

# 長鎖알킬 아세탈型 非이온性 界面活性劑 合成에 관한 反應速度論的 研究

孫周煥 · 李承烈 · 南基大\* · 盧承鎬\*

仁荷大學校 工科大學 化學工學科

\* 忠北大學校 工科大學 工業化學科

## Kinetics of the Reaction of Long Chain Alkyl Acetal Type Nonionic Surfactants

Shon, Joo-Hwan · Lee, Seung-Youl

Nam, Ki-Dae\* · No, Seung-Ho\*

*Dept. of Chemical Engineering, Inha University*

*\*Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk National University*

(Received April 15, 1988)

### ABSTRACT

Aliphatic aldehyde polyoxyethylene glycol acetals were synthesised through the reaction of aliphatic aldehydes such as caproic aldehyde, capryl aldehyde, capric aldehyde and lauric aldehyde with excess diethylene glycol, triethylene glycol and tetraethylene glycol, respectively.

The acetal formation, in which water was azeotropically distilled by adding benzene to the reaction system, was gained a good yield of acetal type compounds.

This reaction is found pseudo first order reaction at various temperatures such as 70, 80, 90 and 97°C. Also these activation energies of reaction of acetal type products such as caproic aldehyde diethylene glycol acetal, capryl aldehyde diethylene glycol acetal, capric aldehyde diethylene glycol acetal, lauric aldehyde diethylene glycol acetal, caproic aldehyde triethylene glycol acetal and caproic aldehyde tetraethylene acetal were 17.3, 19.6, 21.2, 21.6, 15.5 and 14.7 Kcal/mole.

### I. 緒 論

非이온性界面活性劑는 親水性成分들이 이온으로 解離하지 않고 어느 集團으로 이루어진 界面活性劑를

말한다. 이들의 類型을 大別하면 glycerine, sucrose, glucose, hexitol, pentaerythritol, inssitol 및 무수 hexitol 등의 polyol 類나 아미노알코올類를 親水性成分으로 한 에스테르型 및 에테르型, 黃一酸素, 窒素-酸素, 窒素-窒素 등의 結合으로 半極性 結合化

合物型 그리고 polypeptide polyvinyl alcohol 等水溶性高分子를 親水性基한 高分子型 等이 있고, 特히 polyoxy ethylene 사슬이 親水性部分으로 導入된 以來 이 系統의 界面活性劑가 多方面에서 實用的으로 쓰이게 되고 石油化學이 集中的으로 發展됨에 따라 polyoxy ethylene 系 非이온性界面活性劑의 合成과 用途 開發等이 急速하게 伸長되어 이에 관한 代表的인 것은 Schick 의 著書<sup>1)</sup> 및 Barry 의 文獻<sup>2)</sup>이다. 한편 고리로된 cyclic polyoxyethylene 즉 crown ether 이란 새로운 化合物이 Perdersen에 의하여 發見되어 이들의 陽이온과 選擇的 complex 形成으로 陰이온性的 親核性を 增大시키는 特性 等에 대하여 興味를 가져 廣範圍한 應用이 開發되어 요즈음 이것의 여러가지 誘導體 및 同族化合物 等이 合成된 文獻<sup>4,5)</sup>이 있다.

界面活性劑의 化學構造의 本質的인 特徵은 極性基 또는 親媒性이 서로 다른 적어도 두 種類 以上の 機能部分으로 이루어져 있다. 이것은 疎水性基 材料에 親水性基를 直接 또는 間接的으로 導入하는 手段으로 合成할 수 있다. 長鎖 alkyl polyoxyethylene ether 型 界面活性劑는 分子內的 polyoxyethylene 部分이 親水基로서 優秀하다는 것은 이미 알려져 있고, 특히 孫과 陳의 研究<sup>6)</sup>에 의하여 alkyl polyoxyethylene acetal 類가 界面性이 있다고 發表하였지만 이들에 대한 아세탈型的 合成에 있어 보다 效果的인 合成方法과 動力學的 考察은 Kuwamura 의 研究<sup>7)</sup>에 一次反應이란 것만 밝혔을 뿐 系統的으로 研究한 文獻은 아직 찾아볼 수 없다.

本 研究에서 疎水性基를 갖는 脂肪族알데히드는 caproic aldehyde, capryl aldehyde, capric aldehyde 및 lauryl aldehyde 類와 diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol 等 polyoxyethylene glycol 類와의 效果的인 反應裝置를 開發하여 70, 80, 90 및 97°C 溫度範圍內에서 아세탈 形成反應에 있어 動力學的으로 比較 檢討하였다.

## II. 材料 및 方法

### 1. 材料 및 實驗裝置

脂肪族알데히드類와 polyoxyethylene glycol 類는 Tokyo Kasei 製 特級을 減壓蒸溜하여 II-2 및 II-

3의 方法으로 각각 定量하였다. Dragendorff 試藥은 調製後 10日 以內에 使用하였고, 아세탈 反應裝置은 滴下갈매기, 溫度計, 密閉된 Hirschberg 젓개, Dean and Stark 型 水分 分離裝置 및 還流冷却器 等을 附着시킨 pyrex 유리로 製作한 500ml容 둥근바닥 플라스크 Yamato Scientific B.K.R 3A型 恒溫 물 중탕내에 組立하여 使用하였다. 종이크로마토그래피는 되도록 低溫에서 行할 目的으로 Fig. 1에 圖示한 바와 같은 裝置를 製作하여 使用하였고, 여기서 使用한 거름종이는 Whatman No.1(40×40cm)이다.

### 2. 長鎖알킬 알데히드의 分析方法

알데히드類의 分析은 Molt의 方法<sup>8)</sup>에 따라 行하였다. 즉 caproic aldehyde 10.0g, caprylic aldehyde 12.8g, capric aldehyde 15.6g 그리고 lauryl aldehyde 18.4g을 각각 精秤하여 에탄올 1l에 溶解하고 이 溶液 10ml를 取하여 여기에 0.1M 酸性 亞黃酸나트륨 10ml를 加한 다음 0.1N 요오드 溶液으로 逆滴定하여 다음 式에 의하여 각각의 알데히드類의 카르보닐基를 百分率로 算出하였다.

$$M = \frac{28.01 \times (b-a) f}{2S} \times 100 \quad (1)$$

여기서 a는 滴定에 消費된 0.1N-요오드 溶液의 量(ml), b는 바탕 試驗에 消費된 0.1N-요오드 溶液의 量(ml), f는 0.1N-요오드 溶液의 濃度係數, S는 試料의 量(mg)이고 M는 카르보닐基의 百分率이다.

### 3. Polyoxy ethylene glycol類의 分析方法

polyoxyethylene glycol 類는 Brownell의 方法<sup>9)</sup>에 의한 종이크로마토그래피로 分析하였다. 즉 Fig. 1에 圖示된 展開槽에 크로마토그래피用 Whatman No.1 거름종이(40×40cm)를 使用하여 上昇法에 의하여 行하였다. 이때 展開溶媒로는 물이 飽和된 butanol 系 溶媒이고, 呈色試藥은 3,5-dinitrobenzol chloride rhodamine 試藥을 使用하였다. 즉 2%의 3,5-dinitrobenzol chloride의 toluene 溶液(A), 0.5% 水酸化-나트륨水溶液(B), 0.002% rhodamine 水溶液(C)을 調製하여 空氣 中에서 乾燥한 크로마토그램에 (A)溶液을 분무하여 하룻밤 동안 室溫중에서 乾燥하고 2分 동안 水蒸氣를 通하여

