

# Amide 結合을 가진 N-carboxybetaine類의 합성과 그 界面活性

李東雨 · 李喜宗 · 金容仁

홍익대학교 공과대학 화학공학과

## Studies on the Synthesis and Surface Active Properties of N-carboxybetaine Derivatives Containing Amide Bond

Lee, Dong-Woo · Lee, Hi-Jong · Kim, Yong-In

*Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University*

(Received Sept., 20, 1991)

### ABSTRACT

Four novel amphoteric surfactants of N-(2-alkylamidoethyl)-N, N-dimethyl ammonioacetates were synthesized. The each reaction between four saturated fatty acids containing 10, 12, 14 and 16 carbon atoms and N, N-dimethylethylene diamine permitted to give the intermediate products, N-(2-alkylamidoethyl)-N, N-dimethylamines.

Quaterinization of these intermediates was permitted to form N-(2-alkylamidoethyl)-N, N-dimethyl-ammonioacetates, whose structures were identified by CC, TLC, elemental analysis, IR spectrophotometry and <sup>1</sup>HNMR spectrometry. The products yielded from 48% to 58%.

The isoelectric points were shown in the range of 4.30~6.64. It showed a tendency to learn to the acidic site and its range was broadened as increase of the hydrophobic group length.

Surface tensions of the aqueous solution in the  $10^{-6}$ ~ $10^{-1}$  mol/l of amidobetaines were measured, and the critical micelle concentration(cmc) were shown in the range of  $8.37 \times 10^{-6}$ ~ $8.96 \times 10^{-2}$  mol/l, and  $\gamma_{cmc}$  were reduced to 32.3~38.2 dyne/cm. A linear relationship between log cmc and the number of carbon in the hydrophobic alkyl chain was presented by the formula of  $\log cmc = 2.38 - 0.5n$ , and the contribution-rate of n on the standard free energy change in micellization  $\partial(\Delta G_m^0)/\partial n$ , was calculated as  $-0.5RT$ .

### I. 서 론

兩性 界面活性劑는 그 분자내에 Zwitterion을 가지고 있어 Cation系, Anion系 및 非 ion系 계면활성제에

없는 우수한 特性을 갖춘 활성제이다. 특히 그 구조는 단백질과 유사하기 때문에 피부, 모발 등에 대하여 皮膚刺激性이 적고, 비교적 低毒性이며, 微生物에 의한 分解性도 좋다. 그 밖에 帶電防止性, 耐硬水性, 殺菌性이 우수하고 음이온성, 비이온성 등 다른 活性劑와의

併用으로 可溶化力, 洗淨力 등에 相互效果를 나타낸다.<sup>1,2)</sup> 이러한 특성은 兩性 계면활성제 분자내에 가지고 있는 Alkyl 鎖長, 不飽和度와 같은 親油基의 性質, Anion 性과 Cation 性의 균형, pH를 調節하여서 性能을 變化시킬 可能性 등 앞으로 더 깊은 研究가 期待된다.<sup>3,4)</sup>

본 연구에서는 탄소수 10, 12, 14, 16인 4종의 포화 지방산과 N, N-dimethylethylenediamine을 반응시켜 중간물질인 N-(2-alkanamidoethyl)-N, N-dimethylamine을 합성하고, 이들 중간물질인 amidoamine을 sodium chloroacetate와 반응시켜 親油基中에 carboxy betaine系 兩性계면활성제인 amidobetaine을 합성하였으며, 이들 화합물에 대한 계면활성인 표면장력과 등전점을 측정하고, 계면물성을 고찰하였다.

## II. 실험

### 1. 실험기구 및 시약

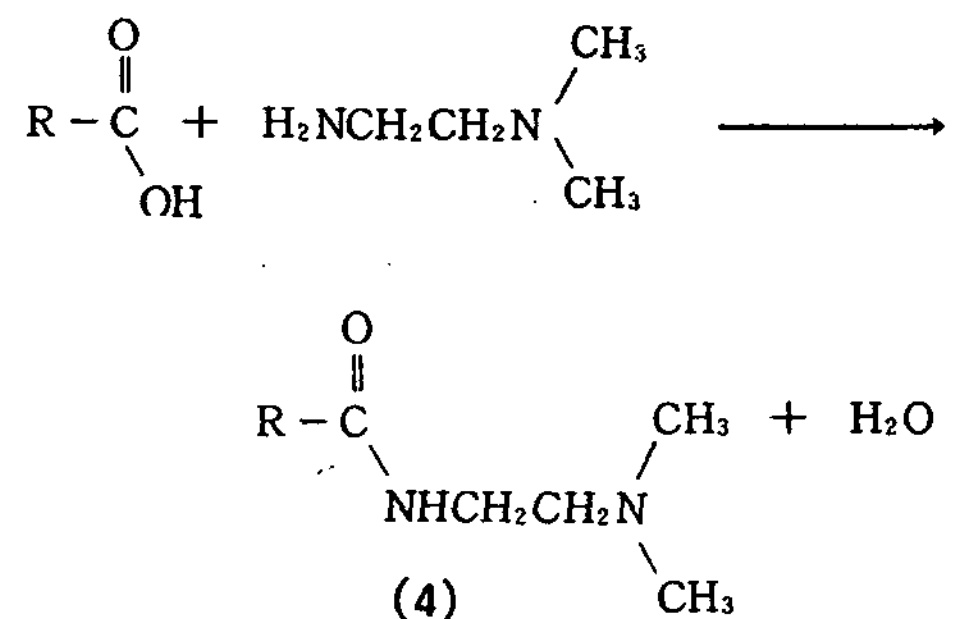
본 실험에서 사용한 3구 플라스크 반응기에는 온도계, 적하여두(pressure-equalizing funnel), 환류냉각기(reflux condenser) 등을 부착시켰고 또한 가열 자석 교반기를 이용하였다.

