

弗素系 界面活性劑에 관한 研究 (第1報)

—界面活性 含弗素系 N-長鎖아실 크라운 에테르類의 合成—

孫周煥 · 南基大* · 李承烈 · 蘇富永**

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

**住 養(주)

Studies on the Perfluoro Alkyl Surfactants(I)

Synthesis of Surface Active N-Perfluoroacylmono Aza Crown Ethers

Shon, Joo-Whan · Nam, Ki-Dae*

Lee Seung-Yeoll · So, Bu-Young**

Dept. of Chemical Engin., Inha University

**Dept. of Chemical Process Engin., Chungbuk National University*

***Ka Yang Company Limited*

(Received May 9, 1990)

ABSTRACT

In order to synthesize N,N-di-(polyoxyethylene) perfluoroacyl amines and the surface active monoperfluoroacyl aza crown ethers, it is performed as follow.

Six of N,N-di(polyoxyethylene) perfluoro acyl amines were synthesized from perfluoroalkanoic acids with ethanol followed by oxyethylation with triethylene glycol mono chloride or tetra ethylene glycol mono chloride and six of N-perfluoro acyl monoaza crown ethers by cyclization of corresponding N,N-di(polyoxyethylene) perfluoro acyl amines with p-toluene sulfonic chloride-NaOH/dioxane, p-toluene sulfonyl chloride KOH/dioxane and benzene sulfonic chloride-KOH/dioxane systems.

1. 緒 論

鎖狀 폴리에테르型은 石油에서 大量 生産되는 非 이온性界面活性劑로 分子內 polyoxy ethylene 이 많

은 것은 親水性基와 疎水性基가 어느 程度의 均衡值 를 이룬 것으로 알려져 있고, 이에 대한 大環狀고리 化合物은 1962年 Pedersen 이 發見한¹⁾ 후 金屬化合物과의 複合體에 대한 研究가 進行되었지만 이들에 대한 界面化學的 評價는 아직 分明하지 않다. 그러

나 構造上 親水性基를 갖는 것으로 여겨지는 크라운 에테르類에 適當한 位置에 疎水基를 導入하여 얻는 化合物은 界面活性과 미셀形成能力의 複合基能을 가질 것이라 期待할 수 있다. 크라운에테르의 親水性部分에 疎水性基의 알킬基를 導入시킨 크라운에테르는 Okahara 및 Ikeda 等²⁾이 比較的 쉬운 方法으로 長鎖알킬아민이나 長鎖알킬알데히드에 oligoethylene glycol monochloride와 段階的 알킬化 反應으로 單一 長鎖알킬基를 갖는 oligoxy ethylene alkyl amine 類나 아세틸類을 合成하고 分子內 고리化 反應으로 ethylene oxide가 다른 N-長鎖알킬모노 아자 크라운에테르類나 그의 크라운에테르類를 合成하였고 Htay³⁾는 N-아실基에 의한 N-長鎖아실 모노 아자 크라운에테르를 合成하였다.

一般的으로 界面活性劑는 대부분 一定한 類型의 親水性 部分에 疎水性 化合物을 導入시키는 方法으로 많이 合成하지만 本 研究에서는 疎水性 部分의 炭化水素의 水素原子를 弗素로 置換시킨 舍弗素를 갖는 疎水基를 親水性 部分에 導入시키는 方法으로 進行하였다. 이는 弗素系 界面活性劑는 使用方法과 合成法에 따라 여러가지 化學構造가 可能하다. 다만 弗素有機化合物이 高價이기 때문에 보다 安定한 結合과 合成되어야 한다.

Falk⁴⁾는 N-perfluoroalkyl amide agiridine을, Lagow⁵⁾는 크라운 化合物의 polyoxy ethylene의 水素가 直接 弗素로 置換된 perfluoro crown ether 等의 弗素系 界面活性劑를 合成하였다. 이들은 거의 天然에 存在하지 않고 合成에 存在하고 있지만 이런 弗素系 化合物들은 化學적으로 보다 安定하고 耐藥品性 電氣的 特性 및 特別한 表面特性 등이 있어 樹脂, 染料 및 界面活性劑 等に 광범위하게 製造 使用되고 있다.

弗素系 化合物은 炭素原子數 $C_7 \sim C_{12}$ 인 perfluoro alkyl carboxylic acid나 sulfonic acid 誘導體가 工業적으로 合成되고, perfluoro olefin 化合物의 telomerization에 의하여 perfluoro alkyl iodide를 出發原料로 合成되었고,⁶⁾ perfluoro olefin 化合物의 oligomerization에 의하여 弗素系오리고머 高分子界面活性劑도 合成되고 있다.

本 研究에서는 疎水性 部分인 炭素數 $C_8 \sim C_{10}$ 個의 舍弗素系 알킬 카르복시酸類를 에스테르화한 다음

perfluoro acyl amine에 도달시키고 이의 窒素原子에 親水性基를 갖는 polyoxy ethylene을 導入하여 6種의 N,N-di (polyoxy ethylene) glycol 類를 合成하였다. 그리고 이들을 tosyl 化한 다음 고리화하여 각각의 N-長鎖 舍弗素 아실 모노 아자 크라운에테르類 6種을 合成하고 이들 각각에 대한 構造를 確認하였다.

2. 實驗方法

2-1. 試料 및 機器

疎水性基의 原料로서 使用된 弗素系 알킬 카르복시酸은 perfluoro octanoic acid와 perfluoro decanoic acid는 Alrich 製 一級 試藥을 再蒸溜하여 使用하였고, oligoethylene glycol monochloride 類의 合成에 使用한 ethylene epoxide는 35% NaOH 水溶液으로 精製하여 使用하였다. 有機溶媒인 dioxane 되도록 脫水시켰고, 그 밖의 모든 試藥들은 Tokyo Kasei 製 特級 또는 一級試藥을 使用하였다. ethylene chloro hydrin은 GLC로 確認하고 再蒸溜하였고, 이들 모두를 종이크로마토그래피 또는 가스 크로마토그래피에 의해서 純粹한 것을 確認하였다.

反應裝置는 pyrex 유리로 製作된 200ml 容 四口 플라스크에 鹽化칼슘管이 附着된 還流冷却器, 밀폐된 Hirschberg 젓개, 溫度計 및 滴下 깔대기 등을 附着하여 Yamato Scientific BHR 3A型 恒溫물 중탕 내에서 反應되도록 裝置하였다.

使用機器

- (1) Gas Chromatography ; Shimadzu-GC RIA 型
- (2) 元素分析 ; Yamato MT-3CHN Corder.
- (3) IR-spectrum ; Shimadzu IR-420

2-2. Perfluoro Alkyl Carboxylic Acid의 에스테르화

Ahlbrecht의 方法⁶⁾을 引用하여 合成하였다. 즉 還流冷却器와 滴下 깔대기가 附着된 200ml 容 둥근바닥 플라스크에 0.04mol의 perfluoro octanoic acid 및 perfluoro decanoic acid를 각각 넣고 진한 황산 2~3 방울과 混合시킨 다음 서서히 攪拌하면서 ethyl alcohol 10ml을 少量씩 滴下하면서 2~3時間 加

熱還流反應시켰다. 減壓蒸溜하여 얻은 反應物을 다시 CaCl_2 로 飽和시킨 水溶液 30ml로 2~3회 洗滌한 후 與水 CaCl_2 로 乾燥시키고 3g의 P_2O_5 를 加하여 減壓下 再蒸溜하여 純粹한 에틸에스테르類을 다음과 같이 얻었다.

ethyl perfluoro octanoate

14.66 g (比率 83.5 %) bp. 175°C [文獻值 : 172 ~ 174°C]⁹⁾

ethyl perfluoro decanoate

17.13 g (比率 79 %) bp. 201.5°C

2-3. Perfluoro acyl amine類의 合成

2의 方法으로 얻은 perfluoro alkyl ethyl ester 類를 Kimura의 方法에⁹⁾ 따라 perfluoroacyl amine을 合成하였다. 즉, 20~21°C의 溫度 範圍로 調節되는 恒溫水槽內에서 還流管 및 암모니아가스 導入管을 附着시킨 15ml 容量 둥근바닥플라스크 反應器를 裝置하여 使用하였다.

ethyl perfluorooctanoate 22.1 g (0.05 mole) 또는 ethyl perfluorodecanoate 27.1 g (0.05 mole)를 에테르 50ml에 溶解시키고 서서히 저어주면서 암모니아가스를 注入시켰다. 約 6時間 反應시킨 후 使用된 溶媒를 蒸溜하여 除去하고 벤젠으로 再結晶하여 白色結晶을 얻었다.

perfluorooctanoyl amine

白色結晶, 11.8 g (收率 55 %), mp. 142°C (文獻值 143°C)⁹⁾

perfluorodecanoyl amine

白色結晶, 16.7 g (收率 63 %), mp. 154°C

2-4. Oligoethylene Glycol Monochloride 類의 合成

polyoxyethylene 類를 얻기 위하여 oligoethylene glycol monochloride를 Okahara의 方法¹⁰⁾에 따라 合成하였다.