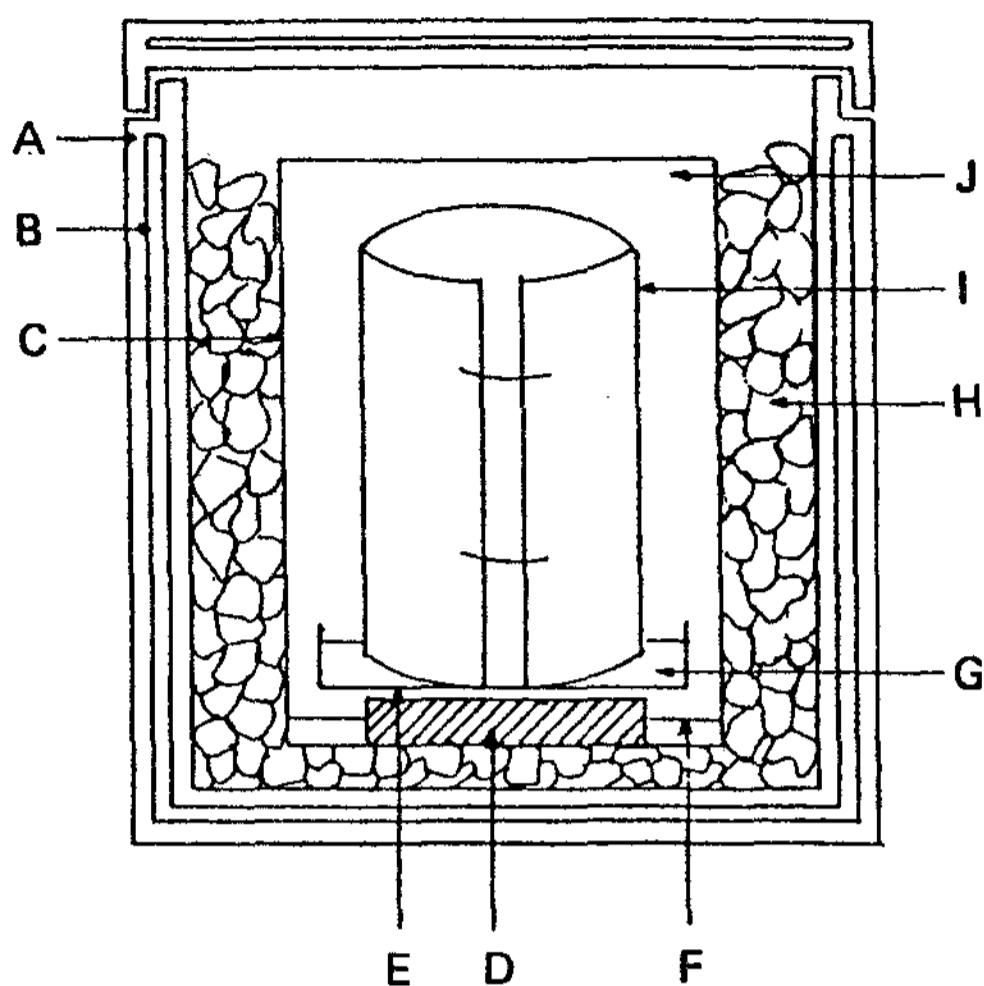


Fig. 1. Apparatus for the development of paper chromatography

- |                            |                           |
|----------------------------|---------------------------|
| A; wooden vessel           | B; asbestos               |
| C; glass bath              | D; lead plate             |
| E; glass dish              | F; developer (down layer) |
| G; developer (upper layer) | H; ice                    |
| I; filter paper            | J; glass cap              |

30 초 동안 (B) 용액을 통과시켜 물로 씻은 다음 15 초간 (C) 용액을 통과시킨 다음 空氣中에서 乾燥하여 觀察하였다.

#### 4. 長鎖알킬알데히드와 Polyoxyethylene glycol의 아세탈型 反應

아세탈型 化合物의 合成은 Kuwamura의 方法<sup>7)</sup>을 參照하여 다음과 같이 改良하여 實驗하였다. 즉 反應器에 一定量의 長鎖알킬알데히드類를 각각 넣고 滴下 깔때기를 통하여 10 倍量의 polyoxyethylene glycol類를 加한 다음 少量의 p-toluene sulfonic acid를 加하고 70°C, 80°C, 90°C 그리고 97°C의 一定溫度範圍內에서 각각 反應시켰다. 이때 使用한 알데히드類는 caproic aldehyde 10.0g (0.1mole), capryl aldehyde 13.0g (0.1mole), capric aldehyde 15.6g (0.1mole) 그리고 lauryl aldehyde 18.4g (0.1mole)이고, polyoxyethylene glycol類는 diethylene glycol 106g (1mole), triethylene glycol 150 (1mole) 그리고 tetraethylene glycol 194g (1mole)을 각각 使用하였다. 한편 一定溫度에

서 反應시키는 동안 滴下 깔때기를 통하여 잘 乾燥된 벤젠을 反應器에 加하고 Hirschberg 젓개로 잘 저어 주면서 물을 함께 끓는 混合物로 蒸溜하여 Dean and Stark型 水分 分離裝置에 溜出시키면서 一定反應時間 反應시켰다.

#### 5. 아세탈化 反應生成物의 分離 및 確認方法

II~4의 方法에 따라 合成한 反應生成物은 우선 종이 크로마토그래피로 分離 確認하고 또 赤外線 스펙트럼을 얻어 檢討하고, 加水分解를 行하여 實驗적으로 얻은 카르보닐기의 百分率을 理論值와 比較 檢討하였다.

##### 1) 종이 크로마토그래피

종이 크로마토그래피는 Nakagawa의 方法<sup>10)</sup>을 適用하여 Fig.1에 圖示되어 있는 展開槽를 使用하여 低溫에서 각각 分離하였다. 거름종이 下端 6 cm되는 位置에 microsyringe를 使用하여 試料 0.01ml 씩을 각각 3cm 間格으로 點適하여 採取하고 常溫에서 乾燥한 다음 展開槽內에 걸어 密閉하고 室溫에서 4時間 放置하여 溶媒의 蒸氣를 飽和시킨 다음 거름종이의 下端 3 cm 깊이를 展開溶媒內에 담기게 하여 約 30 cm 높이까지 恒溫에서 展開하였다. 이때 使用한 展開溶媒는 n-butanol-pyridine-water (5 : 2 : 3, v/v)系 및 n-butanol-dioxane-water (5 : 2 : 3, v/v)系 混合溶媒를 0°C에서 잘 흔들어서 上層液을 使用하였다. 展開가 끝나면 거름종이를 꺼내어 溶媒가 展開된 位置를 연필로 表示하고 溫風 乾燥器로 되도록 迅速하게 乾燥한 다음 Dragendorff 試藥을 均一하게 분무하여 黃色바탕의 橙色 또는 분홍색 點滴으로 觀察된 것의 Rf 값을 算出하였다.

Dragendorff 試藥의 調製; 窒酸비스머스 0.85g을 식초산 100ml 물 40ml에 加溫 溶解한 溶液, 요오드 칼륨 8g 물 20ml에 溶解한 溶液, 식초산 및 물等 4種 溶液을 使用할 때 마다 (1 : 1 : 4 : 10, v/v) 比로 混合하여 使用하였다. 여기서 얻은 Rf 값은 Table 1에 一括하여 表示하였다.

##### 2) 赤外線 스펙트럼

caproic aldehyde와 diethylene glycol과의 反應生成物을 Nakagawa의 研究<sup>10)</sup>을 參照하여 silica gel G butanol-water系 管 크로마토그래피를 行하여 精製하여 얻은 아세탈型 化合物等을 Perkin-El-

mer 521 赤外線分光光度計를 使用하여 赤外線스펙트럼을 얻었다.

3) 反應生成物의 加水分解

II~4의 方法에 따라 反應시켜 얻은 反應生成物인 alkyl aldehyde polyoxyethylene glycol acetal類 12種에 대하여 加水分解를 行하고, 이로 因하여 生成된 alkyl aldehyde 類를 II~2의 方法으로 分析하였다. 즉 아세탈型 反應生成物 0.1mole를 각각 精秤하고 여기에 0.1N알코올性 水酸化칼륨 溶液 100ml를 加하여 還流冷却下 잘 저으면서 3時間 加熱한 다음 常溫으로 冷却한 溶液을 鹽化水素酸으로 中和하고 이 溶液 10ml 取하여 II~2方法과 同一하게 카르보닐기의 百分率을 算出하였다. 이 結果는 Table 2에 一括하여 表示하였다.

6. 아세탈化 反應에서 알데히드類의 定量方法

II~4 方法으로 아세탈化 反應시킨 것을 카르보닐 定量法<sup>8)</sup>을 改良하여 行하였다. 즉 一定反應溫度에서 一定時間 反應시킨 反應物을 2ml씩을 取하고 5%

소금물 2ml 를 加한 다음 에탄올 10ml 에 溶解하고 여기에 0.1M 酸性亞黃酸 나트륨 10ml 를 加한 다음 0.1N-요오드 溶液으로 逆滴定하여 未反應된 각각의 알데히드類의 카르보닐기를 定量하였다. 여기서 結果는 Fig.2~Fig.7에 각각 圖示하였다.

