

카르복시베타인型 界面活性劑의 合成

孫周煥·金裕玉

仁荷大學校 工科大学 化學工學科

Synthesis of Carboxybetaine Type Surfactants

Shon, Joo-Hwan · Kim, Yu-Ok

Dept. of Chemical Engineering, Inha University

(Received Sep. 20, 1987)

ABSTRACT

Twelve of the alkylcarboxybetaine derivatives such as 2-(trimethylammonio)dodecanoate, 2-(trimethylammonio) tetradecanoate, 2-(trimethylammonio)hexadecanoate, (dimethyldodecylammonio)ethanoate, (dimethyltetradecylammonio)ethanoate, (dimethylhexadecylammonio)ethanoate, 2-(dimethyldodecylammonio)propanoate, 2-(dimethyltetradecylammonio)propanoate, 2-(dimethylhexadecylammonio)propanoate, 2-(dimethyldodecylammonio)-3-phenylpropanoate, 2-(dimethylhexadecylammonio)-3-phenylpropanoate have been synthesized from the 2-baomoalkanoic acid, trimethylamine, dimethylalkylamine, alanine and phenylalanine, respectively.

These reaction products have been separated by ion-exchangechromotography and detected by paper chromatography, elementary analysis and infrared spectroscopy.

I. 緒 論

오늘날 有用한 各種 化學製品이 開發되어 人間生活이 便利해 졌으나 이러한 것의 生産 擴大와 物質文化의 發達は 自然環境에 對한 새로운 汚染源을 隨伴한다. 界面活性劑도 이것의 使用이 急増함에 따라 水質汚染을 비롯하여 生態系에 對한 影響, 生體에 對한 作用等 環境科學的 및 保健學的 側面에서의 여러가지 問題가 擧論되게 되었다. 따라서, 安全性이 큰 界面活性劑의 開發을 위한 새로운 素材의 探索이 要求된다. 이러한 觀點에서 天然系 界面活性劑¹⁾에 關心을 가져 이것을 檢討함으로써 新素材에 對한 情報을 얻을 수 있을 것이라 期待된다. 天然物質 가운데 蛋白質은 生體의 重要한 構成成分의 하나이

며 이것의 加水分解 産物인 α -아미노酸類는 生體에 對하여 安全한 뿐만 아니라 生分解性도 優秀하다. 따라서, 이것으로부터 界面活性劑를 誘導한다면 保健 및 環境科學的 安全性뿐만 아니라 化學修飾이 容易하고 新機能 및 用途의 開發이 可能할 것이기 때문에 興味를 가져 볼만하다. 아미노酸으로부터 界面活性劑를 誘導하려면 分子内の 아미노基 또는 카르복시基에 適當한 疎水性基를 導入하여야 한다. 따라서 이系 化合物은 形式上 N-acylamino acid類, 高級알코올과의 에스테르類, 高級아민과의 아미드類, N-alkyl 또는 C-alkylamino acid類 등이 誘導된다²⁾. 여기서 中性 또는 酸性 아미노酸으로부터 얻는 N-acylamino acid類는 陰이온性 界面活性劑^{3,7)} 그리고 鹽基性 아미노酸의 monoacyl, C-alkyl 및 N-alkylamino acid類는 兩性 界面活性劑에 屬한다.

本 研究에서는 炭素原子數 12~16 範圍의 脂肪酸類에 對한 α -炭素에 trimethylamino 基가 導入된 1-(carboxyalkyl) trimethylammonium chloride (CATAC)類, 炭素原子數 12~16 範圍의 長鎖狀 알킬基가 導入된 (carboxymethyl) dimethylalkylammonium bromide (CMDAAB)類 그리고 DL-alanine (AL) 및 DL-phenylalanine (PA) 等으로부터 炭素原子數 12~16 範圍의 알킬基가 導入된 1-(carboxyalkyl) dimethylalkylammonium bromide (CADAAB)類 等을 合成하여 이들로로부터 alkylcarboxybetaine (ACB)類에 到達시키는 方法에 對하여 檢討하였다.