즉, 還流裝置가 附着된 150ml 容量 둥근바닥 플라스크에 ethylene chlorohydrin 167 g (2.05 mole)을 넣고 觸媒로 特級試藥인 BF_3 etherate (1.2 %) 溶液 100ml에 溶解시키고 還流裝置를 通하여 乾燥된 ethylene oxide 가스를 注入시키면서 80°C 反應溫度內에서 約 5時間 反應시켰다. 이때 무게를 秤量하여

150g이 增加하였음을 確認한 후 反應을 停止하였다. 이들 反應物을 減壓下 分別蒸溜하여 다음과 같은 化合物을 좋은 收率로 얻었다.

triethylene glycol monochloride

47 g (收率 87.1 %) bp. 98°C (0.5 mmHg) [文獻值 99°C (0.5 mmHg)]¹⁰⁾

tetraethylene glycol monochloride

35 g (收率 86.5 %) bp. 131°C (0.5 mmHg) [文獻值 130°C (0.5 mmHg)]¹⁰⁾

2-5. N-polyoxyethylene Perfluoroacyl Amino의 合成

2-5-1. N-(2-hydroxyethyl) perfluoroacyl amine의 合成

잘 精製된 perfluoro alkyl carboxylic acid와 monoethanol amine 과의 縮合反應¹⁰⁾으로 合成하였다. 즉, perfluoroalkyl carboxylic acid類인 perfluorooctanoic acid 8.84 g (0.02 mole) 또는 perfluorodecanoic acid 10.84 g (0.02 mole)을 각각 100 ml의 부탄올에 溶解시켜 還流冷却器 및 滴下 깔대기가 附着된 200ml 容量의 둥근바닥 플라스크에 넣고 서서히 저어주면서 monoethanol amine 2.44 g (0.04 mole) 溶解시킨 butanol 溶液 100ml를 滴下 깔대기를 通하여 1時間 동안 滴加한 후 4時間동안 加熱還流反應시켰다. butanol을 溜去시킨 후 남아 있는 反應物을 ether로 抽出하고 室溫에서 減壓蒸溜하여 粘性이 있는 固體縮合物을 얻었다.

N-(2-hydroxyethyl) perfluorooctanoyl amine 粘性固體 6.1 g (收率 66.7 %)

N-(2-hydroxyethyl) perfluorodecanoyl amine 粘性固體 7.3 g (收率 65.2 %)

이들의 元素分析 結果는 Table 1에 表示하였다.

2-5-2. N-(trioxyethylene) perfluoroacyl amine의 合成

2-4의 方法으로 얻은 triethylene glycol monochloride 9.3 g (0.05 mole)을 butanol에 溶解하여 還流冷却器가 附着된 200ml 容量 둥근바닥 플라스크에 넣고 2-3의 方法으로 合成된 perfluorooctanoyl amine 8.8 g (0.02 mole) 또는 perfluorodecanoyl amine 10.8 g (0.02 mole)와 5g의 sodium ca-

arbonate 를 加하여 加熱還流反應시키고 butanol 을 溜去시킨 후 남아있는 反應物을 에테르로 抽出하여 室溫에서 濃縮하여 얻은 것을 에탄올로 再結晶하였다.

N-(trioxyethylene) perfluorooctanoyl amine
粘油物 6.8 g (收率 66.7%)

N-(trioxyethylene) perfluorodecanoyl amine
粘油物 8.4 g (收率 65%)

이들의 元素分析 結果는 Table 1 에 表示하였다.

2-6. N, N-di(polyoxyethylene) perfluoroacyl amine 類의 合成

窒素原子에 置換된 oxyethylene 의 數가 각각 5, 6, 7 個인 含弗素 非이온性 界面活性劑의 合成을 試圖하였다. 즉 oxyethylene 의 數 $n=5$ 인 化合物은 2-5-1의 方法에 의하여 合成된 N-(2-hydroxyethyl) perfluoroacyl amine 으로부터 出發하여 合成하였다. oxyethylene 의 數 $n=6, 7$ 인 것은 5-2의 方法에 의하여 合成된 N-triethyleneglycol perfluoroacyl amine 으로부터 出發하여 얻었다.

2-6-1. N-(2-hydroxyethyl)-N-(tetraoxyethylene) perfluoroacyl amine 의 合成

2-5-1의 方法에 의하여 얻은 N-(2-hydroxyethyl) perfluoroacyl amine 類와 2-5의 方法으로 얻은 tetraethyleneglycol monochloride 를 鹽基 촉매 存在下에 反應시켰다. 즉 還流 冷却器를 附着시킨 300ml 容量 둥근바닥 플라스크에 N-(2-hydroxyethyl) perfluorooctanoyl amine 13.4 g (0.03 mole) 또는 N-(2-hydroxyethyl) perfluorodecanoyl amine 16.7 g (0.03 mole) 를 넣고 tetraethylene glycol monochloride 0.4 g (0.03 mole) 을 少量씩 加하여 저어주었다. 이때 觸媒로서 粉末狀態로 된 sodium carbonate 5 g 을 加하였다. 還流시키면서 約 6 時間 激烈하게 攪拌하여 加熱 反應시켰다. 常溫으로 冷却시킨 후 反應物을 ethanol 로 2~3 回 洗滌하여 Kugelrohr 의 減壓蒸溜裝置로 다음과 같은 粘性固體 物質을 얻었다.

N-(2-hydroxyethyl)-N-(tetraoxyethylene) perfluorooctanoyl amine 粘性固體 11.3 g (收率 62.0%) bp. 215°C (0.05 mmHg) 이들의 元素分析 結果는 Table 1 에 表示하였다.

2-6-2. N, N-di(trioxyethylene) perfluoroacyl amine 의 合成

2-3의 方法으로 얻은 perfluoroacyl amine 類와 2-4의 方法으로 얻은 triethylene glycol monochloride 를 鹽基 觸媒 存在下에서 反應시켰다. 즉 2-6-1에서와 같은 反應器內에 perfluorooctanoyl amine 12.9 g (0.03 mole) 또는 perfluorodecanoyl amine 15.9 g (0.03 mole) 를 넣고 triethylene glycol monochloride 13.2 g (0.07 mole) 과 sodium carbonate 6.6 g 混合한 것을 少量씩 加한 후 6 時間 동안 激烈하게 攪拌하며 加熱 反應시켰다. 室溫으로 4 時間 放置한 다음 減壓下에 butanol 을 溜去시키고 ethanol 로 2~3 回 洗滌하여 다음과 같은 粘性 固體 物質을 얻었다.