III. 結果 및 考察

1. 알킬알데히드類 및 Polyoxyethylene glycol類의 分析結果

出發原料로 使用한 caproic aldehyde, capryl aldehyde, capric aldehyde 및 lauryl aldehyde 등 4種의 脂肪酸 알데히드類를 II~2 方法에 따라 分析하여 카르보닐기의 百分率을 算出한 結果 각각의 caproic aldehyde는 27.9%, capryl aldehyde는 22.2%, capric aldehyde는 17.8% 그리고 lauryl aldehyde는 15.1%였다. 이 結果는 이들 각각에 대한 理論值인 28%, 21.9%, 18.0% 및 15.2%와 比較하여 큰 差가 없이 거의 一致한다. 또한 II~3의 方法에 따라 分析한 diethylene glycol, triethylene glycol 및 tetraethylene glycol 등 3種의 polyoxyethylene glycol類의 呈色反應, 종이크로마토그래피 分析의 結果도 文獻과 잘 一致한다. 따라서 이들은 직접 原料로 使用함에 모순이 없다.

Table 1. Rf. Value of reaction products of some aliphatic aldehyde and ployoxyethylene glycols

Compounds	Rf. values x 100			
	Developer A		Developer B	
(I)	83	47	65	43
(II)	85	47	68	43
(III)	87	48	70	44
(IV)	88	47	72	43
(V)	78	39	58	34
(VI)	70	39	59	34
(VII)	83	38	63	35
(VIII)	85	40	64	34
(IX)	65	32	50	30
(X)	68	33	52	31
(XI)	71	33	58	31
(XII)	73	34	59	31

Filter paper; Whatman No. 1 for chromatography (40x 40 cm)  
 Developer; A: butanol : pyridine : water (5:2:3, v/v) system  
 B: butanol : dioxane : water (5:2:3, v/v) system  
 Condition: relative humidity 50-60%; temperature: 0°C  
 Detection of Spot: dragendorff reagent spray

Table 2. Results of hydrolysis of aldehyde poyoxyethylene glycol acetals

Compounds	>C = O(%)	
	Found	Calc'd
(I)	9.53	9.52
(II)	8.68	8.70
(III)	7.99	8.00
(IV)	7.39	7.41
(V)	7.30	7.33
(VI)	6.79	6.83
(VII)	6.38	6.39
(VIII)	5.99	6.01
(IX)	5.92	5.96
(X)	5.52	5.62
(XI)	5.30	5.32
(XII)	5.00	5.05