II. 材料 및 方法

1. 材料 및 機器

合成出發 原料는 Aldrick 製 特約試藥, 疎水性 材料인 haloalkane 類 및 그 밖의 試藥類는 Tokyo kasei 製 特約 또는 一級試藥을 使用하였다. 이들의 녹는點 또는 끓는點등은 文獻과 잘 一致한다. 종이 크로마토그래피에서 종이는 Whatman No.1 거름종이를 使用하고 展開槽 (15×50 cm)는 유리로 自作하였다. 녹는點은 electrothermal 微量 熔融點 測定裝置, 赤外線 스펙트럼은 JASCO A 120 赤外線分光光度計, 元素分析은 Yanaco MT-3 型 automatic elemental analyzer CHN Corder, 比色定量은 Shimadzu UV-260 WV-DIS 分光光度計, 水素이온 濃度는 Horiba H-80 pH meter, 檢體 크로마토그래피는 Shimadzu GC-RIA型 등을 使用하고 觸媒의 製造 그리고 디메틸化反應은 parr의 水素化 反應裝置에 의하여 行하였다.

2. CATAC類의 合成

Hell-Volhard-Zelinsky 反應⁸⁾을 利用한 Lesueur 및 Reinheckel의 方法⁹⁾에 따라 炭素分子數 12~16 範圍의 alkanolic acid를 赤磷存在下에서 브롬화하여 2-bromo alkanolic acid類를 얻어 이것들과 trimethyl amine 鹽化水素酸鹽을 Beckett의 方法¹⁰⁾에 따라 각각 反應시켜 다음 3種의 CATAC 類를 合成하였다.

1-(carboxyundecyl) trimethylammonium chloride (CUNTAC) mp. 165~170 °C, 文獻값¹¹⁾, 165~170 °C, 收率 87%.

1-(carboxytrimethylammonium chloride (CTR-TAC) mp. 160~164 °C, 文獻값¹¹⁾, 160~164 °C, 收

率 89%.

1-(carboxypentadecyl) trimethylammonium chloride (CPETAC) mp. 170~173 °C, 收率, 89%.

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{42}O_2NCl$: C, 65.89; H, 11.63; N, 3.85 Found: C, 66.1; H, 11.57; N, 3.83

3. CMDAAB類의 合成

炭素 原子數 12~16 範圍의 1-bromo alkane 類와 dimethylamine을 Coppinger의 方法¹²⁾에 따라 反應시켜 dimethylalkylamine (alkyl은 dodecyl, tetradecyl 및 hexadecyl)類를 合成하여 이 三種의 trialkylamine 類 0.1 mole와 sodium bromoacetate 0.1 mole을 Swain의 方法¹³⁾을 適用하여 反應시켜서 다음 三種의 CMDAAB 類를 合成하였다.

(carboxymethyl) dimethyldodecylammonium bromide (CMDDOAB), 白色結晶, mp. 178 °C(dec.), 文獻값¹³⁾, 179 °C(dec.), 收率 86%.

(carboxymethyl) dimethyltetradecylammonium bromide (CMDTEAB), 白色結晶, mp. 195 °C(dec.), 文獻값¹³⁾, 193 °C(dec.), 收率 85%.

(carboxymethyl) dimethylhexadecylammonium bromide (CMDHEAB), 白色結晶, mp. 200 °C(dec.) 文獻값¹³⁾, 210 °C(dec.), 收率 83%.

4. CADAAB類의 合成

AL 및 PA 等 0.1 mole에 대하여 Baltzly의 方法¹⁴⁾에 의하여 製造한 10% pdl/c 融媒 10g, 37% formaline 42 ml와 함께 parr hydrogenator에 넣고 水素壓 5氣壓下 50 °C에서 Brown 및 Ikwfani 등의 方法^{15,16)}에 따라 水素化하여서 각각의 dimethyl amino acid 類를 얻어 Beckett의 方法¹⁷⁾을 適用하여 炭素 原子數 12~16 範圍의 1-bromoalkane 類를 反應시켜 다음 六種의 CADAAB 類를 合成하였다.

1-(carboxyethyl) dimethyldodecylammonium bromide (CEDDOAB): mp. 107~109 °C, 文獻값¹⁷⁾, 108~109 °C, 收率 15%.

1-(carboxyethyl) dimethyltetradecylammonium bromide (CEDTEAB): mp. 109 °C, 文獻값¹⁷⁾, 109~110 °C, 收率 18%.