N, N-di(trioxyethylene) perfluorooctanoyl amine 粘性固體, 12.6 g (收率 65.3%)

N, N-di(trioxyethylene) perfluorodecanoyl amine 粘性固體, 14.3 g (收率 64.5%)

2-6-3. N-(trioxyethylene)-N-(tetraoxyethylene) perfluoroacyl amine 의 合成

2-5-2의 方法으로 얻은 N-(trioxyethylene) perfluoroacyl amine 類와 2-4의 方法으로 얻은 tetraethyleneglycol monochloride 를 鹽基 觸媒 存在下에서 反應시켰다. 즉 2-6-1에서와 같은 反應器內에서 N-(trioxyethylene) perfluorooctanoyl amine 10.9 g (0.02 mole) 또는 N-(trioxyethylene) perfluorodecanoyl amine 12.9 g (0.02 mole) 을 butanol 150 ml 에 溶解시킨 후 tetraethyleneglycol monochloride 3.4 g (0.02 mole) 과 sodium carbonate 2.5 g 을 混合하여 加하고 6 時間 동안 激烈하게 攪拌하면서 還流加熱 反應시켰다. 室溫에서 4 時間 放置한 다음 減壓下에 butanol 을 溜去시키고 反應物을 ethanol 로 2~3 回 洗滌하여 다음과 같은 粘性固體 物質을 얻었다.

N-(trioxyethylene)-N-(tetraoxyethylene) perfluorooctanoyl amine 粘性固體, 11.8 g (收率 86%) bp. 252~253°C (0.05 mmHg)

N-(trioxyethylene)-N-(tetraoxyethylene) perfluorodecanoyl amine 粘性固體, 13.5 g

(收率 84.4%) bp. 263°C(0.05mmHg)

이들의 元素分析 結果는 Table 1에 表示하였다.

2-7. N-長鎖含弗素 아실모노아자 크라운 에테르類의 合成

出發原料인 perfluorooctanoic acid 또는 perfluorodecanoic acid를 ester化한 다음 acyl amide를 合成하고 窒素原子에 oxyethylene基의 導入을 위하여 tri 및 tetraethylene glycol을 合成하여 acyl amide와 反應시켜 窒素原子에 置換된 oxyethylene基의 數가 各各 5, 6 및 7個인 開裂化合物을 合成하였다. 또한 이들 化合物의 高리化反應은 高리의 크기에 따라 NaOH와 *p*-toluene sulfonyl chloride 및 KOH와 benzene sulfonyl chloride, KOH와 *p*-toluene sulfonyl chloride 및 KOH와 benzene sulfonyl chloride를 各各 使用하여 行하였으며, 이들 化合物에 대한 物性 및 元素分析 結果等은 Table 2에 表示하였다.

2-7-1. N-長鎖 含弗素아실 모노아자 15-crown-5의 合成

2-6-1의 方法으로 合成한 N-(2-hydroxyethyl)-N-(tetraethylene) perfluorooctyl amine類를 酸 觸媒存在下에 高리化 하였다. 즉 還流冷却器, 滴下 깔대기, 溫度計, Hirschberg 攪拌器를 附着시킨 4口 300ml 容量 둥근바닥 플라스크를 물중탕 恒溫水槽에 裝置하고 100ml의 dioxane에 sodium hydroxide 1.2g(0.028 mole)을 分散시켜 反應器에 넣고 N-(2-hydroxyethyl)-N-(tetraethylene) perfluorooctanoyl amine 4.02g(0.007 mole) 또는 N-(tetraethylene)-N-(tetraethylene) perfluorodecanoyl amine 4.9g(0.007 mole)를 20ml dioxane에 溶解시킨 다음, *p*-toluene sulfonyl chloride 1.33g(0.007 mole)을 20ml dioxane에 溶解시킨 溶液을 滴下 깔대기를 使用하여 少量씩 滴下시켰다. 이때 두 溶液을 30°C에서 3時間에 걸쳐 滴下하면서 激烈하게 攪拌하며 反應시켰다. 反應이 끝난 후 使用된 滴媒를 感壓下 溜去시키고 殘有物을 Kugelrohr 裝置를 使用하여 蒸溜시켜 다음과 같은 化合物을 좋은 收率로 얻었다.

N-perfluorooctanoyl monoaza 15-crown-

5 3.8g(收率 89%)

N-perfluorodecanoyl monoaza 15-crown-

5 4.16g(收率 83%)

이들의 元素分析 結果는 Table 2에 表示하였다.

2-7-2. N-長鎖 含弗素아실 모노아자 18-crown-6의 合成

2-6-2의 方法에 의하여 얻어진 N,N-di(trioxyethylene) perfluoroacyl amine類 3種을 各各 0.007 mole 取하여 NaOH/dioxane系 下에서 2-7-1과 同一한 方法으로 合成하였다.

N-perfluorooctanoyl monoaza 18-crown-

3.4g(收率 74.5%)

N-perfluorodecanoyl monoaza 18-crown-

3.6g(收率 69%)

2-7-3. N-長鎖 含弗素아실 모노아자 21-crown-7

2-6-3의 方法으로 合成한 N-(trioxyethylene)-N-(tetraoxyethylene) perfluoroacyl amine類 3種을 各各 0.007 mole씩을 取하여 benzene sulfonyl chloride/dioxane 및 KOH/dioxane系 存在下에서 2-7-1과 同一한 方法으로 合成하여 이 結果 다음과 같은 黃褐色粘性 物質을 얻었다.

N-perfluorooctanoyl monoaza 21-crown-

7, 3.1g(收率 63%)

N-perfluorodecanoyl monoaza 21-crown-

7, 3.3g(收率 58%)

이들에 대한 元素分析 結果를 Table 2에 一括하여 表示하였다.

2-8. 反應生成物의 分離, 精製 및 確認

本 研究에서 2-2의 方法으로 合成된 ethyl perfluoroalkanoate類와 2-3의 方法으로 合成된 perfluoroacyl amine類에 대하여 融點 및 沸點을 測定하고 2-6의 方法으로 合成된 N,N-(dipolyoxyethylene) perfluoroacyl amine類 6種과 2-7의 方法으로 合成한 perfluoroacyl monoaza crown ether類 6種에 대하여는 우선 純粹한 物質을 얻기 위하여 管 크로마토 그래피, 얇은 膜 크로마토 그래피;

元素分析 및 赤外線 分光光度法으로 分離, 精製한 다음 確認하였다.

2-8-1. 元素分析

2-5 및 2-6에 의하여 合成한 開裂 化合物과 2-7에서 合成된 크라운 化合物에 대하여 元素分析은 yamato MT-3 CHN Corder에 의하여 行하였다.

2-8-2. 管 크로마토그래피

2-6의 方法으로 合成한 N,N-di(polyoxyethylene) perfluoroacyl amine類 6種과 2-7의 方法으로 合成한 perfluoroacyl monoaza crown ether類 6種에 대하여 다음과 같이 管 크로마토 그래피를 行하였다. 즉, 안지름 1cm, 길이 40cm인 column에 silicagel (Wako 製 G-200)을 채우고 n-hexane-acetone (10:1, v/v)의 混合溶媒를 移動相으로 하여 展開시켰다. 이때 移動相의 流速은 1ml/min. 되게 하고 15ml씩 分割하여 溜分을 取한 다음 濃縮하였다.

2-8-3. 얇은 膜 크로마토그래피

本 實驗에서 使用된 plate은 E. Merck 製 DC-Alufolien Kiesel Gel 60F를 5×20cm로 하여 使用하였다.

各 試料를 ether에 約 20%의 濃度로 溶解한 후, 유리 毛細管을 使用하여 plate 下端 25mm에 點적시키고 ether를 約 10分동안 바람으로 乾燥시킨 후 展開槽에 넣고 展開溶媒를 plate에 닿지 않도록 뚜껑을 닫고 約 1時間동안 放置시켜 展開槽內를 展開溶媒로 充滿시켰다. 다음, 展開槽의 內壁을 따라 溶媒를 plate에 닿지 않게 流入시키고 plate 下部가 10mm 잠기도록 25℃에서 130~140mm 높이까지 展開하였고 展開溶媒로는 Selue의 方法에 따라 Eto Acyclohexane (80:20, v/v) 및 Ethyl Acetate - MeOH (92:8, v/v) 등 두 種類의 混合溶媒를 使用하였고, perfluoroacyl monoaza crown 化合物에 대해서는 Inoukuma의 方法으로 展開溶媒로서 ethylene glycol 및 n-hexane-acetone (20:1, v/v)를 각각 使用하였다.