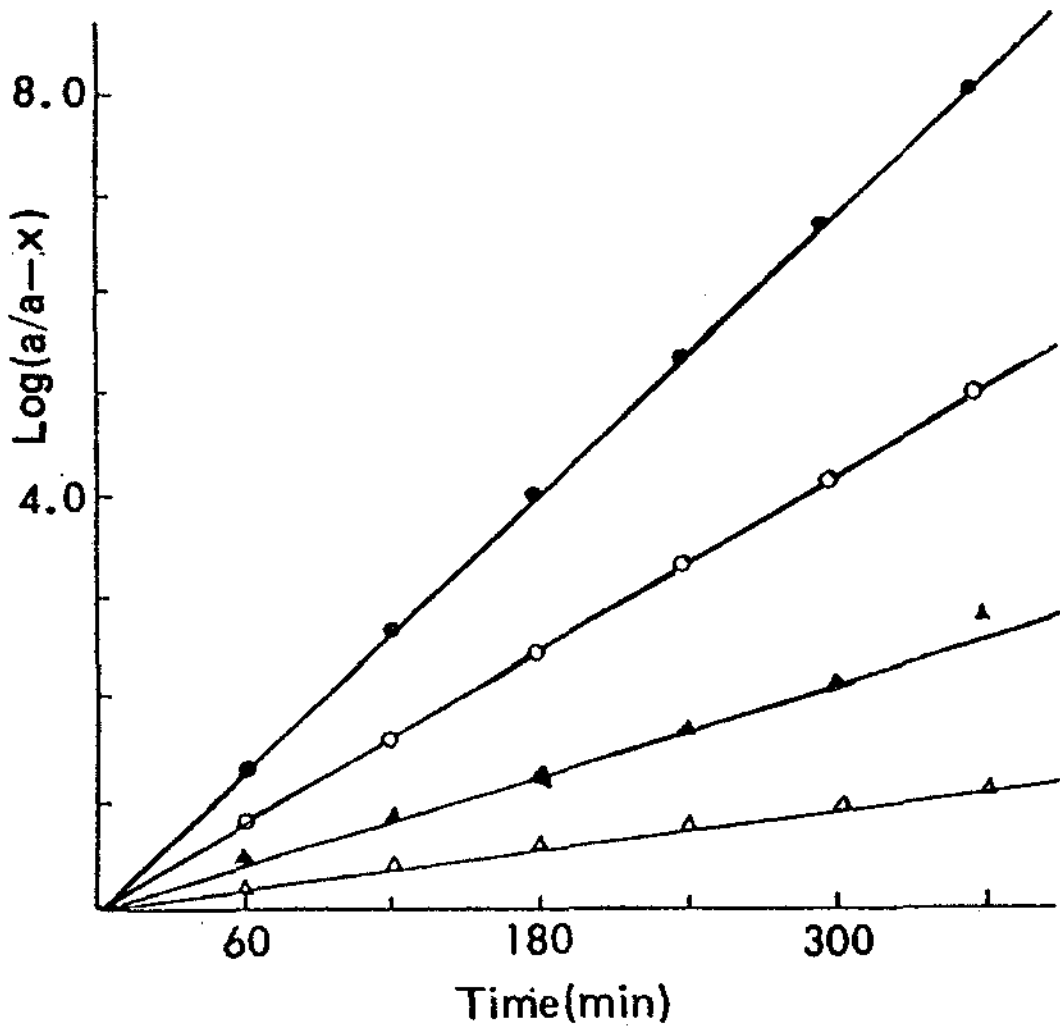


Fig. 2. Variation of acetal reaction for diethylene glycol with caproic aldehyde

△—△ 70°C,      ▲—▲ 80°C  
○—○ 90°C,      ●—● 97°C

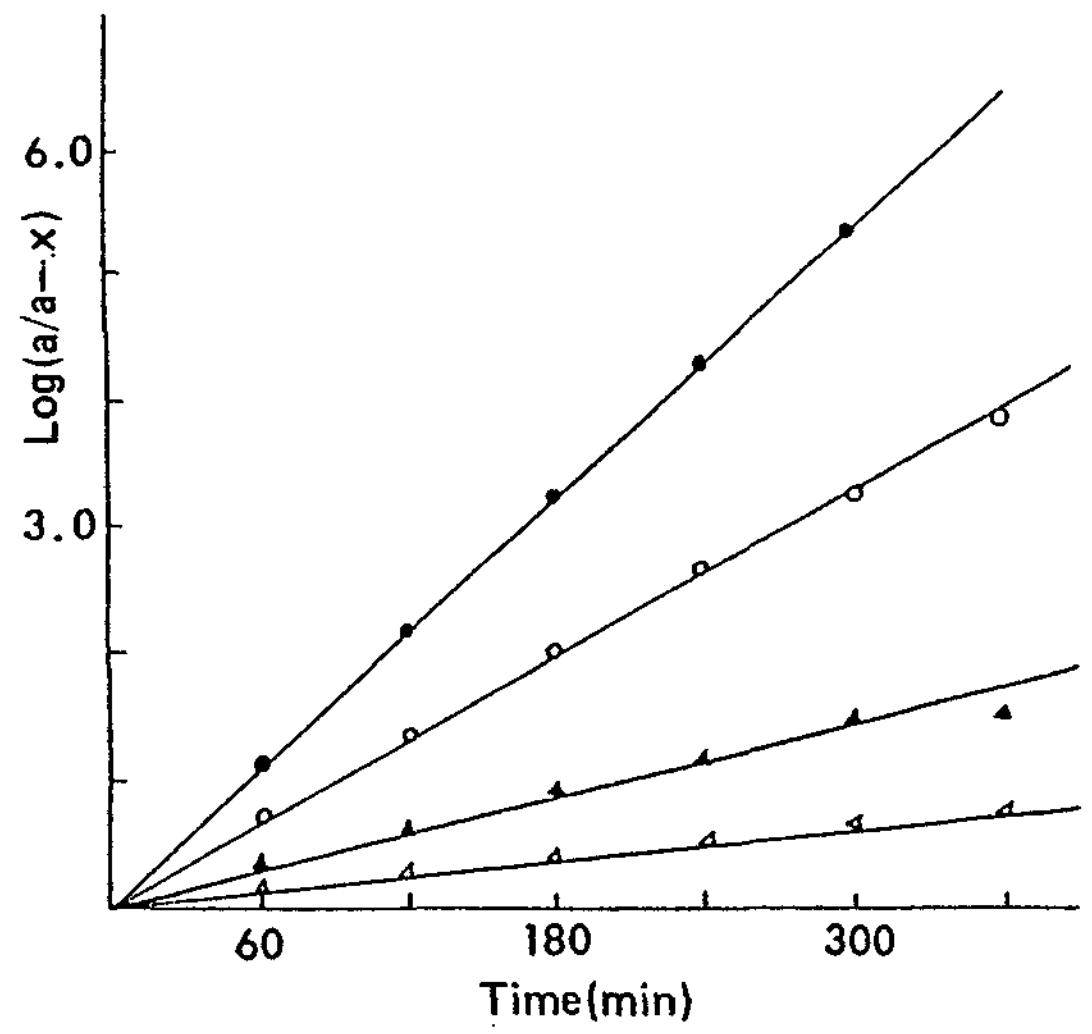


Fig. 3. Variation of acetal reaction for diethylene glycol with capryl aldehyde

△—△ 70°C,      ▲—▲ 80°C  
○—○ 90°C,      ●—● 97°C

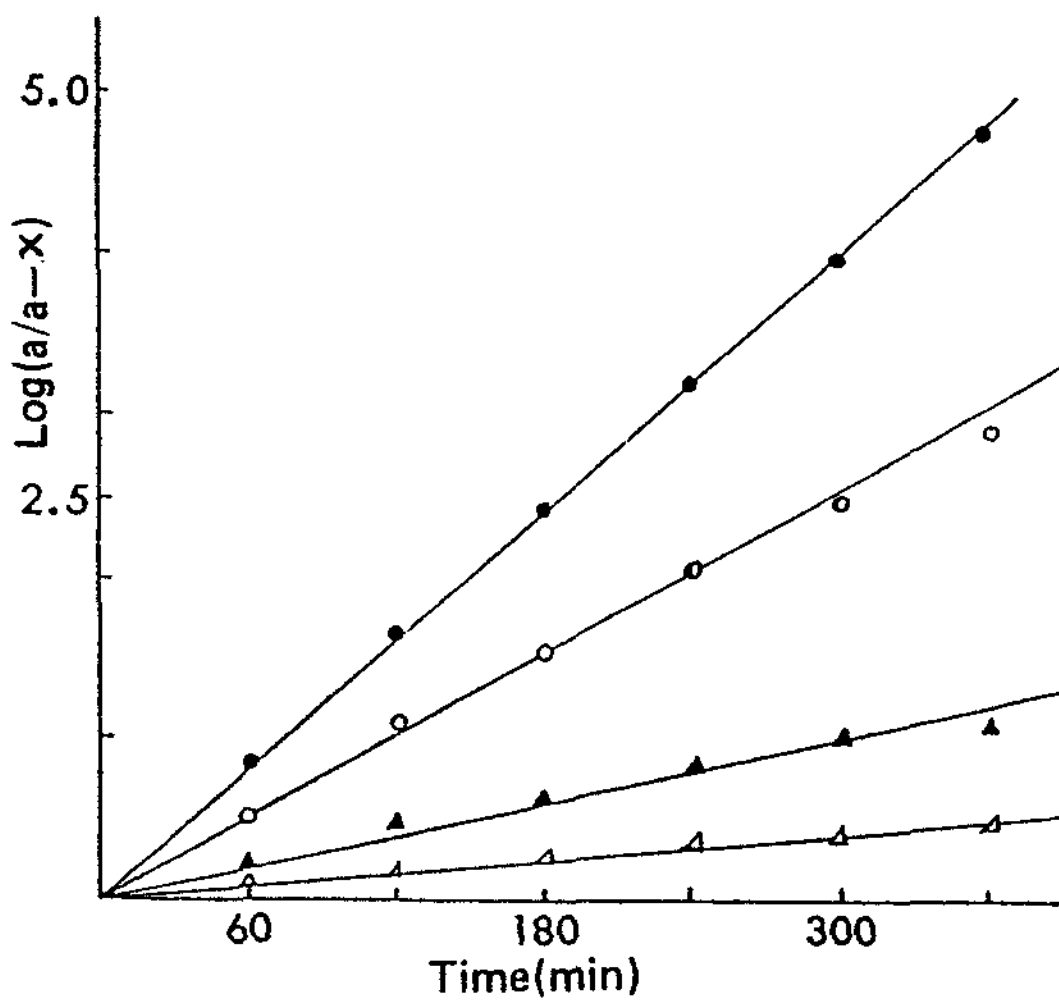


Fig. 4. Variation of acetal reaction for diethylene glycol with caproic aldehyde

△—△ 70°C,      ▲—▲ 80°C  
○—○ 90°C,      ●—● 97°C

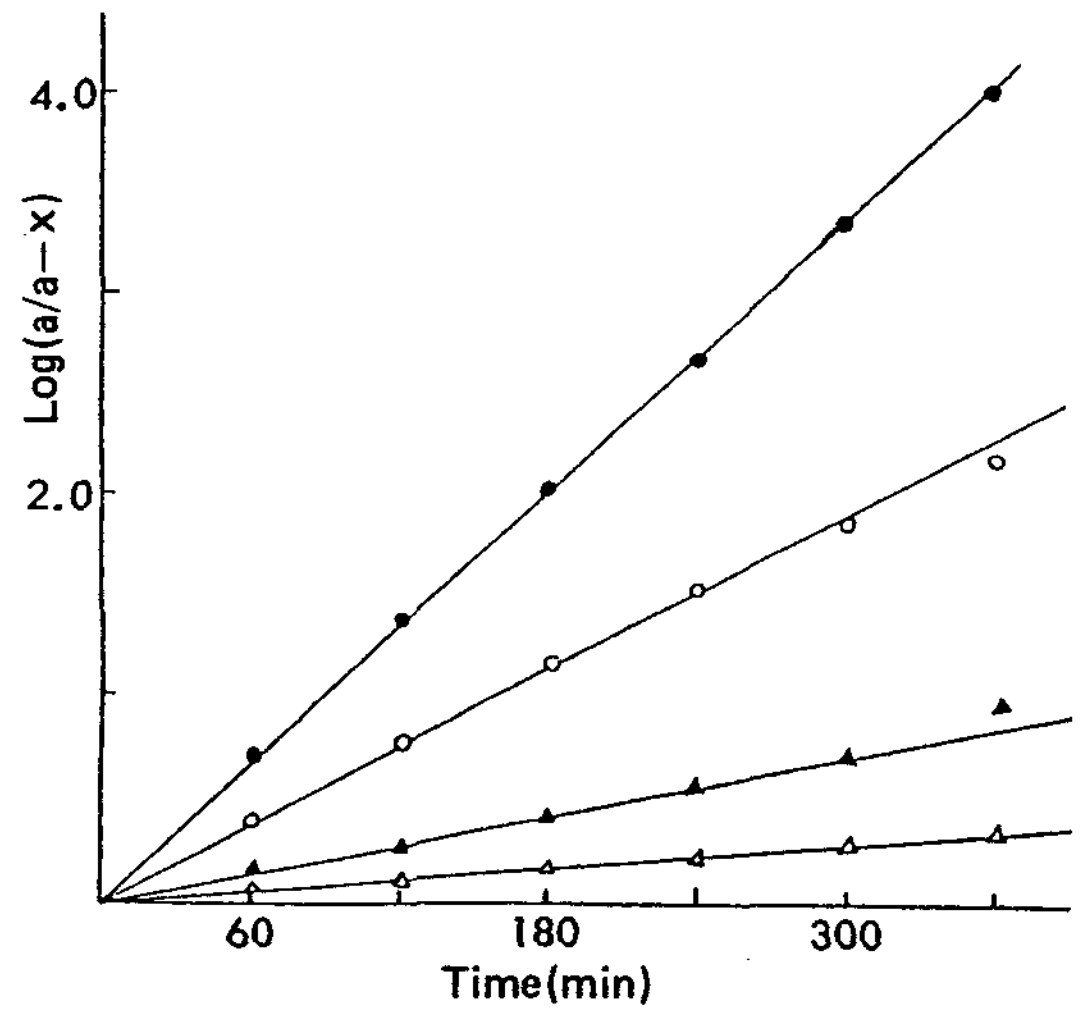


Fig. 5. Variation of acetal reaction for diethylene glycol with lauryl aldehyde

△—△ 70°C,      ▲—▲ 80°C  
○—○ 90°C,      ●—● 97°C

2. 反應生成物の 確認

알데히드에 알코올이 添加되어 生成되는 物質은 hemiacetal 과 acetal 이 있다. 아세탈化 反應에 관

하여서는 Fischer<sup>11)</sup>에 의하여 methylal이 合成된 이후 많은 研究가 있고 이에 관하여는 Houben 그리고 Schmitz 등의 文獻<sup>12,13)</sup>에 잘 整理되어 있으며, 이 反應의 메카니즘에 대하여서도 잘 알려져 acetal 形

