

Лилья ЛАХЕ, М. КОЭЛЬ, С. ФАЙНГОЛЬД

ИССЛЕДОВАНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДАМИ ИК- И ^1H ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

(Представил О. Эйзен)

Азотсодержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают высокой диспергирующей способностью и служат основой для создания принципиально новых веществ с несколькими разнохарактерными функциональными гидрофобными и гидрофильными группами [1].

В настоящем сообщении обсуждаются ^1H ЯМР- и ИК-спектры новейших ПАВ — производных аминов, синтез и свойства которых описаны ранее [2-4].

1. ^1H ЯМР-спектроскопия ПАВ

Первые работы по применению ЯМР-спектроскопии, как дополняющей данные ИК-спектров, были связаны с установлением структуры неионогенных ПАВ. Спектры ионогенных ПАВ были впервые опубликованы Х. Кёнигом лишь в начале 70-х годов [5, 6]. Еще мало также данных о сульфатированных и гибридных аминах, в ближайшем окружении аминной группы которых присутствуют еще карбоксильная, гидроксильная, эфирная и т. д. группы.

^1H ЯМР-спектры рассматриваемых нами ПАВ (рис. 1—8, А) были сняты на приборе ZKR-60 в растворах CCl_4 , тяжелой воды или дейтерированных растворителей при частоте регистрации 60 МГц.

Сигналы метильных и метиленовых групп зарегистрированы у всех изученных соединений при 0,9 и 1,3 м. д., что совпадает с литературными данными.

Анионоактивные ПАВ, содержащие, кроме аминной, сульфатную и сульфогруппы, ясно различаются на ^1H ЯМР-спектрах, так как сигналы CH_2 -протонов зависят от их окружения следующим образом: $-\text{CH}_2-\text{S}$ около 2,9—2,8 м. д., $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{S}$ около 4 м. д. [5, 7, 8].

Согласно [2, 5], протоны, соседние с азотом, имеют сигнал в области 2,3—3,2 м. д. Наши ^1H ЯМР-измерения показали, что сульфатная группа аминосерной кислоты дает сигнал при 4,2 м. д. (рис. 1, А; 2). У сульфокислот, которые различаются только длиной алкильной цепи, сигналы $\text{N}-\text{CH}_2$ -протонов у сульфогруппы и у азота совпадают при значении 3,4 м. д. (рис. 2, А и 3; 6+2). Эти данные, а также соседство SO_3 с конечным метиленом говорят о том, что эти соединения являются первичными сульфоаминами.

Сложные эфиры сульфэтиламиноуксусной кислоты (рис. 4—8, А), содержащие в молекуле вторичных и третичных аминов как сульфонат-

Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр (А) и ИК-спектр (Б) N-октил-аминоэтилсерной кислоты.