點적은 Dragendorff 試藥을 使用하여 檢出하였다.

Dragendorff 試藥의 製法

bismuth subnitrate 8g을 25%의 窒酸 25ml에 녹인 溶液과 요오드화 칼슘 20g을 18.3% 鹽化

水素酸과 물 5ml의 混合溶液에 넣어 混合하면서 橙赤色이 나타날 때까지 물을 加하여 約 95ml의 試藥溶液을 만들었다.

2-8-4. 赤外線 스펙트럼

2-3의 方法으로 合成한 ethyl perfluoroalkanoate類 2種과 2-4의 方法으로 合成한 perfluoroacyl amine類 2種 및 2-7 및 2-8의 方法으로 合成한 化合物에 대하여 2-8-2의 方法으로 分離하여 얻은 N,N-(dipolyoxyethylene) perfluoroacyl amine類 6種과 N-perfluoroacyl monoaza crown ether類 6種 등 合計 12種의 化合物의 赤外線 스펙트럼은 Shimadzu IR-420 赤外線 分光光度計로 얻었고 그 結果는 Table 4에 각각 表示한 바와 같다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1. Perfluoroalkyl Carboxy Acid의 에스테르化 反應

할로젠 元素의 一種인 弗素는 存在量을 豫상하기는 어렵지만 통계적으로는 炭素보다 많다고 報告되어 있다. 弗素資源으로 종래에 많이 利用되었던 것은 弗素의 含量이 많은 天然水晶石(Na_3AlF_6)과 형석(CaF_2) 등이 있으나 現在 工業的인 弗素化合物 製造는 磷鑛石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$)에서 磷酸製造時 副產物로 生産되고 있다.

最近 弗素化合物의 特異한 物性 즉 熱的, 化學的으로 安定하고 毒性이 적고 電子抱獲能力, 高密度, 熱傳導性 및 表面張力 低下能力 등으로 因하여 合成樹脂, 醫藥, 農藥, 코팅제 및 界面活性劑 合成의 材料로서 有機弗素化合物의 用途가 漸次 增加되고 있다.

특히 弗素系 界面活性劑는 現在 市販되고 있는 "Asahi Glass Co. LTD" 製의 "Surflon" 製品이 그 좋은 例이다. 이들 界面活性劑의 合成에 많이 利用되는 有機弗素化合物은 alkane系의 水素 대신에 弗素로 置換된 炭素數 6~10個 사이의 이른바 perfluoroalkane의 carboxy酸 誘導體와 surfonic 誘導體가 大部分이며 trifluoroacetic acid가 1922年 Swurts에 의하여 合成된 이래 perfluoropropionic acid와 perfluorobutyric acid가 Haszeldine에 의

하여 合成되었고 A. R. Diesslin 등은 電氣分解法으로서 여러 種類의 hydrocarbon acids에 相當하는 perfluoro acid를 製造하고 그 物性에 관한 研究結果를 報告하였다.

또한 telomerization으로 製造된 perfluoro iodide 化合物을 發煙黃酸으로 處理하여 COOH로 變換시키는 方法이 Hauptschein 등에 의하여 開發되었으며 이것을 利用하여 R_F -요오드化合物을 單段階로서 R_F -carboxy 酸으로 만들 수 있다.

本 研究에서는 우선 中間體로서 ester 化合物을 合成한 다음 amide 化 하였는데 이들 perfluoroalkyl acid의 ester 化合物은 弗素系 界面活性劑 合成에 있어서 弗素原子的 큰 電子親和度로 인하여 perfluoro alkyl기의 親水基 도입이 困難하므로 surfonic acid 또는 carboxyl acid 및 아크릴酸 ester 등이 親水基 導入을 위한 連結部로서 많이 사용된다.

이러한 ester 化 反應은 弗素로 치환된 酸이나 혹은 alcohol에 弗素化되지 않은 化合物과의 反應으로서 일반적으로 觸媒를 사용하여 특히 carboxylic acid와의 反應으로 古典적인 것은, anhydrous trifluoroacetic acid에 ethyl alcohol과의 反應으로 82% trifluoroacetic acid와 물의 8對2 共沸 混合物과 진한 黃酸, P_2O_5 와의 反應으로 73% sodium trifluoroacetic acid로부터 90%의 ethyl ester 化合物이 얻어지며¹¹⁾ 또한 弗素화된 acyl halide를 alcohol과 직접 反應시켜 環流하여 얻는 方法 등이¹²⁾ 있지만 收率이 좋지 않다.

本 實驗에서는 共沸混合物이 얻어지는 難點을 改良한 Donard의 合成方法에 따라 ethyl을 長時間에 걸쳐서 천천히 直加하여 再蒸溜하면 生成된 diethyl ether는 34~35°C에서 분리되고 未反應 ethyl alcohol과 물, ethyl ester 混合物을 再蒸溜하여 目的하는 ethyl ester 化合物을 얻었다. 즉, 2-2의 方法으로 ethyl perfluorooctanoate와 ethyl perfluorodecanoate를 좋은 收率로 合成하였다.

3-2. Perfluoroacyl Amine類의 合成

2-3의 方法으로 合成된 perfluoroacyl amine은 親水基를 導入하기 위한 手段으로 合成된 것으로서 合弗素, 窒素系에 대하여는 系通的인 研究가 되어있지 않고 perfluoro ester를 出發原料로 ethanol

溶媒下에 窒素置換 弗素化合物에 대하여 몇가지 報告가 있을 뿐이다. 最近에는 perfluoro carboxylic acid을 出發原料로 하여 N-alkyl perfluoroalkane amide型 界面活性劑 合成에 관하여 Masayoshi, Kita¹³⁾ 등의 많은 報告가 있다.

perfluoro carboxy acid을 거쳐서 amide 化的 反應은 Kimura¹⁶⁾ 등이 perfluorooctanoic acid을 thionyl chloride와 反應하여 acyl chloride 化하고 N,N-dimethylamino propylamine과의 反應으로 amine amide 誘導體를 合成한 方法 등이 있고 纖維處理劑의 合成目的으로는 perfluorosulfon 酸의 鹽化合物을 암모니아와 反應시켜 ester amine을 얻는 것이 있고 perfluoro methylester와 amino alcohol과의 反應으로 N-ethyl N-ethanol-perfluoroacyl amide의 合成方法 등이 있으며 窒素原자를 포함한 環狀化合物은 perfluoroacyl chloride와 ethylene imine과의 反應으로 1-perfluoroacyl aziridine을 合成한 것 등이 있다. 따라서 perfluoroacyl amine을 얻기 위하여서는 perfluoro 黃酸에스테르 鹽化合物을 alcohol과 反應시켜 ethyl ester를 거쳐 acyl amine 化合物을 만드는 方法, 또는 直接 암모니아와의 反應으로 製造하는 方法과 carboxylic acid을 ester 反應을 거쳐 ammonia와의 反應으로 얻는 方法 등이 있다.

또 다른 amide 反應 즉, N-perfluoroalkyl N-alkyl 化合物의 境遇에 있어서, alkyl 基의 炭素數가 增加할 수록 bp와 mp가 增加하는 傾向을 보이고 있는 것도 興味로운 일로서 이러한 合成에 대한 研究報告도¹⁴⁾ 있다. 本 實驗에서는 親水基의 導入을 위한 perfluoro acylamine 化合物은 2-4 方法으로 合成하였는데 이때 反應器 속에 들어가는 NH_3 gas의 溫度를 똑같이 調節하여 反應시켜 perfluorooctanoyl amine과 perfluorodecanoyl amine 化合物을 좋은 收率로 合成하였다.

3-3. N, N-(Poloxyethylene) Perfluoroacyl Amine類의 合成

弗素 界面活性劑의 合成은 fluorocarbon으로 만드는 段階와 이것에 다른 官能基를 結合시키는 段階로 區分된다.

