

양쪽성계면활성제의 유도체합성 및 계면성에 관한 연구(제4보)

—이미다졸린으로부터 유도된 술폰화 또는 황산화 유도체의 합성—

노윤찬 · 강윤석* · 남기대

충북대학교 공과대학 공업화학과
*럭키 생활용품연구소

Syntheses and Surface Active Properties of Amphoteric Surfactant(4)

—Syntheses of Sulfonated or Sulfated Derivatives from Imidazoline—

Y.C. Ro · Y.S. Kang* · K.D. Nam

Dept. of Ind.Chem., Chungbuk Nat. Univ., Cheongju 360-763, Korea
*Lucky Ltd. Household Goods Research Institute

(Received Sep. 13, 1994)

ABSTRACT

1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoline [I] was converted into various types of sulfonated or sulfated amphoteric surfactants as following.

- 1-(2-hydroxyethyl)-1-(3-sulfonatedpropyl)-2-undecyl-2-imidazolium [III]
- 1-(2-sulfatedethyl)-1-methyl-2-undecyl-2-imidazolium [IV]
- 1-dioxylethylene methyl sulfonated-1-methyl-2-undecyl-2-imidazolium [V]
- N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-(3-sulfonatedpropylammonio)]ethyl dodecanoylamide [VI]
- Mono sodium N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-disulfonatedpropylammonio]ethyl dodecanoyl amide [VII]
- N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-(2-hydroxypropyl-N'(3-sulfonatedpropyl)ammonio)]ethyl dodecanoyl amide [VIII]

The alkylimidazolines could be readily hydrolyzed to give amidoamines, but by quaternization, hydrolysis stability of imidazoline and amide type amphoteric surfactants were increased in the alkali and acid conditions. Also, at least three carbon chains introduce to the main group, water solubility was sparingly increased.

I. 서 론

지방산으로부터 유도된 N-(2-hydroxyethyl)-imidazoline은 공업적으로 이용되어 왔기 때문에 이와 같은 이미다졸린들로부터 유도된 술폰화 또는 황

산화 유도체들은 양쪽성 계면활성제로 공업적 응용이 기대된다.

지방산과 ethylenediamine 또는 aminoethylethanolamine을 축합하는 다양한 방법의 특허 문헌들이 있다. Chwala¹⁾는 지방산과 ethylenediamine의 반응을 통하여 2-alkylimidazoline을 제조하였고

ethylene oxide나 propylene으로 처리하여 N-(2-hydroxyethyl)imidazoline 유도체들을 합성하였다. Aminoethylethanolamine의 이용성은 N-(2-hydroxyethyl)imidazoline을 얻기 위하여 아민과 지방산을 직접 축합하는 것이고 이 방법이 오늘날 공업적으로 많이 이용되고 있다^{2, 3)}. 이 반응은 첫단계로 아미드화 시키고 두번째 단계로 고리화시켜 N-2(-hydroxyethyl)-imidazoline을 얻는다. 이때 고리화되지 못한 diamide나 tertiary amide들이 부생성물로 생성된다. 앞서의 고리화 단계는 가역적이고 secondary amide는 Bergman과 Hansen⁴⁾의 방법에 따라 N-(2-hydroxyethyl)imidazoline의 가수분해에 의해 얻을 수 있다. 이미다졸린은 Mannheimer의 특허⁵⁾에 따라 monochloroacetic acid로 처리하여 베타인을 얻을 수 있다. 그리고 Weil⁶⁾, Noble⁷⁾, Smith⁸⁾ 및 Parris⁹⁾ 등은 술폰화 또는 황산화된 암모늄 화합물들이 베타인보다 우수한 기능을 갖는다는 것이 발표되었다. 따라서 본 연구소에서는 술폰화 또는 황산화된 이미다졸린 유도체들과 비고리형 아미드유도체들을 합성하였고 반응생성물의 구조와 반응 조건에 대하여 연구하였다.

II. 실험방법

1. 1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoline의 합성

술폰화 또는 황산화된 이미다졸린 유도체들의 출발 물질인 1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoline은 Mannheimer⁵⁾의 방법을 개량하여 고급지방산과 아민을 축합 반응시켜 2mol의 물을 제거함으로써 고리화시켰다. 즉 2-(2-aminoethyl-amino)ethanol 25g(0.24mol)과 dodecanoic acid 40g(0.2mol)을 용매 없이 140°C에서 5시간, 200°C에서 4시간 동안 감압하에서 가열 탈수반응 시켰으며 50 mmHg의 감압은 전 가열 과정을 통하여 지속시켰다. 얻어진 반응물을 에테르에서 3회 재결정하여 다음과 같은 화합물을 얻었다.

1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoline [I]; 백색 고체, 녹는점 43°C, 수득량 35.8g(89.6%).

2. N-[N'-(2-hydroxyethyl)aminoethyl]dodecanoyl amide의 합성

비고리형 아미드유도체의 출발 물질은 화합물 [I] 2g(0.008mol)에 물 5mL, 1N-NaOH 수용액을 소량 가하고 70°C에서 1.5시간 반응시킨다. 이 동안 TLC에 의한 반응 생성물의 추적을 행한다. 반응 중에는 TLC에 2개의 점이 나타나지만 시간이 경과하면 R_f 값이 작은 쪽의 점이 감소하고 90분 후에는 1개의 점으로 된다. 반응 종결후 반응물을 에탄올로 재결정하여 다음의 화합물을 얻었다.

N-[N'-(2-hydroxyethyl)aminoethyl]dodecanoyl amide [II]; 백색 고체, 녹는점 115°C, 수득량 1.68g(84.2%).

3. 1-(2-hydroxyethyl)-1-(3-sulfonatedpropyl)-2-undecyl-2-imidazolinium의 합성

Smith의 방법⁸⁾을 인용하여 화합물 [I] 10g(0.04mol)을 무수 1, 2-dichloroethane 10mL에 50°C로 가열하여 녹이고 1, 3-propane sultone 5.4g(0.04mol)을 첨가한 후 70°C에서 4시간 반응시킨다. 생성물은 에탄올과 1, 2-dichloroethane의 혼합 용액에서 결정화하고 에탄올에서 재결정하여 다음과 같은 화합물을 얻었다.

