J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 11, No. 1, May, 1994, 71~77

양쪽성 이온 계면활성제의 유도체합성 및 계면성에 관한 연구(제1보)
(N-알킬 혹은 아실히드록시 술포베타인류의 합성)

이진희 · 하정욱 · 박홍조* · 노윤찬 · 남기대

충북대학교 공업화학과
*충주 산업대학교 화학공학과

Synthesis and Surface Active Properties of Amphoteric Surfactant Derivatives(Ⅰ)
(Synthesis of N-Alkyl or Acyl Hydroxy sulfobetaines)

Lee, J. H. · Ha, J. W. · Park, H. J.* · No, Y. C. · Nam, K. D.

Dept. of Ind. and Eng. Chem., ChungBuk Nat'l Univ. Cheongju, 360-736, Korea
** Dept. of Chem. Eng., Chungju Ind. College*

(Received May. 30, 1994)

ABSTRACT

In order to review industrial application of amphoteric surfactants, new types of hydroxy sulfobetaine, 3-(N, N-dimethyl N-dimethyl-N-alkylammonio)-2-hydroxy-1-propane sulfonate and 3-(N, N-dimethyl N-acylammonio)-2-hydroxy-1-propane sulfonate were prepared by the reaction of quaternized sodium 1-chloro-2-hydroxy-3-propane sulfonate with N, N-dimethyl-N-alkylamine and N, N-dimethyl N-acylamido propylamine that have a straight chain radical of 12, 18 carbon atoms respectively in the presence of alkali catalyst.

All the reaction products could be separated by means of column and thin layer chromatography, and the yields of all products ranged in 85~90%, the structure of them could be confirmed from IR and ^{1}H-NMR spectra.

Ⅰ. 서 론

양쪽성 계면활성제의 일종인 베타인형 계면활성제는 듀폰사에서 처음으로 공업화 시켰다. 이는 대부분 α-chloro fatty acid methyl ester와 trimethylamine과의 탈산반응에 의하여 이루어졌고, 그후 고급지방아민류의 개발에 의하여 합성유도체가 단계적으로 합성되었다.[1] 술포베타인의 합성에 있어서는 Seibt, Ohme 및 Ballschuh등[2~5]의 연구에 의하여 여러가지 유형을 갖는 술포베타인 유도체를 합성하게 되었다.

본 연구에서는 몇가지 새로운 유형의 술포베타인류를 합성하고 공업적 응용성을 검토하기 위하여 1-chloro-2-hydroxy-3-propane sulfuric acid를 N, N-dimethyl-N-alkylamine과 N, N-dimethyl N-acyl amine를 각각 상압에서 알칼리 촉매 존재하에 반응시켜 양쪽성이온이 공존하는 술포베타인 유도체를

합성하였다. 여기서 소수성부분의 알킬기와 아실기는 탄소수 12개와 18개인 것을 택하여 히드록시기가 있는 4가지 새로운 유형의 술포베타인류를 합성하여 기기분석으로 이들 화합물의 구조를 확인하고 분리 화학적 특성을 검토하였다.

Ⅱ. 실험방법

2-1. 시료 및 실험장치

Epichlorohydrin, N, N-dimethyl-N-dodecylamine, N, N-dimethyl-N-octadecylamine, 그리고 N, N-dimethyl 1, 3-propanediamine은 Waco제 특급시약을 사용하였고 고급지방산인 dodecanoic acid와 octadecanoic acid는 Aldrich제 특급시약을 그대로 사용하였다.

그리고 합성실험장치는 온도계, 적하깔때기, Dean and Stark 공비증류분리관 및 Hirchberg교반기가 부착된 500m*l* 용량의 둥근바닥 4구 플라스크를 제작하여 항온조내에서 반응시키도록 하였다. 융점측정은 Electrothermal 미량용융점 측정기를 사용하였고, IR 스펙트라는 JASCO사의 IR-Report-100, 그리고 ^{1}H-NMR 스펙트라는 Brüker사의 300MHz-FT-NMR을 사용하였다.

2-2. Sodium 1-chloro-2-hydroxy-3-propane sulfonate의 합성

Parris의 합성방법[6]을 이용하여 실험장치를 개량하여 합성하였다. 즉, 아황산수소나트륨 129.4g(1.24mol)을 물 300m*l*에 용해시키고 여기에 ephichlorohydrin 100g(1.08mol)을 서서히 가하고 20~30℃로 유지시키면서 3시간 반응시켰다. 이때 생성된 화합물을 여과하여 건조시킨 후 다음과 같은 화합물을 얻었다.