이들의 官能基는 陰 ion, 陽 ion, 非 ion 性的의 親水

性基 또는 중합을 시키기 위한 二重結合을 가진 基들이다.

perfluoroalkyl acid 또는 sulfonic acid는 강한 酸性基를 가지고 있기 때문에 그대로 解離酸의 形態이며 따라서 알카리 또는 그밖의 金屬鹽의 陰 ion 界面活性劑로 될 수 있다.

그러나 이와 같은 水溶性基가 疎水性이 강한 perfluoroalkyl 基에 直接 結合한 界面活性劑는 低溫인 水溶液中에서 析出되기 쉽고 Kraft Point가 높은 缺點이 있다.

즉, $n-C_{17}F_{35}SO_3Na$, $n-C_{17}F_{35}SO_3K$ 의 Kraft Point는 각각 $75^{\circ}C$ 와 $80^{\circ}C$ 에 達하고, 이 以下의 溫度에서는 micelle이 凝固하여 水和되어진 界面活性劑가 析出한다. 그러나 이때 perfluoroalkyl 基와 親水基 사이에 炭化水素系의 alkylene 基를 導入하면 Kraft Point를 低下시켜 水溶液의 溶解度を 增加시킬 수 있다.

따라서 實用的으로 R_pCOOH 또는 R_pSO_3H 酸에 amine 같은 加水分解되기 어려운 結合을 連結部로 使用하여 다른 親水性基를 導入함으로써 여러가지 特性을 가진 界面活性劑를 合成하고 있다.

이들 兩 ion은 各種鹽의 形態로 그리고 兩쪽性 化合物은 perfluoroalkyl betaine으로 製造되며 非 ion性으로는 perfluoroalkyl 化合物에 ethylene oxide의 附加物이 많이 利用되고 있다.

1930年 독일의 C. Scholker 등이 脂肪酸에 polyoxyethylene glycol를 反應시켜 ethylene oxide系의 非 ion性 界面活性劑를 合成한 후 石油化學의 發展에 따라 原料供給이 大量化되어 크게 發展하였다.

이들 化合物은 一般的으로 活性水素를 갖고 있는 疎水部에 알카리 또는 酸을 觸媒로 使用하여 ethylene oxide를 附加시켜 合成하며 이 反應은 觸媒의 種類, 活性水素化合物의 酸性度차이에 따라 反應機構나 重合度の 分布가 달라진다. 非 ion性 界面活性劑에 있어서 ethylene oxide 附加反應의 考察은 매우 흥미로운 것이며, polyoxyethylene 化合物의 溫度-溶解度와의 역비례관계 또한 전적으로 親水基의 水和程度에 依存하며 이들 unit의 조절로 界面活性劑의 合成이 可能한 것이다.

初期의 出發原料로서는 long chain α -olefin 등이 있으나 그 후 secondary alcohol, oxoprimary alc-

ohol 등이 사용되었다.

이들에 대한 EO의 附加反應은 2段階反應으로 생각할 수 있다. 우선은 EO가 親油部에 單分子附加反應을 하는 것이고, 다음 段階로 重합으로 이른바 polyoxyethylation이 되는 것이다.¹⁵⁾

이 反應은 鹽基觸媒下에서 EO의 ring opening은 疎水 anion이 ring carbon을 攻擊하여 EO單分子가 置換된 anion이 生成되는 느린 速度의 段階인 S_N1 과 置換된 陰 ion이 다른 疎水性分子와의 빠른 陽性子交換反應이 되는 S_N2 反應으로 되어 있다.

이때 이들 反應은 生成된 陰 ion의 酸性도에 存在하게 되며 다음의 重合段階에서는 ring opening反應이 進行된다. 즉 置換反應이 되어진 polyoxyethylene anion이 親核體로서 附加反應이 進行되는 것이다.

酸 觸媒下에서의 EO의 附加反應은 鹽基 觸媒下에서의 처럼 明確하지는 않으며, 아마도 速度決定段階는 EO의 착산의 反應성에 依存하는 것으로 알려져 있다.

이러한 형태는 親核體의 S_N1 反應으로서 ring opening 反應에 있어서는 確實한 影響을 주고 있지만 결합형성에 관한 한 親核體의 정도는 無視할 정도이다. 다만 S_N1 反應의 速度는 親核體의 構造에 依存하는 것으로 反應條件 즉 觸媒, 溶媒 등에 따라서 steric effect, electronic effect 등이 重要因子로 생각된다.

이러한 EO의 附加反應 化合物中에서도 polyoxyethylene alkylamide는 重要的 位置를 차지하고 있는 것으로서 alkanolamide와 polyoxyethylene alkylamide의 두 種類가 있는데 EO이외의 原料로서는 ethanalamine, fatty acid, fatty acid amide 등이 使用된다.

그러나 polyoxyethylene alkylamide에 관한 研究는 相對적으로 저조한 形편이지만, 이들 중에서도 N, N-置換化合物 즉 Ninol型 등은 상당히 흥미있는 것이라 할 수 있다.

polyoxyethylene amide는 다음의 두가지 方法으로 合成되어 진다. 즉 一般的인 製法인 alkylamide와 EO로부터 얻는 方法과 mono 또는 dialkanolamide로부터 얻는 것이다. 또한 dialkanolamide에 $(m+n)$ mole의 EO를 附加시킴으로써 Ninol型 化合物을 合成할 수 있고, 이 合成法 등을 參酌하여

ethylene halohydrin 이나 polyoxyethylene glycol 등을 사용하여 위의 化合物들을 合成한 研究報告가 있다.

한편, Kimura¹⁶⁾ 등은 perfluorooctanoic acid 와 monodiethanolamine 과의 縮合反應으로 舍弗素 Ninol 型 非 ion 性 界面活性劑를 合成한 바 있으며 Chakovskoy 등이 glycol monochloride 를 사용하여 polyoxyethylene 基를 도입한 그 方法에 따라 perfluoroalkyl amide 에 EO 基를 도입하였다.

oligoethylene glycol 을 monochlorination 하면 di, 또는 未反應 oligoethylene glycol 의 混合物이 생기며 이 混合物로부터 目的物의 分離가 어려운 점 이 있다. 따라서 $BF_3 \cdot etherate$ 의 存在下에서 ethylene chlorohydrin 을 Polyoxyethylation 하여 oligoethylene glycol monochloride 를 合成하였다.

이 反應으로 ethylene chlorohydrin 에 加하는 EO 의 量을 調節함으로써 目的하는 tri 및 tetraethylene glycol monochloride 를 얻을 수 있었다.

窒素原子에 置換反應은 alkylamide 와 oligoethylene glycol monochloride 의 反應으로 sodium carbonate 의 存在下에 solvent 없이 行하여 좋은 收率로 얻을 수 있었다.

따라서 4級 암모늄鹽이 生成되는 副反應은 상당히 抑制되는 것을 알 수 있었다.

이들 化合物은 黃色油狀物質로 얻어지며 蒸溜하여 精製하였다.

3-4. Crown Ether類 合成反應에 관한 考察

크라운 化合物의 정의로서 엄밀한 의미가 정해져 있는 것은 아니지만 一般的으로 電子供與性原子로서 O, N, S 등의 hetero 原子를 環狀構造중에 가지고 있어 陽 ion 을 捕捉할 수 있는 能力을 가진 化合物을 總稱하는 것으로, 이들 가운데 가장 많이 研究되어 있는 것은 電子供與原子로서 酸素를 가지고 있는 大環狀 polyether 를 crown ether 라고 부르며, O 電子中 一般部分을 N 및 S 原子로 置換된 aza 및 thio crown ether 등이 있다.