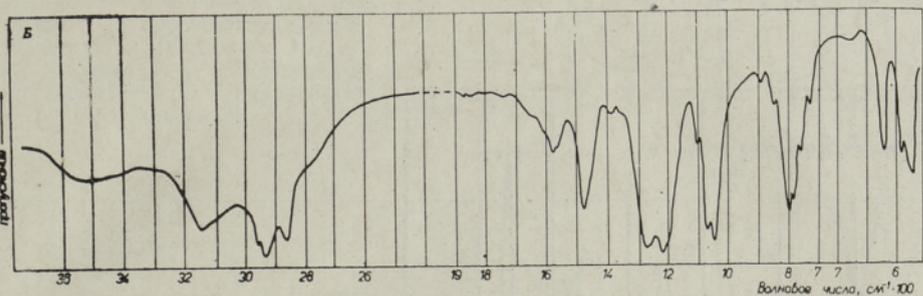
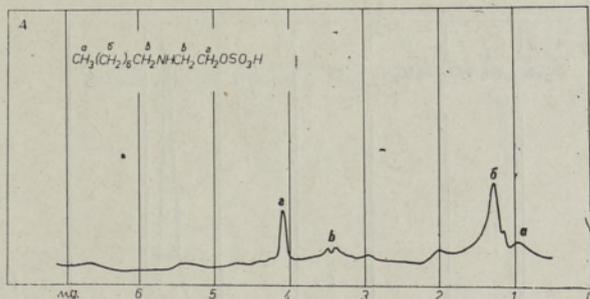
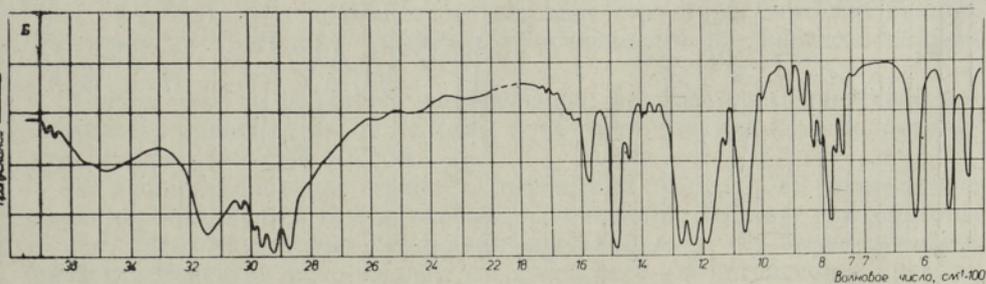
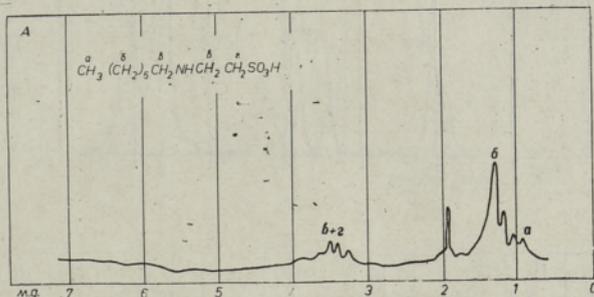


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр (А) и ИК-спектр (Б) N-октил-аминоэтилсульфокислоты.



ную, так и сложноэфирную группы, также легко поддаются анализу с помощью ^1H ЯМР-спектров. Метильные и метиленовые протоны прямой алкильной цепи имеют обычные значения (рис. 4 и 5, А; а, б). Метильный протон, стоящий рядом с карбоксильной группой и приобретающий в β -положении атом азота, претерпевает смещение в более сла-

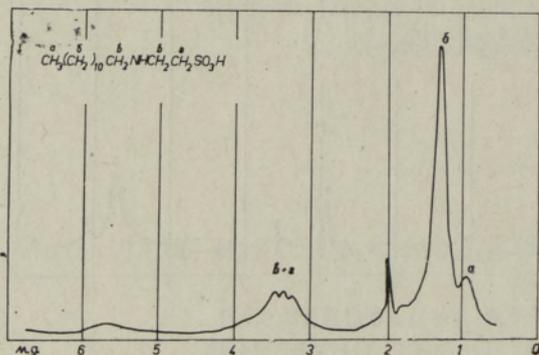


Рис. 3. ^1H ЯМР-спектр N-додэциламиноэтилсульфокислоты (ее ИК-спектр аналогичен предыдущему).

