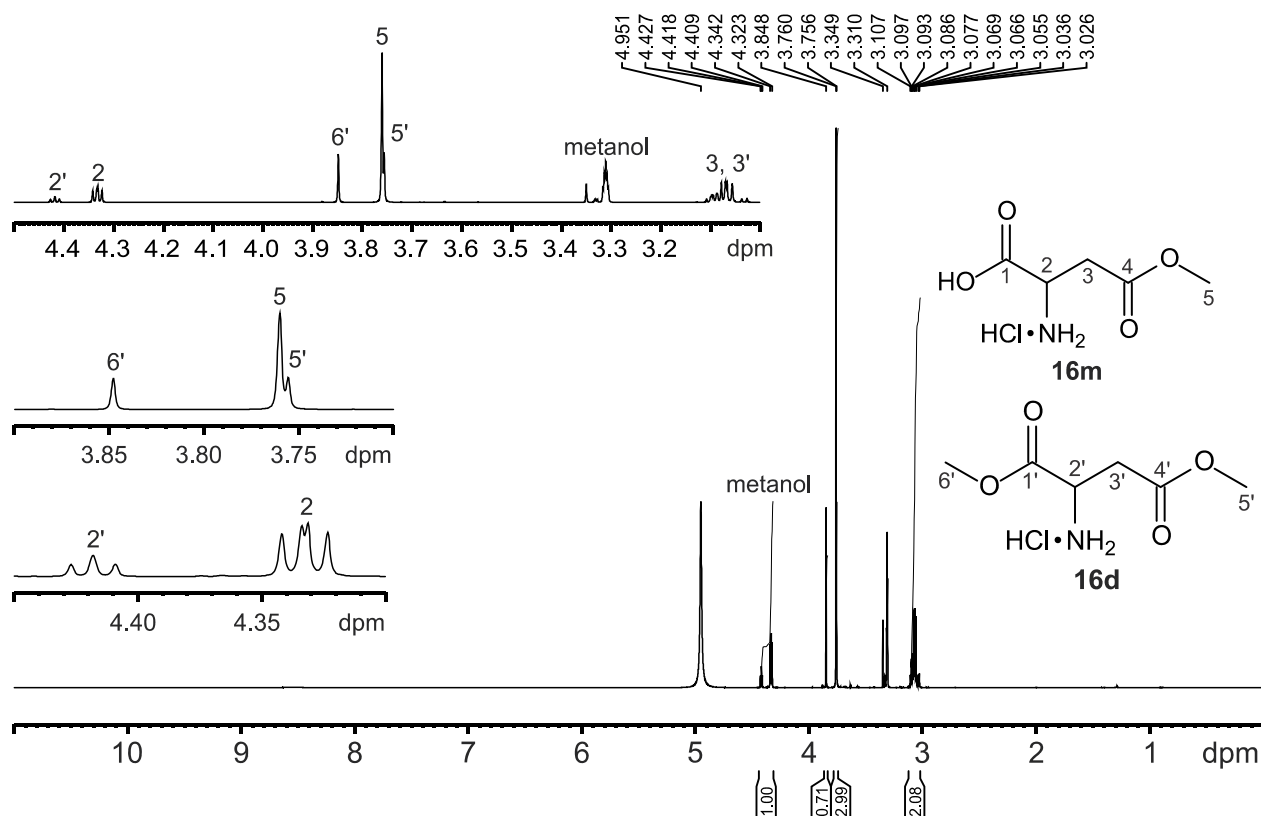
Verder word die teenwoordigheid van twee stabiele rotamere waargeneem, soos in **Figuur 6** geïllustreer. Die voorkoms van die stereochemiese effekte van die aminosuur kan eerstens deur die splyting van die metileenproton waargeneem word. Tweedens word daar vir die mengsel van esters twee metileengroepe verwag, wat as doebllette voorkom. Daar word egter 'n multipliet van vier oorvleuelende doebllette waargeneem. Aangesien die splyting slegs in ¹H-KMR en nie in ¹³C-KMR waargeneem word nie, is daar afgelei dat die vier doebllette aan twee aksiale en twee ekwatoriale metileenprotone van die mono- en diësters toegeskryf kan word. Elkeen van die protone ondergaan ³J_{H-H}-koppeling met die metileenproton, wat die dubbele multiplisiteit bevestig.