1-(2-hydroxyethyl)-1-(3-sulfonatedpropyl)-2-undecyl-2-imidazolinium [III]; 백색 고체, 녹는점 84°C, 수득량 8.93g(89.3%).

4. 1-(2-sulfatedethyl)-1-methyl-2-undecyl-2-imidazolinium의 합성

Dimethyl sulfate 4.2mL(0.04mol)를 화합물 [I] 10g(0.04mol)을 정제된 무수 1, 2-dichloroethane 10mL에 50°C로 가열하여 녹인 교반용액에 첨가한다. 이 혼합물을 70°C에서 8시간 반응시킨 후 실온으로 냉각하여 불용성 물질을 여과 제거한다. 60% 에탄올 용액을 첨가하고 1N-NaOH 용액으로 pH를 9~10으로 맞추고 용액을 증발시켜 건조시킨다. 무기염을 제거한 후 에탄올에서 재결정하여 다음과 같은 화합물을 얻었다.

1-(2-sulfatedethyl)-1-methyl-2-undecyl-2-imidazolinium [IV]; 백색 고체, 녹는점 82°C, 수득량 8.24g(82.4%).

5. 1-dioxylethylene methyl sulfonated-1-methyl-2-undecyl-2-imidazolium의 합성

Dimethylsulfate 4.2mL(0.04mol)를 화합물[I] 10g(0.04mol)을 정제된 무수 1, 2-dichloroethane 10mL에 50°C 가열하여 녹인 교반용액에 첨가한다. 이 혼합물을 70°C에서 8시간 반응시킨 후 반응 생성물을 증발 건조시키고 잔여물을 금속 Na 0.1g이 용해된 10mL의 t-butyl alcohol용액에 용해시킨다. Propylene oxide 3mL(0.04mol)를 첨가하고 4시간 동안 환류시키고 증발 건조후 잔여물을 70°C 감압 오븐에서 건조시킨다. 잔여물을 10mL의 무수 1, 2-dichloroethane에 용해시킨 후 10~15°C로 유지된 반응 혼합물에 chlorosulfonic acid 3mL(0.04mol)를 20분 동안 첨가한다. 생성물을 실온으로 냉각시키고 60% 에탄올 용액 10mL를 첨가하고 1N-NaOH용액으로 pH를 8~9로 조절한다. 무기염을 제거한 후 에탄올로 재결정하여 다음과 같은 화합물을 얻었다.

1-dioxylethylene methyl sulfonated-1-methyl-2-undecyl-2-imidazolium[V]; 백색 고체, 녹는점 90°C, 수득량 8.35g(83.5%).

6. N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-(3-sulfonatedpropyl)ammonio]ethyl dodecanoyl amide의 합성

화합물[II] 10g(0.04mol)을 무수 1, 2-dichloroethane 10mL에 50°C로 가열하여 녹이고 1, 3-propane sultone 4.7g(0.04mol)을 첨가한다. 70°C에서 3시간 반응시키고 에탄올과 1, 2-dichloroethane 혼합용액에서 결정화시켜 분리하였다. 분리 후 에탄올로 재결정하여 다음과 같은 화합물을 얻었다.

N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-(3-sulfonatedpropyl)ammonio]ethyl dodecanoyl amide[VI]; 백색 고체, 녹는점 78°C, 수득량 8.91g(89.1%).

7. Mono sodium N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-disulfonatedpropyl)ammonio]ethyl dodecanoyl amide의 합성

화합물[II] 10g(0.04mol)을 10mL의 t-butyl alcohol용액에 50°C로 가열하여 녹이고 1, 3-propane sultone 4.7g(0.04mol)을 첨가한다. 70°C에서 3시간

반응시키고 금속 Na 1g이 용해된 10mL의 t-butyl alcohol용액을 첨가한다. 1, 3-propane sultone 5g(0.04mol)을 40~50°C로 유지된 반응 혼합물에 첨가하고 이 온도에서 1시간 반응시킨다. 무기염을 제거하고 에탄올로 재결정하여 다음과 같은 화합물을 얻었다.

Mono sodium N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-disulfonated propyl)ammonio]ethyl dodecanoyl amide[VII]; 백색 고체, 녹는점 66°C, 수득량 8.36g(83.6%).

8. N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-(2-hydroxypropyl)-N'-(3-sulfonatedpropyl)ammonio]ethyl dodecanoyl amide의 합성

Propylene oxide 3mL(0.04mol)를 10mL의 t-butyl alcohol에 정제된 화합물[II] 10g(0.04mol)을 녹인 용액에 첨가하고 70°C에서 5시간 동안 환류 반응시킨다. 반응물을 실온으로 냉각하고 1, 3-propane sultone 5g(0.04mol)을 10분 동안 첨가시킨다. 무기염을 제거하고 에탄올 용액에서 재결정하여 다음과 같은 화합물을 얻었다.

N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-(2-hydroxypropyl)-N'-(3-sulfonatedpropyl)ammonio]ethyl dodecanoyl amide[VIII]; 백색 고체, 녹는점 70°C, 수득량 8.18g(81.8%).

III. 실험결과 및 고찰

1. 합성결과

1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoleine[I]의 합성은 항상 부생성물의 생성이 수반된다. 비고리형 아미드[II]는 화합물[I]의 가수분해에 의하여 제조되었다.