시약으로 capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid는 Junsei Chemical Co., Ltd. 제품인 extra pure 시약을 사용하였으며, sodium chloroacetate는 98%, N-N-dimethylethylenediamine은 95%의 Aldrich Chemical Company, Inc. 시약을 사용하였다.

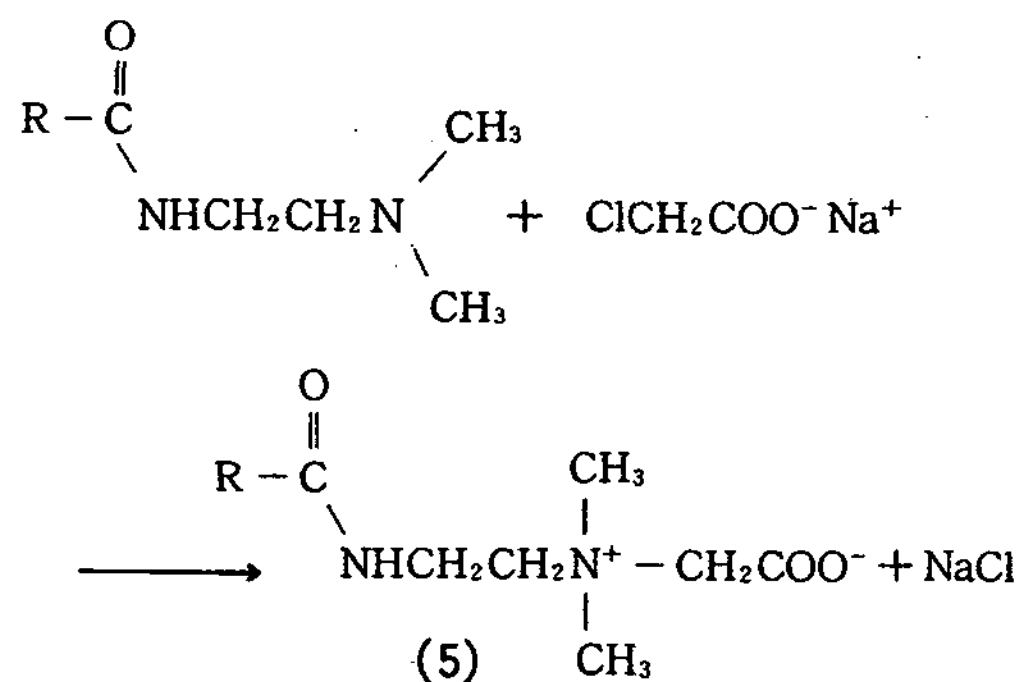
Column chromatography(CC)에 사용한 충전제는 silica gel(Wakogel C-200)이었고, column은 25×500 mm이었다. Thin Layer Chromatography(TLC)는 Kiesel gel 60 F<sub>254</sub>(MERCK)를, Gas Chromatography(GC)는 Hewlett Packard 5890A를 사용하였다. Elemental Analyzer(EA)는 CARKI ERBA 1108 (Italy)으로 combustion temp.는 1000°C, flow rate는 100ml/min로 측정하였고, infrared spectrometry는 Nicolet 5S×B FT-IR를 사용하여 KBr disk, NaCl plate법으로 행하였다. TMS를 내부표준 물질로 하는 nuclear magnetic resonance(NMR)은 BRÜKER 사 80 MHz로 CDCl<sub>3</sub> 용매내에서 측정하였다. pH는 Fisher Scientific사인 pH-meter 930를 사용하여 측정하였다.

### 2. 兩性 계면활성제의 합성

본 실험에서 목적하는 兩性 계면활성제는 N, N-dimethylethylenediamine과 포화 지방산과의 사이에서 탈수 축합에 의해 amidoamine을 합성하였다. 이 때 생성한 amidoamine과 sodium chloroacetate를 반응시켜 quaternary ammonium acetate를 합성하였고, 그 과정은 (Scheme 1)과 같다.



R : n-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>(4a), n-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>(4b), n-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>(4c), n-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>(4d)



R : n-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>(5a), n-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>(5b), n-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>(5c), n-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>(5d)

### (Scheme 1)

#### 1) N-(2-alkanamidoethyl)-N, N-dimethylamine (4)의 합성<sup>5)</sup>

Toluene 용매 30ml와 포화 지방산 0.1mole를 플라스크에 넣어 가열하고, 여기에 N, N-dimethylethylenediamine 0.12mole을 적하여두를 써서 천천히 加하여 3시간 동안 반응시켰다. 다음 dean-stark separator를 부착하여 15시간 동안 계속 반응시켰으며, 생성된 물은 용매와 함께 공비증류로 제거하였다. 반응이 끝나면 rotary evaporator를 사용하여 toluene과 미반응물인 diamine을 제거하였으며, 감압 건조기를 사용

하여 완전 건조시켰다. 이들 amidoamine 화합물은 hexane 또는 ethanol<sup>6)</sup>로 3회이상 재결정을 하였고, 진공건조하였다. 황색결정의 중간물질은 TLC, EA 및 IR spectrophotometer로 동정하였다.

### 2) N-(2-alkanamidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetate(5)의 합성

(5)의 합성은 Downing<sup>7)</sup>, Shingo<sup>8)</sup>, Beckett와 Woodward<sup>9)</sup> 등의 방법을 참조하였다.