오늘날 crown ether 라고 불리우는 一群의 化合物이 體系화된 것은 Pedersen 에 의한 것이지만 以前에도 이들과 關聯이 있는 cyclic polyether 類는 1937 年 Ziegler 등이 hydroquinone 으로부터 얻었고 1956

年 Sichert - Modrow 등은 catecol 로부터 crown compound 와 類似한 大環狀 ether compound 를 合成하였다. 그 후 Stewart 등이 1957 年에 ethylene oxide 를 벤젠 溶媒內에서 $ZnEt_2$ 의 觸媒下에 cyclic tetramer, 즉 12-crown-4 를 10%의 收率로 合成하는데 成功하였다.

따라서 oxyethylene 基를 反復單位로 한 環狀化合物의 合成方法도 여러가지이나 가장 重要한 問題는 고리 形成反應에서 線狀 polymer 의 副生을 抑制하는 것이다. 이것의 一般的 合成方法으로는 Williamson 反應을 비롯하여 一般의 ether, 二次 amine, thioether 合成의 基本反應을 두개의 作用基를 가진 化合物에 對하여 應用하는 手段으로 合成하는 境遇가 많은데, 특히 線狀 polymer 의 生成을 抑制할 目的으로는 高度稀釋法, 二段縮合法 및 template 反應 등이 利用된다.

ethylene oxide 의 cyclooligomerization 은 商業적으로 重要하며 約 10 餘年 前부터 急速히 研究되기 始作해서 Dale 등은 觸媒와 dioxane 溶液內에서 BF_3 를 사용하여 高度稀釋法이 아닌 方法으로 15-crown-5, 18-crown-6, 21-crown-7 등을 比較的 좋은 收率로 合成하였다.

이들도 template effect 에 對한 言及이 있었으나, 1972 年 Greene¹⁷⁾ 에 의하여 이러한 概念이 導入되었는데, 고리化 反應에 있어서 中間體인 開裂化合物과 陽 ion 과의 사이에 相互作用을 糾明하였으며, 그後 고리의 크기와 金屬 陽 ion 과의 相互作用이 ethylene oxide 의 環化反應에 있어서 좋은 收率을 獲得하는 方法임이 證明되었다. 한편, 界面活性 環狀 polyether 가 Cinguni¹⁸⁾ 등에 의하여 $LiAlH_4$ 를 觸媒로 하고 tosyl 化 反應과 수많은 段階를 通하여 처음 合成되었는데 岡原 등은 合成을 簡便하게 하기 위하여 oligoethylene glycol 로부터 一段階로 좋은 收率로 目的物을 얻을 수 있었다.

즉, 適當한 길이의 polyoxyethylene glycol 과 鹽化 tosyl 을 같은 物數로 混合하여 dioxane, diglyme 등의 에틸系 溶媒中에 template 效果가 큰 金屬 수산화물 粉末의 混濁液을 滴加하여 攪拌함으로써 15-crown-5 및 18-crown-6 등을 얻었고, alkane 1,2 diol 의 ethylene oxide 附加體에서도 같은 方法에 의하여 알킬기를 가진, 置換 크라운에테르를 40

% 이상의 收率로 얻었다.

이러한 方法의 特徵은 종래의 2個의 分子間의 縮合에 依한 고리화 反應에서 進一步하여 長鎖 polyoxyethylene 未端에 고리화하기 쉬운 tosyl 基를 導入함과 同時에 金屬이온의 template 效果를 利用하여 分子內 고리화 反應을 達成할 수가 있다.

또한 官能基를 가지고 있는 aza crown 化合物의 合成等도 이와 類似한 反應을 通하여 oligoethylene glycol dichloride 或은 ditosylate 등과 제 1 차 아민과의 反應等으로 얻을 것으로 기대된다.

그리하여 本 實驗에서는 N-(polyoxyethylene) perfluoroacyl amine 類 6 種을 合成하여 分子內 고리화 反應을 試圖하였다. 즉 homogeneous polyoxyethylene perfluoroacyl amine 類을 dioxane 內에서 알칼리 金屬水酸化物 存在下에 *p*-toluene sulfonyl chloride 또는 benzene sulfonyl chloride 로 處理하여 좋은 收率로 N-perfluoroacyl monoaza cro-

wn ether 類 6 種을 合成할 수 있다.

이러한 反應에서 각각의 고리크기에 대한 template 效果 및 高度稀釋法을 考慮하여 15-crown-5 의 化合物에서는 sodium hydroxide 을 使用하였고 18-crown-6 과 21-crown-7 인 化合物에서는 金屬의 ion 半徑이 보다 큰 potassium hydroxide 을 使用하였으며 分子間의 衝突頻度를 낮추고 分子內 고리화 反應을 促進시키기 위하여 反應物을 각각의 適下 깔대기를 通하여 同時에 長時間에 걸쳐 適下하였다.

한편 反應後의 알칼리金屬 鹽化物이나 알칼리金屬 鹽化物의 錯鹽을 減壓下 分別蒸溜하여 粘性이 있는 固體物質로서 perfluoroacyl monoaza crown ether 類의 純粹한 化合物을 6 種 얻을 수 있었다.

3-5. 反應生性物의 分析 및 確認結果에 대한 考察

2-3 의 方法으로 合成한 perfluoroacyl amine 類

Table 1. Analytical Data of N-(Polyoxyethylene) Perfluoroacylamine

Comp.	Formula	Calc. M. W.	Bp. (°C)	Elementary Analysis					
				C	Calc. H	N	C	Found H	N
I'	C ₁₀ H ₆ F ₁₅ NO ₂	457	185~187	25.70	1.28	2.99	25.50	1.45	3.01
III'	C ₁₄ H ₁₄ F ₁₅ NO ₄	545	181	30.27	2.52	2.52	30.50	3.57	2.40
IV'	C ₁₂ H ₆ F ₁₉ NO ₂	557	197~198	25.40	1.06	2.47	25.20	1.30	2.50
VI'	C ₁₆ H ₁₄ H ₁₉ NO ₄	645	192	29.31	2.13	2.14	29.30	2.10	2.20
I	C ₁₈ H ₂₂ F ₁₅ NO ₆	597	206~207	34.12	3.48	2.21	34.10	3.50	2.10
II	C ₂₀ H ₂₆ F ₁₅ NO ₇	641	201	35.45	3.84	2.07	35.50	3.90	2.10
III	C ₂₂ H ₃₀ F ₁₅ NO ₈	685	209~210	36.62	4.16	1.94	36.60	4.20	1.92
IV	C ₂₀ H ₂₂ F ₁₉ NO ₆	697	228~230	32.74	3.00	1.90	32.75	2.95	2.00
V	C ₂₂ H ₂₆ F ₁₉ NO ₇	741	230~231	33.97	3.34	1.80	34.00	3.30	1.85
VI	C ₂₄ H ₃₀ F ₁₉ NO ₈	785	252~253	35.08	3.65	1.70	35.10	3.60	1.80

Compounds :

- I'; N-(hydroxyethyl) perfluorooctanoyl amine
- III'; N-(trioxyethylene) perfluorooctanoyl amine
- IV'; N-(hydroxyethyl) perfluorodecanoyl amine
- VI'; N-(trioxyethylene) perfluorodecanoyl amine
- I ; N-(hydroxyethyl)-N-(Tetraoxyethylene) perfluorooctanoyl amine
- II ; N,N-Di(trioxyethylene) perfluorooctanoyl amine
- III ; N-(trioxyethylene)-N-(tetraoxyethylene) perfluorooctanoyl amine
- IV ; N-(hydroxyethyl)-N-(tetraoxyethylene) perfluorodecanoyl amine
- V ; N,N-Di(trioxyethylene) perfluorodecanoyl amine
- VI ; N-(trioxyethylene)-N-(tetraoxyethylene) perfluorodecanoyl amine