황산화된 제4급 이미다졸린형 양쪽성 계면활성제 중 화합물[IV]은 산, 알칼리 가수분해에 민감하게 나타났으며, 화합물[V]는 알칼리 가수분해에서는 안정했지만 산가수분해에서는 가수분해되었다. 다른 4종의 계면활성제들은 산, 알칼리에 영향을 받지 않았다. 이것은 술폰산염들이 쉽게 가수분해되지 않을 뿐만 아니라 제4급화로 이미다졸린 고리가 매우 안정된 것을 나타낸다. 계면활성제의 가수분해 안전성은

산, 알칼리 처리후 회수된 시료들의 IR 관찰에 의해 확인되었다. 이미다졸린 유도체 계면활성제들의 $-C=N-$ stretching 흡수파장은 $1600\sim 1620\text{cm}^{-1}$ 이고 아마이드 유도체 계면활성제들은 1650cm^{-1} 에서 모든 경우에 영향을 받지 않았다.

음이온, 양이온기가 두개의 탄소가교에 의해 분리된 형태의 화합물[IV]은 물에 녹지 않았으나 적어도 세개의 탄소가교를 갖는 형태인 다른 모든 화합물은 물에 잘 용해 되었으며 이와같은 용해도 특성은 술포 베타인에 관한 논문⁹⁾에서도 나타나 있다.

제4급화된 이미다졸린형 양쪽성 계면활성제의 가장 큰 특징은 피부와 눈에 자극이 없다는 것이다. 이것은 수년에 걸친 FDA¹⁰⁾, Draize¹¹⁾와 다른 연구 결과^{12,13)}에 의한 실험 결과 자극이 없다는 것이 판명되었다.

이미다졸린으로부터 유도된 양쪽성 계면활성제는 간단한 화학 구조가 아니고 여러 종류의 생성물로의 존재가 가능하다. 약간의 차이는 있지만 결론적으로 물의 존재 또는 물이 없는 경우의 반응의 차이점, 이미다졸린 고리의 1 및 3위치의 질소원자의 공명 관계와 제4급화 및 이미다졸린 고리가 반응 중에 가수분해되는 점 등을 확인하였다.

2. 분석결과

1) 얇은막 크로마토그래피(TLC)

본 연구에서 합성한 화합물을 관 크로마토그래피를 이용하여 분리한 것을 얇은막 크로마토그래피를 행한 결과 대체로 하나의 반점이 나타남을 확인할 수 있었고 이로부터 반응 최종 생성물의 분리가 잘 되었음을 확인하였다. Table 1에서 보는 바와같이 이들 모두가 전개 용매 n-propanol-chloroform-methanol-ammonia water(10:10:5:4, v/v)에서 분리능이 양호하였다.

2) 아민값의 측정

아민값은 시료 1g에 대한 아민의 염기도에 해당하는 알칼리의 mg수로 정의된다. 본 연구에서는 A.O.C.S official method Tf 1b-64법에 의해서 합성한 8종의 화합물에 대하여 아민값을 정량하여 Table 2에 나타냈으며 이는 이론치와 거의 일치하였다.

3) 자외선 스펙트라

합성한 화합물들 중 이미다졸린류는 230nm에서

Table 1. Results of Thin Layer Chromatography of the Amphoteric Surfactants Derived from Imidazoline

Comp'd	Mp (°C)	Yield (%)	R _f ×100
I	43	89.6	73
II	115	84.2	66
III	84	89.3	72
IV	82	82.4	70
V	90	83.5	69
VI	78	89.1	55
VII	66	83.6	51
VIII	70	81.8	49

Table 2. Quantitative Determination of the Amphoteric Surfactants Derived from Imidazoline

Comp'd	M. W.	Amine value	
		Calculated	Found
I	268.5	209.0	208.8
II	286.5	195.9	196.2
III	390.6	143.6	142.9
IV	362.5	154.8	153.3
V	437.6	128.2	128.1
VI	408.6	137.3	137.2
VII	552.7	101.5	100.4
VIII	466.7	120.2	119.7

비교적 강한 단일 흡수대를 나타내었고 아마이드류는 약간 낮은 파장인 190~200nm에서 중간 정도의 단일 흡수대를 보였다. 그리고 제4급화된 이미다졸린류는 화합물 중 가장 높은 파장인 240nm에서 강한 흡수대를 보였는데 이것으로서 4급화될 때 화합물들의 이미다졸린 고리가 그대로 유지되는 것을 알 수 있으며 또한 제4급화에 의해서 흡수대가 제4급화가 되지 않았을 때보다 10nm 높은 파장으로 이동됨을 알 수 있다. 8종의 화합물에 대한 자외선스펙트라 결과를 Table 3에 나타내었으며 Fig. 1, 2에 스펙트럼 일부를 제시하였다.