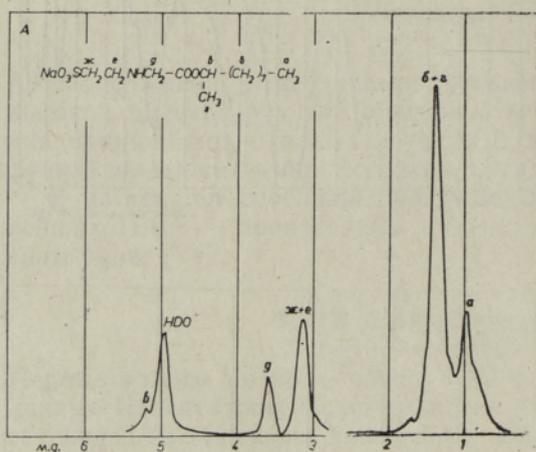
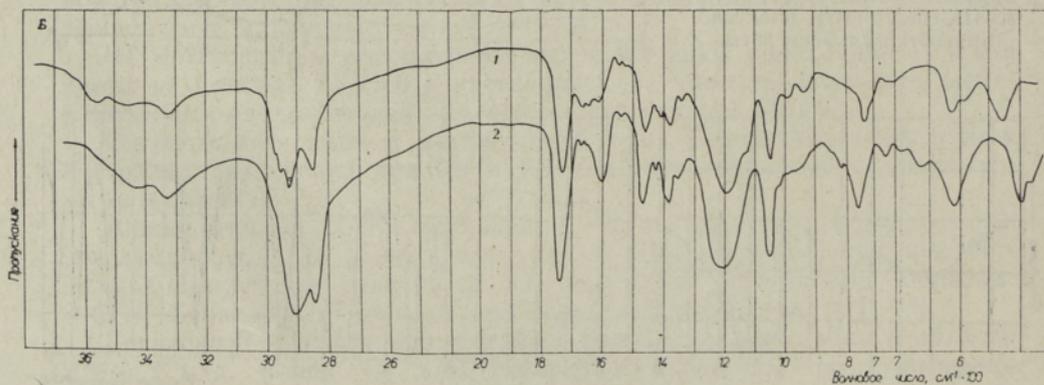
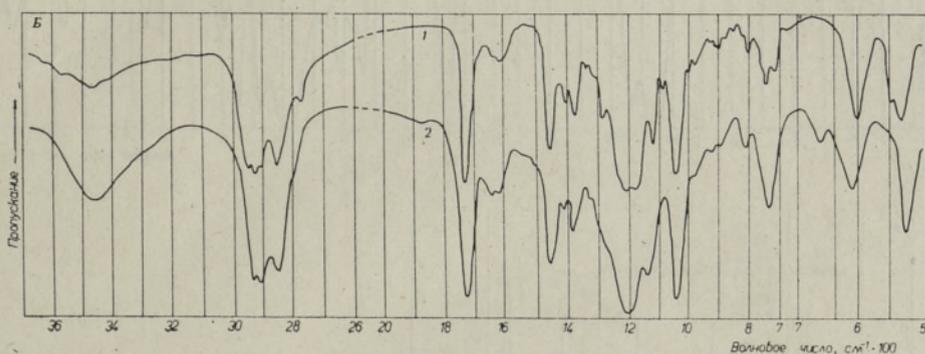
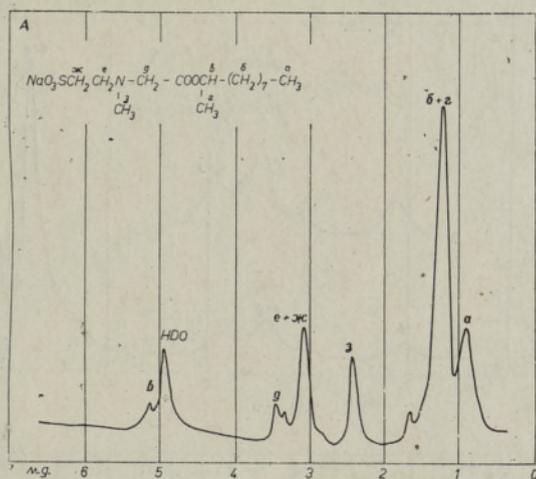


Рис. 4. ^1H ЯМР-спектр (А) изододecil-N-(сульфоэтил)-аминоацетата и ИК-спектры (Б) его же (кривая 1) и изододecil-N-(сульфоэтил)-аминоацетата (кривая 2).



бое поле, давая сигнал около 5 м. д. [9]. Этот сигнал накладывается в виде плеча на сигнал частично дейтерированной воды HDO, которая присутствует в растворителе. В то же время находящаяся около СН карбоксильная группа обуславливает смещение сигнала CH_3 до 1,3 м. д., который совпадает при этом с интенсивным $-\text{CH}_2-$ сигналом прямой алкильной цепи (рис. 4 и 5, А; б+г). COO^- , в свою очередь, влияет

Рис. 5. ^1H ЯМР-спектр (А) изодецил-N-(сульфоэтилметил)-аминоацетата и ИК-спектры (Б) его же (кривая 1) и изододецил-N-(сульфоэтилметил)-аминоацетата (кривая 2).



