

# N-알킬 니코틴산鹽類 界面活性劑의 合成

南基大 · 鄭魯喜 · 李昌燮\* · 李承烈

忠北大學校 工科大學 工業化學科

\*東洋工業專門大學 化學工業科

## The Synthesis of Surfactant of N-Alkyl Nicotines

Nam, Ki-Dae · Jeong, No-Hee  
Lee, Chang-Seoup\* · Lee, Seung-Yeol

*Dept. of Industrial and Engineering Chemistry  
Chungbuk Nat'l University*

*\*Dept of Chemical Industry, Dong Yang Industrial  
Junior College*

(Received Sept. 29, 1990)

### ABSTRACT

N-alkyl carboxy pyridinium chlorides such as N-lauryl carboxy-pyridinium chloride, N-myristyl carboxy pyridinium chloride, N-cetyl carboxy pyridinium chloride and N-stearyl carboxy pyridinium chloride were synthesized by the reaction of nicotinic acid and isonicotinic acid with long chain alkyl chlorides, and N-alkyl pyridinium carboxylates such as N-lauryl pyridinium carboxylate, N-myristyl pyridinium carboxylate, N-cetyl pyridinium carboxylate and N-stearyl pyridinium carboxylate were prepared from N-alkyl carboxy pyridinium chlorides.

These reaction products could be separated by both column chromatography, and paper chromatography, and their dissociation constants of N-alkyl pyridinium carboxylates were found to  $pK_a$   $1.0 \times 10^{-13} \sim 6.31 \times 10^{-14}$

### 1. 緒 論

界面活性劑는 한 分子內에 疎水性 原子團과 親水性 原子團이 共存하여 均衡있는 連結로 이루어진 것으로 오늘날 洗劑, 乳劑 및 分散劑等 여러 分野에서 實用되고 있고 界面活性劑 가운데 가장 많이 사용

되는 것은 一般的으로 陰이온性界面活性劑이고, 다음이 非이온性界面活性劑라 하겠다.

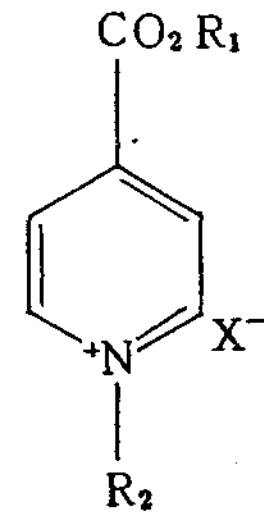
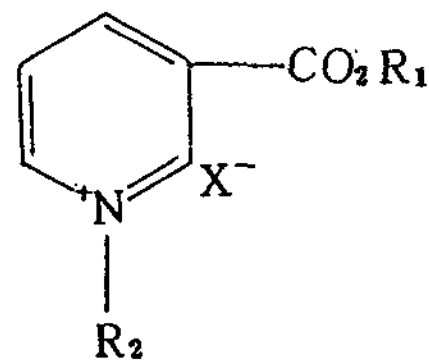
이들 중 親水性 原子團에 陽이온性 原子團과 陰이온性 原子團이 한 分子內 共存된 所謂 陽이온性界面活性劑(amphoteric surfactant)는 이들 原子團이 서로 適當한 組合으로 理論上 여러 種類로 合成할 수 있다. 現在 實用되는 陽이온性界面活性劑는 陽이온性

原子團으로는 주로 카르복시酸, 술폰酸, 黃酸에스테르 및 磷酸 等이고 陽이온性 原子團으로는 주로 아민類, 암모늄型, sulfonium型 및 phosphonium型 等으로 窒素, 硫黃 및 磷을 含有한 것들이 좋다.<sup>1)</sup>

兩이온性界面活性劑는 특히 用途面에서 洗劑로서 優秀한 性能을 가졌음이 알려져 있으나 오늘에 있어서는 特殊한 使用 또는 補助的 界面活性劑로 實用되고 있다. 그러나 이들의 物性은 溶液의 pH에 따라 特異한 性狀을 나타내는 등 特徵이 있어 最近 많이 研究되고 있고 比較的 잘 定理된 몇가지 總說 및 著書<sup>2,3)</sup> 等이 알려져 있다. 그 중 imidazoline 誘導體<sup>4)</sup>

betaine 類(trimethyl ammonio acetate)의 各種 誘導體<sup>5)</sup> 및 amino 酸型 誘導體<sup>6)</sup> 等이 amphoteric surfactant 로 合成되어 널리 利用되고 있는 代表的인 例라 하겠다.