4) 적외선 스펙트라

합성한 8종의 화합물에 대한 적외선 스펙트럼 일부를 Fig. 3, 4에 제시하였으며 스펙트럼의 결과를

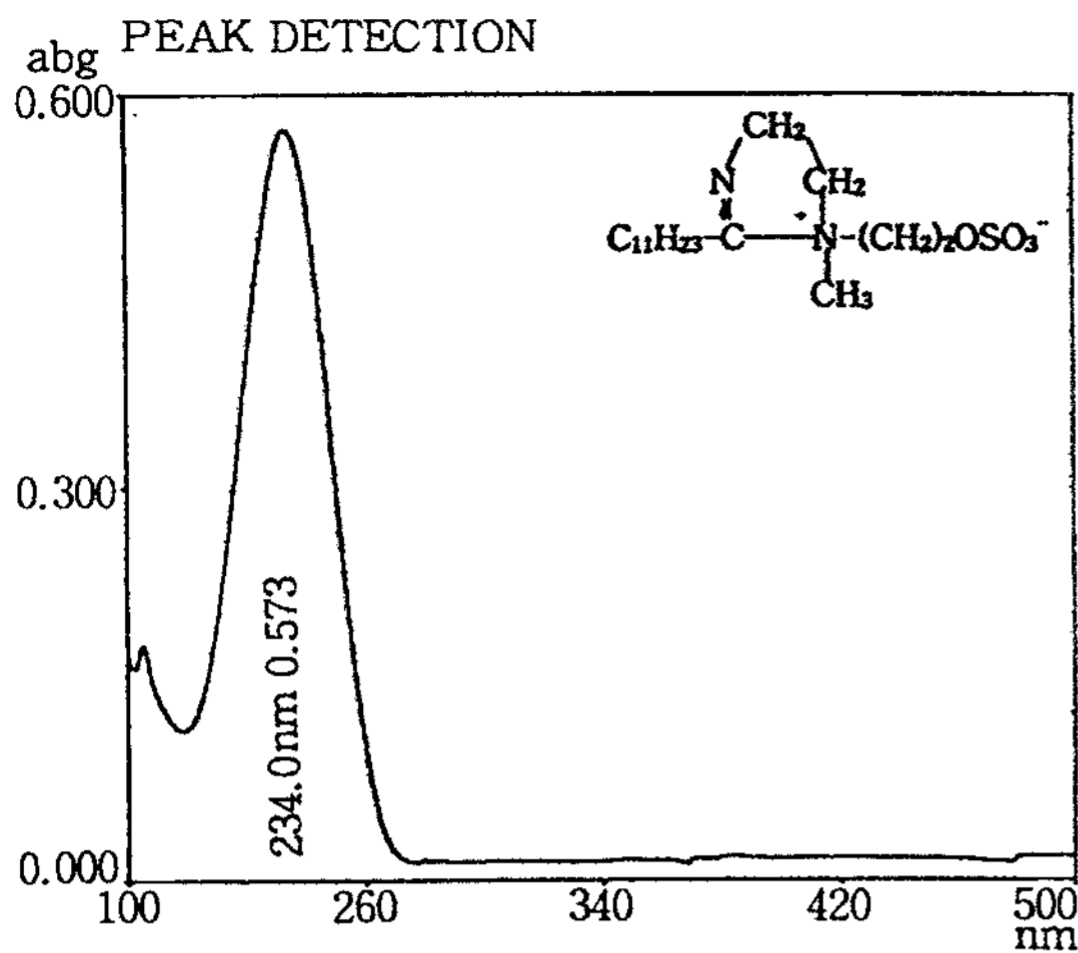


Fig. 1. UV Spectrum of 1-(2-sulfatedethyl)-1-methyl-2-undecyl-2-imidazolium [IV].

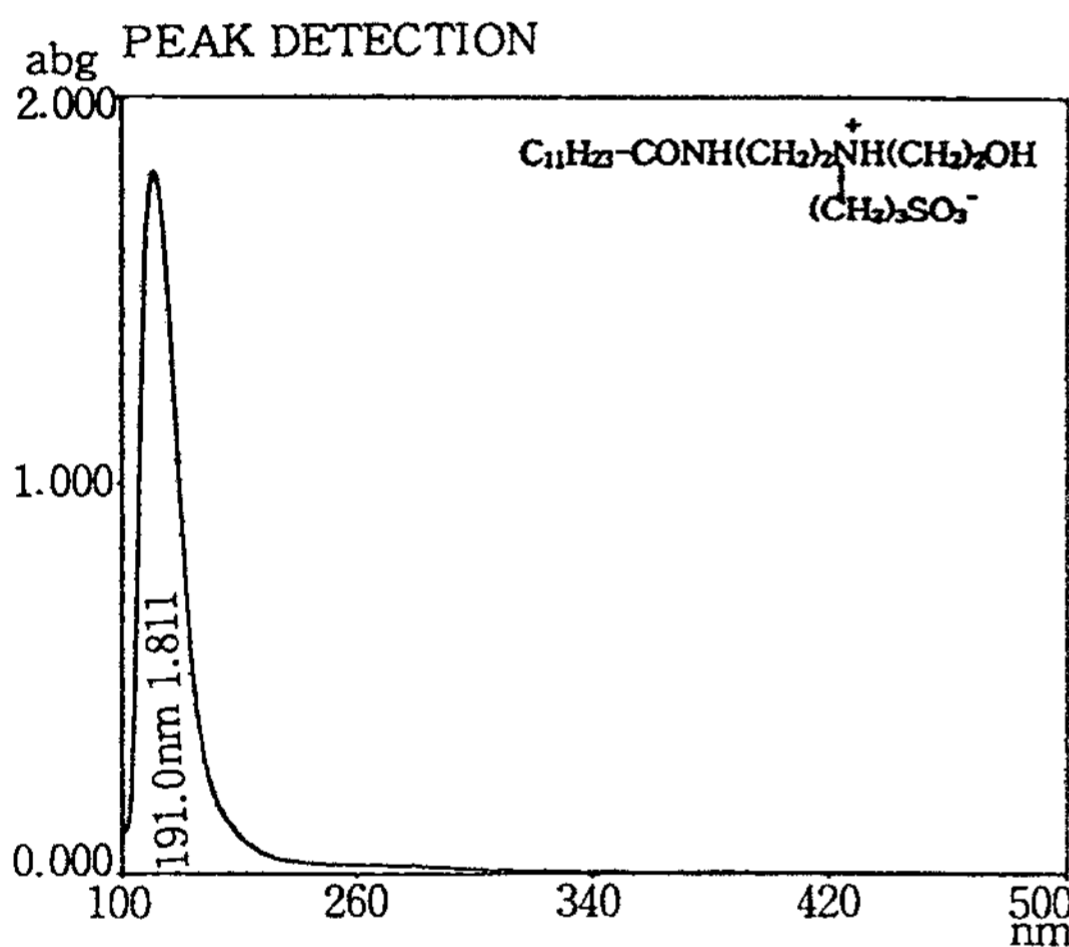


Fig. 2. UV Spectrum of -N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-(3-sulfonated propylammonio)]ethyl dodecanoylamide [VI].