на $\text{N}-\text{CH}_2$ -протоны, смещая их до 3,4 м. д. (рис. 4 и 5, А; δ). Отметим, что Л. А. Казицыной установлено для последних значение 3,5 м. д. [8]. Присутствие или отсутствие сигнала CH_3 -группы у азота при 2,4 м. д. (рис. 4 и 5, А; ϵ) доказывает соответствие структуры синтезированных вторичных и третичных аминов с приведенными на рисунках формулами.

Сигнал NH не поддается определению, так как он меняет свое положение в зависимости от условий измерения спектра и часто появляется в виде размытой полосы.

В двойном сложном эфире сульфоamina (рис. 6, А) присутствие двух карбоксильных групп оказывает, очевидно, влияние на протоны e и δ , сигналы которых совпадают при 3,60 м. д. На более широкой развертке спектра ясно видно, что сигналы $e+\delta$ интенсивнее сигнала ϵ (рис. 6, А).

Отдельную группу соединений составляют сложные эфиры вторичных и третичных аминов, содержащие карбоксильную группу в виде карбоксилата. У всех этих соединений справа от CH_2 стоит атом N , слева — COO^- , что и обуславливает совпадение сигналов CH_2 -протонов (рис. 7 и 8, А; $\delta+e$). Наличие у третичного амина CH_3 -группы вызывает появление сигнала 2,4 м. д. (рис. 7, А; ϵ), который у вторичных аминов отсутствует (рис. 8, А).

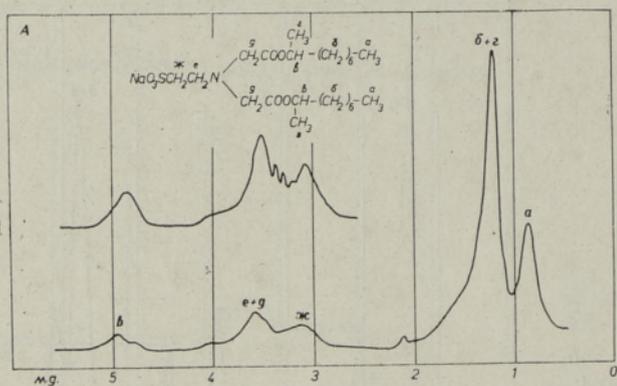


Рис. 6. ^1H ЯМР-спектр (А) и ИК-спектр (Б) 2-амино-N,N-(диизооктилацетат)-этилсульфоната натрия.

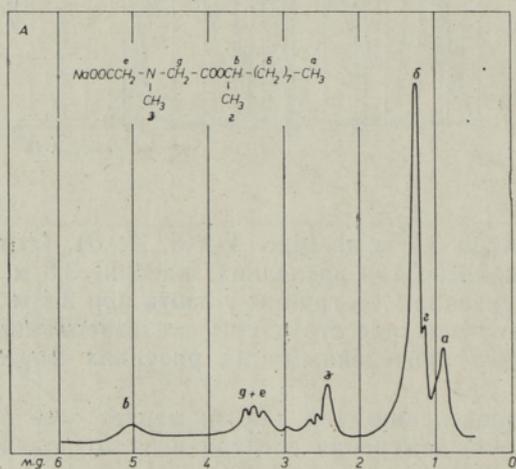
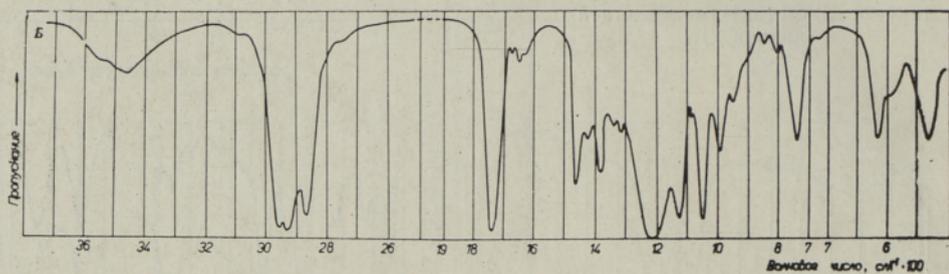


Рис. 7. ^1H ЯМР-спектр (А) и ИК-спектр (Б) изодецил-N,N-(метилкарбоксиметил)-аминоацетата.