Sodium 1-chloro-2-hydroxy-3-propane sulfonate(ECHS)
백색고체, mp 249℃, 161.9g(수득율 93%)

2-3. 3-(N, N-dimethyl-N-alkylammonio)-2-hydroxy-1-propane sulfonate의 합성

히드록시 술포베타인의 제조에 있어 제4급화 암모늄 생성반응에 관한 Kesselaar의 방법[7]을 참조하여 질소기류하에 합성하였다. 즉 N, N-dimethyl-N-dodecylamine 25.6g(0.12mol)과 N, N-dimethyl-N-octadecylamine 36.5g(0.12mol)을 각각 2-2의 방법으로 합성한 ECHS 19.8g(0.1mol)와 함께 80% 메탄올 400m*l*에 각각 녹인 다음 수산화나트륨을 가하여 pH를 10으로 조절하고, 환류시키면서 10시간 동안 반응시켰다. 반응액을 중화시킨 후 amberite IR-160으로 처리하여 감압하에 용매를 제거하고 관크로마토그래피로 분리 정제하였다.

이때 전개용매는 메탄올 : 이소프로판올 : 암모니아수(5 : 3 : 1, v/v)이고, 다음과 같은 화합물을 얻었다.

3-(N, N-dimethyl-N-dodecylammonio)-2-hydroxy-1-propane sulfonate(HSB_{12})
백색고체, mp 146℃(문헌치 147℃), 29.9g(수득율 89%)
3-(N, N-dimethyl-N-octadecylammonio)-2-hydroxy-1-propane sulfonate(HSB_{18})
백색고체, mp 170℃(문헌치 169℃), 36.4g(수득율 87%)

2-4. N-Acylamidopropyl N, N-dimethylamine의 합성

Yamamura의 합성방법[8]을 인용을 참고하여 개량된 2-1의 반응장치로 합성하였다. 즉, Dean and Stark 공비증류장치가 부착된 반응장치에 dodecanoic acid 40.0g (0.20mol) 및 octadecanoic acid 59.4g(0.20mol)을 톨루엔 100m*l*에 용해하고 N, N-dimethyl 1, 3-propanediamine 20.4g(0.2mol)을 가한 다음, 질소기류를 통하면서 20시간 동안 환류하에 반응시켰다. 이때 생성되는 물은 톨루엔과 공비점 혼합물에 의하여 효과적으로 제거하였다. 물의 생성됨이 중단되었을때 반응액을 감압농축하여 관크로마토그래피로 분류하여 다음과 같은 화합물을 얻었다.

N-dodecanoylamidopropyl N, N-dimethylamine($APDA_{12}$)
백색고체, mp 120℃, 49.1g(수득율 93%)
N-octadecanoylamidopropyl N, N-dimethylamine($APDA_{18}$)
백색고체, mp 145℃, 62.6g(수득율 92%)

2-5. 3-(N-acylamidopropyl-N, N-dimethyl ammonio)-2-hydroxy-1-propane sulfonate류의 합성

Takeda의 방법[9]에 의하여 ECHS 5.93g(0.03mol)와 2-4의 방법으로 제조한 $APDA_{12}$ 5.28g(0.02mol) 및 $APDA_{18}$ 6.80g(0.02mol)을 각각 70% 이소프로필알콜 100ml에 녹인후 7시간 환류반응시켰다. 이것을 상온으로 냉각하고 탄산나트륨을 첨가하여 중화시킨 후 반응생성물을 amberite IR-160으로 처리하여 탈산시킨 후 관크로마토그래피로 분리정제하여 다음과 같은 화합물을 얻었다.

3-(N-dodecanoylamidopropyl N, N-dimethyl ammonio)-2-hydroxy-1-propane sulfonate ($APSB_{12}$)
백색고체, mp 162℃, 6.8g(수득율 85%)
3-(N-octadecanoylamidopropy N, N-dimethyl ammonio)-hydroxy-1-propane sulfonate ($APSB_{18}$)
백색고체, mp 185℃(수득율 87%)

2-6. 반응생성물의 분리 및 구조확인

2-6-1. 크로마토그래피

2-3, 2-4, 2-5의 방법으로 합성한 생성물에 대하여 관크로마토그래피를 행하여 순수한 물질로 분리정제하였다. 즉, 관크로마토그램은 20×500mm 유리관을 사용하였고, 이때 사용한 충진물은 silica gel $60F_{254}$를 이용하였다. 이동상으로 메탄올 : 이소프로판올 : 암모니아수(5 : 3 : 1, v/v)로 유속은 2ml/mim으로 하였고, 10ml씩 분할하여 얇은막 크로마토그래피로 단일 spot가 생성된 부분만 택하여 감압농축하여 생성물을 얻었다. 이때 얇은막 크로마토그래피는 각각의 시료를 마이크로시린지로 얇은막 하단에서 25 mm 상단위치에 20mm 간격으로 점적하고 각각의 크로마토그램을 완전히 건조시킨후 포화된 전개조에 넣어 15cm 높이까지 실온에서 전개한 후, TLC plate를 열풍건조하고 요오드증기로 발색시켜 점적을 확인하였다. 이때 얇은판은 E. Merck제(silicagel 60G, 0.25mm, 20×20cm)를 110℃에서 1시간 동안 활성화시킨 다음 실리카겔을 넣어둔 제습기 내에 보관하여 사용하였다.