Table 3. UV Spectra Analytical Data of Amphoteric Surfactants Derived from Imidazoline

Comp'd	Solvent	$\lambda_{max}(nm)$	Shape
I	Ethanol	230	Broad
II	"	208	Sharp
III	Water	236	Broad
IV	Ethanol	234	Broad
V	Water	235	Broad
VI	Water	191	Sharp
VII	"	188	Sharp
VIII	"	188	Sharp

Table 4. Infrared Absorption Bands of Amphoteric Surfactants Derived from Imidazoline

Com'd.	Functional group(cm^{-1})					
	-C=N-	-NH- Bend	-NH- Stretch	>C=O	-S=O Asym.	-S=O Sym.
I	1600 s	-	-	-	-	-
II	-	1550 w	3300 m	1640 s	-	-
III	1620 s	-	-	-	1200 s	1140 s
IV	1610 s	-	-	-	1220 s	1000 s
V	1620 s	-	-	-	1240 s	1020 s
VI	-	1550 w	3280 m	1640 s	1200 s	1050 s
VII	-	1550 w	3300 m	1650 s	1180 s	1040 s
VIII	-	1550 w	3300 m	1650 s	1190 s	1040 s

s : strong, m : medium, w : weak

Table 4에 일괄 표시하였다. 이것으로부터 합성에 의해 생긴 작용기 -C=N-, -NH-, >C=O, -S=O의 존재를 확인하였다. 이미다졸린으로부터 유도한 계면활성제들은 알킬기와 아미드로 구성되어 있기 때문에 적외선 스펙트럼을 행함에 있어 이미다졸린 화합물의 흡수로서 가장 특징적인 -C=N-기는 화합물에 따라 그 강도가 다양하지만 -C=C-기의 강도보다 크며 이미다졸린 화합물에서는 $1600cm^{-1}$ 에서 stretch에 의한 강한 흡수가 나타난다. 술폰산

기의 흡수로서 S=O의 asymmetric stretching에 의한 강한 흡수가 $1200cm^{-1}$ 근처에서, symmetric stretching에 의한 강한 흡수가 $1050cm^{-1}$ 부근에서 나타나며 약한 흡수로서 S-O의 stretching에 의한 흡수가 $950cm^{-1}$ 근처에서 나타난다. 또 C-S의 stretching에 대해서는 1차, 2차, 3차 술폰산염의 흡수와 알킬기 사슬길이의와의 관계에 대한 보고가 있지

만 고급알킬술포산염의 경우는 C-S의 stretching 이 작아서 관찰할 수 없는 경우가 많다.

5) 수소 핵자기공명 스펙트라

술포화 또는 황산화 이미다졸린류 2종 그리고 술포화 아미드류 3종에 대한 각각의 ¹H-NMR 스펙트럼을 Fig. 5~9에 제시하였다. Fig. 5~9에서 보는 바와 같이 공통으로 관측되는 δ=0.8~0.9 범위의 신호는 고급 지방산의 말단 메틸기(CH₃(CH₂)₉CH₂-)에 해당된다. 신호의 형태는 메틸기의 수소가 인접 메틸기와 커플링되어 3중선으로 나타난다. δ=1.2~1.7 범위의 신호는 장쇄메틸기(CH₃(CH₂)₉CH₂-)의 신호로 이들 메틸렌은 화학적 이동이 거의 변화하지 않은 단일 선으로 나타나며 각 화학적 이동에서 관측되는 면적비는 장쇄 메틸렌의 수소 수에 비례한다.

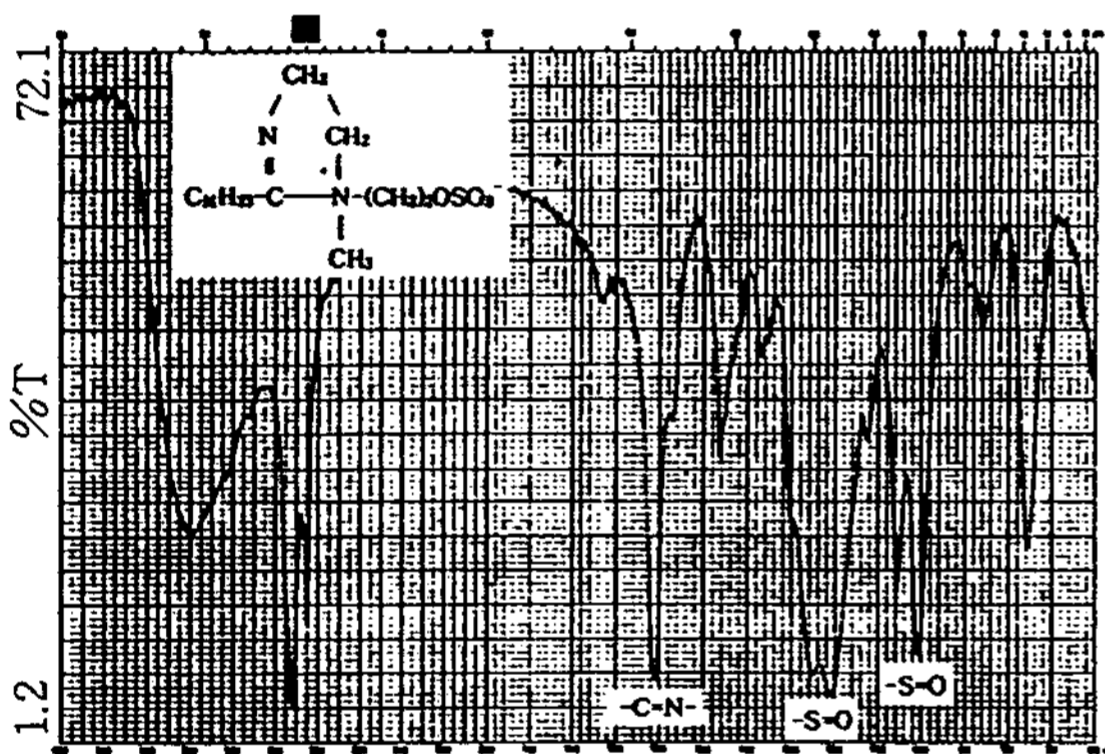


Fig. 3. IR Spectrum of 1-(2-sulfatedethyl)-methyl-2-undecyl-2-imidazolium [IV].