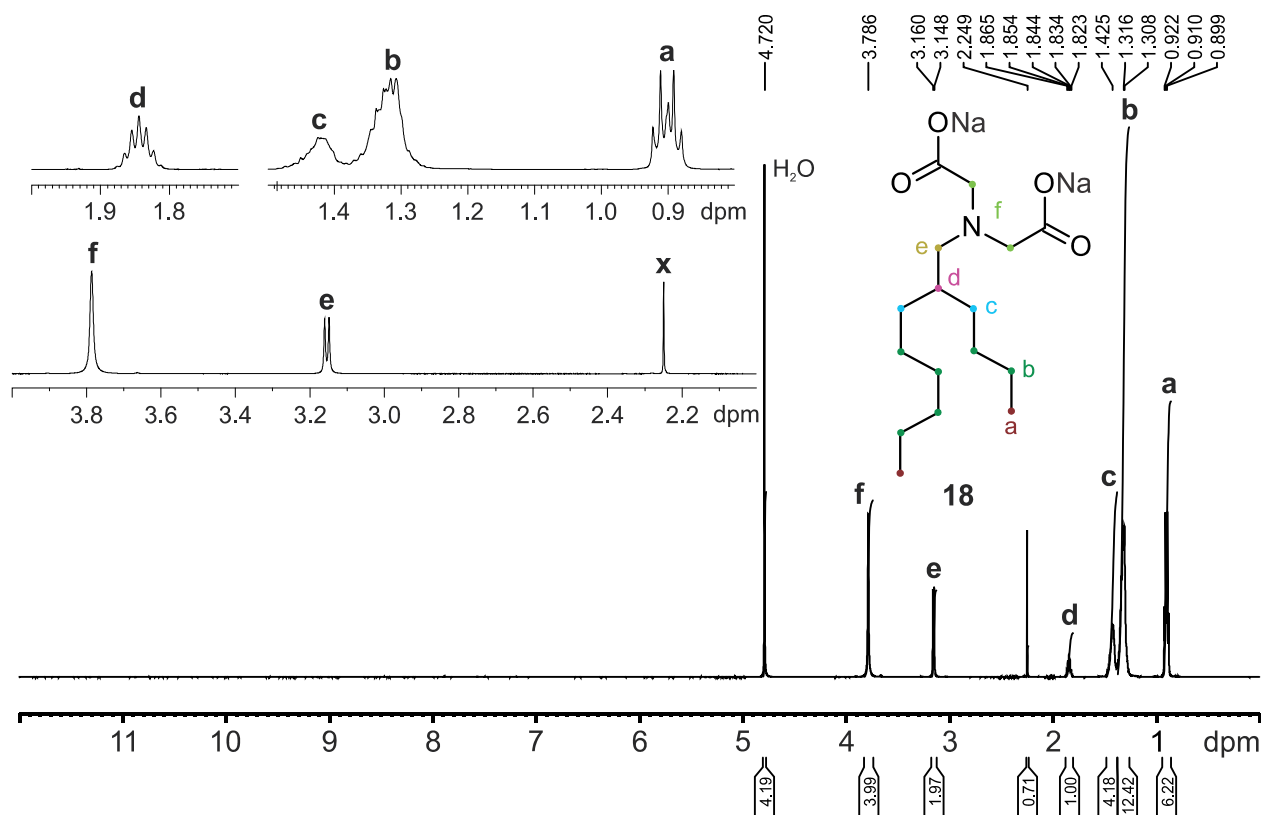
Figuur 4: 'n Vergroting van 'n HMBC-KMR-spektrum van **15** (600 en 150 MHz, metanol-d4).