2-6-2. 적외선 및 수소핵(^1H) 자기공명 스펙트라

2-6-1의 방법으로 분리정제한 반응생성물에 대한 적외선 스펙트라는 Jasco IR-Report-100 적외선 분광광도계의 KBr 디스크법으로 얻었고, 수소핵자기공명스펙트라는 Brüker Co.의 300MHz-FT-NMR을 사용하였으며 시료에 대한 용매는 D_2O를 사용하였고 TMS를 기준물질로 하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

3-1. 술포베타인류의 합성결과

각 단계별로 합성하여 얻은 화합물들의 물리화학적 특성은 Table 1에 제시하였다. 2-2의 방법으로 합성한 ECHS는 백색고체로 용융점은 248℃이고, 92

Table 1. Results of Melting Point, Thin Layer Chromatography and Yields of Reaction Products

Comp'd.	Formular	M. W	Appearance	mp(℃)	R_f×100	Yield(%)
HSB_{12}	$C_{17}H_{37}NO_4S$	351	White solid	146	47	89
HSB_{18}	$C_{23}H_{49}NO_4S$	435	White solid	170	28	87
$APDA_{12}$	$C_{17}H_{36}N_2O$	284	White solid	120	67	93
$APDA_{18}$	$C_{23}H_{48}N_2O$	368	White solid	145	38	92
$APSB_{12}$	$C_{20}H_{42}N_2O_5S$	422	White solid	162	29	85
$APSB_{18}$	$C_{26}H_{54}N_2O_5S$	506	White solid	185	11	87

Thin layer plate : E. Merk Co. silica gel 60G. (0.2mm)
Developer ; methanol ; isopropanol ; ammonia water(5 : 3 : 1, v/v)
Detection : I_2 Vapor

% 이상의 높은 수율로 얻었다. 그리고, 2-3의 방법으로 얻어진 제4급화 암모늄형의 새로운 유형의 hydroxy sulfobetaine류의 양쪽이온성 화합물은 상온에서 알칼리 촉매하에 N, N-dimethyl-N-alkylamine의 탈산된 화합물을 직접 반응시켜 얻어진 알콜 용액을 amberlite IR-160으로 중성이 되도록 처리하고 용매를 감압증류하여 제거시켜 얻었다.

한편, 2-4의 방법에 의하여 얻은 N-acylamidopropyl N, N-dimethylamine은 일급아민과 고급지방산의 탈수반응으로 이때 부생되는 물을 효과적으로 제거하기 위하여 톨루엔과의 공비점 혼합물 증류장치를 개량하여 사용한 결과 알칼리촉매하에 N-아실화 반응으로 90% 이상의 수율로 합성하였다. 또한 2.5의 N-아실화된 제4급암모늄 술포베타인류의 합성에 있어서는 sodium 1-chloro 2-hydroxy 3-propane sulfonate와 N-acylamidopropyl N, N-dimethylamine의 당량반응으로 제4급 암모늄염으로 새로운 조성을 갖는 술포베타인 유도체로 N-알킬형 유도체의 합성에 비하여 수득율은 저조하였다.

3-2. 적외선 스펙트라

양쪽성 이온을 갖는 술포베타인류에 대한 적외선 스펙트라는 Fig. 1에 도시하였고 특유한 흡수파장에 대한 것은 Table 2에 표시하였다. 히드록시 술포베타인 유도체들의 적외선 스펙트라는 2급 아미드기와 카르보닐기 및 술폰산기와 히드록시기의 흡수파장을 비교할 수 있어 비교적 구조확인이 용이하였다. 즉, 2급 아미드기는 3070cm^{-1} 부근의 약한 흡수피크와 1540cm^{-1} 부근에서 보통강도의 흡수피크가 나타났고 >C=O에 대한 피크는 1640cm^{-1}에서 강하게 나