1-(carboxyethyl) dimethylhexadecylammonium bromide (CEDHEAB): mp. 110 °C, 文獻값¹⁷⁾, 109~110 °C, 收率 18%.

1-(carboxyphenyl) dimethyldodecylammonium bromide (CPDDOAB): mp. 180 °C, 收率 15%.

Anal. Calcd. for $C_{23}H_{38}O_2NBr$: C, 62.72; H, 8.70; N, 3.20 Found: C, 61.50; H, 8.51; N, 3.18

1-(carboxyphenetyl)dimethyltetradecylammonium bromide (CPDTEAB): mp. 202°C, 收率 14%

Anal. Calcd. for $C_{26}H_{42}O_2NBr$: C, 64.09; H, 11.07; N, 2.99 Found: C, 63.98; H, 10.98; N, 2.95

1-(carboxyphenetyl)dimethylhexadecylammonium bromide (CPDHEAB): mp. 250°C, 收率 15%

Anal. Calcd. for $C_{27}H_{46}O_2NBr$: C, 65.31; H, 9.34; N, 2.82. Found: C, 64.88; H, 9.26; N, 2.80

5. ACB類의 合成

앞에서 合成한 CATAC類, CMDAAB類 및 CAD-AAB類等 化合物을 각각 이온交換樹脂로 處理하여 脫酸하여서 얻었다. 즉 이들 化合物 각 0.1mole 을 80% ethanol에 加熱 溶解하고 25°C로 冷却하여 Amberlite IRA-400(OH)型 이온 交換樹脂를 加하여 中性이 되도록 잘 제어하였다. 約 20時間 제어하고 吸引하여 걸러서 不溶分을 除去하고 거른液을 減壓濃縮한 다음 에테르를 加하여 서서히 저으면 微細한 結晶性 物質이 생긴다. 이것을 걸러내서 methanol-acetone(1:1, v/v)混合溶媒에서 3回 再結晶하여 다음 12種의 ACB類를 각각 얻었다.

2-(trimethylammonio)dodecanoate (TADO): 白色 針狀結晶, mp. 188°C(dec.), 文獻값¹³⁾, 188°C(dec.) 收率 92%.

2-(trimethylammonio)tetradecanoate (TATE): 白色 針狀結晶, mp. 186°C(dec.), 文獻값¹³⁾, 185°C(dec.) 收率 73%.

2-(trimethylammonio)hexadecanoate (TAHE): 白色 針狀結晶, mp. 185°C(dec.), 文獻값¹³⁾, 184°C(dec.) 收率 95%.

(dimethyldodecylammonio)ethanoate (DDOE): 白色 結晶, mp. 185°C, 文獻값¹³⁾, 183°C, 收率 94%

(dimethyltetradecylammonio)ethanoate (DTEE): 白色 結晶, mp. 200°C, 文獻값¹³⁾, 198~199°C, 收率 96%.

(dimethylhexadecylammonio)ethanoate (DHEE): 白色 結晶, mp. 200°C, 文獻값¹³⁾, 200°C~201°C, 收率 97%.

2-(dimethyldodecylammonio)propanoate (DDOP): 白色 結晶, mp. 128°C, 收率 96%

Anal. Calcd. for $C_{17}H_{33}O_2N$: C, 72.04; H, 11.73; N, 4.94. Found: C, 71.55; H, 11.56; N, 4.88.

2-(dimethyltetradecylammonio)propanoate (DT-EP): 白色 結晶, mp. 132°C, 收率 95%.

Anal. Calcd. for $C_{19}H_{37}O_2N$: C, 73.26; H, 11.97; N, 4.50. Found: C, 73.15; H, 11.88; N, 4.45.

2-(dimethylhexadecylammonio)propanoate (DH-EP): 白色 結晶, mp. 139°C, 收率 96%.

Anal. Calcd. for $C_{21}H_{41}O_2N$: C, 74.28; H, 12.17; N, 4.12. Found: C, 74.20; H, 12.05; N, 4.00

2-(dimethyldodecylammonio)-3-phenylpropanoate (DDOPP): 白色 結晶, mp. 197°C, 收率 93%

Anal. Calcd. for $C_{23}H_{37}O_2N$: C, 76.83; H, 10.37; N, 3.90. Found: C, 76.70; H, 10.21; N, 3.85

2-(dimethyltetradecylammonio)-3-phenylpropanoate (DTEPP): 白色 結晶, mp. 203°C, 收率 94%

Anal. Calcd. for $C_{25}H_{41}O_2N$: C, 77.50; H, 10.66; N, 3.61. Found: C, 77.00; H, 10.58; N, 3.60.