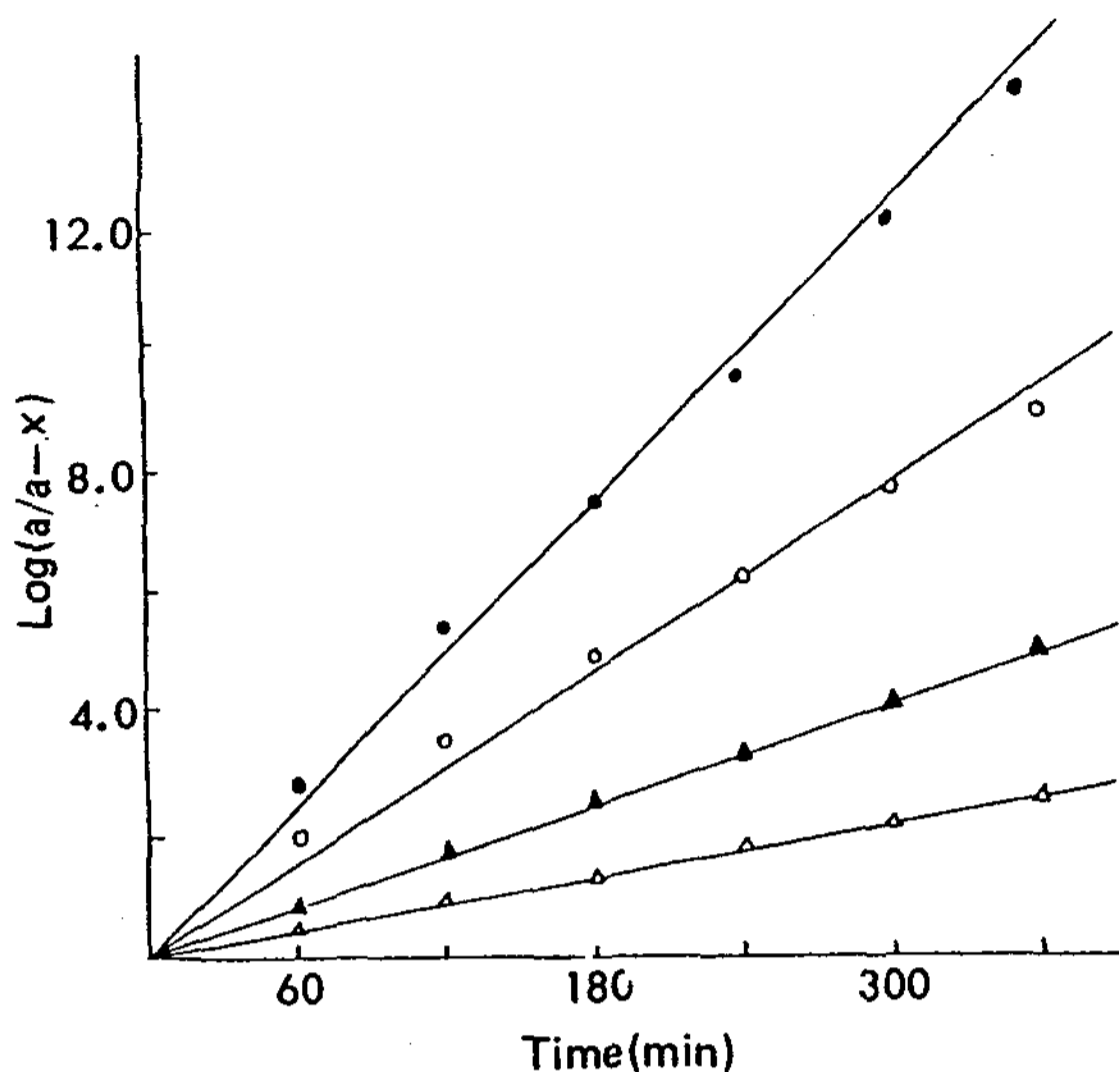


Fig. 6. Variation of acetal reaction for triethylene glycol with caproic aldehyde

△—△ 70°C,      ▲—▲ 80°C  
○—○ 90°C,      ●—● 97°C

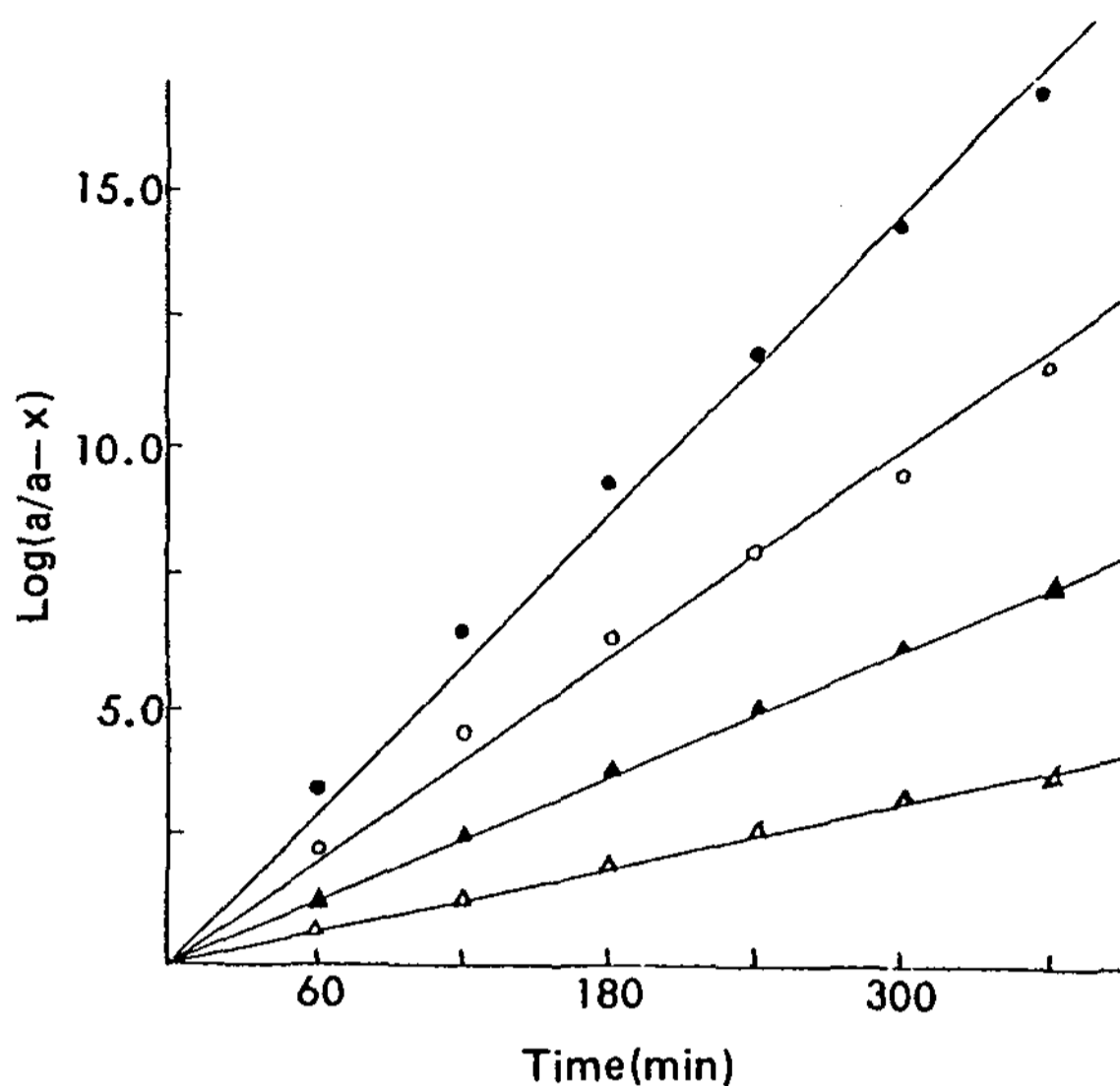


Fig. 7. Variation of acetal reaction for tetraethylene glycol with caproic aldehyde

△—△ 70°C,      ▲—▲ 80°C  
○—○ 90°C,      ●—● 97°C

成은 hemiacetal 形成과는 달리 오직 酸만이 觸媒作用을 하는 것이라 알려져 있다. 한편 界面活性劑의 開發을 目的으로 polyoxyethylene alkanol 및 alkyl phenol 類 등이 Mulley에 의하여 合成되었고, 脂肪族 aldehyde와 polyoxyethylene glycol과의 acetal型 化合物이 Kuwamura<sup>7)</sup>에 의하여 合成된 바 있으나 이들 方法은 收率이 좋지 않았다.