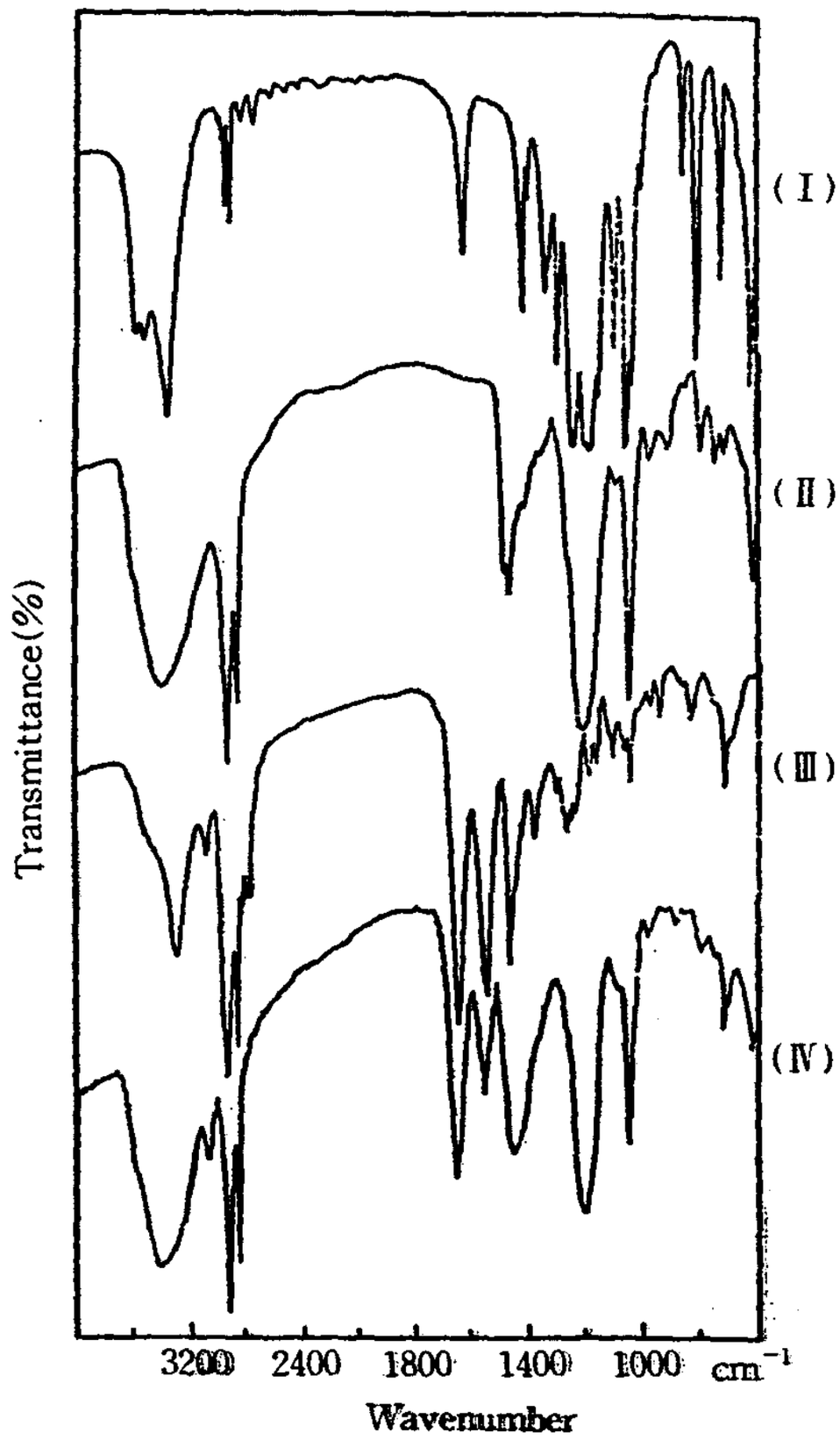

Fig. 1. Infrared spectra of sodium 1-chloro-2-hydroxy-3-propane sulfonate(Ⅰ), 3-(N, N-dimethyl-N-laurylammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate(Ⅱ), N-lauroylamidopropyl-N, N-dimethylamine(Ⅲ), 3-(N-lauroylamidopropyl-N, N-dimethylammonio)-2-hydroxy-1 propanesulfonate(Ⅳ).

Table 2. Infrared Absorption Bands of Reaction Products

Comp'd.	OH	Amide Ⅰ	Amide Ⅱ	>C=O	S=O(asym)	S=O(sym)	S−O(sym)
ECHS	3360	·····	·····	·····	1180	1050	620
HSB_{12}	3410	·····	·····	·····	1200	1040	620
HSB_{18}	3410	·····	·····	·····	1200	1040	620
$APDA_{12}$	·····	3080	1540	1640	·····	·····	·····
$APDA_{18}$	·····	3080	1540	1640	·····	·····	·····
$APSB_{12}$	3410	3070	1550	1650	1200	1045	620
$APSB_{18}$	3410	3070	1550	1650	1200	1045	620

타났다. 친수성 부분의 술폰산기의 asym-stretch의 강한 흡수대는 1200cm^{-1}에서 sym-stretch에 의한 강한 흡수는 1040cm^{-1}에서 나타났고 히드록시기는 3400cm^{-1}에서 넓게 나타났다.

3-3. 수소핵(^{1}H)자기공명 스펙트라

고급지방알콜과 고급지방산의 함질소 알킬 및 아실화로 이루어진 최종 생성물인 양쪽성 이온계면활성제에 대하여 ^{1}H NMR 스펙트럼의 결과를 Fig. 2~Fig. 5에 도시하였고, 각 구조에 있어 chemical shift는 Table 2에 일괄 표시하였다.