2-(dimethylhexadecylammonio)-3-phenylpropanoate (DHEPP): 白色 結晶, mp. 214°C, 收率 95%

Anal. Calcd. for $C_{27}H_{45}O_2N$: C, 78.02; H, 10.91; N, 3.37. Found: C, 77.89; H, 10.87; N, 3.25

6. 反應生成物의 分離 및 確認

反應生成物은 Hamilton, Moore 및 Chistiansen 등의 方法¹⁸⁻²⁰⁾에 따라 Amberlite IR-120(CG-120型)을 使用한 이온 交換크로마토그래피에 의하여 分離하고 分光光度法으로 定量하였고, Angustinsson 및 Tori의 方法²¹⁻²²⁾에 따른 종이 크로마토그래피 赤外線 吸收스펙트럼 및 元素分析의 結果등으로 確認하였다.

III. 結果 및 考察

1. 이온交換 크로마토그래피의 結果

ACB類를 이온交換크로마토그래피를 分離한 結果 각각의 吸收스펙트럼은 Fig. 1~4와 같다. Fig. 1은 C-ACB에 屬하는 TADO, Fig. 2는 N-ACB에 屬하는 DDOE, Fig. 3 및 4는 AL, PA 등으로부터 誘導된 DDOP 및 DDOPP等 化合物이다. 이들 化合物은 Fig.에서 보는바와 같이 모두 각 水素이온濃度에서 295nm에서 吸收極大가 觀察되었으며, C-ACB類의 경우는 pH 2.2에서, N-ACB類의 경우에는 pH 5.23에서 가장 잘 分離된다는 것을 알았다.

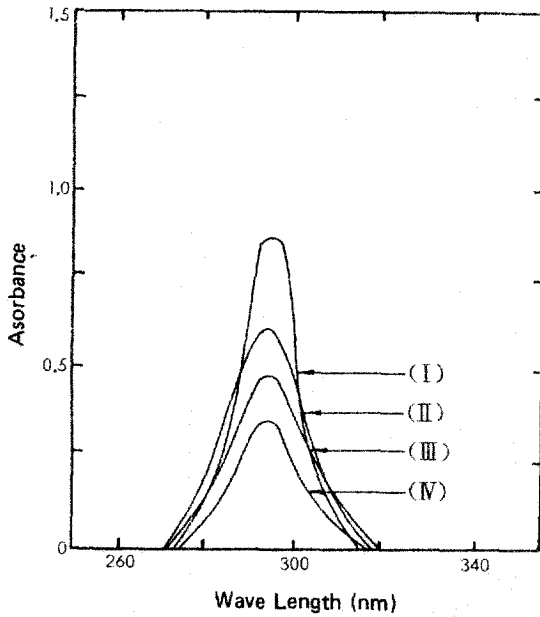


Fig. 1. Absorption spectra of TADO by the variation of hydrogen ion concentration.

(I):PH2.2, (II):PH3.25, (III):PH4.25, (IV):PH5.28

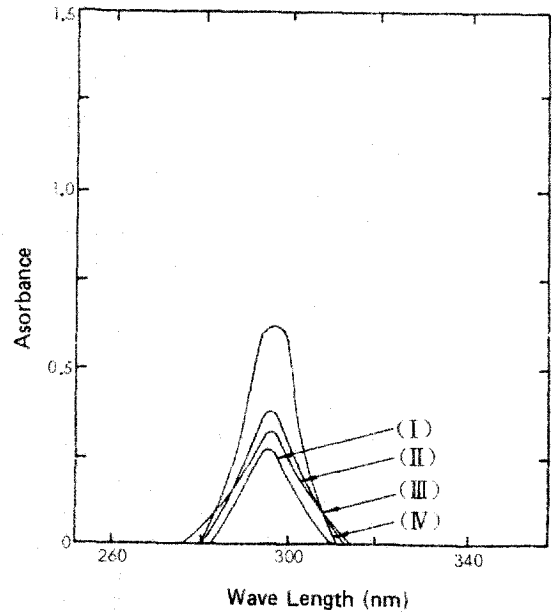


Fig. 2. Absorption spectra of DDOE by variation of hydrogen ion concentration.