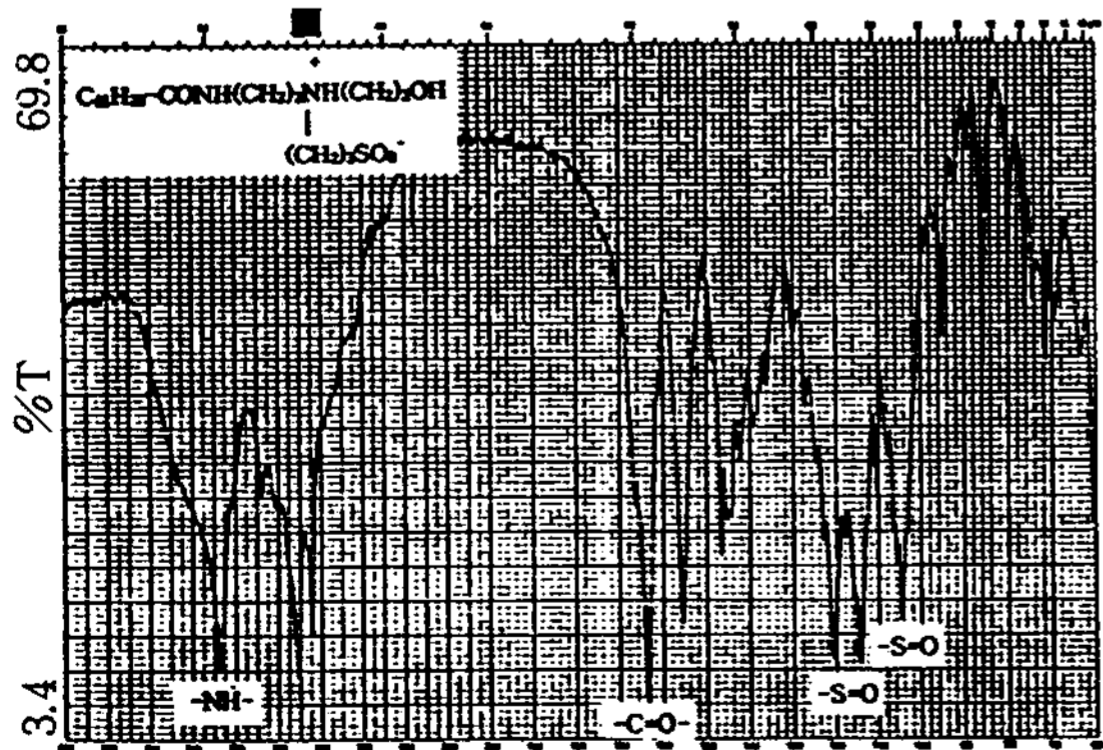


Fig. 4. IR Spectrum of N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-(3-sulfonated propylammonio)]ethyl dodecanoylamide [VI].

수소 핵자기 스펙트라에서 볼 수 있듯이 각 화합물에 대한 화학적 이동의 강도의 비율은 각 화합물의 수소 원자 수의 분포를 알 수 있으며 목적한 화합물이 생성된 것을 확인할 수 있다.

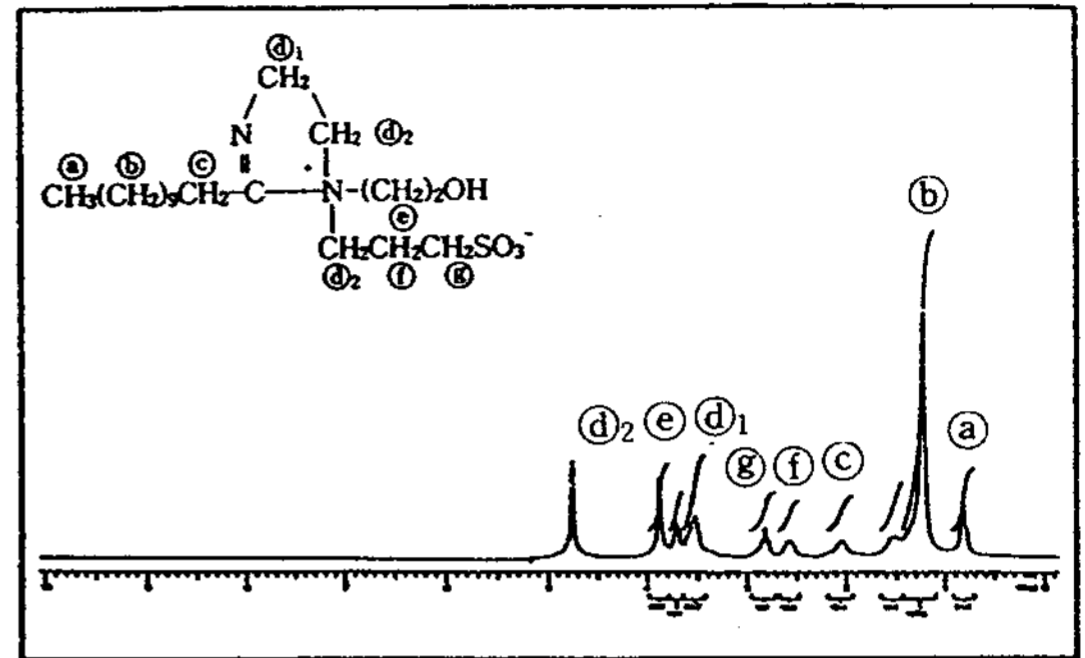


Fig. 5. ¹H-NMR Spectrum of 1-(2-hydroxyethyl)-(3-sulfonated propyl)-2-undecyl-2-imidazolium [III].