Fig. 3에서 보는 바와같이 술폰산기에 인접한 수소의 시그날은 δ 3.09에서 나타났고, 히드록시기에 인접한 수소의 시그날은 인접한 탄소가 술폰기의 영향을 받음으로써 δ 4.28에서 나타났다. Fig. 4에서 3차 아민에 인접한 두 개의 메틸렌의 수소 시그날은 δ 2.23에서 나타나는 것에 비해 Fig. 3과 Fig. 5에서 보는 바와 같이 암모늄 형태가 된 두개의 수소 시그날은 δ 3.23에서 나타나는데 이것은 4차화 되면서 메틸렌기의 최외각 전자밀도를 감소시켜 chemical shift가 저자기장쪽으로 이동한 것이다. Fig. 4와 Fig. 5

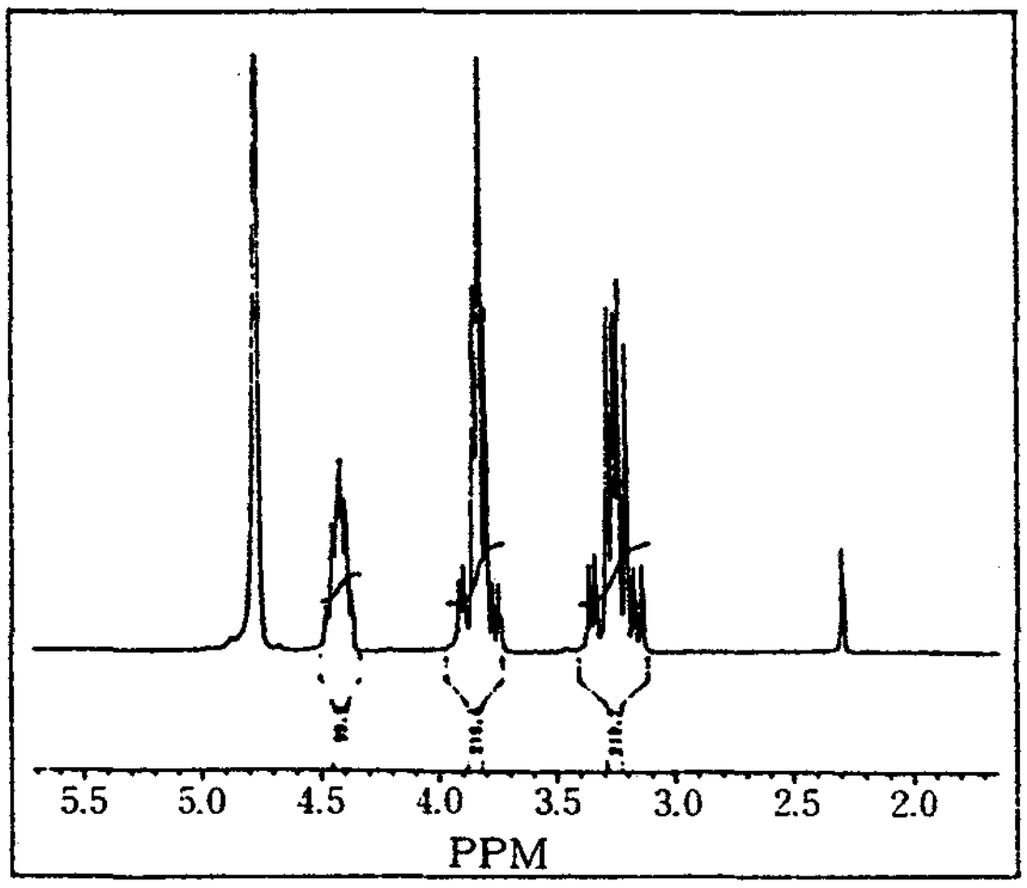

Fig. 2. ^{1}H NMR spectrum of sodium 1-chloro-2-hydroxy-3-propanesulfonate.