本 研究에서 caproic aldehyde, capryl aldehyde, capric aldehyde 및 lauryl aldehyde 등 4種의 脂肪族 aldehyde를 diethylene glycol, triethylene glycol 및 tetraethylene glycol 등 3種의 polyoxyethylene glycol 등과 酸存在下에 아세탈化 反應을 進行시킬 경우 反應系에 벤젠을 加하여 70~97°C 反應溫度 範圍內에서 反應하는 동안 副生되는 물을 함께 끓는 混合物로 하여 反應系 밖으로 迅速하게 除去하는 手段을 適用한 結果 매우 좋은 收率로 目的하는 아세탈化 反應生成物을 얻을 수 있다.

이들 각각의 反應生成物에 대한 分析 結果는 다음과 같다. 즉 크로마토그래피 手段에 의한 初期의 研究는 Gallo<sup>14)</sup>에 의하여 여러 種類의 展開溶媒가 檢討된 바 있으나 界面活性劑로써 아세탈의 Rf 값은 全

般的으로 매우 커서 대부분 先端附近까지 上昇되어 系統的 結果를 얻지 못하였다. 著者는 가장 適合한 展開溶媒를 探索할 目的으로 여러가지 2成分系 및 3成分系 混合 溶媒系에 대하여 예비試驗을 行한 結果 대개의 경우 點滴이 先端附近에서 觀察되거나 原點에 固着되어 連續 確散된 像이 觀察되는 등 만족할 만한 結果를 얻지 못했고, 오로지 butanol-pyridine-water系 및 butanol-dioxane-water系에서 比較的 良好한 結果를 얻을 수 있었다. 따라서 이들 溶媒系를 더욱 자세히 探究하여 이들 溶媒의 容積比 5:2:3인 混液을 冷却狀態에서 展開할 경우 가장 良好한 結果를 얻을 수 있다는 것을 알았다. 따라서 本 研究에서 알데히드類와 polyoxyethylene glycol類을 II~4의 方法에 따라 종이크로마토그래피를 시행하여 얻은 것은 全般的으로 잘 分離되었다. 이 結果로 부터 2種 溶媒系에서 算出된 Rf 값은 Table 1에 一括하여 表示하였다. 어느 경우에서나 Rf 값과 點滴의 크기가 다른 두개의 點滴이 觀察되었다. 全般的으로 Rf 값이 큰 것은 點滴의 크기가 크고 Rf 값이 이보다 작은 것은 點滴의 크기가 작다 또한 각각의 경우 크기가 작은 點滴의 Rf 값은 (I)~(IV), (V)~

(VIII) 및 (IX)~(XII)이 서로 同一하게 觀察되었는데 이것들의 Rf 값은 각각 diethylene glycol, triethylene glycol 그리고 tetraethylene glycol 등의 文獻의 Rf 값과 잘 一致한다. 또한 아세탈化 反應生成物은 II~5~2의 方法으로 silica gel G butanol-water 系 管크로마토그래피에 의하여 分離하여 赤外線 스펙트럼의 檢討 및 加水分解 結果 比較的 잘 分離된다는 것을 알았다. 즉 赤外線 스펙트럼의 一例로서 caproic aldehyde와 이것과 diethylene glycol 과의 反應生成物인 caproic aldehyde diethylene glycol acetal 등에 대한 赤外線 스펙트럼 結果 caproic aldehyde 에서 觀察되는  $\nu_{C=O}$  1,760  $cm^{-1}$  附近에서 카르보닐 그룹의 stretching vibration을 아세탈型 化合物의 赤外線 스펙트럼에서는 찾아 볼 수 없고 hydroxy group의  $\nu_{OH}$  3,500  $cm^{-1}$  이 觀察되고 1,060~1,025  $cm^{-1}$  에서 hydroxy ether 에 해당하는 것이라 생각되는 부분에 吸收가 크게 觀察된다. 또 아세탈型 化合物은 II~5~3의 方法으로 加水分解하여 얻은 카르보닐기의 百分率을 理論値와 一括하여 Table 2에 表示하였다. Table 2에서 보면 이들 각 化合物의 카르보닐기의 百分率은 實驗값과 理論값이 매우 잘 一致된다. 이로써 II~4의 方法에 따라 合成된 化合物은 각각 目的하는 alkyl aldehyde polyoxyethylene glycol acetal 類((I)~(XII))인 것이 分明하다.

3. 알킬아세탈化 生成反應 結果 및 考察

caproic aldehyde, capryl aldehyde, capric al-

dehyde 및 lauryl aldehyde와 diethylene glycol, triethylene glycol 및 tetraethylene glycol과 II~4의 方法에 따라 각각 70, 80, 90 및 97°C에서 反應速度를 測定하였다. 이때 大過剩量의 polyoxyethylene glycol 類를 使用하여 反應시켰고, 한편 副生되는 물을 反應系에 벤젠을 加하여 함께 끓는 混合物로 하여 除去시켰다. 그리고 Hirschberg 젓개로 저으면서 되도록이면 效率를 높였다. 이러한 條件下에서 一定時間 反應시킨 것을 II~6의 方法으로 未反應된 alkyl aldehyde 類를 각각 定量하여 아세탈型 生成反應 時間과의 關係를 plot 한 結果 각각 Fig. 2~Fig. 7과 같다. 각 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 이들은 모두 良好한 直線關係가 이루어졌다. 따라서 이 反應은 類似 1次反應이라는 것을 알 수 있다. 이에 각각의 反應速度定數를 구하여 그 結果를 Table 3~8에 一括하여 나타내었다. 이 結果 一定 反應溫度에서 아세탈型 生成反應은 diethylene glycol에서 caproic aldehyde, capryl, aldehyde capric aldehyde 및 lauric aldehyde 順으로 反應速度는 減少하는 傾向을 보였고, 한편 ethyl glycol單位가 增加하는 즉 diethylene glycol, triethylene glycol 및 tetraethylene glycol 順으로 反應速度가 빠른 傾向을 보였다.

4. 活性化 파라미터

II~4의 方法에 따라 아세탈型 生成反應에 관한 反應速度定數와 反應溫度와의 Arrhenius plot는 Fig. 8, 9와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 모두 良好한

Table 3. Observed pseudo first order rate constant(sec<sup>-1</sup>) for the reaction diethylene glycol with caproic aldehyde at various temperature

Time (min)	70°C		80°C		90°C		97°C	
	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>
60	0.23	1.47	0.47	3.11	0.87	5.58	1.39	8.91
120	0.44	1.41	0.92	2.95	1.68	5.36	2.76	8.82
180	0.63	1.34	1.33	2.84	2.50	5.33	4.10	8.74
240	0.79	1.27	1.76	2.81	3.32	5.31	5.43	8.68
300	0.97	1.24	2.18	2.79	4.14	5.29	6.71	8.59
360	1.17	1.19	2.61	2.78	5.02	5.35	7.99	8.52
mean		1.32		2.88		5.37		8.71

Table 4. Observed pseudo first order rate constant( $\text{sec}^{-1}$ ) for the reaction diethylene glycol with capryl aldehyde at various temperature

Time (min)	70°C		80°C		90°C		97°C	
	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>
60	0.16	1.00	0.33	2.08	0.70	4.49	1.11	7.11
120	0.28	0.90	0.64	2.03	1.36	4.35	2.20	7.04
180	0.41	0.88	0.92	1.97	2.00	4.26	3.26	6.95
240	0.54	0.87	1.20	1.92	2.63	4.21	4.30	6.87
300	0.67	0.85	1.45	1.85	3.26	4.17	5.33	6.82
360	0.79	0.85	1.51	1.61	3.88	4.14	6.31	6.73
mean		0.89		1.91		4.27		6.92

Table 5. Observed pseudo first order rate constant( $\text{sec}^{-1}$ ) for the reaction diethylene glycol with caproic aldehyde at various temperature

Time (min)	70°C		80°C		90°C		97°C	
	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>
60	0.10	0.62	0.24	1.53	0.50	3.17	0.84	5.34
120	0.18	0.58	0.44	1.42	1.11	3.54	1.62	5.18
180	0.26	0.54	0.64	1.36	1.56	3.32	2.39	5.10
240	0.32	0.51	0.84	1.34	2.03	3.25	3.17	5.07
300	0.41	0.53	1.00	1.28	2.45	3.14	3.95	5.05
360	0.49	0.52	1.27	1.35	2.93	3.12	4.73	5.04
mean		0.55		1.38		3.24		5.13