(I):PH2.2, (II):PH3.25, (III):PH4.25, (IV):PH5.28

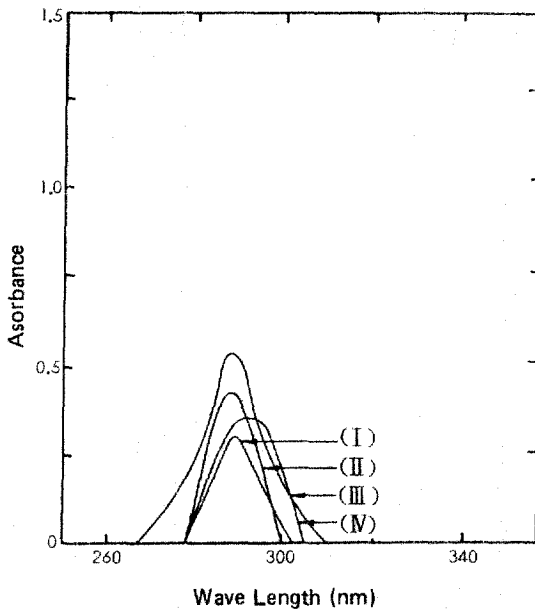


Fig. 3. Absorption spectra of DDOP by the variation of hydrogen ion concentration.

(I):PH2.2, (II):PH3.25, (III):PH4.25, (IV):PH5.28

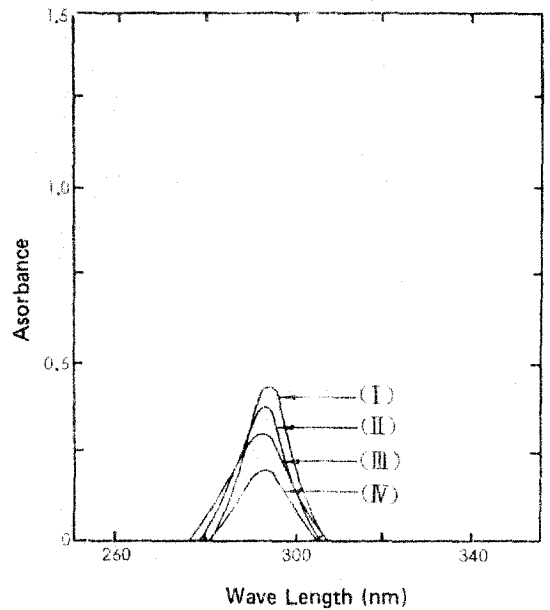


Fig. 4. Absorption spectra of DDOPP by the variation of hydrogen ion concentration.

(I):PH2.2, (II):PH3.25, (III):PH4.25, (IV):PH5.28

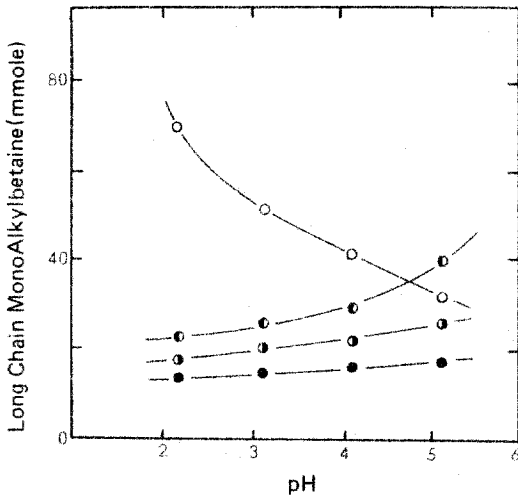


Fig. 5. Relation at various ACB and hydrogen ion concentration by the ion exchange chromatography.

○: TADO, ○: DDOE, ○: DDOP, ●: DDOPP

몇가지 ACB類의 여러가지 水素이온濃도에 따른 分離例는 Fig. 5와 같다. 이것으로부터 C-ACB에 屬하는 TADO는 水素이온濃度の 增加에 따라 잘 分離되지만 그 밖의 化合物들은 이와 反對의 結果를 나타낸다는 것을 알았다. 이와같이 하여 얻어진 것들을 종이 크로마토그래피를 分析한 結果 어느 것이나 한 개의 점적만이 觀察되었다. 따라서 이들 化合物은 pH 2~5 範圍에서 잘 分離된다는 것을 알았다.