$$ClCH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2SO_3Na$$

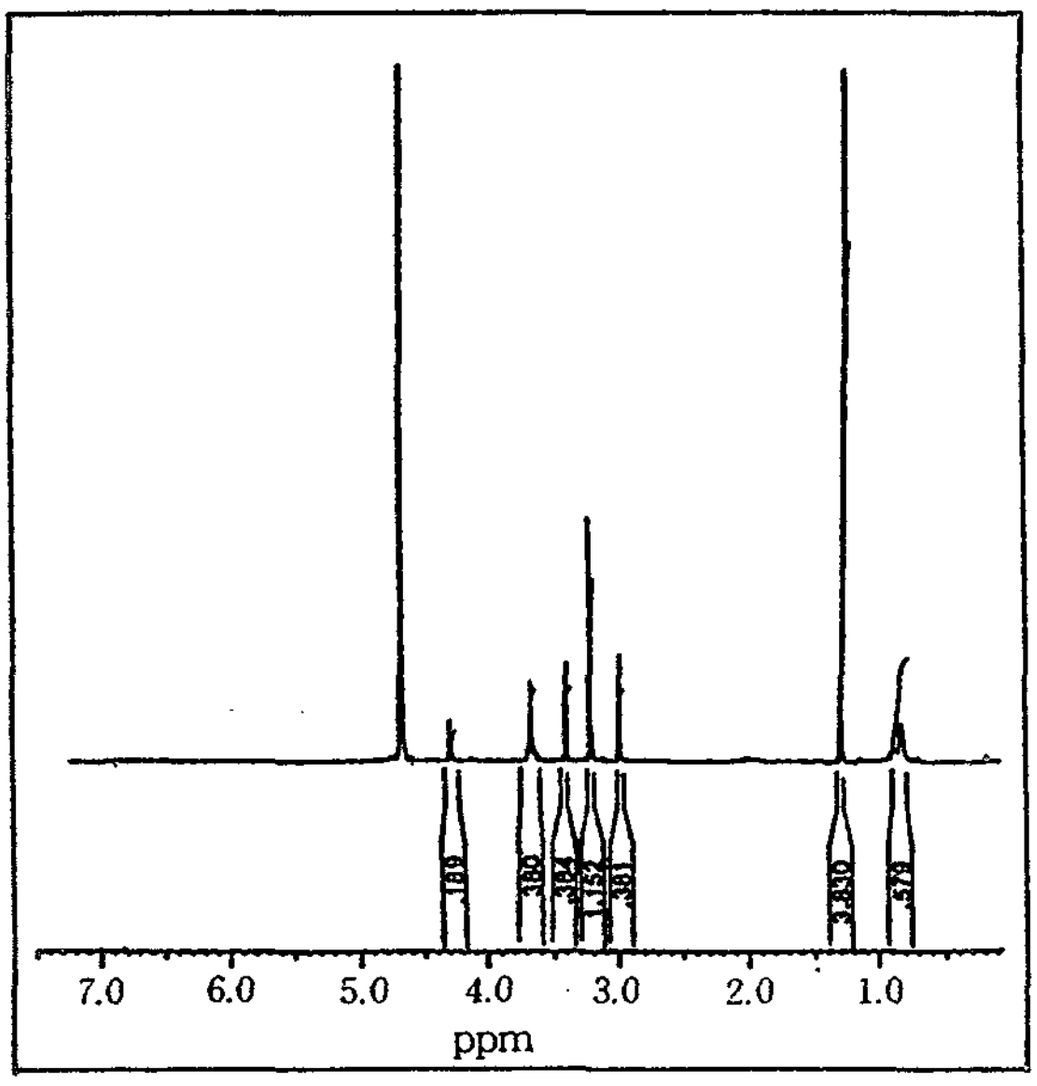

Fig. 3. ^{1}H NMR spectrum of 3-(N, N-dimethyl-N-laurylammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate.

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{N^+}}}}-CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2SO_3^-$$