Table 6. Observed pseudo first order rate constant( $\text{sec}^{-1}$ ) for the reaction diethylene glycol with lauryl aldehyde at various temperature

Time (min)	70°C		80°C		90°C		97°C	
	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>
60	0.08	0.52	0.19	1.21	0.41	2.61	0.71	4.55
120	0.14	0.43	0.31	0.98	0.79	2.54	1.39	4.43
180	0.20	0.42	0.43	0.92	1.15	2.45	2.05	4.38
240	0.25	0.40	0.59	0.94	1.53	2.44	2.70	4.32
300	0.31	0.39	0.72	0.92	1.87	2.39	3.35	4.28
360	0.37	0.39	0.97	1.03	2.19	2.33	4.00	4.26
mean		0.43		1.00		2.46		4.37



Table 7. Observed pseudo first order rate constant(sec<sup>-1</sup>) for the reaction triethylene glycol with caproic aldehyde at various temperature

Time (min)	70°C		80°C		90°C		97°C	
	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>
60	0.49	3.16	0.8	5.61	1.99	12.7	2.88	18.4
120	0.93	2.96	1.70	5.45	3.53	11.3	5.38	17.2
180	1.37	2.92	2.52	5.38	4.97	10.6	7.50	16.0
240	1.81	2.90	3.32	5.32	6.31	10.1	9.57	15.3
300	2.56	2.89	4.13	5.29	7.74	9.9	11.33	14.5
360	2.69	2.87	4.94	5.27	9.00	9.6	13.22	14.1
mean		2.95		5.37		10.7		1.59

Table 8. Observed pseudo first rate constant(sec<sup>-1</sup>) for the reaction tetraethylene glycol with caproic aldehyde at various temperature

Time (min)	70°C		80°C		90°C		97°C	
	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>	log x	k x 10 <sup>4</sup>
60	0.69	4.41	1.31	8.38	2.38	15.20	3.41	21.80
120	1.36	4.36	2.57	8.21	4.50	14.40	6.53	20.90
180	2.01	4.29	3.82	8.14	6.38	13.60	9.24	19.70
240	2.66	4.26	5.06	8.09	8.07	12.90	11.82	18.90
300	3.27	4.18	6.27	8.02	9.38	12.00	14.38	18.40
360	3.86	4.12	7.45	7.94	10.41	11.10	16.22	17.30
mean		4.27		8.13		13.20		19.50

Table 9. Activation parameters for the acetal formation of alkylaldehydes with polyoxyethylene glycols

Compds	ln A (Sec <sup>-1</sup> )	Ea(Kcal/mole)	ΔH* (Kcal/mole)	-ΔS* (eu)
(I)	16.5	17.3	16.7	27.9
(II)	19.4	19.6	18.9	22.2
(III)	21.3	21.2	20.5	18.5
(IV)	21.5	21.5	20.9	17.9
(V)	14.6	15.5	14.8	31.8
(VI)	13.8	14.7	14.0	33.4

- (I) Caproic aldehyde diethylene glycol acetal  
 (II) Capryl aldehyde diethylene glycol acetal  
 (III) Capric aldehyde diethylene glycol acetal  
 (IV) Lauric aldehyde diethylene glycol acetal  
 (V) Caproic aldehyde triethylene glycol acetal  
 (VI) Caproic aldehyde tetraethylene glycol acetal

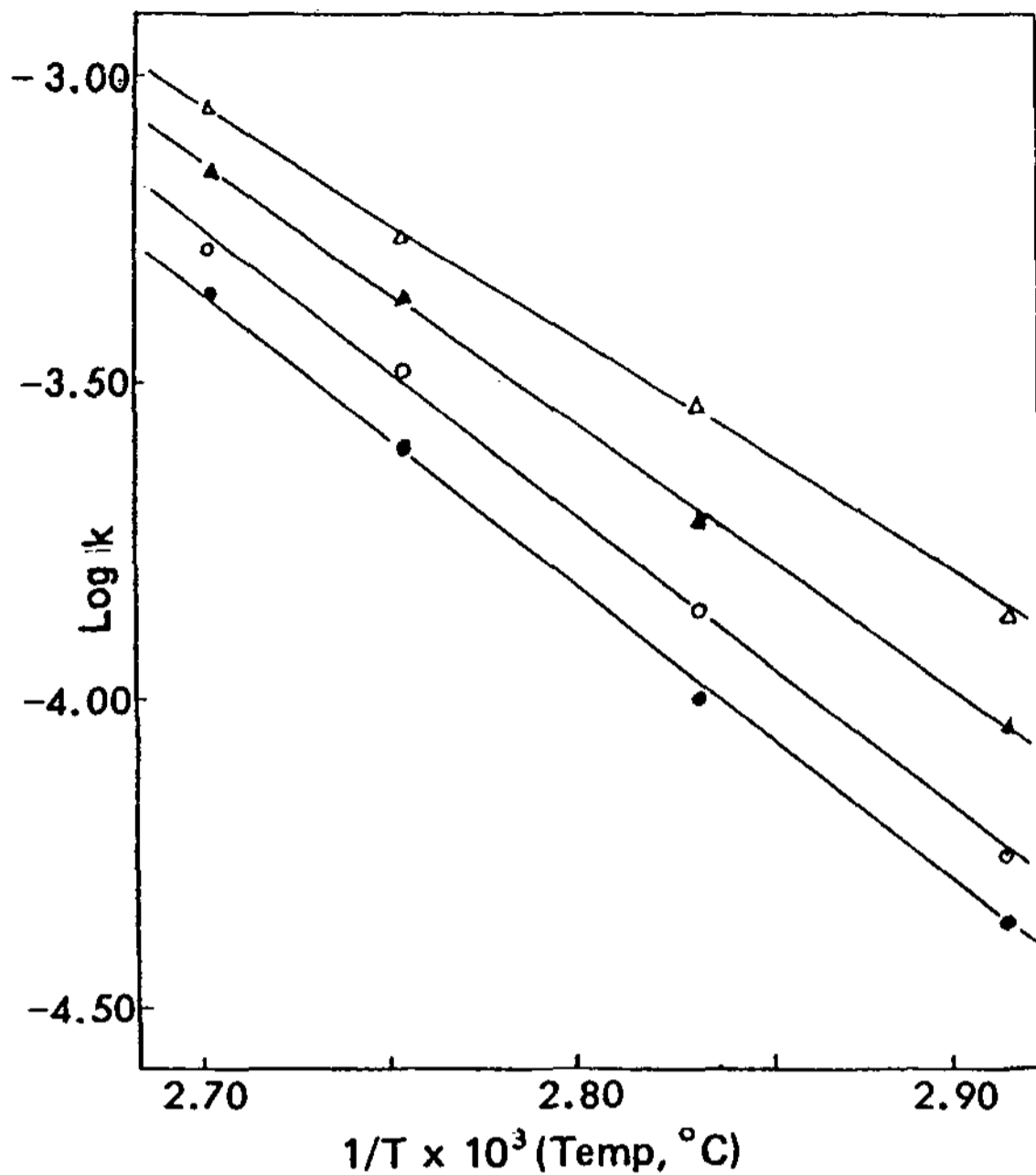


Fig. 8. Arrhenius plot of table 3 (caproic aldehyde), table 4 (capryl aldehyde), 5 (capric aldehyde), and 6 (lauryl aldehyde)

△—△; caproic aldehyde    ▲—▲: capryl aldehyde  
○—○; capric aldehyde    ●—●: lauryl aldehyde