Figuur 5: 'n Vergroting van 'n HSQC-spektrum vir die mengsel van aspartiësuuresters; die ^1H -spektrum op die X-as word met 'n ^{13}C DEPT135-spektrum op die Y-as gekorreleer (600 en 150 MHz, metanol-d4)



Figuur 6: ¹H-KMR-spektrum vir die mengsel van aspartiinsuuresters (600 MHz, metanol-d₄)



Figuur 7: ¹H-KMR-spektrum van iminodiasynsuursurfaktant, **18** (600 MHz, D₂O)

KMR-struktuuropklaring van die surfaktante

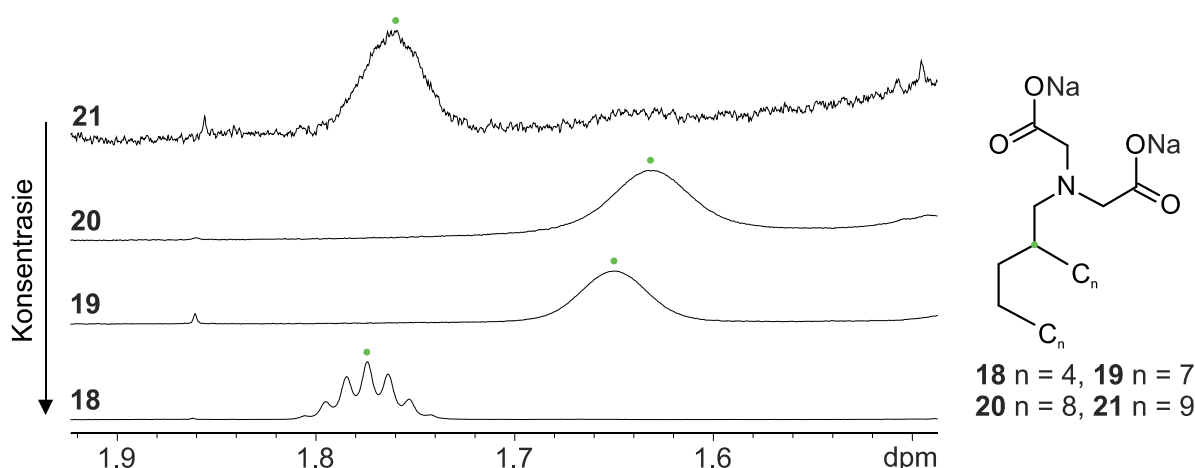
Die resolusie van die KMR-spektra van die surfaktante word deur die oplosbaarheid van die verbindings in 'n fase beïnvloed. Die oplosbaarheid van die verskillende surfaktante word veral deur die lading en stertlengte van die surfaktante beheer. Vertakte of Guerbet-tipe surfaktante is meer hidrofobies vergeleke met lineêre surfaktante. Die hidrofobisiteit van 'n surfaktant word met die koolstofkettinglengte van die stert verhoog. Die verskil in oplosbaarheid beïnvloed nie net die suiwering nie, maar ook die resolusie van die KMR-spektra. Surfaktante begin selfaggregeer by 'n sekere konsentrasie wat as die kritieke miselkonsentrasie (KMK) bekend staan. Meer hidrofobiese verbindings beskik oor laer KMK's in waterige oplossings. 'n Kolloïdale dispersie vorm by konsentrasies groter as die KMK, wat tot verskeie stabiele struktuurkonformasies lei. Verskillende stabiele konformasies beskik oor klein verskille in hul Larmor-frekwensies, wat tot die versteuring in multiplisiteit en 'n gevolglike verlaging in resolusie lei (Silverstein et al., 2005). Die voorkoms van aggregate verander ook die viskositeit en die chemiese omgewing van die konformasies, wat tot die verbreding van pieke kan lei.