온도계, 가열자석교반기, 냉각기를 부착한 100ml 플라스크에 20mmole의 amidoamine과 isopropyl alcohol : 증류수(5 : 4)의 혼합용매 9ml를 넣고, 약간 가열하여 용해시킨 후 25mmole의 sodium chloroacetate와 촉매인 sodium hydrogen carbonate를 4mmole 넣어 반응시켰다. 반응은 83~86℃에서 reflux 시키면서 6시간 동안 반응시켰으며, 반응이 끝나면 용매는 rotary evaporator를 사용하여 제거하였다. 부산물과 미반응물인 NaCl, NaHCO<sub>3</sub>과 sodium chloroacetate는 absolute ethanol로 제거하였다. 그리고 난 후 농축하여 전개 용매인 methanol : ethanol : isopropyl alcohol : 25% ammonia (3 : 3 : 3 : 1)로 CC를 사용하여 순수하게 분리하고<sup>10)</sup>, 이 생성물이 순수한 것임을 TLC로 확인 하였으며, 구조는 EA, IR 및 NMR spectrophotometer로 동정하였다.

## 3. 계면활성의 측정

### 1) 표면장력 측정

표면장력은 Du Noüy의 ring method에 따라 Fisher Surface Tensiometer model 20(U. S. A)의 백금-이리듐 ring을 사용하여 측정하였다.

지름이 12cm 이상되는 용기에 10<sup>-6</sup>~10<sup>-1</sup> mol/l 범위의 수용액 시료를 25±0.2℃ 일정온도에서 각 농도의 표면장력을 구하였으며, 이들 계면활성제의 각 농도와 표면장력과의 관계를 Fig. 1에 도시하였다.

### 2) 등전점 측정

등전점은 Michaelis의 방법<sup>11)</sup>을 사용하여 측정한 후 시료를 가한 쪽의 pH를 pH<sub>s</sub>, 용매만을 가한 쪽은 pH<sub>i</sub>로부터 ΔpH=|pH<sub>s</sub>-pH<sub>i</sub>|을 계산하여 그 결과 0.01 ≥ ΔpH ≥ 0을 만족하는 pH<sub>i</sub>값을 갖는 범위를 등전점이라 한다.<sup>12)</sup> 여기에 ΔpH를 세로축에, pH<sub>i</sub>를 가로축으로 한 결과를 Fig. 3에 도시하였다.

### 3) 기포력 측정

기포력 측정은 ASTM D1173-53의 규정에 따라,

Ross-Miles법<sup>13)</sup>에 의하여 수용액에서 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. N-(2-alkanamidoethyl)-N, N-dimethylamine(4)와 N-(2-alkanamidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetate(5)의 합성결과 및 고찰

본 합성 실험은 (Scheme 1)과 같이 하여 중간물질(4)과 최종생성물(5)을 합성하였다. N-(2-alkanamidoethyl)-N, N-dimethylamine(4)를 fatty acid chloride나 methyl fatty ester를 diamine과 용매중에서 합성할 때는 부반응에 의해 수득율이 떨어져 이 방법은 좋지 않은 것으로 판단되었고, 포화 지방산과의 반응에서는 86~93%의 좋은 수득율을 나타내므로, 본 실험에서는 이 방법을 채택하였다. 생성물의 하나인 물은 공비중류에 의해 연속 배출시킴으로써 正반응쪽으로 반응을 진행시킬 수 있었다. 또한 반응 종점은 반응결과로 생기는 물이 더 이상 생성되지 않을 때로 하였다. 이 때 사용한 용매는 toluene이었으며, benzene을 사용하면 반응이 일어나지 않았고, xylene을 사용하면 부반응이 일어나 원하는 생성물을 얻을 수 없었다.

이들 중간물질(4)과 최종생성물(5)의 TLC를 행한 Table 1과 2에 나타내었다. 본 실험에서 합성한 4a~4d의 R<sub>f</sub>는 0.83~0.85, 5a~5d의 R<sub>f</sub>는 0.34~0.38 범위에서 단일 spot로 나타났으므로 모두 순수한 물질임을 알 수 있었다.

기포력 측정은 기포의 내부에 남아있는 공기의 체적에 비례하는 것으로서 나타났다. 기포력의 초기의 측정된 결과는 45.0~50.3cm이었고, 5분 후에 22.5~28.3cm로 나타났다.

수득율, state, 원소분석 결과는 Table 3과 4에 표시하였으며, 중간물질과 최종생성물의 원소분석 결과는 이론치와 실험치가 잘 일치하였다.

각 물질의 상태는 점성이 큰 연노랑색의 wax상을 보이고 있다. 수득율이 48~58%로 저조한 편이며, NaCl

Table 1. Results of thin layer chromatography and melting point of N-(2-alkanamidoethyl)-N, N-dimethylamine(4)

Compounds	4a	4b	4c	4d
R <sub>f</sub> values	0.85	0.83	0.84	0.85
Melting points(°C)	29~31	38~40	45~46	51~53

Table 2. Results of thin layer chromatography and foam height of N-(2-alkanamidoethyl)-N,N-dimethylammonioacetate(5)

Compounds		5a	5b	5c	5d
R <sub>f</sub> values		0.38	0.38	0.34	0.36
Foam heights (cm)	Initially	50.30	47.70	45.80	45.00
	After 5min	28.30	26.90	24.30	22.50

Plate : Pro-coated TLC plate(200×200×0.25mm)  
 Absorbent : Silica gel(Kiesel gel 60 F<sub>254</sub>, MERCK)  
 Developer : Methanol/ethanol/isopropyl alcohol/25% ammonia(3/3/3/1)  
 Condition : Relative humidity 40~45%, Temp. 25℃