2. 종이 크로마토그래피의 結果

종이 크로마토그래피의 結果는 Table 1과 같다. 이 結果에 의하면 butanol-ethanol-acetic acid-water (8:2:1:3, v/v)系 溶媒를 사용한 경우 R_f 값 0.43~0.73 範圍와 0.53~0.92 範圍의 두 개의 점적이 觀察되었고, 水飽和 butanol로 展開한 경우 R_f 값 0.54~0.70 範圍와 0.61~0.90 範圍의 두 개의 점적이 觀察되었다. 그러나 잘 精製한 ACB類에 대하여 同一하게 종이 크로마토그래피로 分析한 結果 butanol-ethanol-acetic acid-water (8:2:1:3, v/v)系 溶媒로 展開할 경우 R_f 값 0.43~0.73 範圍에서 觀察되었던 점적은 消失되고 R_f 값 0.59~0.92 範圍에서 오로지 한 개의 점적만을 觀察할 수 있었다. 그리고 물飽和 butanol系 溶媒로 展開한 경우에도 R_f 값 0.

Table 1. Results of paper chsomatography of various ACB

ACB	Rf Value x 100			
	A		B	
TADO	46	78	55	85
TATE	51	90	60	90
HAHE	56	92	63	90
DDOE	65	71	64	73
DTEE	70	74	66	75
DHEE	73	80	70	78
DDOP	53	70	58	70
DTEP	55	73	60	74
DHEP	56	75	66	75
DDOPP	43	59	54	61
DTEPP	45	61	57	68
	48	65	59	72

Paper: Whatman No.1 for chromatography (10 x 40 cm)

Developer: A, Butanol-ethanol-acetic acid-water (8:2:1:3 v/v) sye fen
B, Butanol-Saturated water

Condition: relative lennidity 40-45%, temperature 25°C, descending development

Detecton of spot: alcohol solution of 2% 2',7'-dichloroflorescein

54~0.70 範圍에서 觀察된 점적은 消失되고 0.61~0.90 範圍에서 한 개의 점적만을 觀察할 수 있었다. 따라서, 本 研究에서 合成한 ACB類는 II-6의 方法에 의한 이온交換 크로마토그래피에 의하여 잘 分離된다는 事實을 알았다.

3. 赤外線 吸收스펙트럼의 檢討

合成한 ACB類의 赤外線 吸收스펙트럼의 特性吸收를 Table 2에 例示하였다.

Table에서 보면 C=O의 stretching vibration 이 1625 cm⁻¹~1615 cm⁻¹에서 보이며 C-O의 stretching vibration 이 1420 cm⁻¹~1405 cm⁻¹에서 보인다. 이것은 ACB類의 carboxylate ion 이 delocalization에 의하여 安定化되어 吸收가 低波數로 옮겨진 것이라 생각된다. 한편 N-CH₃의 吸收는 2805 cm⁻¹~2790 cm⁻¹附近에서 觀察되고 TADO의 symmetrical stretching vibration 이 960 cm⁻¹에서 나타나고 있다. 또 이들의 長鎖狀 알킬基의 methylene의 bending vibration 이 1485 cm⁻¹~1470 cm⁻¹ 및 1380 cm⁻¹~

Table 2. Principal infrared characteristic absorption bands of ACB

Compd's	Absorption band (cm ⁻¹)					
	7C=O		N-CH ₃	N(CH ₃) ₃	-CH ₂ -	
TADO	1625	1415	2800	960	1480	1380
DDOE	1620	1410	2805		1485	1370
DDOP	1620	1415	2800		1470	1370
DDOPP	1615	1405	2790		1475	1375

Abbreviation: s: stang, m: mvdorate, w: weeh

1370 cm⁻¹에서 觀察된다. 이와 같은 結果는 ACB類에 대한 Bluestein 및 Hummel의 著者^{23,24)}의 內容과 잘 一致된다.

IV. 結 論

本 研究의 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 炭素 原子數 12~16 範位の 2-bromoalkanoic acid와 trimethylamine과의 反應으로 CUNTAC, C TRTAC 및 CPETAC 등 三種類의 CATAc類를 얻었다.