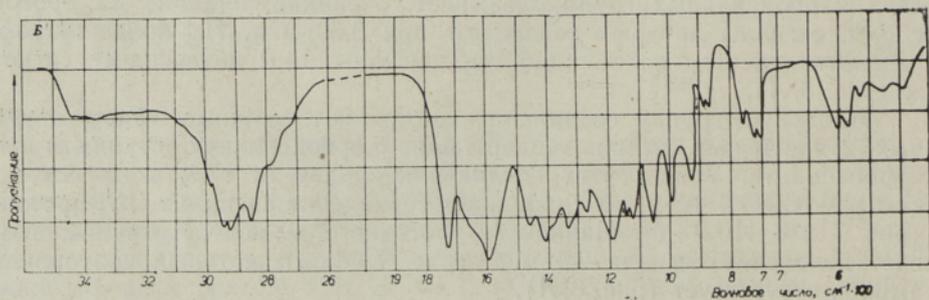
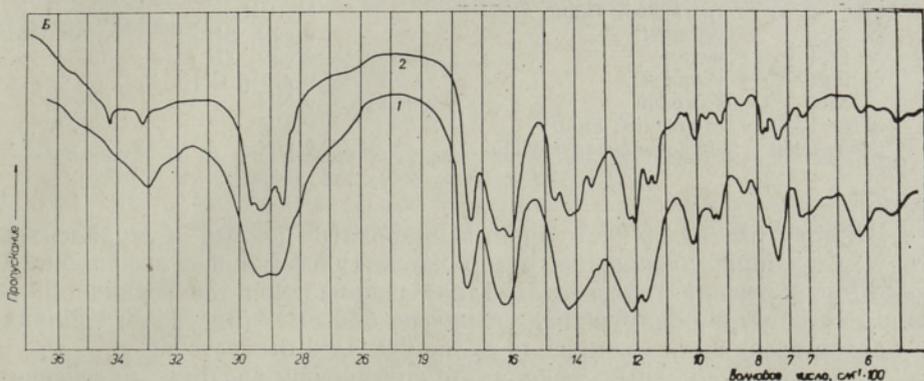
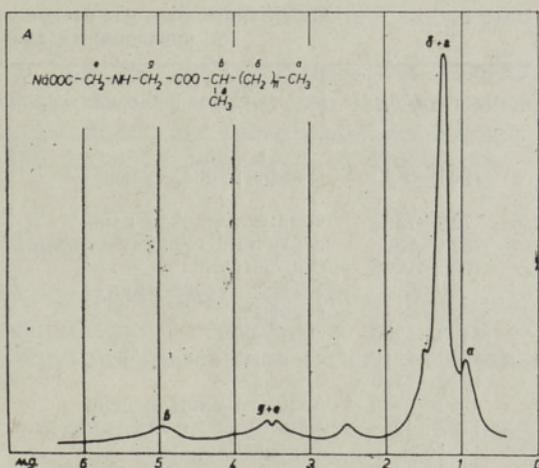


Рис. 8. ^1H ЯМР-спектр (А) изотетрадецил-N-(карбоксиметил)-аминоацетата. ИК-спектры (Б) его же (кривая 1) и изододецил-N-(карбокситетил)-аминоацетата (кривая 2).



2. ИК-спектроскопия ПАВ

ИК-спектроскопия широко применяется при идентификации ПАВ [6, 10, 11], так как она достаточно полно информирует о содержащихся в ПАВ функциональных группах появлением в спектрах характерных для них полос (рис. 1—8, Б).

ИК-спектры снимались на спектрофотометре UR-10 в 1%-ных таблетках с бромистым калием.

Алкиламиносерная кислота и алкиламиносульфокислота существуют, видимо, в ионных формах — $\text{NH}_2^+ \dots \text{SO}_3^-$ и $\text{NH}_2^+ \dots \text{OSO}_3^-$.