Die monsters is voorberei deur 20 mg analiet in 0,6 mL gedeutereerde oplosmiddel op te los. Indien die KMK hoër as die konsentrasie (33 g.L⁻¹) is, is 'n hoëresolusiespektrum verkry. Uit die vier anioniese Guerbet-tipe iminodiasynsuursurfaktante, **18–21**, is die KMK van net **18** hoër as die analisekonsentrasie. 'n Hoëresolusie-¹H-KMR-spektrum van **18** word in **Figuur 7** geïllustreer. Die struktuuropklaring van slegs hierdie surfaktant word bespreek, aangesien die opklaring van die ander surfaktante soortgelyk is. Ses verskillende protonomgewings kan vir die Guerbet-tipe iminodiasynsuursurfaktante geïdentifiseer word, naamlik: **a**, die terminale metielgroepe, **b**, die oorvleuelende metileengroepe van die stert, **c**, die metileengroepe naaste aan die chirale metienproton, **d**, die chirale metienproton, **e**, die metileengroep tussen die metienprotongroep en die amienstikstof, en **f**, die metileenprotone van die kopgroep. Die multiplisiteit van die protonomgewings kan met die integrasiewaardes aan die onderskeie gebiede toegeken word. Daar word minimale onsuierhede in die spektra waargeneem, wat aan etanol en onsuierhede wat vanaf die oplosmiddel oorgedra word, toegeskryf kan word.

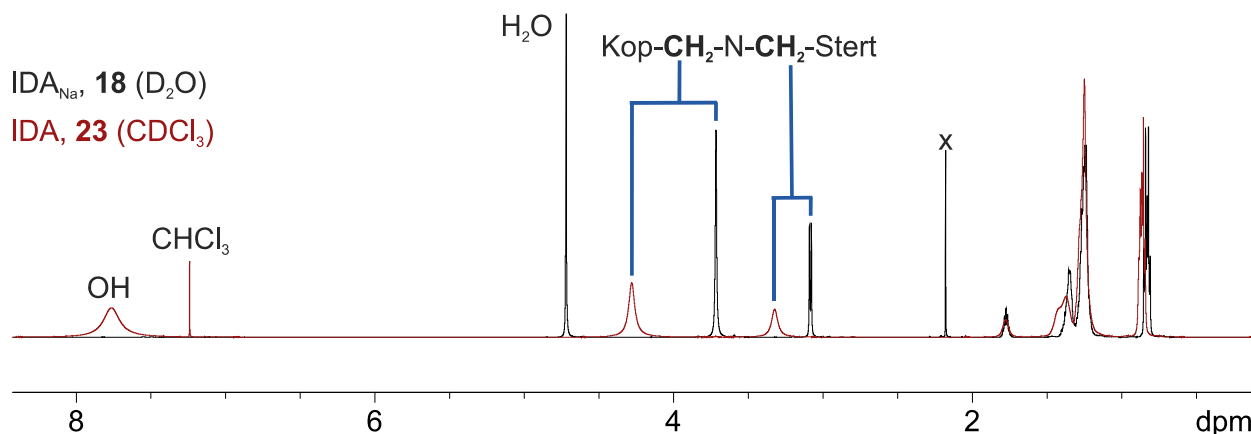
'n Verlaging in resolusie en verskuiwing van die metienproton van die verskillende Guerbet-tipe aminosuursurfaktante word in **Figuur 8** geïllustreer. Indien die stertgroep 18 of meer koolstowwe het, verlaag die resolusie van die spektra aansienlik. Die KMK van **19**, **20** en **21** is aansienlik laer as die analisekonsentrasie en verskil van 0,05 tot 1,04 mmol.L⁻¹ van mekaar. Die afskerming van die metienproton verlaag ook met 'n toename in stertlengte. Dit is wel interessant dat die afskerming van die mees hidrofobiese surfaktant, **21**, weer soortgelyk aan dié is van **18**. 'n Vloeibare kristalkonsentrasie mag bereik word waar die verskuiwing soortgelyk aan die monomeriese verskuiwing is (Firouzi et al., 1997).