Table 3. Yields, States and Elemental Analysis of N-(2-alkanamidoethyl)-N,N-dimethylamine(4)

Compounds	States	Yield (%)	Elemental Analysis : Calcd. (Found)		
			C	H	N
4a	Rosette powder	86	69.39(69.72)	12.47(12.86)	11.15(11.70)
4b	Soft tan powder	90	71.06(71.36)	12.67(12.91)	9.99(10.50)
4c	Soft tan powder	91	72.43(72.62)	12.83(12.85)	9.39( 9.11)
4d	Soft tan powder	93	73.56(73.77)	12.96(13.03)	8.58( 8.30)

Table 4. Yields, States and Elemental Analysis of N-(2-alkanamidoethyl)-N,N-dimethylammonioacetate(5)

Compounds	States	Yield <sup>a)</sup> (%)	Elemental Analysis : Calcd. (Found)		
			C	H	N
5a	Soft yellow wax	58	63.96(63.92)	10.74(10.86)	9.33(9.10)
5b	Soft yellow wax	48	65.41(64.08)	10.98(10.95)	8.48(7.99)
5c	Soft yellow wax	53	67.37(66.95)	11.31(11.55)	7.86(7.31)
5d	Soft yellow wax	49	68.70(67.52)	11.53(11.95)	7.29(7.22)

a) Calculated on the base of the intermediate products(4)

의 완전제거가 수득율의 원인으로 보아 효과적인 다른 방법의 개발이 필요하다.

## 2. IR spectra 및 <sup>1</sup>Hnmr spectra에 의한 동정

Table 5에서 보는 바와 같이 amide기중의 >C=O 부분 1639cm<sup>-1</sup>에서 -NH-기는 3296cm<sup>-1</sup>에서 각각 강력한 신축진동흡수를 나타내고 있으며, 제3급 amide와 육각형이하의 lactam에서는 보이지 않는 수소결합에 의한 amide II 변角진동의 흡수대가 1553cm<sup>-1</sup>에서 나타났다.<sup>14-16)</sup> 최종생성물의 IR spectra의 결과는 Table 6에 나타냈고, 이들도 거의 같은 위치에서 강한 신축진동을 나타내고 있었다. 따라서 생성물 (4)와 (5)에 amide 결합이 있음을 알 수 있다.

(5)의 N 원자에 첨가된 carboxylate ion의 비대칭 신축 진동흡수와 대칭 신축 진동흡수가 각각 1635~1637cm<sup>-1</sup>와 1401~1407cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 있어, (5) 화합물에 carboxylate ion이 있음을 확인할 수 있다.<sup>17)</sup> 또한 1635~1637cm<sup>-1</sup>의 흡수가 상당히 넓게 분포되는 것으로 보아 amide I 흡수대와 carboxylate ion의 비대칭 신축 진동흡수가 겹치는 것으로 나타났다.

<sup>1</sup>Hnmr spectra로 확인한 결과 chemical shift가 서로 다른 7가지 proton들의 위치를 기호로 나타내었으며, 7가지 proton들과 다른 (5) 화합물을 Table 7에 표시하였다. 다른 최종생성물과의 signal과 interaction을 비교하면 proton position b를 제외한 다른 signal과 integration들은 거의 같았다. 또한 이들 각 proton의

위치는 König의 실험결과와 비교하여 확인할 수 있었다.<sup>18-21)</sup> 또한 대부분의 proton수는 이론치와 실험치가 일치하였으며, 이론치와 약간의 오차를 보인 proton수는 ( )안에 나타내었다.

도  $\Gamma$ 를 구하면 다음과 같다.

$$\Gamma = -\frac{1}{2.303RT} (\partial \gamma / \partial \log c_2)_T$$

3. 표면장력 측정결과 및 고찰

Gibbs 흡착등온식<sup>21,22)</sup>으로 부터 표면의 흡착과잉농

표면장력-농도곡선으로부터 계면활성제의 표면흡착량을 결정할 수 있으며 표면에 흡착된 계면활성제 한 분자가 점유하는 면적 A는 다음과 같이 계산할 수

Table 5. Principal infrared characteristic absorption band of N-(2-alkanamidoethyl)-N,N-dimethylamine(4)