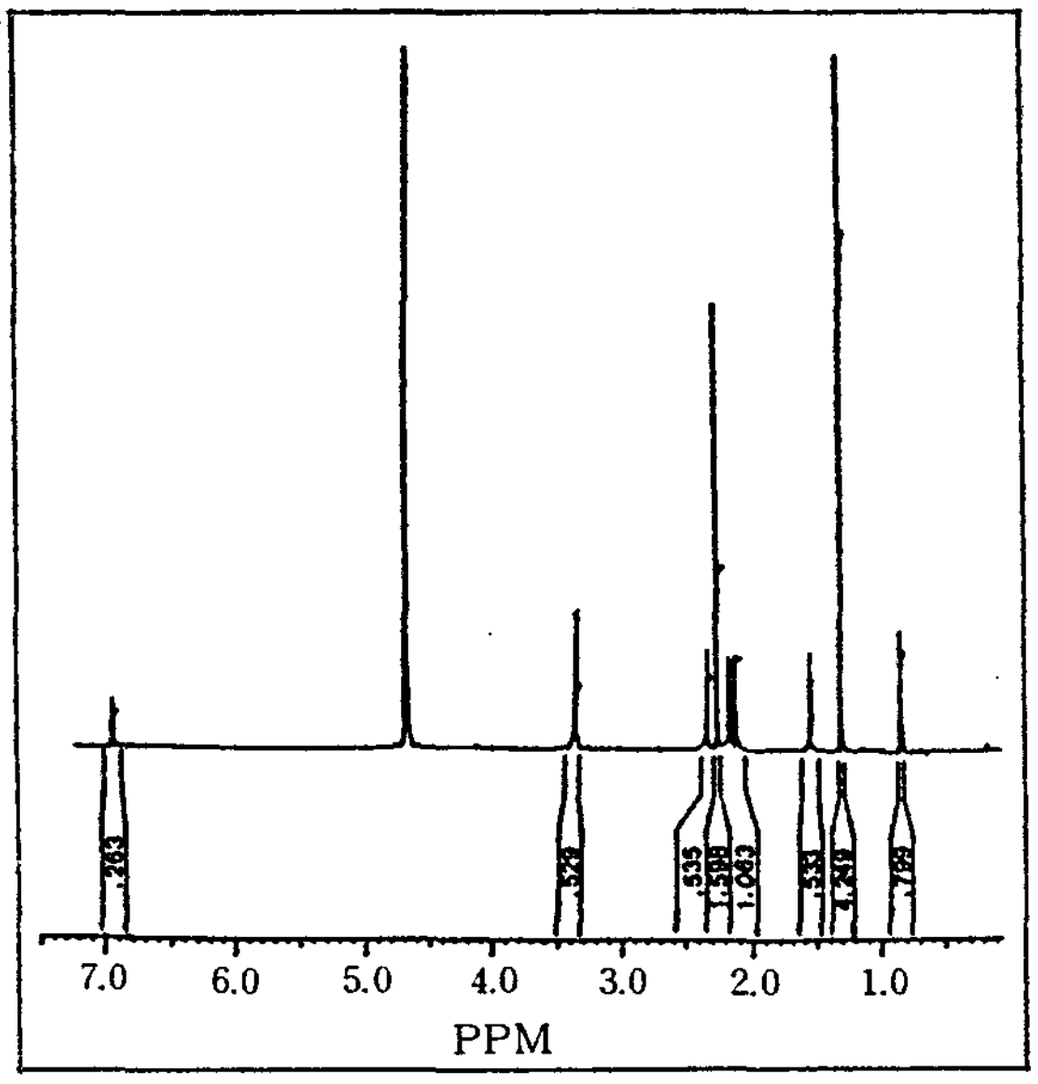

Fig. 4. ^{1}H NMR spectrum of N-Lauroylamidopropyl-N, N-dimethyl propanediamine.

$$CH_3(CH_2)_8CH_2CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-NHCH_2CH_2CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}\underset{\displaystyle CH_3}{|}$$

에서 δ 6.92의 시그날은 2차 아민 자체의 chemical shift이며 Fig. 3, 4, 5에서 공통으로 관측되는 δ 0.87~0.90 범위의 시그날은 고급지방산의 말단 메틸기에 해당된다. 메틸기의 수소가 인접 메틸렌기와 커플링되어 삼중선으로 나타나며 장쇄측의 영향을 받아 그 폭이 넓게 나타난다. δ 1.28~1.30 범위의 시그날은 장쇄 메틸렌의 시그날로 이들 메틸렌은 chemical shift가 거의 변화하지 않는 일중선으로 Fig. 3, 4, 5에서 공통적으로 관측된다. 각각의 화합물에 대한 chemical shift의 강도 비율은 각 화합물의 수소원자수의 결합비를 알 수 있으며 목적한 화합물이 생성된 것을 확인할 수 있다.

Ⅳ. 결 론

소수성 부분의 탄소수 C_{12}와 C_{18}인 고급지방알킬과 고급지방아실기를 갖는 제3급 아민류와 Sodium 1-chloro-2-hydroxy-3-propane sulfonate의 반응으로 다음과 같은 화합물을 합성하였다.