兩이온性界面活性劑는 分子內의 疎水性部 親水性部 等の 材料를 잘 選擇하여 이들의 效率的인 界面活性劑를 얻기 위하여 보다 合理的인 組合을 할 必要가 있다. 헤테로芳香族化合物을 利用한 것은 蒲康夫, Kaswer, Haake, Quast 等の 研究<sup>7-10)</sup>가 되어 있을 뿐 이들을 出發原料로 한 兩이온性界面活性劑로서의 系統的 研究文獻은 아직 찾아볼 수 없다. 따라서 著



- (I) :  $R_1 = H, R_2 = X^- = 0$   
Nicotinic acid
- (II) :  $R_1 = H, R_2 = C_{12}H_{25}, X^- = Cl^-$   
N-lauryl-3-pyridinium chloride
- (III) :  $R_1 = H, R_2 = C_{14}H_{29}, X^- = Cl^-$   
N-myristyl-3-carboxy pyridinium chloride
- (IV) :  $R_1 = H, R_2 = C_{16}H_{33}, X^- = Cl^-$   
N-cetyl-3-carboxy pyridinium chloride
- (V) :  $R_1 = H, R_2 = C_{18}H_{37}, X^- = Cl^-$   
N-stearyl-3-carboxy pyridinium chloride
- (VI) :  $R_1 = H, R_2 = X^- = 0$   
Isonicotinic acid
- (VII) :  $R_1 = H, R_2 = C_{12}H_{25}, X^- = Cl^-$   
N-lauryl-4-carboxy pyridinium chloride
- (VIII) :  $R_1 = H, R_2 = C_{14}H_{29}, X^- = Cl^-$   
N-myristyl-4-carboxy pyridinium chloride
- (IX) :  $R_1 = H, R_2 = C_{16}H_{33}, X^- = Cl^-$

- N-cetyl-4-carboxy pyridinium chloride
- (X) :  $R_1 = H, R_2 = C_{18}H_{37}, X^- = Cl^-$   
N-stearyl-4-carboxy pyridinium chloride
- (XI) :  $R_1 = X^- = 0, R_2 = C_{12}H_{25}$   
N-lauryl pyridinium-3-carboxylate
- (XII) :  $R_1 = X^- = 0, R_2 = C_{14}H_{29}$   
N-myristyl pyridinium-3-carboxylate
- (XIII) :  $R_1 = X^- = 0, R_2 = C_{16}H_{33}$   
N-cetyl pyridinium-3-carboxylate
- (XIV) :  $R_1 = X^- = 0, R_2 = C_{18}H_{37}$   
N-stearyl pyridinium-3-carboxylate
- (XV) :  $R_1 = X^- = 0, R_2 = C_{12}H_{25}$   
N-lauryl pyridinium-4-carboxylate
- (XVI) :  $R_1 = X^- = 0, R_2 = C_{14}H_{29}$   
N-myristyl pyridinium-4-carboxylate
- (XVII) :  $R_1 = X^- = 0, R_2 = C_{16}H_{33}$   
N-cetyl pyridinium-4-carboxylate
- (XVIII) :  $R_1 = X^- = 0, R_2 = C_{18}H_{37}$   
N-stearyl pyridinium-4-carboxylate

Scheme 1. Start materials, intermediates and N-alkyl pyridinium carboxylates

者는 含窒素테르芳香族化合物 가운데 pyridine 을 含有한 N-alkyl pyridium carboxylic acid 類를 合成하여 이들의 界面活性를 檢討할 것을 試圖하였다.