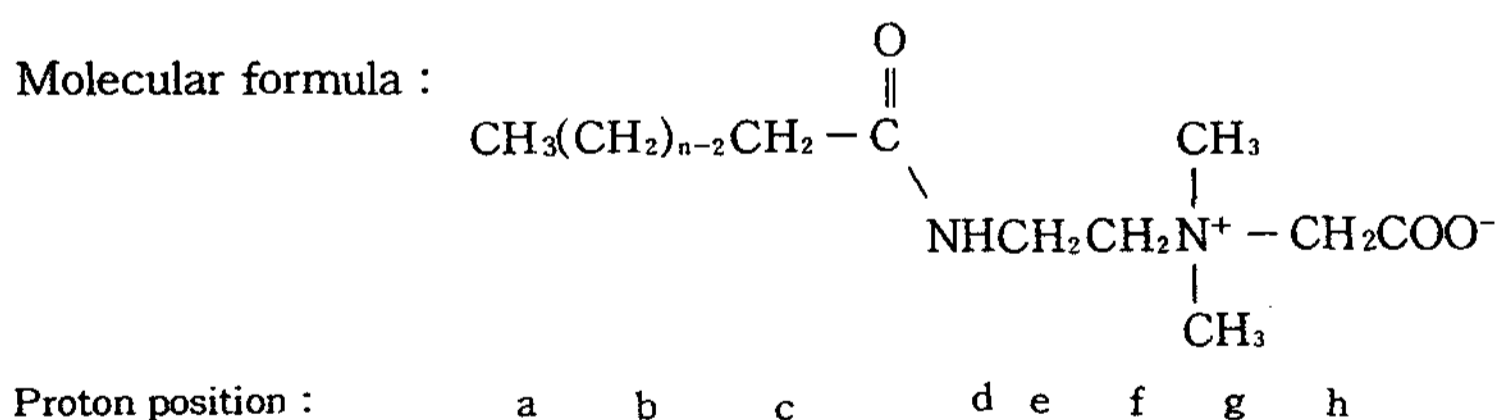
R	Absorption maxima, cm <sup>-1</sup>						
	$\nu(\text{NH})$	$\nu(>\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{NH})$	$\delta_s(\text{CH}_2-\text{N})$	$\delta_s(\text{CONH}-\text{C})$	$\delta_{as}(\text{C}-\text{O})$	$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_2)$
4a	3296(s)	1639(s)	1553(s)	1466(m)	1441(m)	1160(m)	730(w)
4b	3296(s)	1639(s)	1553(s)	1472(m)	1441(m)	1168(m)	729(w)
4c	3296(s)	1639(s)	1553(s)	1472(m)	1441(m)	1176(m)	729(w)
4d	3296(s)	1639(s)	1553(s)	1471(m)	1441(m)	1170(m)	729(w)

Abbreviation : s : strong, m : medium, w : weak

Table 6. Principal infrared characteristic absorption band of N-(2-alkanamidoethyl)-N,N-dimethylammonioacetate(5)

R	Absorption maxima, cm <sup>-1</sup>						
	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\delta(\text{NH})$	$\delta_s(\text{CH}_2-\text{N})$	$\delta_s(\text{CONH}-\text{C})$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_2)$
5a	3304(s)	1636(s)	1541(m)	1458(m)	1425(w)	1406(m)	720(w)
5b	3305(s)	1635(s)	1541(m)	1466(m)	1423(w)	1407(m)	721(w)
5c	3301(s)	1636(s)	1540(m)	1466(m)	1425(w)	1405(m)	722(m)
5d	3308(s)	1637(s)	1542(m)	1462(m)	1422(w)	1401(m)	721(w)

Table 7. <sup>1</sup>Hnmr spectra of N-(2-alkanamidoethyl)-N,N-dimethylammonioacetate(5) in CDCl<sub>3</sub>



Peak position( $\delta$ )	Protons position	protons per molecule from <sup>1</sup> Hnmr spectra			
		n=9[5a]	n=11[5b]	n=13[5c]	n=15[5d]
0.90(t)	a	3(3.5)	3(3.2)	3(3.1)	3(3.4)
1.26(s)	b	14(13.3)	18(17.2)	22(20.9)	26(25.6)
2.22(t)	c	2	2	2	2
6.76(s)	d	1	1	1	1
4.23(t)	e	2	2	2	2
3.93(t)	f	2	2	2	2
3.32(s)	g	6(5.8)	6(5.8)	6(5.9)	6(5.5)
3.74(s)	h	2	2	2	2

있다.

$$A = \frac{1}{N_0 \Gamma} \times 10^{16} (\text{\AA}^2)$$

여기서  $N_0$ 는 Avogadro수이다. Gibbs 흡착식은  $(\partial\gamma/\partial \log c_2)_T$  기울기가 거의 직선인 포화흡착상태에서 有用하며 cmc 이상의 농도에서는 표면장력의 저하가 더 이상 되지 않는다.

따라서, 합성한 N-(2-alkanamidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetate(5)의 농도에 따른 표면장력의 값을 plot한 결과는 Fig. 1과 같다. 또 Fig. 1로부터 cmc와 표면장력  $\gamma_{cmc}$ 를 구하였고 직선의 기울기로부터 흡착과잉농도  $\Gamma$ 와 면적 A를 구하여 이들을 Table 8에 일괄 표시하였다.

Table 8에서 보는 바와 같이 소수성기의 길이가 커짐에 따라 한 분자가 점유하는 면적 A는 43.21~78.34  $\text{\AA}^2/\text{molecule}$ 로 커졌으며, 분자배향의 흡착성은 나빠져 표면 과잉농도가 3.84에서 2.12로 감소하였다.<sup>14,20,21)</sup>

Fig. 1에서 보는 바와 같이 5a~5d 화합물들은 대체로 우수한 표면장력의 저하능을 나타내고 있다. 소수성기인 alkyl chain의 탄소수에 따라 약간의 오차를 보이나, 이들 화합물은  $10^{-2} \sim 10^{-6} \text{ mol/l}$  농도에서 32.3~38.2 dyne/cm까지 표면 장력을 저하시켰다.