1. 합성결과 얻은 4종의 화합물은 모두 백색 고체상이었으며 HSB류중 HSB_{12}는 녹는점이 146℃, 수

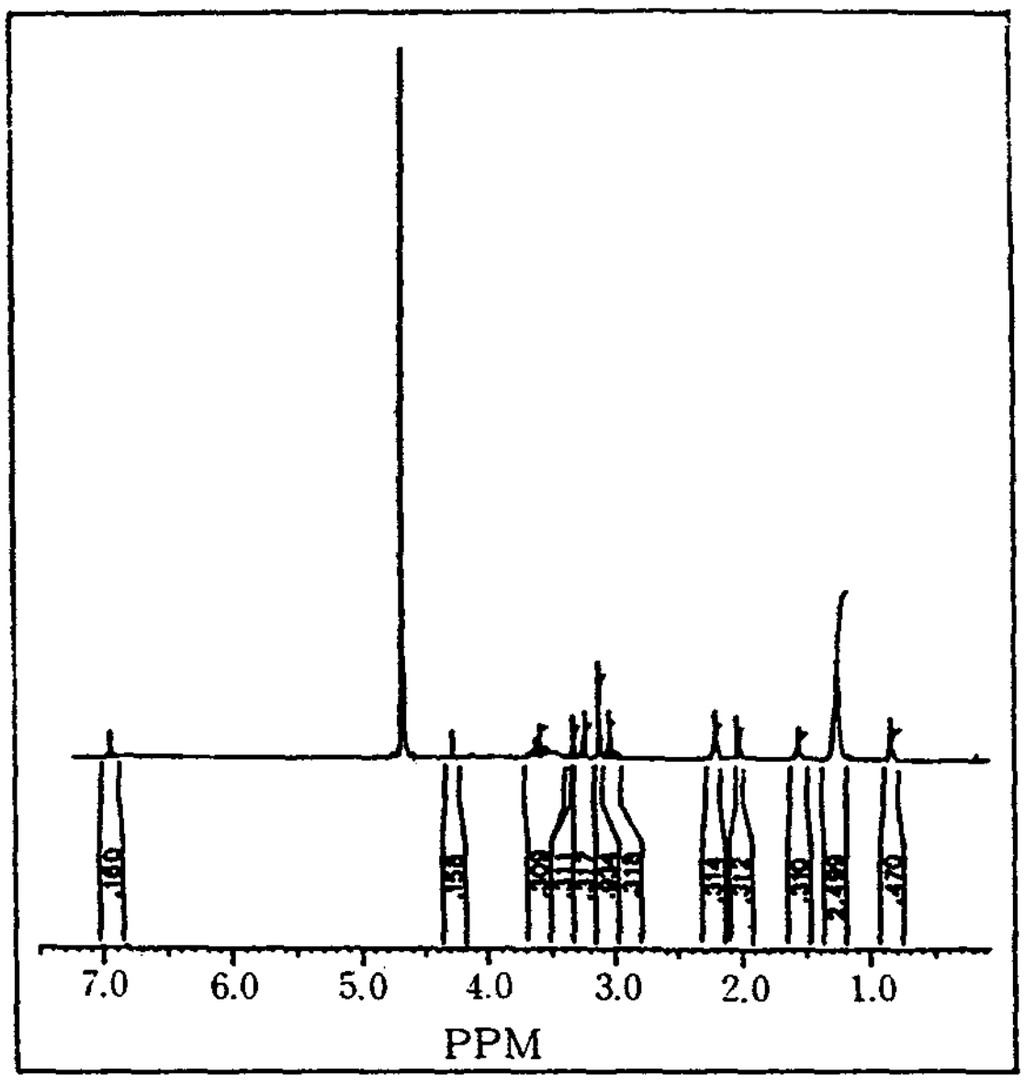

Fig. 5. ^{1}H NMR spectrum of 3-(N-lauroylamidopropyl-N, N-dimethyl ammonio)-2-hydroxy-1-propanesulfonate.

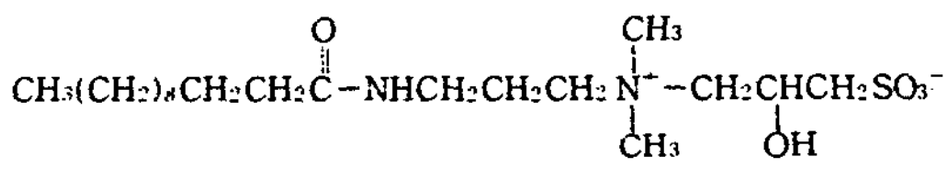

Table 3. ^{1}H NMR Spectra of Reaction Products

Comp'd.	δ (Chemical Shift)				
ECHS	3.25(2H)	3.82(2H)	4.42(1H)		
HSB_{12}	0.90(3H)	1.30(20H)	3.09(2H)	3.23(6H)	3.46(2H)
	3.60(2H)	4.28(1H)			
HSB_{18}	0.90(3H)	1.28(32H)	3.09(2H)	3.23(6H)	3.46(2H)
	3.60(2H)	4.28(1H)			
$APDA_{12}$	0.87(3H)	1.28(16H)	1.61(2H)	2.15(2H)	2.18(2H)
	2.23(6H)	2.38(2H)	3.42(2H)	6.92(1H)	
$APDA_{18}$	0.87(3H)	1.27(28H)	1.61(2H)	2.15(2H)	2.18(2H)
	2.23(6H)	2.38(2H)	3.42(2H)	6.92(1H)	
$APSB_{12}$	0.87(3H)	1.28(16H)	1.61(2H)	2.18(2H)	2.21(2H)
	3.09(2H)	3.23(6H)	3.42(2H)	3.46(2H)	3.56(2H)
	4.29(1H)	6.92(1H)			
$APSB_{18}$	0.87(3H)	1.26(28H)	1.60(2H)	2.18(2H)	2.21(2H)
	3.09(2H)	3.23(6H)	3.42(2H)	3.46(2H)	3.56(2H)
	4.29(1H)	6.92(1H)			

율은 89%였으며, HSB_{18}는 녹는점 170℃ 수율 87% 이였다. 그리고 APSB류 중 $APSB_{12}$는 녹는점 162℃, 수율 85%이었고, $APSB_{18}$는 녹는점 185℃, 수율 87% 이었다.

2. 4종의 새로운 유형의 술포베타인류의 양쪽이온성 계면활성제에 대하여 TLC 및 관크로마토그래피로 분리한 후 IR 및 ^1H NMR 스펙트럼을 통하여 구조를 확인하였다.

문　헌

1. F. J. Fesi, *Fragrance Journal*., 68, 39(1984)
2. H. S. Seibt, R. Ohme, and D. Ballschuh, *Tenside Surf. Det*., 28, 180(1991)
3. H. S. Seibt, R. Ohme, and D. Ballschuh, *Tenside Surf. Det*., 28, 235(1991)
4. H. S. Seibt, R. Ohme, and D. Ballschuh, *Tenside Surf. Det*., 28, 337(1991)
5. L. Banasiak, H. S. Seibt, R. Ohme, and D. Ballschuh, *Tenside Surf. Det*., 29, 84(1992)
6. N. Parris, J. K. Weil, and W. M. Linfieled., *J. Am. Oil Chem. Soc*., 53, 60(1976)
7. Brit. Patent 1, 541, 427(1979)