Indien die analisekonsentrasie verder verlaag word om die resolusie van die multiplisiteit te verhoog gaan die konsentrasies van groter meer lipofiele surfaktante te laag vir ¹³C-KMR-analise wees. Die ¹³C-KMR-resolusie van verbinding **21** is reeds te laag vir struktuuropklaring, hoewel die aantal skanderings aansienlik verhoog is. Verder is die intensiteit van 'n koolstofpiek omgekeerd eweredig aan die aantal koolstofbindings op 'n gegewe koolstof. Die intensiteit van die tersiêre en kwaternêre koolstofpieke is verhoog deur die skanderingstussenpose, ook as die d1-vertragingstyd bekend, te verleng. Die verskuiwings van die koolstofpieke stem ooreen met die berekende verskuiwings wat met behulp van die Grant-Paul-parameters uitgevoer is. Die opklarings is ook met COSY en HSQC bevestig.

Met die isolering van die surfaktante in media met laer pH's van 3–4, om die HCl-soute van die surfaktante te analiseer, is die verbindings met hoë suiwerheid, 99%, geïsoleer. Aangesien die verskillende surfaktante oor verskillende isoëlektriese punte beskik, moet hul by geskikte pH's geïsoleer word. 'n Klein wisseling in pH kan tot piekverskuiwings van die OH-groep lei. Ondersoek is ingestel om die verskuiwings van protonomgewings van die iminodiasynsuursurfaktante met 'n verandering in pH vas te stel. Die ¹H-spektra van 'n Na- en HCl-iminodiasynsuursurfaktant word in **Figuur 9** geïllustreer. Die Na-iminodiasynsuursurfaktant, **18**, is by 'n pH van 11 geïsoleer, terwyl die HCl-iminodiasynsuursurfaktant, **23**, by 'n pH van 3 geïsoleer is. Daar is vir **23** gevind dat die metileengroepe wat aan die amien gebind is beduidend veldaf verskuif word. Volgens Abraham et al. (2005) word die ontskerming van die



Figuur 8: Metienprotonseine van die surfaktante met verskillende stertlengtes (600 MHz, D₂O)



Figuur 9: Verskuiwing van die metileenprotone wat aan die amien van **18** en **23** gebind is (600 MHz, D₂O en CDCl₃)

metileenprotone deur die dihedrale hoek tussen die stikstof en die metileenprotone in verskillende oplosmiddels beïnvloed. Intermolekulêre waterstofbindings tussen die surfaktantmolekules word veral in CDCl₃ aangetref. Die verbreding in die metileenprotonpieke van **23** kan aan die toename in styfheid wat deur die intermolekulêre waterstofbindings veroorsaak word, toegeskryf word (Artikis & Brooks III, 2019). Die elektroniese omgewing van 'n protongroep kan ook deur ruimtelike en konformasionele veranderinge beïnvloed word (Artikis & Brooks III, 2019).

Die lineêre surfaktante is ook met hoë suiverheid en opbrengs gesintetiseer. Die resolusie van die spektra vir al drie die surfaktante, wat in stertlengte verskil, is voldoende om multiplisiteit vas te stel. 'n Afname in resolusie met 'n toename in stertlengte kan wel waargeneem word. Hoewel **21** en **30** oor dieselfde effektiewe stertkettinglengte beskik, is die resolusie van die lineêre surfaktant, **30**, hoër as die Guerbet-tipe surfaktant, **21**. Die chirale metiengroep in die stert van die Guerbet-tipe surfaktante kan die hoeveelheid stabiele konfomere verhoog, wat tot die afname in resolusie kan lei.

Gevolgtrekking

Die sintese en struktuuropklaring van 11 uitgangstowwe en 13 verskillende, moontlike surfaktante is suksesvol uitgevoer. Die aldolkondensasie van die lineêre aldehiede is geoptimaliseer, waartydens die alkaliese oplosmiddelkatalisator tot drie keer hergebruik is. Die onversadigde Guerbet-tipe aldehied is kwantitatief gehidrogeneer om die verlangde versadigde Guerbet-tipe aldehiede te produseer. Twee sinteseroetes vir die sintese van N-alkielverbindings is vasgestel. Die lineêre aminosuurderivate is met 'n direkte reduktiewe amineringsreaksie uitgevoer deur die etanol en water in die reaksiemengsel relatief tot die koolstofkettinglengte van die aldehied aan te pas. Die sintese van die reduceermiddel, α-pikolienboraan, wat in die reduktiewe amineringsreaksie gebruik word, is ondersoek. 'n Optimale reaksietyd van 12 h is vasgestel om die vorming van onsuiverhede te verhoed. Die sintese van Guerbet-tipe amino-