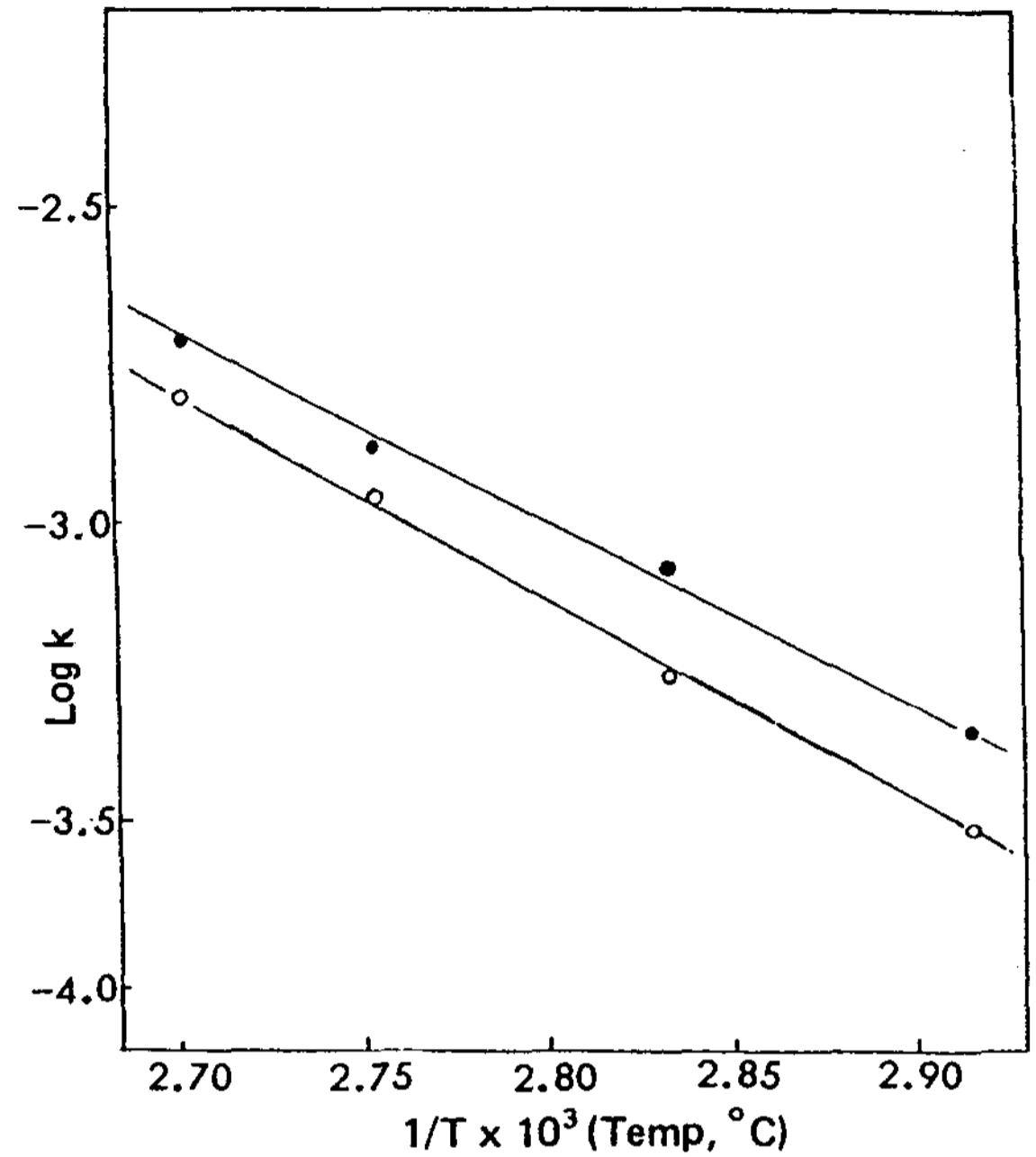


Fig. 9. Arrhenius plot of acetal reaction caproic aldehyde with triethylene glycol and tetraethylene glycol

○—○; triethylene glycol    ●—●; tetraethylene glycol

直線關係가 이루어졌다. 따라서 여기서 活性化에너지 ( $E_a$ )를 구하고 Eyring<sup>15)</sup>에서 活性化엔탈피 및 活性化엔트로피를 計算하였다. 여기서 計算된 結果를 Table 9에 一括하여 表示하였다. 活性化 파라미터를 나타낸 Table 9에서 보면 이 아세탈型 反應은 非水溶液內에서 어느 경우에도 alkyl aldehyde의 炭化水素의 炭素數가 增加함에 따라 活性化에너지, 活性化엔탈피, 活性化엔트로피 값이 모두 增加하는 傾向을 나타냈고, 또한 ethylene glycol 單位가 增加하면 活性化에너지 및 活性化엔탈피 값이 작은 傾向을 나타내었다. 또한 活性化엔트로피 값이 모두 負의 값을 나타내어 이는 2分子 反應의 轉移狀態에서 부피가 減少되는데 要求되는 一般的인 엔트로피 損失을 反映하고 있다. 또한 轉移狀態에서 電場의 增加로 말미암아 靜電收縮이 커짐에 따라 엔트로피의 減少를 豫想케 한다. 따라서 極性を 띤 轉移狀態에서 雙極性非水溶液에 속하는 ethylene glycol 內에서는 轉移狀態 錯物이 溶媒化가 되기 힘들기 때문에 이온 雙構造가 이루어질 것

으로 生覺된다.

이 反應에 대한 活性化파라미터는 아세탈化反應에서 볼 수 있는 바와 같이 親核性 2分子反應을 나타내는 負의 活性化엔트로피 값과 比較的 작은 活性化엔탈피 값을 보이고 있다. 따라서 diethylene glycol, triethylene glycol 및 tetraethylene glycol의 濃度を 過量으로 한 類似 1次反應의 速度定數를 보는 바와 같이 反應速度論的 研究로부터 ethylene glycol 單位體들의 極性으로 親核性도를 增加시켜 反應速度를 促進시킬 것이고 極性轉移狀態 錯物의 모델을 可能하게 할 것이며 反應系에서 生成되는 물을 効率的으로 除去시킴으로써 反應効率が 좋아졌다.

#### IV. 結 論

本 研究에서 얻은 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 脂肪族알데히드類인 caproic aldehyde, capryl aldehyde capric aldehyde 및 lauric aldehyde 등

4種과 diethylene glycol, triethylene glycol 및 tetraethylene glycol 등 3種의 polyoxyethylene glycol 類를 酸觸媒下 70~97°C 反應溫度範圍內에서 反應系에 벤젠을 加하여 副生되는 물을 함께 끓는 混合物로 除去하므로서 아세탈化 反應을 效果的으로 進行시킬 수 있다.

2. 아세탈化 反應은 類似 1次反應으로 이는 70~97°C 反應溫度範圍內에서 caproic aldehyde, capryl aldehyde, capric aldehyde 및 lauric aldehyde 와 diethylene glycol 과의 反應에서 活性化 에너지는 각각 67.3kcal/mole, 19.6 kcal/mol, 21.2 kcal/mol 및 그리고 21.5kcal/mole 이어서 alkyl aldehyde 의 炭素數가 增加함에 따라 反應速度가 減少하고, caproic aldehyde 와 diethylene glycol, triethylene glycol 및 tetraethylene glycol 과의 反應에서 活性化 에너지는 17.3 kcal/mole, 15.5kcal/mole 및 14.7kcal/mole로 ethylene oxide 單位量 增加함에 따라 아세탈化 反應速度는 빠르다.

3. 活性化 파라미터를 計算한 結果 alkyl aldehyde 의 構造變化에 따른 一連의 아세탈化 反應에서 이 反應은 엔탈피 調節反應임을 알았다. alkyl aldehyde 의 炭素數 增加에 따라 轉移狀態에서 結合切斷 程度가 有利해지는 結果와 一致되는 傾向이다.

## 文 獻

1. Schick, M.J. and Fowkes, F.K.: Surfactant

Science Series Vol. 1, Nonionic Surfactants, Marcel Dekker Inc., New York U.S.A.(1966)

2. Barry, B.W. and Eini, D.I.D.: *J. Colloid Interface Sci.*, **54**, 339(1976)
3. Pedersen C.J.: *J. Amer. Chem. Soc.*: **89** 2495, 7017 (1967); **92**, 386, 391 (1970)
4. Christensen, J.J., Eatough, D.J. and Izatt R.M.: *Chem. Rev.*, **74**, 351(1974)
5. Foegtle, F., Weber, E. and Elben, V.: *Koutakte (Darmstadt)*, **2**, 36(1980)
6. Shon, J.W. and Jin, M.J.: thesis(1982)
7. Kuwamura, T. and Takahashi, H.: *Bull. Chem. Soc., (Japan)* **45**, 617(1972)
8. Molt, E.L.: *Rec. Trav. Chim.*, **56**, 233 (1937)
9. Brownell, H.H.: *J. Chromatogr.*, **19**, 556(1965)
10. 中川, 宗行, 鹽野義 研究年報, **7**, 209 (1957)
11. Fisher E. and Giebe, G.: *Bericht.*, **30**, 3054 (1987)
12. Houben-Weyl, Methoden der.: *Organischen Chemie*, 4th Ed., Vol. 6, part 3, p. 203, 362, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.
13. Schmitz, E. and Echborn, I.: *The Chemistry of the Echer Linkage*, ed. S. Patai, p. 309, 311 Inter. Science Publishers, London, 1967.
14. Gallo, U.: *Bull. Chim. Form.*, **92**, 332 (1953)
15. Glastone, S., Laidler, K.J. and Eyring, H.: *The Theory of Rate Processes*, Chapter 1, McGraw Hill, N.Y. USA, 1941