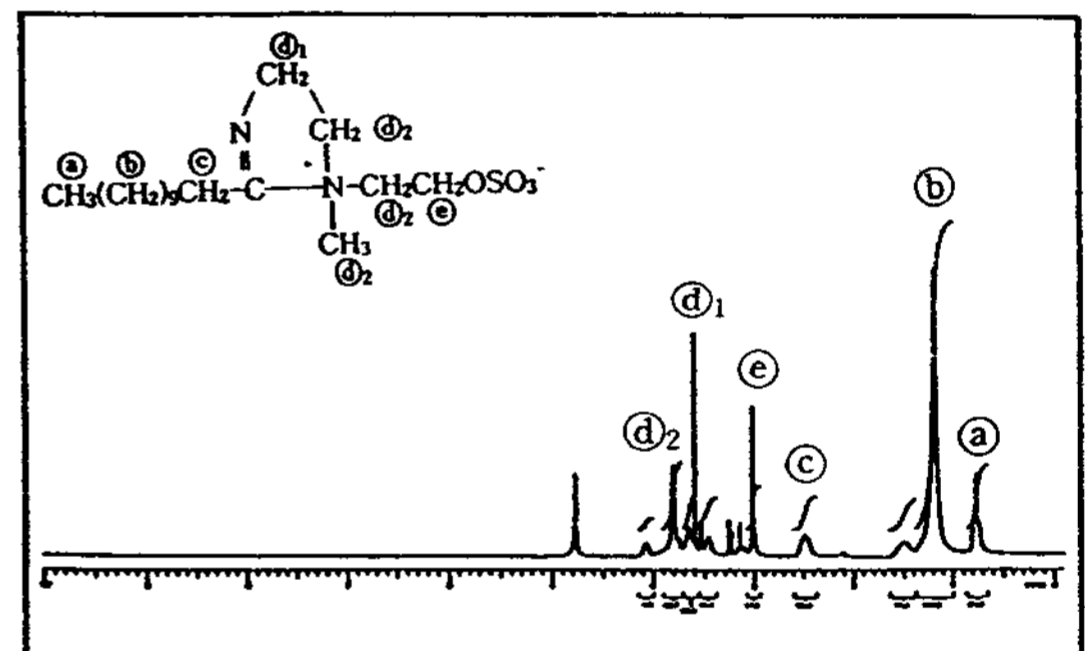


Fig. 6. ¹H-NMR Spectrum of 1-(2-sulfatedethyl)-methyl-2-undecyl-2-imidazolium [IV].

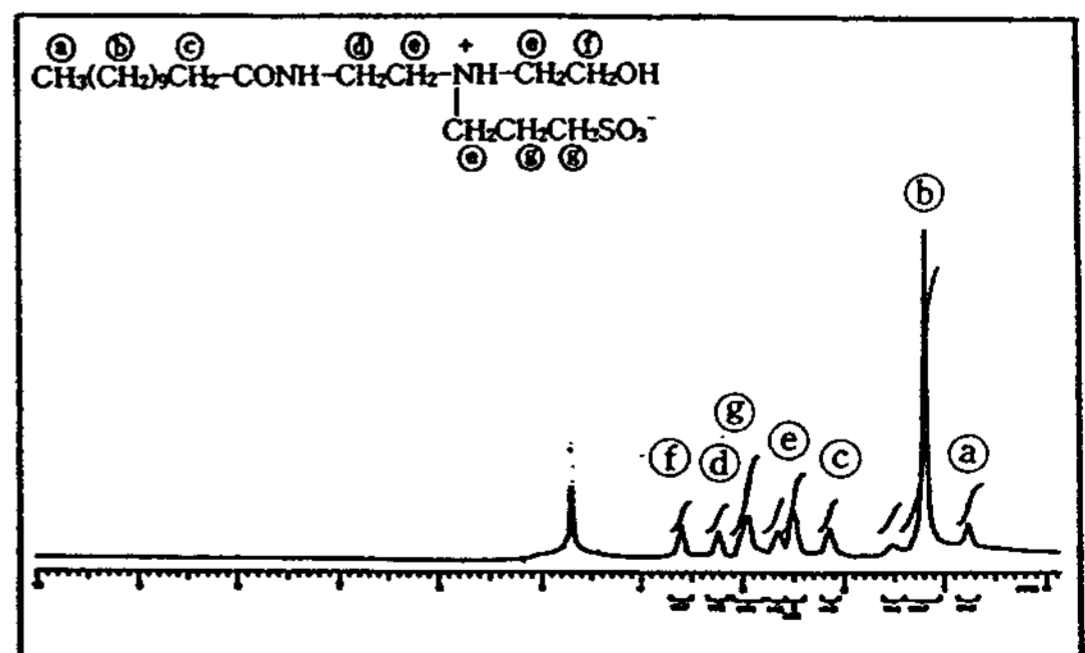


Fig. 7. ¹H-NMR Spectrum of N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-(3-sulfonated propylammonio)]ethyl dodecanoylamide [VI].