本 研究에서는 疎水性成分으로 炭素數 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 範圍內的 lauryl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol 및 stearyl alcohol 을 각각 chloro化하여 이 를 pyridine mono carboxylic acid 類와 反應하여 N-alkyl pyridinium carboxylate 類를 8種 合成하고 이들을 效果的으로 分離確認 하였다. 本 研究에서 目的하는 化合物과 出發物質 및 中間生成物들을 一括하여 Scheme 1 에 圖示하였다.

## 2. 實驗方法

### 2-1 試藥 및 實驗裝置

本 研究에서 合成出發原料인 nicotinic acid 와 isonicotinic acid 는 試藥一級을 再結晶하여 사용하였다. 또한 疎水性成分의 材料인 lauryl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol 및 stearyl alcohol 등 을 脂肪族 alcohol 類는 Tokyo Kasei 製 特級을 2-2 의 方法으로 chloro化하였고 그 밖의 모든 試藥들은 Tokyo Kasei 製 特級과 一級을 使用하였다. 이들의 녹는點 끓는點 등은 文獻과 잘 一致하였고, 종이크로마토그래피와 氣體크로마토그래프로 純粹한 것임을 確認하여 使用하였다.

第四級 암모늄鹽 反應裝置는 滴加깔대기 溫度計 密封갓개 및 鹽化칼슘관을 붙인 還流冷却器 등을 附着시킨 1l 容량의 둥근바닥三口플라스크를 恒溫 물중탕內에 設置하여 實驗하였다.

赤外線吸收스펙트럼은 JASCOA-120 인 赤外線分光光度計로 얻었고, 比色定量은 Perkin Elmer 202 分光光度計를 使用하였고, 종이크로마토그래피에 使用된 거름종이는 Whatmann No.1 (10×40cm)이다. 녹는點은 Electrothermal 微量熔融測定裝置를 使用하여 測定하였다.

### 2-2 알킬鹽化물의 製造

脂肪族 alcohol 類인 lauryl alcohol 20.5g (0.1 mole), myristyl alcohol 23.3g (0.1 mole), cetyl alcohol 26g (0.1 mole) 및 stearyl alcohol 29g (0.1 mole) 등을 乾燥한 칼슘관이 붙은 還流冷却器

가 裝置된 300ml 容량의 둥근바닥 플라스크에 넣고 再減壓蒸溜한 thionyl chloride 6.5ml 를 서서히 加한 후 물중탕內에서 2時間 反應시킨 후 副生한 鹽化水素와 二酸化黃가스를 完全히 除去시켰다. 10mm-Hg 減壓下 蒸溜로 처음에는 未反應된 thionyl chloride 를 蒸溜하여 除去한 다음 알킬鹽化物類 4種을 얻었고, 이를 再蒸溜하여 다음과 같은 것을 얻었다.

lauryl chloride, 15.08 g (收得率 67.5%)

Bp., 130°C/15mm-Hg

myristyl chloride, 16.08 g (收得率 66.8%)

Bp., 126°C/10mm-Hg

cetyl chloride, 17.06 g (收得率 63.2%)

Bp., 159~163°C/12mm-Hg

stearyl chloride, 23.4 g (收得率 75.8%)

Bp., 148.5°C/10mm-Hg

### 2-3 N-長鎖알킬 carboxy pyridinium chloride 類의 合成

本 實驗에서는 蒲康夫의 合成方法<sup>7)</sup>을 引用하여 合成하였다. 즉 pyridine carboxylic acid 類인 nicotinic acid 및 isonicotinic acid 49.2g (0.4mole)을 각각 取하여 1l 容량의 둥근바닥三口플라스크에 넣고 DMF 500ml 을 加하여 加熱溶解한 후 2-2의 方法으로 合成한 lauryl chloride 106g (0.4mole), myristyl chloride 89.2g (0.4mole), cetyl chloride 111.4g (0.4mole) 및 stearyl chloride 123.2g (0.4mole)을 滴加깔대기를 通하여 각각을 小量씩 加한 후 물중탕內에서 攪拌하면서 反應시켰다. 모든 경우 反應溫度를 90~95°C에서 行하였다. 反應後 DMF 溶媒를 減壓溜去하고 나머지에 아세톤을 加하면서 冷却하여 生成한 結晶을 吸引濾過하였다. 이를 메탄올-아세톤 混合 溶媒로 3回 再結晶하여 다음과 같은 8種의 N-alkyl carboxy pyridinium chloride 化合物을 얻었다.