suurafgeleides is met 'n multistapsinteseroete uitgevoer, waar die aminosure vooraf beskerm is. Die aminosure is met 'n suurgekataliseerde veresteringsreaksie beskerm om 'n enkele karboksiesuurteverester. Die veresteringsmetode is geoptimaliseer deur die kleinste moontlike hoeveelheid tionielchloried te gebruik. Die sintese van die surfaktante is met hoë suiverheid en opbrengs hoër as 90% uitgevoer. Die KMR-opklaring van al die gesintetiseerde verbindings is suksesvol uitgevoer. Grant-Paul-parameters is vir iminodiasynsuur- en aspartienuurverbindings bepaal, waar α-, β- en γ-additiewe effekte van die amien op die koolstowwe van die stertgroep waargeneem is. Daar is verder bevind dat die resolusie van die KMR-spektrum afneem sodra die monsterkonsentrasie die KMK oorskry. Voorts kan dit van waarde wees om die surfaktanteienskappe van die potensiële surfaktante te bepaal. Die bepaalde eienskappe kan gebruik word om die sintese verder te optimaliseer en om toepassings vir die surfaktante vas te stel.

Outeursbydrae

Die navorsing en artikel is deur EHW uitgevoer en geskryf. DPO, HCMV, FTIM, DAY en FJS het die navorsing gekonseptualiseer, die manuskrip hersien en geredigeer.

Erkenning

Die outeurs bedank die Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns (studiebeurs vir EHW), die navorsingsfokusarea vir Chemiese Hulpbronveredeling (CRB) van die Noordwes-Universiteit (NWU), Sasol en die Suid-Afrikaanse Departement van Wetenskap en Innovasie-Nasionale Navorsingstigting se Sentrum van Uitnemendheid in Katalise (c*change) vir finansiële ondersteuning.