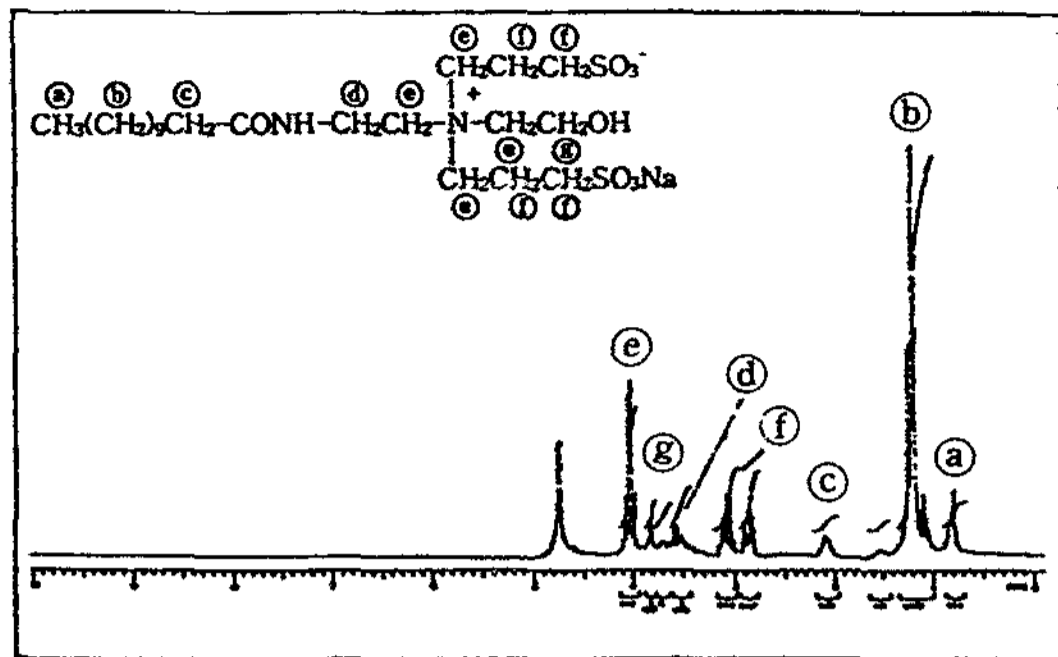


Fig. 8. ¹H-NMR Spectrum of mono sodium N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-disulfonated propylammonio]ethyl dodecanoylamide [VII].

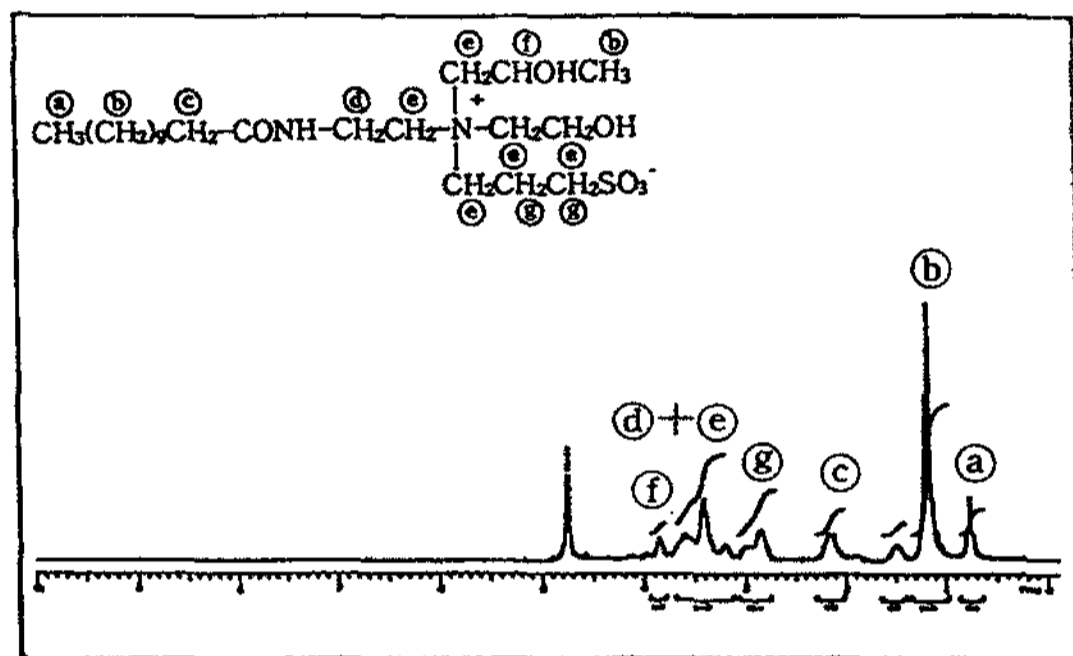


Fig. 9. ¹H-NMR Spectrum of N-[N'-(2-hydroxyethyl)-N'-(3-sulfonatedpropyl)ammonio]ethyl dodecanoylamide [VIII].

IV. 결 론

1-(2-hydroxyethyl)-2-undecyl-2-imidazoline[I]을 출발물질로하여 술폰화 또는 황산화된 이미다졸린 유도체(화합물 III, IV, V)들과 아미드 유도체(화합물 VI, VII, VIII)들을 합성하고 합성 및 반응 조건에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 술폰화 또는 황산화된 알킬이미다졸린류의 수율은 82~89%, R_f 값은 0.7이었으며 아미드류 유도체의 수율은 82~89%, R_f 값은 0.5~0.6이었다. 이들 각각에 대하여 물의 존재여부에 따라 다른 구조의 생

성물이 생성됨을 UV, IR 및 ¹H-NMR 스펙트럼을 통하여 확인하였다.

2. 화합물[IV], [V]를 제외한 4종의 화합물은 산, 염기 조건하에서 뛰어난 가수분해 안전성을 나타냈으며 이미다졸린이 갖는 약한 가수분해 안전성, 물에 대한 불용성 등의 문제를 해결하고 이미다졸린형 양쪽성계면활성제의 특성인 무자극성의 특성 등으로 세제, 분산제 등의 공업적 응용이 가능할 것으로 기대된다.

문 헌

1. A. Chwala, U. S. Patent 2, 211, 001(1941)
2. R. J. Ferm and J. L. Riebsomer, *Chem. Rev.*, 54(4), 593(1954)
3. A. L. Wilson, U. S. Patent 2, 267, 965(1940)
4. C. A. Bergman and E. C. Hansen U. S. Patent 2, 877, 178(1959)
5. H. S. Mannheimer, U. S. Pat., 2, 773, 068 (1956)
6. N. Parris and J. K. Weil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 50, 509(1973)
7. W. M. Linfield and W. R. Noble, *Chem. Spec. Manuf. Assoc. Proc. Mid-Year Meet*, 85 (1973)
8. F. D. Smith and M. K. Sucharski, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53, 69(1976)
9. N. Parris and J. K. Weil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53, 97(1976)
10. U. S. A. Federal Register, Section 191(1963)
11. J. H. Draize, "Dermal toxicity in appraisal of the safety of chemicals in foods, drugs and cosmetics, United States Anociation of Food & Drug Officials"(1959)
12. J. C. Calandra and J. H. Kay, *J. Cosmet. Chem. Soc.*, 13, 281(1962)
13. D. L. Opdyke, H. L. Rubenkoeniz and F. H. Snyder, *Toxi. Appl. Pharm.*, 6, 141(1964)