Shinoda<sup>23)</sup>와 Molyneux<sup>20)</sup> 등의 연구에 의하면 정온

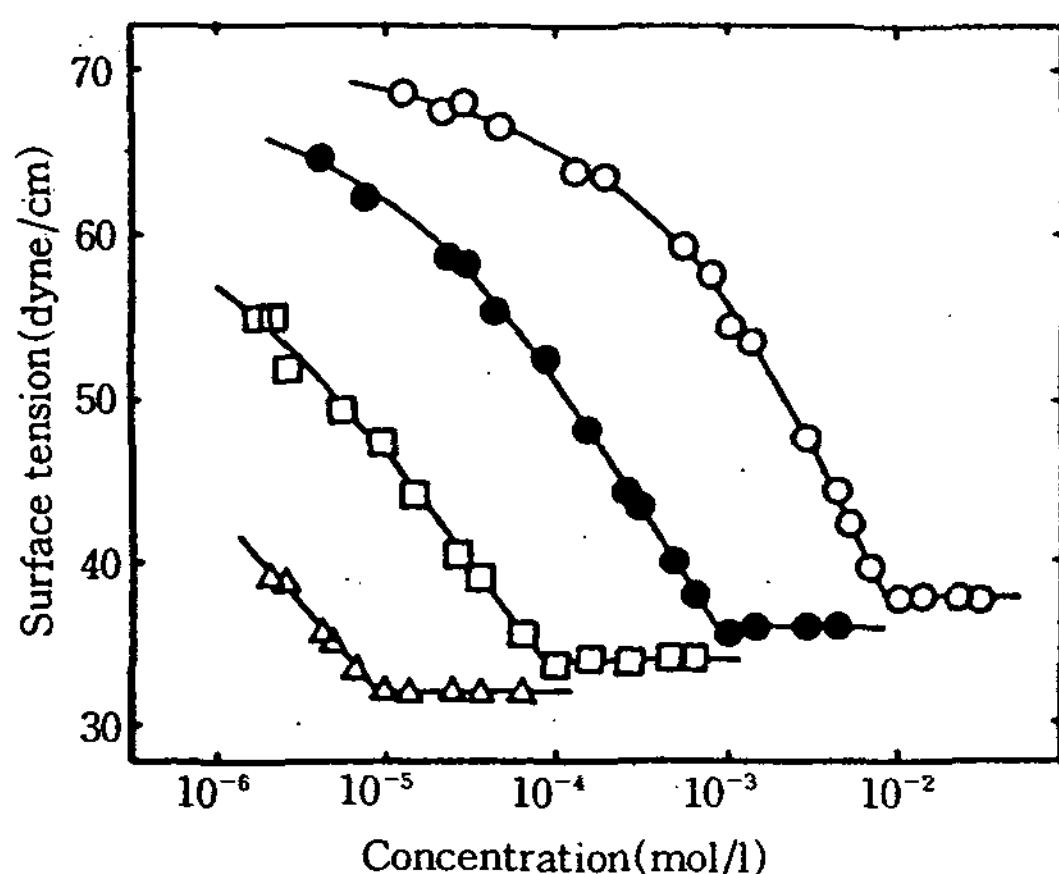


Fig. 1. Surface tension of N-(2-alkanamidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetate(5) at 25°C.

- : N-(2-capramidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetate
- : N-(2-lauramidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetate
- : N-(2-myristamidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetate
- △ : N-(2-palmitamidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetate

Table 8. Critical micelle concentration, surface tension and calculated adsorption of N-(2-alkanamidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetate (5) at 25°C

Compounds	cmc (mole/l)	$\gamma_{cmc}$ (dyne/cm)	$\Gamma \times 10^{10}$ (mole/cm <sup>2</sup> )	A ( $\text{\AA}^2/\text{molecule}$ )
5a	$8.37 \times 10^{-3}$	38.2	3.84	43.21
5b	$8.56 \times 10^{-4}$	36.4	3.03	54.87
5c	$8.76 \times 10^{-5}$	33.8	2.54	65.50
5d	$8.96 \times 10^{-6}$	32.3	2.12	78.34

하에서 계면활성제 소수기의 길이(n)와 log cmc 사이에는 다음과 같은 관계가 있음이 알려져 있다.

$$\log \text{cmc} = A - Bn$$

여기서 정수 A와 B는 상수이며 본 연구에서도 소수성기인 alkyl chain의 탄소수와 log cmc의 관계를 plot하여 Fig. 2에 표시하였다.

Fig. 2에서 보면 이들 관계는 직선을 나타내고 있었으며, 최소자승오차법을 사용하여 A와 B를 구한 결과  $A=2.38, B=0.5$  이었다. 이는 비이온성 계면 활성제에서 나타난 값과 거의 일치함을 보였다.

지금 미셀 생성반응에서 계면활성제 monomer의 mole당 standard free energy 변화는  $\Delta G_m^\circ = RT \ln$