N-lauryl-3-carboxy pyridinium chloride (II);

白色針狀結晶: 熔融點, 168-177°C, 102.8g

(收得率 78.5%)

N-myristyl-3-carboxy pyridinium chloride (III)

白色針狀結晶: 熔融點, 175-177°C, 117.5g

(收得率 82.6%)

N-cetyl-3-carboxy pyridinium chloride (IV);

微黃色針狀結晶: 熔融點, 176-179°C, 116.5 g  
(收得率 76%)

N-stearyl-3-carboxy pyridinium chloride (V);

白色針狀結晶: 熔融點, 178-186°C, 135.9 g  
(收得率 82.6%)

N-lauryl-4-carboxy pyridinium chloride (VI);

白色針狀結晶: 熔融點, 227-235°C, 89 g  
(收得率 68%)

N-myristyl-4-carboxy pyridinium chloride (VII)

; 白色針狀結晶: 熔融點, 232-238°C, 102.3 g  
(收得率 72%)

N-cetyl-4-carboxy pyridinium chloride (IX);

微黃色針狀結晶: 熔融點, 226-240°C, 104.3 g  
(收得率 68%)

N-stearyl-4-carboxy pyridinium chloride (X)

; 白色針狀結晶: 熔融點, 239-244°C, 102.5 g  
(收得率 62.3%)

#### 2-4 N-長鎖알킬 pyridinium carboxylate類의 合成

本實驗에서는 2-3의 方法으로 合成한 N-alkyl carboxy pyridinium chloride類 8種을 이온交換樹脂로 처리하여 얻었다. 즉 N-alkyl carboxy pyridinium chloride類 8種을 각각 0.1mole씩 取하여 메탄올-물(5:1, v/v)의 混合溶媒로 加熱攪拌하여 溶解하였고, 常溫으로 冷却한 溶液이 中性이 될때까지 이온交換樹脂(amberite IRA-400 OH型)을 加하여 24時間 攪拌하였다. 吸引濾過로 樹脂를 除去하고 濾液을 減壓濃縮한 후 에테르를 넣어 攪拌하여 微細한 針狀結晶을 얻었다. 이를 濾過하여 메탄올-아세톤(1:1, v/v)으로 3回 再結晶하여 다음과 같은 8種의 N-alkyl pyridinium carboxylate을 얻었다.

N-lauryl pyridinium-3-carboxylate (XI); 白色  
針狀結晶, 熔融點, 197-204(dec.)°C, [197-199  
(dec.)] 27.5 g (收得率 94.7%)

N-myristyl pyridinium-3-carboxyl (XII); 白色  
針狀結晶, 熔融點, 203-208(dec.)°C, [203~207  
(dec.)] 30.5 g (收得率 95.8%)

N-cetyl pyridinium-3-carboxylate (XIII); 微  
黃色針狀結晶, 熔融點, 205-210(dec.)°C, [205

~211(dec.)] 33.3 g (收得率 96.2%)

N-stearyl pyridinium-3-carboxylate (XIV); 白  
色針狀結晶, 熔融點, 208-215(dec.)°C, [208~  
216(dec.)] 34.5 g (收得率 92.2%)

N-lauryl pyridinium-4-carboxylate (XV); 白  
色針狀結晶, 熔融點, 198-201(dec.)°C, [198~  
200(dec.)] 25.3 g (收得率 87%)

N-myristyl pyridinium-4-carboxylate (XVI);  
白色針狀結晶, 熔融點, 204-207(dec.)°C, [204  
~208(dec.)] 26.4 g (收得率 83%)