Table 2. Analytical Data of N-perfluoroacyl monoaza crown ether

Comp.	Formula	Calc. M. W.	Bp.	Elementary Analysis					
				Calcd			Found		
				C	H	N	C	H	N
VII	C ₁₈ H ₂₀ F ₁₅ NO ₅	615	224	35.12	3.25	2.28	35.10	3.20	2.30
VIII	C ₂₀ H ₂₄ F ₁₅ NO ₆	659	233	36.42	3.64	2.12	36.30	6.70	2.10
IX	C ₂₀ H ₂₀ F ₁₅ NO ₅	703	239~240	37.55	2.80	1.96	33.80	2.50	2.10
X	C ₂₀ H ₂₀ F ₁₉ NO ₅	714	241~243	33.57	2.80	1.96	33.80	2.50	2.10
XI	C ₂₂ H ₂₄ F ₁₉ NO ₆	759	248	34.78	3.16	1.84	35.00	3.00	2.00
XII	C ₂₄ H ₂₈ F ₁₉ NO ₇	803	268~269	35.87	3.49	1.74	36.00	3.50	1.85

Compounds :

- VII ; N-perfluorooctanoyl monoaza 15-crown-5
 VIII ; N-perfluorooctanoyl monoaza 18-crown-6
 IX ; N-perfluorooctanoyl monoaza 21-crown-7
 X ; N-perfluorodecanoyl monoaza 15-crown-5
 XI ; N-perfluorodecanoyl monoaza 18-crown-6
 XII ; N-perfluorodecanoyl monoaza 21-crown-7

2種, 2-4의 方法으로 合成한 N-(polyoxyethylene) perfluoroacyl amine 類 2種, 2-6의 方法으로 合成한 N,N-di(polyoxyethylene) perfluoroacyl amine 類 6種 및 2-7의 方法으로 合成한 N-perfluoroacyl monoaza crown ether 類 6種에 대한 元素分析 結果는 Table 1, 2와 같다.

Table 1에서 보는바와 같이 元素分析의 結果 모두 理論値와 近似한 수치를 나타내었다. 이들에 대한 얇은 膜 크로마토그래피를 行하여 R_f 값을 求하였고 管 크로마토그래피로 純粹하게 分離하였다. 또한 赤外線 스펙트럼을 行하여 反應生成物을 確認하였다.

3-5-1. 얇은 膜 크로마토그래피 結果

2-6의 方法으로 合成한 N,N-(polyoxyethylene) perfluoroacyl amine 類 6種과 2-7의 方法으로 合成한 N-perfluoroacyl monoaza ether 類 6種에 대한 것을 각각 2-8-1의 方法으로 얇은 膜 크로마토그래피를 行한 結果의 R_f 값을 Table 3에 一括 表示하였다.

이들의 結果를 全般的으로 보아 開烈化合物에 있어서 ethyl acetate-MeOH(92:8, v/v)系로 展開한 경우가 ethyl acetate-cyclohexane(80:20, v/v)系의 경우보다 R_f 값이 약간 크게 觀察되었고 crown 化合物의 경우는 n-hexane-acetone(20:1,

Table 3. Results of Thin Layer Chromatography of N-(polyoxyethylene)-perfluoroalkane amide and N-perfluoroalkanoyl monoazacrowns

Comp.	R _f values X 100			
	A	B	C	D
I	42	44		
II	40	46		
III	38	48		
IV	47	49		
V	44	54		
VI	39	55		
VII			48	53
VIII			53	56
IX			50	47
X			49	40
XI			55	44
XII			57	50

plate ; E. Merck DC-Alufolien Keselgel 60 F (20 X 20 cm)

Developer : A ; EtoAc-cyclohexane (80 : 20, v/v)

B ; EtoAc-MeOH (92 : 8, v/v)

C ; Ethylene glycol

D ; n-Hexane-acetone (20 : 10, v/v)

Detection of Spot : Spray chromatography
with Dragendroff Reagent

Condition : Temperature ; 25°C

Relation humidity ; 50 - 60%

Compounds :

I ; N-(hydroxyethyl)-N-(tetraoxyethylene) perfluorooctanoyl amine

II ; N,N-Di(trioxyethylene) perfluorooctanoyl amine

III ; N-(trioxyethylene)-N-(tetraoxyethylene) perfluorooctanoyl amine

IV ; N-(hydroxyethyl)-N-(tetraoxyethylene) perfluorodecanoyl amine

V ; N,N-Di(trioxyethylene) perfluorodecanoyl amine

VI ; N-(trioxyethylene)-N-(tetraoxyethylene) perfluorodecanoyl amine

VII ; N-perfluorooctanoyl monoaza 15-crown-5

VIII ; N-perfluorooctanoyl monoaza 18-crown-6

IX ; N-perfluorooctanoyl monoaza 21-crown-7

X ; N-perfluorodecanoyl monoaza 15-crown-5

XI ; N-perfluorodecanoyl monoaza 18-crown-6

XII ; N-perfluorodecanoyl monoaza 21-crown-7

v/v)系보다 ethylene glycol 을 溶媒로 展開한 것이 R_f 값이 더 크다.

따라서 이러한 方法이 舍弗素有機化合物의 分離 및 確認方法으로 使用하기에 適當한 것으로 생각된다.

3-5-2. 赤外線 스펙트럼의 結果

本 研究에서 合成된 perfluoroalkyl amide 및 perfluoroalkyl ester 等 4 種의 化合物에 대하여 얻은 赤外線 吸收스펙트럼의 例를 Fig. 1 에 나타내었고 2-4 및 2-5 의 方法에 따라 合成되어진 N-(polyoxyethylene) perfluoroalkyl amide 6 種 및 N-perfluoroalkyl monoaza crown ether 6 種에 대한 吸收特性을 Table 4 에 表示하였다.

이들에 대한 赤外線 스펙트럼을 比較하여 검토하여 (I), (II), (III) 모두 1100~1300 사이에서 CF 특성을 보이고 있으나 (I)에서 觀察하였던 carbonyl group 에 의한 1780 cm^{-1} (VS)에서의 吸收特性과 $3300\sim$