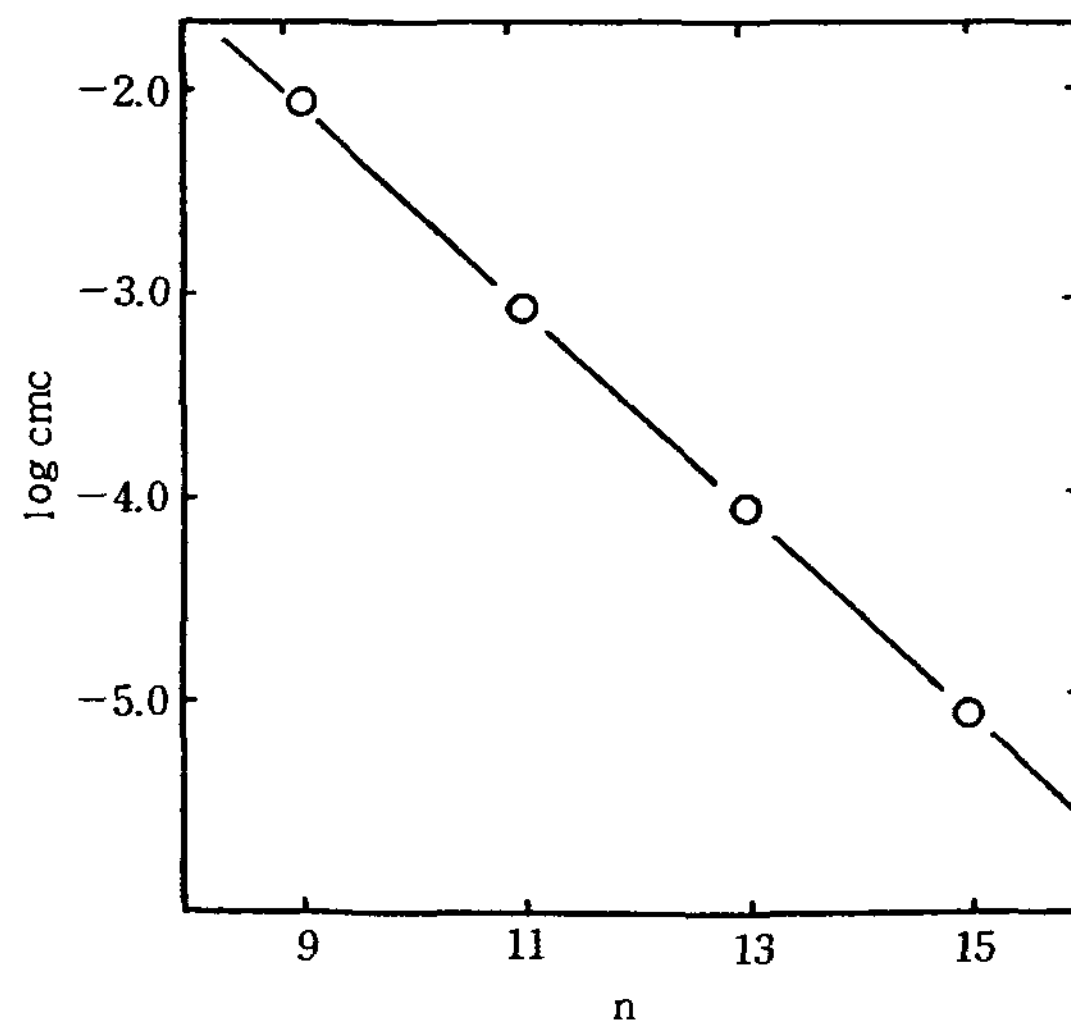


Fig. 2. Plot of log cmc the number n of carbon atoms in the N-(2-alkanamidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetates(5).

cmc로 나타낼 수 있으므로, 여기서 log cmc를 대입하면

$$\Delta G_m^\circ = 2.303RT (2.38 - 0.5n)$$

이므로 온도를 일정하게 하였을 때 탄소수의 증가에 따른  $\Delta G_m^\circ$ 의 변화는

$$\partial(\Delta G_m^\circ) / \partial n = 1.15RT$$

가 된다. 식을 이용하여 탄소수 1개 증가당 micellization standard free energy 변화를 계산할 수 있다.

#### 4. 등전점의 측정 결과 및 고찰

최종생성물(5)의 등전점은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 pH 4.30~6.64의 범위이며 pH < 4.30에서 양이온성으로, pH > 6.64에서는 음이온성으로 작용하는 것으로 나타났다. 즉 등전점보다 낮은 pH에 있어서는 염기성 질소원자에 의하여 cation 표면 활성제로서 작용하고, 등전점보다 높은 pH에서는 carboxylate기에 의해 anion 표면 활성제로 작용한다.

### IV. 결 론

4종의 새로운 carboxybetaine 兩性 계면활성제를 합성하였으며 그 계면화학적 성질을 살펴본 결과는 다음과 같다.

(1) N, N-dimethylethylenediamine과 탄소수 10, 12, 14, 16개의 포화 지방산을 반응시켜 amide基를 함유한 N-(2-alkanamidoethyl)-N, N-dimethylamine (4)를 합성하였고 이 화합물에 sodium chloroacetate를 반응시켜 N-(2-alkanamidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetate(5)를 합성한 결과, 그 수득율은 48~58%이었으며, 이 반응을 TLC로 추적하고, 생성물을 CC로 분리 정제하고, EA, IR 및 <sup>1</sup>Hnmr spectra로 생성물의 구조를 동정한 결과, 합성이 되었음을 알았다.

(2) N-(2-alkanamidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetate(5) 수용액의 표면 장력을 측정하여 임계미셀농도를 구한 결과, 5d(0.00896 mM) < 5c(0.0876 mM) < 5b(0.856mM) < 5a(8.37mM) 순으로 나타났으며, amide 결합을 함유한 소수성 기의 탄소수가 클수록 cmc값이 적어져 미셀 형성이 쉬워졌으며, 임계미셀