Поглощение ионной NH-группы снижается до 200 см^{-1} по сравнению с обычными значениями ее валентного колебания ν . Образование водородных связей может еще более снизить это значение. Этим и объясняется появление у этих соединений характерного для NH поглощения при 3145 см^{-1} (рис. 1, Б и 2, Б). Деформационное колебание NH_2^+ δ находится при 1580 см^{-1} (таблица) [12].

Органические сульфаты и сульфонаты хорошо различаются на ИК-спектрах по смещению валентных колебаний SO_4 -группы в область более высоких частот (таблица). Значительное влияние на цифровые значения этих колебаний оказывает также металл-ион молекулы.

Характерные частоты поглощения серу- и карбокси-
производных алкиламинов

Частота, $см^{-1}$	Соединение или группа	Отнесение колебаний
635—645	сульфогруппа, сульфаты	ν C—S δ SO
722—730	полиметиленовая цепь	δ (CH ₂) _n
823—830	первичный сульфат	ν SO
1053—1060	сульфогруппа	ν сим. SO
1060	алифатический амин	ν CN
1086	сульфат	ν сим. C—O—S
1170—1200	сульфонат	ν асим. C—O—S
1200—1210	сложный эфир	ν асим. C—O—C
1210—1260	сульфат	ν асим. C—O—S
1320—1340	полиметиленовая цепь	(CH ₂) _n
1382—1385	метильная группа	δ CH ₃
1420	карбоксилат	ν сим. COO ⁻
1465—1470	метильная и метиленовая группы	δ CH
1580—1600	соль амина	δ NH ₂ ⁺
1600—1610	карбоксилат	ν асим. COO ⁻
1730	сложный эфир	ν CO
2730—2790	третичный амин	N—CH ₃
2855	метилен	ν сим. CH
2872	метил	ν сим. CH
2925	метилен	ν асим. CH
3150	аммоний	ν NH
3310—3330	вторичный амин	ν NH
3445—3460	гидроксильная группа	ν OH

ИК-спектры позволяют идентифицировать ионные и ковалентные серусодержащие соединения, в том числе сульфаты и сульфопроизводные. Рассмотренная здесь сульфатная группа является первичной, так как в ее спектре обнаруживается полоса 830 см^{-1} (рис. 1, Б; таблица), а полоса вторичного соединения около 940 см^{-1} отсутствует.

В спектрах сложных эфиров аминокислоты интенсивная полоса сульфоната при 1200 см^{-1} перекрывается с полосой асимметричного валентного колебания эфирной C—O—C-группы. Под этой широкой полосой видна лишь полоса эфирной группы 1125 см^{-1} (рис. 4, Б; кривая 1). Карбонильная полоса сложного эфира при 1730 см^{-1} , как всегда, интенсивна. Для вторичных сульфоэтиламиноацетатов характерно еще и поглощение NH, которое у ассоциированных групп в твердом состоянии вещества находится при 3330 см^{-1} . Так как эти соединения не ионогенны, то слабое деформационное колебание появляется в спектре при $1610\text{—}1640\text{ см}^{-1}$. Острый пик при 1053 см^{-1} принадлежит симметричному колебанию SO₂ (рис. 4, Б; таблица) [10].

Третичные сульфоамины, у азота которых расположена метильная группа, содержат в остальной части молекулы те же функциональные группы, что и рассмотренные выше соединения. Здесь доказательством третичной структуры является отсутствие NH-полосы валентного колебания. CH₃-полоса, как и следовало ожидать, несколько сильнее, чем у вторичных соединений (рис. 5, Б). У аминоэтилсульфоната, содержащего две сложноефирные группы, полоса карбонильной группы несколько интенсивнее, чем у сложных эфиров с одной группой. В его спектре видны полосы сульфоната и другие колебания, характерные для данной структуры (рис. 6, Б; таблица).

Амфотерные ПАВ представлены, кроме сульфонатов амина, несколькими карбоксилатами как третичных, так и вторичных аминов

(рис. 7, Б и 8, Б). Первые имеют в области $2700\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ несколько слабых полос, подтверждающих связь N—CH_3 [9].