N-cetyl pyridinium-4-carboxylate (XVII); 白色  
針狀結晶, 熔融點, 206-208(dec.)°C, [206~  
209(dec.)] 29.4 g (收得率 85%)

N-stearyl pyridinium-4-carboxylate (XVIII); 白  
色針狀結晶, 熔融點, 205-213(dec.)°C, [206~  
217(dec.)] 32.6 g (收得率 87%)

#### 2-5 反應生成物의 分離 및 確認

本實驗에서는 2-3, 2-4의 方法에 따라 合成한 反應生成物을 종이 및 관크로마토그래피로 分離 確認하였다. 또 反應生成物의 赤外線스펙트럼을 얻어 檢討하였고 각각의 解離定數를 求하였다.

##### 2-5-1 종이크로마토그래피

本研究에서 종이크로마토그래피는 Oba의 方法<sup>11)</sup>을 適用하여 nicotinic acid 및 isonicotinic acid와 2-3의 方法으로 合成한 N-alkyl carboxy pyridinium chloride類와 2-4의 方法으로 合成한 N-alkyl pyridinium carboxylate類를 종이크로마토그래피 上昇法으로 分離確認하였다. 즉 거름종이 下端 5cm되는 位置에 micro syringe를 使用하여 각각을 샘플링하고 乾燥시킨 다음 거름종이 下端 2cm깊이를 展開溶媒內에 넣어 약 30cm높이까지 上昇法으로 展開시켰다. 이 때 使用한 展開溶媒는 n-butanol-acetic acid-water (4:1:2, v/v)이었다. 展開가 끝난 후 거름종이를 꺼내어 溶媒가 展開된 先端位置를 연필로 표식하고, 溫風乾燥器로 迅速하게 乾燥시킨 다음 發色試藥을 均一하게 噴霧하여서 點適을 觀察하여 각각의 R<sub>f</sub>값을 算出하였다. 여기서 얻어진 크로마토그램을 Fig. 1, 2에 圖示하였고, R<sub>f</sub>값은 Table 1에 一括하여 表示하였다.