Datums

Ingedien: 18/10/2023
Aanvaar: 11/04/2024
Gepubliseer: 04/07/2024

Literatuurverwysings

- Abraham, R.J., Byrne, J.J., Griffiths, L., et al., 2005, ¹H chemical shifts in NMR: Part 22-Prediction of the ¹H chemical shifts of alcohols, diols and inositols in solution, a conformational and solvation investigation, *Magnetic Resonance in Chemistry* 43, 611-624. <https://doi.org/10.1002/mrc.1611>.
- Artakis, E., Brooks III, C.L., 2019, Modeling pH-dependent NMR chemical shift perturbations in peptides, *Biophysical Journal* 117, 258-268. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2019.06.003>.
- Bordes, R., Holmberg, K., 2015, Amino acid-based surfactants-do they deserve more attention? *Advances in Colloid and Interface Science* 222, 79-91. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.013>.
- Campana Filho, S.P., Goissis, G., 1982, Kinetics and yield of the esterification of amino acids with thionyl chloride in n-propanol, *Journal of Chromatography A* 236, 197-200. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)82514-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)82514-5).
- D'Aniello, A., 2007, D-Aspartic acid: an endogenous amino acid with an important neuroendocrine role, *Brain Research Reviews* 53, 215-234. <https://doi.org/10.1016/j.brainresrev.2006.08.005>.
- Donald, J., Kulp, D.W., DeGrado, W.F., 2011, Salt bridges: Geometrically specific, designable interactions, *Proteins: Structure, Function, and Genetics* 79, 898-915. <https://doi.org/10.1002/prot.22927>.
- Fieser, M., Fieser, L.M., Toromanoff, E., et al., 1956, Synthetic emulsifying agents, *Journal of the American Chemical Society* 78, 2825-2832. <https://doi.org/10.1021/ja01593a049>.
- Firouzi, A., Atef, F., Oertli, A.G., et al., 1997, Alkaline lyotropic silicate- surfactant liquid crystals, *Journal of the American Chemical Society* 119, 3596-3610. <https://doi.org/10.1021/ja963007i>.
- Foley, P., Yang, Y., 2017, Guerbet alcohols and methods for preparing and using same. Google Patents.
- Grant, D.M., Paul, E.G., 1964, Carbon-13 magnetic resonance. II. Chemical shift data for the alkanes, *Journal of the American Chemical Society* 86, 2984-2990. <https://doi.org/10.1021/ja01069a004>.
- Hu, D., Grice, P., Ley, S.V., 2012, Rotamers or diastereomers? An overlooked NMR solution, *The Journal of Organic Chemistry* 77, 5198-5202. <https://doi.org/10.1021/jo300734r>.
- Jungermann, E., Gerecht, J.F., Krems, I.J., 1956, The preparation of long chain N-acylamino acids, *Journal of the American Chemical Society* 78, 172-174. <https://doi.org/10.1021/ja01582a049>.
- Kim, S.P., Moon, E., Nam, S.J., et al., 2012, Composition of Herba Pogostemonis water extract and protection of infected mice against Salmonella Typhimurium-induced liver damage and mortality by stimulation of innate immune cells, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 12122-12130. <https://doi.org/10.1021/jf304466t>.
- Leonard, J., Lygo, B., Procter, G., 2013, Advanced practical organic chemistry, CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b13708>.
- Li, X., Holmberg, K., Bordes, R., 2013, Micellization of true amphoteric surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science* 411, 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.048>.
- Marcovici-Mizrahi, D., Gottlieb, H.E., Marks, V., 1996, On the stabilization of the syn-rotamer of amino acid carbamate derivatives by hydrogen bonding. *The Journal of Organic Chemistry* 61, 8402-8406. <https://doi.org/10.1021/jo961446u>.
- McNesby, J., Heller Jr, C., 1954, Oxidation of liquid aldehydes by molecular oxygen, *Chemical Reviews* 54, 325-346. <https://doi.org/10.1021/cr60168a004>.
- Ohta A, Ozawa, S., Asakawa, T., et al., 2003, Krafft temperature and enthalpy of solution of N-acyl amino acid surfactants and their racemic modifications: effect of the amino acid residue, *Colloid and Polymer Science* 281, 363-369. <https://doi.org/10.1007/s00396-002-0784-y>.
- Ramachandran, P.V., Kulkarni, A.S., 2015, Open-flask synthesis of amine-boranes via tandem amine-ammonium salt equilibration-metathesis, *Inorganic Chemistry* 54, 5618-5620. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00572>.
- Sato, S., Sakamoto, T., Miyazawa, E., et al., 2004, One-pot reductive amination of aldehydes and ketones with α-picoline-borane in methanol, in water, and in neat conditions, *Tetrahedron*, 60, 7899-7906. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.06.045>.
- Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., et al., 2005, Spectrometric Identification of Organic Compounds, sewende uitg. Wiley.
- Spengler, J., Albericio, F., 2014, Synthesis of all the diastereomers of 2-Amino-3-hydroxy-4, 5-dimethylhexanoic acid, *European Journal of Organic Chemistry* 2014, 44-47. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201301257>.
- Takehara, M., Yoshimura, I., Takizawa, K., et al., 1972, Surface active N-acylglutamate: I. Preparation of long chain N-acylglutamic acid, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 49, 157-161. <https://doi.org/10.1007/BF02633785>.
- Theodorou, V., Skobridis, K., Tzakos, A.G., et al., 2007, A simple method for the alkaline hydrolysis of esters, *Tetrahedron Letters*, 48, 8230-8233. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.09.074>.
- Tripathy, D.B., Mishra, A., Clarke, J., et al., 2018, Synthesis, chemistry, physicochemical properties and industrial applications of amino acid surfactants: A review, *Comptes Rendus Chimie* 21, 112-130. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2017.11.005>.