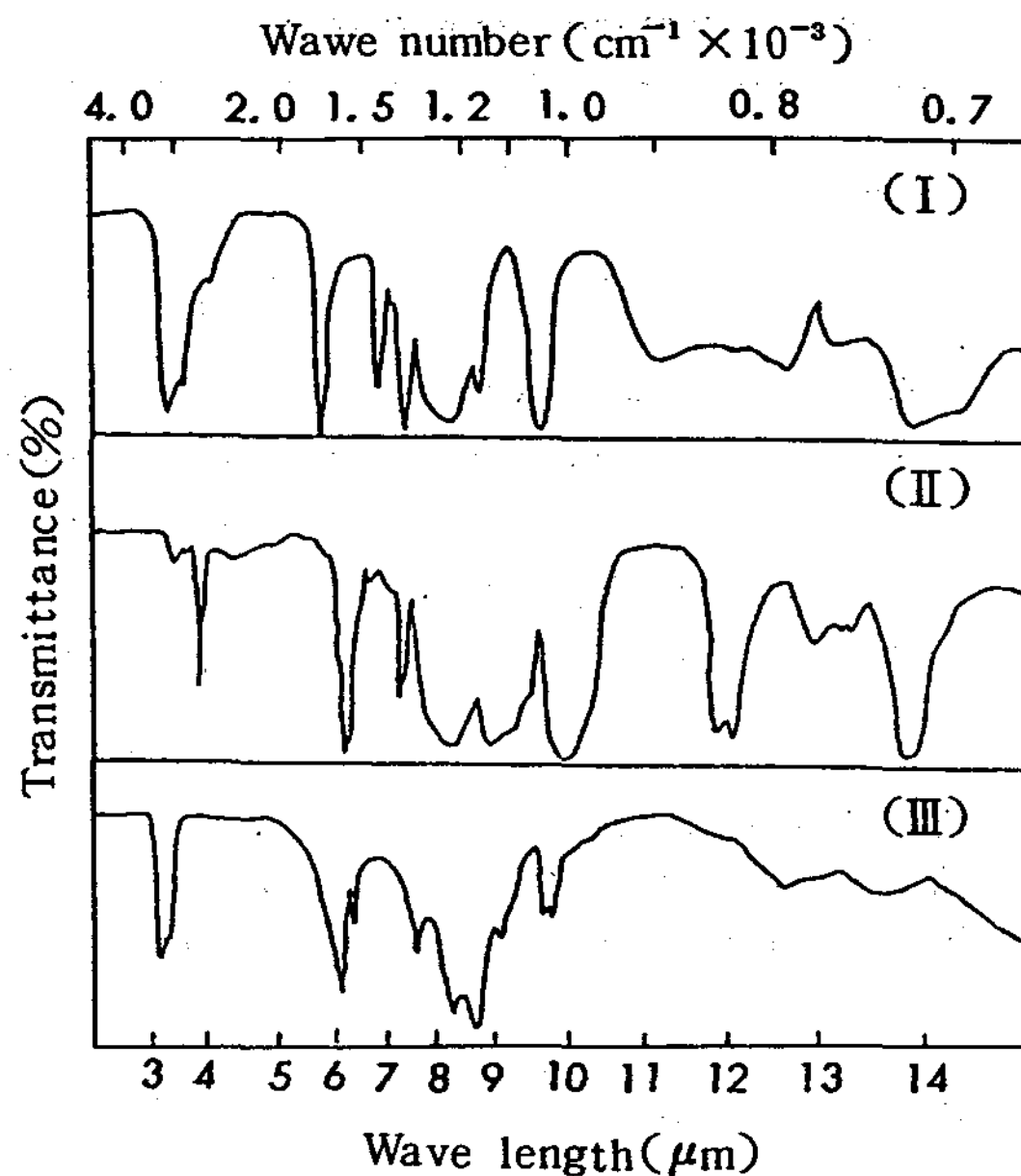


Fig. 1. Infrared spectra of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanoyl derivatives(KBr disk)

- I. perfluorooctanoic acid
- II. ethylperfluorooctanoate
- III. perfluorooctanoyl amine

3600 cm^{-1} 부근에서의 hydroxyl group 에 의한 흡수대가 (II), (III)에서는 觀察되지 아니하였고 (I)에서는 OH의 存在가 觀察되지 아니하고 ester의 C=O의 stretching 은 1735 cm^{-1} 附近에서 나타나며 ester C=O의 特性이 $1000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 에서 broad 하게 나타남을 볼 수 있었다.

또한 (III)에서는 3400 cm^{-1} 附近에서의 NH의 stretching vibration 과 $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 사이의 NH bending vibration 이 나타나며 2800 cm^{-1} 에서의 C-H 特性이 나타나지 않는 것을 確認하였다.

그리고 Table 4 에서 보는 바와 같이 NH_2 의 吸收띠가 나타나지 아니 하므로 고리화 反應의 結果로 크라운 化合物이 合成되었음을 確認할 수 있었다.

그리고 Table 4 에서 보는바와 같이 NH_2 의 吸收띠와 OH의 吸收띠가 나타나지 아니 하므로 고리화 反應의 結果로 크라운 化合物이 合成되었음을 確認

할 수 있었다.

Table 4. Principle Infrared Characteristic Absorption Bands of perfluoroalkyl derivatives

Comp.	OH	Absorption Maxima (cm ⁻¹)		
		CON	RN	COC
I	V. br	1670(s)	1350(m)	1117(s)
II	V. br	1670(s)	1350(m)	1123(s)
III	V. br	1675(s)	1345(m)	1120(s)
IV	V. br	1675(s)	1348(m)	1132(s)
V	V. br	1679(s)	1346(m)	1114(s)
VI	V. br	1678(s)	1346(m)	1114(s)
VII		1674(w)	1349(m)	1121(s)
VIII		1674(w)	1340(m)	1102(s)
IX		1673(w)	1340(m)	1121(s)
X		1673(w)	1325(m)	1102(s)
XI		1673(w)	1325(m)	1125(s)
XII		1674(w)	1325(m)	1125(s)

Abbreviation : S, strong ; m, moderate ; w, weak ; V. br, very broad

Compounds ;

I : N-(hydroxyethyl)-N-(tetraoxyethylene) perfluorooctanoyl amine

II : N,N-Di(trioxyethylene) perfluorooctanoyl amine

III : N-(trioxyethylene)-N-(tetraoxyethylene) perfluorooctanoyl amine

VI : N-(hydroxyethyl)-N-(tetraoxyethylene) perfluorodecanoyl amine

V : N,N-Di(trioxyethylene) perfluorodecanoyl amine

VI : N-(trioxyethylene)-N-(tetraoxyethylene) perfluorodecanoyl amine

VII : N-perfluorooctanoyl monoaza 18-crown-15

VIII : N-perfluorooctanoyl monoaza 18-crown-6

IX : N-perfluorooctanoyl monoaza 21-crown-7

X : N-perfluorodecanoyl monoaza 15-crown-5

XI : N-perfluorodecanoyl monoaza 18-crown-6

XII : N-perfluorodecanoyl monoaza 21-crown-7

4. 結 論

本 研究에서 炭素數가 각각 8 個, 10 個인 含弗素 카르복시酸으로부터 perfluoroacyl amine 을 각각 合成하여 N 原子에 polyoxyethylene 基를 導入시켜 6 種의 開裂化合物을 合成하고 이들을 다시 高리化 시킨 6 種의 크라운 에테르類 等 12 種의 化合物을 合成하고 여기서 얻은 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 2 種의 perfluoroalkylcarboxy acid 를 에스테르化하여 ethyl ester 2 種을 만들어 이들과 암모니아와의 反應으로 perfluorooctanoyl amine 및 perfluorodecanoyl amine 을 각각 合成하였고, 親水基로서 置換된 oxyethylene 의 數를 調節하기 위하여 ethylene chlorohydrin 과 ethylene oxide 와의 反應으로 tri- 및 tetraethylene glycol monochloride 를 合成하였다.

2. perfluoroacyl amines 과 oligoethylene glycol monochloride 로부터 oxyethylene 의 數가 각각 5, 6, 7 個의 N,N-di (polyoxyethylene) perfluoroacyl amine 類 6 種의 開裂化合物과 이들을 template 効果 및 高度稀釋法을 應用하여 高리化 反應을 進行시켜 高리의 hetero 原子數가 각각 5, 6, 7 個의 N-polyoxyethylene monoaza crown ether 類인 6 種의 크라운化合物을 合成하였다.

文 獻

1. C.J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 2495, 7017(1967) *ibide.*, 82, 236,391(1970)
2. M. Okahara, P.L. Kuo, S. Yamamura and I. I. Ikeda, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 586(1970)
3. M.H. Htay and O.Meth-Cohn, *Tetrahedron Letters*, 79(1970)
4. R.A. Falk, Newcity, N.Y. United States Patent, 4,089,804(1978)
5. R.J. Lagow; Wea-Huey Lin, U.S.P., 4,570,004 (1980)
7. R.N. Haszeldine. *J. Chem. Soc.*, 2856(1949); 3761(1953)
8. D.R. Husted and A.H. Ahlbrecht, *J. Amer. Ch*

- Chem. Soc.*, 75, 1605(1953)
9. C.Kimura, K.Kashiwaga, M. Kobayashi *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 61, 105(1984)
10. P. L. Kuo, M.Miki, I.Ikeda and M. Okahara, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 57(7) 227(1980)
11. M. Hudicky "Chemistry of Organic Chemistry" 198, The Macmillan Co, New York (1962)
12. R.F.-ller, J.F. Obrien, J.V. Fenner. M. Hauptsch-eir. *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 966(1953)
13. Masayoshi Kita and Tatsuo Nishiyama, 31(7) 448(1982)
14. Masayoshi Kita, Yataka Yamada, Ryachi Tatem-atsu and Shinpe; Ozaki, 油化學, 29(7) 514(1980)
15. M.J. Schick and M. Floukes "Surfactants Sci-ence Series Vol. 8, 222(1978)
16. C. Kimura, K. Kashiwaya, K. Murai, N. Sato and Nishiyama, *Yugakakgu* 32(5) 258(1983)
17. Greene, R.N., *Tetrahedron Letters*, 1973(1972)
18. M. Cinguini, F. Montanari and D. Tundo, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 383(1975)