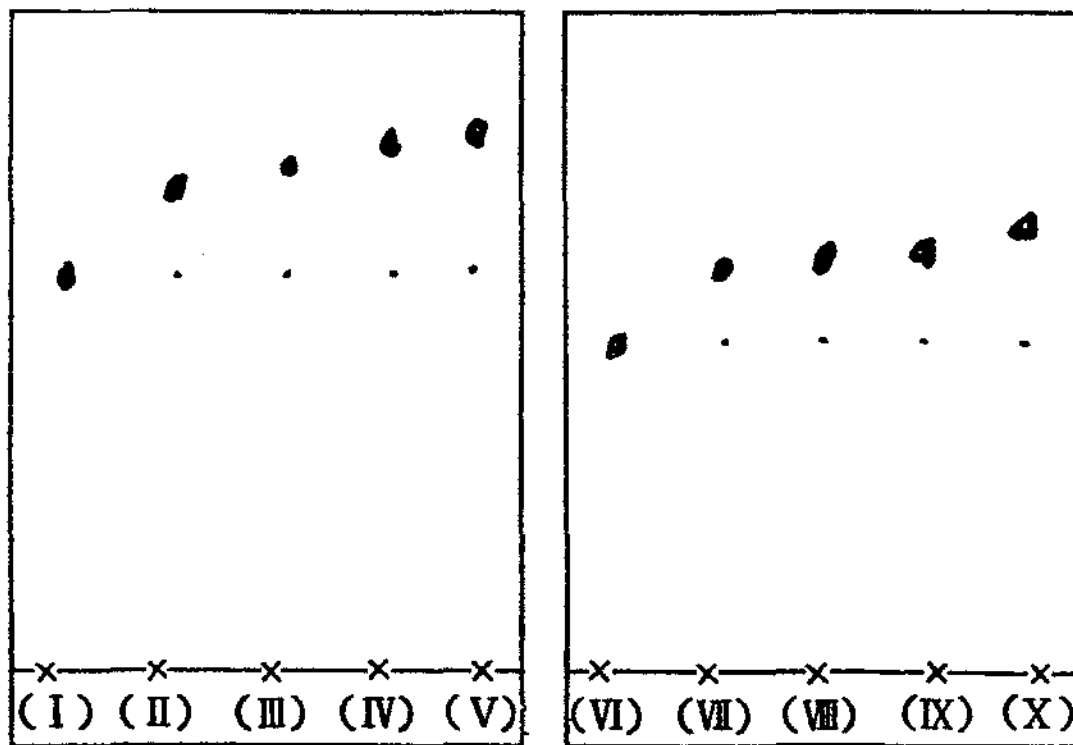


Fig. 1. Paper chromatogram of nincotinicatid, isonicotinic acid and reaction products of N-alkyl carboxy pyridinium chloride  
 Paper: Whatman No.1(10×40cm)for chromatography  
 Developer: n-butanol-acetic acid-water(4:1:2, v/v)

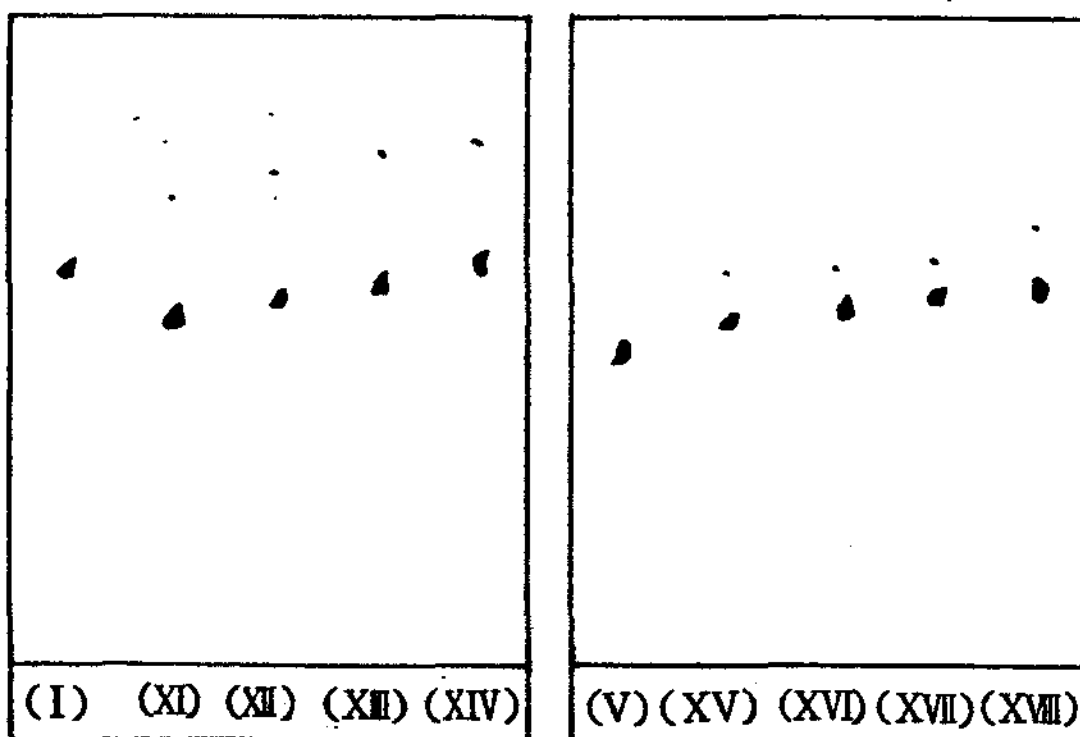


Fig. 2. Paper chromatogram of N-alkyl pyridinium carboxylates  
 Paper: Whatman No.1(10×40cm)  
 Developer: butanol-acetic acid-water(4:1:2, v/v)