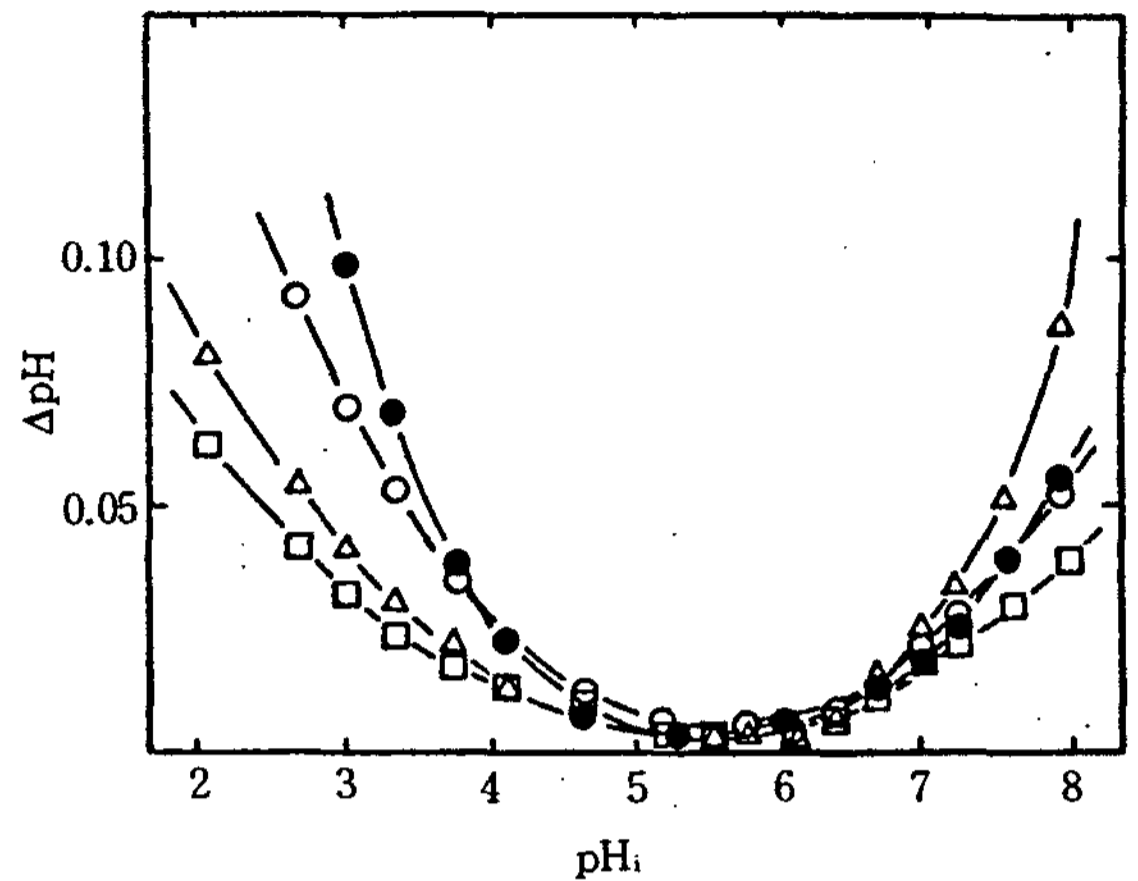


Fig. 3. Isoelectric points of N-(2-alkanamidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetates(5) solution at 25°C.

- : N-(2-capramidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetate
- : N-(2-lauramidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetate
- : N-(2-myristamidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetate
- △ : N-(2-palmitamidoethyl)-N, N-dimethylammonioacetate

농도에서의 표면장력  $\gamma_{cmc}$ 는 32.3~38.2dyne/cm이었다.

(3) 이 兩性계면활성제 수용액의 등전점은 4.30~6.64의 범위를 나타내었다. 또 등전점은 소수성기가 클수록 산성측으로 기울는 경향과 넓은 범위의 등전점을 나타내었다.

(4) cmc와 소수성기의 탄소원자수(n) 사이에는 log cmc = 2.38 - 0.5n의 직선 관계를 나타냈으며, 미셀반응에서의 standard free energy변화에 대한 n의 기여는 -1.15RT로 계산되었다.

### 문 헌

1. 高原寬, “新界面活性劑의機能作用의解明との應用 製品의開發. 總合技術資料集”, 經營開發ヒソタ (1986)
2. 堀口博, “新界面活性劑” 三共出版社 (1975)
3. 日高又夫, 武林敬, 小石眞純, 工業材料 24, 89 (1970)
4. M. Block, et al.; Fette Seifen Anstrich., 73, 175 (1971)
5. T. M. Muzyczko, S. Shore and J. A. Loboda, J.

- Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 720 (1968)
6. N. Parris, J. K. Weil, and W. M. Lilnfield, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 509 (1973)
  7. F. B. Downing and F. W. Johnson, U. S. Pat. 2, 129, 264 (1938)
  8. Shingo Y., Shin-ichi O., Keisuke H., Masaki N., and Tokuji T. *J. Jpn. oil Chem. Soc.*, **36**, 565(1987)
  9. A. H. Beckett and R. J. Woodward, *J. Pharm. Pharmacol.*, **15**, 422 (1963)
  10. W. D. Harkins and H. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1856 (1930)
  11. L. Michaelis, *Biochem. Z.*, **47**, 250 (1912)
  12. 日高久夫, 古田俊光, 石川正, 油化學, **27**, 304(1978)
  13. J. Ross and G. D. Miles, *J. Phys. Chem.*, **48**, 280 (1944)
  14. 堀口, “赤外吸光圖說總覽”, 253 (1977)
  15. Silverstein, Bassler and Morrill, “Spectrometric Identification Organic Compound”, 4th ed., 126 (1981)
  16. C. J. Pouchert, “The Aldrich Library”, 3th ed, 435
  17. D. Hummel, “Identification and Analysis of Surface active Agents,” Interscience Publishers, (1962)
  18. H. König, *Z. Anal. Chem.*, **251**, 225 (1970)
  19. Asahi Research Center, “Handbook of Proton NMR Spectra and Data” Academic Press Japan, Inc., **7** 239 , **10** 69 , (1986)
  20. P. Molyneux, C. T. Rhodes, and J. S. Warbrick, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1043 (1965)
  21. 北原文雄, 早野茂夫, 原一郎, “界面活性劑の分析と試験法”, 講談社, 第8章 (1982)
  22. A. P. Brady, *J. Phys. Chem.*, **53**, 56 (1949)
  23. K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 237 (1961)