2. monobromoethanoic acid와 炭素 原子數 12~16 範位の 알킬基를 가진 dimethylalkylamine類의 反應으로 CMDDOAB, CMDTEAB 및 CMDHEAB 등 三種類의 CM DAAB類를 合成하였다.

3. AL 및 PA를 10% Pd/c 觸媒下 formaline과 함께 水素化하여 dimethylamino acid類를 얻어 炭素 原子數 12~16 範位の 1-bromoalkane類를 反應시켜 CEDDOAB, CEDTEAB, CEDHEAB, CPD DOAB, CPDTEAB 및 CPDMEAB 등 6種類의 CA DAAB類를 合成하였다.

4. CATAc, CMDAAB 및 CADAAB類를 脫酸하여 TADO, TATE, TAHE, DDOE, DTEE, DME E, DDOP, DTEP, DHEP, DDOPP, DTEPP 및 DMEPP 등 12種類의 ACB類를 얻었다.

5. ACB를 이온交換크로마토피래피 및 종이 크로 마토그래피에 의하여 잘 分離할 수 있다.

文 獻

本報는 界面活性劑의 合成에 관한 研究(第 19 報) 임. 前報는(第 18 報) 本誌, 4, (1987)

1. Sakamoto K. and M. Takehara: *Fragrance J.*, 6, 60 (1978)

2. 竹原, 表面, 22, 459(1984)
3. Mentrich, W.H. H. Kappler and H. Hifutzman: *Ger. Pat.*, 546,942 (1930), 635,522 (1936); *Prit, pat.*, 459,039 (1936)
4. Yoshida, R. I. Yoshimura and Y. Usuba: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 53, 113 (1976)
5. Takehara, M. H. Moriyuki, I. Yoshimura and R. Yoshida.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 49, 143 (1972)
6. Takehara, M. H. Moriyuki, A. Aradkawa, I. Yoshimura and R. Yoshida.: *J. Amer. Oil Soc.*, 50, 227 (1973)
7. Takehara, M. I. Yoshimura and R. Yoshida: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 51, 419 (1974)
8. Heil, C. *Ber.*, 14, 891 (1881); J. Volhard, *Ann.*, 242, 141 (1887); N. Zelinsky, *Ber.*, 20, 2026 (1887); A.R. Sexton.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 7098 (1965)
9. Lesueur H.R.: *J. Chem. Soc.*, 2, 1888 (1905) H. Reinheckel, *Ber.*, 93, 2222 (1960)
10. Beckett A.H. and R.J. Woodward.: *J. Pharm. phaimacol.*, 15, 422 (1963)
11. 全權鎰, 孫周煥, 南基大, 金裕玉: 本誌, 3, 57, (1986)
12. Coppinger G.M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1375 (1950)
13. Swain, A.P. D.F. Braun and S.K. Naegle, *J. Org. Chem.*, 18, 1087 (1953)
14. Baltzly R.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 4856 (1952)
15. Brown D. and H. Stround.: *J. Chem. Soc.*, 11, 1343 (1950)
16. Iktani Y.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1679 (1968)

17. Beckett, A.H. G. Kirk and A'S. Virji.: *J. Pharm. Pharmacol.*, **19**, 71 (1967)
18. Hamilton P.B.: *Anal. Chem.*, **30**, 912 (1958)
19. S. Moore, D.H. Spackman and W.H. Stein.: *Anal. Chem.*, **30**, 1185 (1958)
20. Christianson, D.D. J.S. Wall, D.J. Dimler and F.R. Senti, *Anal. Chem.*, **32**, 870 (1960)
21. Angustinsson K.B. and H. Grahn.: *Acta chim. Scand.*, **2**, 706 (1953)
22. Tori K. and T. Nakagawa.: *Kolloid Z. Polym.*, **187**, 44 (1963)
23. Schick M.J.: *Surfactant Science Series*, Vol. **12**, edited by B.R. Blerstein and C.L. Hilton, Amphoteric Sufactants, Marcel Dehher, Inc., New York, U.S.A., (1981)
24. D. Hummel, *Identification and Analysis of Surface Active Agent by Infrared and Chemical Methods*, p. 131, Interscience, New York, U.S.A., (1964)