2-5-2 管크로마토그래피

本 研究에서 2-4 의 方法으로 이온交換樹脂처리한 反應生成物을 silica gel G. n-butanol-water 系管 크로마토그래피를 行하여 分離하였다. 안지름 15mm, 길이 250mm 되는 管에 105°C에서 24 時間 乾燥시킨 E. Merck 製 크로마토그래피用 silica gel G(100-150mesh) 24g 을 채우고 n-butanol 飽和水를 固定相으로 하고 물飽和 n-butanol 을 移動相으로 한 分配크로마토그래피를 行하였다. 이때 移動相 溶媒는

Table 1. Results of paper chromatography of N-alkyl pyridinium chlorides and N-Alkyl pyridinium carboxylates.

Compound	R <sub>f</sub> × 100		
	R <sub>f1</sub>	R <sub>f2</sub>	R <sub>f3</sub>
(I)	66		
(II)	65	78	
(III)	66	80	
(IV)	65	82	
(V)	66	85	
(VI)	54		
(VII)	53	68	
(VIII)	55	69	
(IX)	54	71	
(X)	55	73	
(XI)		78	58
(XII)		80	61
(XIII)		83	63
(XIV)		85	65
(XV)		68	59
(XVI)		70	61
(XVII)		71	64
(XVIII)		73	66

Filter paper: Whatman No.1(10×40cm) for chromatography  
 Developer: n-butanol-acetic acid-water(4:1:2, v/v)  
 Condition: relative humidity 40-50%, temperature; 25°C  
 Detection of spot; view paper under 250-280nm U.V. light with visible filtered out

R<sub>f1</sub>: pyridine mono carboxylic acid  
 R<sub>f2</sub>: N-alkyl carboxy pyridinium chloride  
 R<sub>f3</sub>: N-alkyl pyridinium carboxylate

400ml 를 使用하여 0.5ml/min 의 流速으로 각 溶離液 15ml 씩을 分割하여 取하였다. 이와같이 하여 얻은 溶離液을 減壓濃縮하여 2-5-1 의 方法에 따라 종이 크로마토그래피로 分析한 結果는 Fig. 3 에 圖示하였고 2-5-3 및 2-5-4 의 方法에 따라 赤外線스펙트럼 및 解離定數를 求하는데 試料로 使用하였다.

2-5-3 赤外線스펙트럼

本 研究에서 赤外線스펙트럼은 JASCO-120 赤外線分光光度計를 使用하여 얻었다. nicotinic acid 와 2-3 의 方法으로 合成한 것 가운데 N-lauryl-3-





- k, U.S.A. 12 (1981)
4. a) Mannheimer, H.S. *U.S. Patent*, **2**, 528,378 (1950)  
b) Chwala, A. *U.S. Patent*, **2**, 211, 001 (1940)  
c) Christiansen, A, "Amphoteric Imidazoline Derivatives" Miranol Chemical Compan, Inc, Dayton, New Jersey (1981)
  5. Blustein, B.R. Clifford L. Hilton, *Amphoteric Surfactants Chapter 2 Surface-Active Betaines* (edited Robert Ernst, Eugene J. Miller, JR) Marcel Dekker Inc., New York, U.S.A. 71 (1981)
  6. Blustein, B.R. Clifford L. Hilton, *Amphoteric Surfactants 3 Amino Acid Type Amphoterics Containing Carboxyl, Sulfonate, or Sulfate Anion* (edited William Rosenblatt) Marcel Dekker Inc., New York, U.S.A. 175 (1981)
  7. 蒲康夫, 鈴木洋, 禰崎英男, *油化學*, **31**(11), 937 (1981)
  8. Kosower, E.M., J.W.Patton. *J. Org. Chem.*, **26**, 1318 (1961)
  9. Haake, P., J.Mantecon, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 5230 (1964)
  10. Quast, H., E.Schmitt, *Liebigs Ann. Chem.*, **732**, 43 (1970)
  11. Itai, T. Oba, and S.Kamiga, *Eisei Shikenjo Hokoku*, **72**, 87-90 (1954)