Вторичный амин (рис. 8, Б; кривая 2) содержит, очевидно, некоторую примесь первичного. На это указывает присутствие в области валентных колебаний NH двух слабых полос, из которых 3310 см^{-1} принадлежит, видимо, связанной NH_2 -группе, а 3425 см^{-1} — свободной.

Выводы

1. Совместное использование ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии позволяет получать достаточно полную информацию о структуре новых ПАВ — производных аминов с несколькими гидрофобными и гидрофильными группами в молекуле.
2. ^1H ЯМР-спектры позволяют определять разветвленность изученных соединений.
3. ИК-спектроскопия позволяет в случае алкиламиносерной кислоты и сульфозтиламинов разделять сульфаты и сульфонаты, а также первичные, вторичные и, по отсутствию поглощения NH -группы, третичные изомеры последних.

ЛИТЕРАТУРА

1. Johnson, D. H. The use of fatty acid derivatives in cosmetics and toiletries. — J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1978, v. 55, p. 438—441.
2. Лаан В., Файнгольд С. Синтез натриевых солей N-полиэтиленгликолевых эфиров N-карбоновых кислот алкиламинов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 2, с. 84—90.
3. Киик Х., Иоонсон Р., Файнгольд С. Синтез и свойства алкил-N-(сульфозтил)- и N-(карбоксиметил)-аминоацетатов. 1. Реакция галоацетатов с амино- и аминокислотами. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 2, с. 80—83.
4. Иоонсон Р., Киик Х. Синтез и свойства алкил-N-(сульфозтил)- и N-(карбоксиметил)-аминоацетатов. 2. Моноацетаты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 3, с. 161—165.
5. Köpfig, H. Untersuchungen an Tensiden mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie. — Z. analyt. Chem., 1970, Bd. 251, S. 225—262.
6. Köpfig, H. Neuere Methoden zur Analyse von Tensiden. Berlin—New York, 1971.
7. Gerhardt, W., Kucharski, S. Über definierte Polyoxyäthylenderivate v. Stickstoffhaltige Polyoxyäthylene. — J. prakt. Chem., 1977, Bd. 319, N 5, S. 705—712.
8. Казидына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., 1971.
9. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил П. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М., 1977.
10. Hummel, D. Analyse der Tenside, Bd. I und II, München, 1962.
11. Ясухара С. Современные методы анализа в нефтехимии. 1. Методы анализа анионных ПАВ. Кагаку мо коге, 1971, т. 45, № 8, с. 424—429.
12. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971.

Lilja LAHE, M. KOEL, S. FAINGOLD

**LÄMMASTIKKU SISALDAVATE PINDAKTIIVSETE AINETE UURIMINE
INFRAPUNASE JA TUUMAMAGNETRESONANTSSPEKTROSKOPIA ABIL**

Uurimuses on nimetatud spektraalmeetodite abil määratud uute amfoteersete alküül-N-(sulfoetüül)- ja alküül-N-(karboksümetüül)aminoatsetaatide struktuur, hinnatud nende hargnevust, identifitseeritud primaarsed ja sekundaarsed amiinid ning määratud amiinide sulfaadid ja sulfonaadid. Tertsiaarsele amiinile viitab NH neeldumise puudumine infrapunases spektris.

Lilja LAHE, M. KOEL, S. FAINGOLD

**UNTERSUCHUNG N-HALTIGER TENSIDE MIT HILFE DER NMR-
UND IR-SPEKTROSKOPIE**

Im vorliegenden Artikel werden die NMR- und IR-Spektren von neuen synthetisierten amphotereren Tensiden, d. h. von Alkyl-N-(Sulfoäthyl)- und Alkyl-N-(Carboxyäthyl)-Aminoazetaten beschrieben und eingeordnet. Auf Grund des Spektralmaterials lassen sich sowohl die Sulfonate als auch die primären und sekundären Amine identifizieren.

Die tertiären Amine werden durch Abwesenheit der NH-Bande charakterisiert.