

긴사슬 알킬 우로칸에스테르의 합성 및 유기물질에서의 가용성

노윤찬 · 정환경 · 남기대 · 이진희*

충북대학교 공과대학 공업화학과
* 태평양 화학(주)

Synthesis of Long Chain Alkyl Urocanate and Solubilization in Organic Solvent

Ro, Y. C. · Jeong, H. K. · Nam, K. D. · Lee, J. H.*

*Department of Industrial Chemical Engineering, College of Engineering,
Chung Buk National University*
* Pacific Chemical Co., LTD.

(Received May. 20, 1993)

ABSTRACT

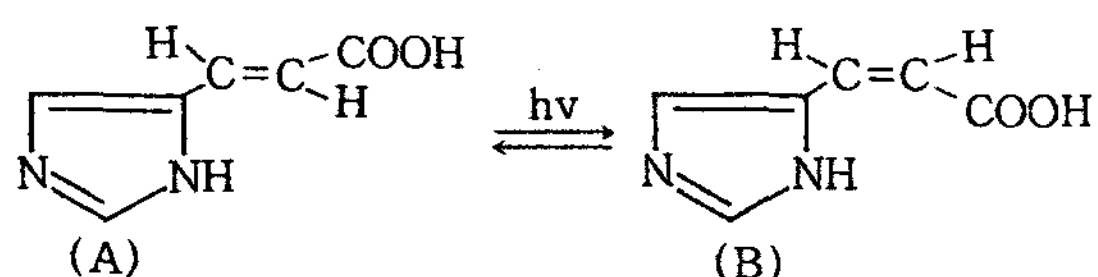
The syntheses of urocanic acid esters was optimized, starting from p-toluenesulfonic acid salt of this acid and long chain fatty alcohols in the organic solvent and extracting water from it by means of azeotropic Compound.

The salts of these urocanic acid esters showed amphoteric properties, but their micellization enhances their rate of hydrolysis leading to the free amine.

Nevertheless the long chain gives to the esters themselves an amphoteric character allowing their solubilization in micellar media and in microemulsions the result, yield could enhanced.

I. 서 론

Urocanic acid(4-imidazol acrylic acid)는 오래전부터 광생물학에 많은 영향이 있는 사람의 땀¹⁾이나 피부²⁾에서 추출한 물질로서 이는 햇빛^{3, 4)}으로부터 피부를 보호하는 역할을 한다고 생각되었다. 특히 urocanic acid는 자외선흡수대($\lambda_{max}=278nm$)에 나타나는 분자소멸계수(coefficient of the extinction molecular)의 세기나 분포에 의해서 조절된다.



이 urocanic acid의 광화학적 주요변화는 (A) \leftrightarrow (B)[trans \leftrightarrow cis]로의 이성화인데 이는 광보호자로서의 본래 역할에는 큰 영향을 주지 않는다. 이는 이성체 그 자체에서 태양을 차단하는 스펙트럼의 특성을 갖고 있기 때문이다. 이러한 이유로 urocanic acid는 자연적인 태양차단효과^{3, 5)}를 갖는다고 생각하게 되었다. 화장품에서의 많은 특허에서 햇빛으로부터 피부를 보호해 주는 urocanic acid의 특성과 그 유도체^{6~9)}를 이용하는 경향을 갖게 되었다. 그러나 여기에는 몇가지 문제점이 드러났고, 이 문제점들은 urocanic acid 그 자체뿐만 아니라 그 유도체에 있어서 광화학적 연구를 보다 철저히 할 수 있는 계기가 되었다. 특히 urocanic acid는 광이성화반응 외에도 자체적으로 고체상태에서의 이합체화반응^{10, 11)}, 또는 de-

oxyribonucleic acid에 붙어있는 염기들과^{12, 13)} cycloaddition 반응을 하기도 한다.

이 반응은 cinnamic ester의 반응과도 비슷하다. 이 반응을 입증하기 위해 광이성화반응 [(A)↔(B)]과 더불어 발생하는 유기물질에서의 photocyclodimerisation 반응^{14, 15)}을 보일 수 있다. 즉 urocanic acid (B)는 면역 억제제(immunosuppressive)^{16, 17)}의 가능성을 내포한다고 볼 수 있다. 이런 단점은 2-methyl urocanic acid¹⁷⁾에서는 나타나지 않는다. 피부를 통해서 잘 흡수되지 않는 urocanic acid(B)이기 때문에 우선 소수성 부분의 탄화수소의 탄소수가 여러 알콜과 urocanic acid ester 화합물에 대하여 비교 검토하고자 한다. 이는 실제로 소수성 성분으로 어느 막을 형성하는 것을 억제시키는 것으로 본 연구에서는 이들을 보다 효과적으로 합성하고 유기물질의 용매(미셀과 마이크로에멀전)에서 에스테르 삽입에 관하여 비교 검토하는 것이다.

II. 실험방법

1. 시약 및 사용기기

고급지방 알콜인 butanol, hexanol, heptanol, octanol, decanol, dodecanol, tetradecanol 및 hexadecanol은 TCI(동경화성)제 GR(Guaranteed Reagent)급을 정제하지 않고 사용하였고, urocanic acid, cetyltrimmonium bromide(CTAB)는 Aldrich제 GR급을 정제하지 않고 사용하였고, sodium dodecyl sulfonate(SDS)는 EP(Extra Pure Reagent)급을 에탄올에서 2회 재결정하였다. 촉매인 p-toluenesulfonic acid와 용매인 toluene은 TCI(동경화성)제 EP급을 정제하지 않고 사용하였다. 얇은막 크로마토그래피는 E. Merk사제(silica gel 60g, 0.25 mm, 20×20cm)를 사용하였으며 ¹H-NMR은 Bruker사제 ¹H-NMR spectrum AC-80, IR은 Jasco사제 IR Report-100 그리고 UV는 Kontron Instruments사제 UV-spectrum Uvikon 860를 사용하였다.

2. Urocanic alkyl ester와 p-toluenesulfonic acid의 혼합물 생성

Urocanic acid 1g(7.2×10^{-3} mol), p-toluenesul-

fonic acid 1.6g(8.4×10^{-3} mol) 그리고 n-butanol 1.19g(1.6×10^{-2} mol), n-hexanol 1.64g(1.6×10^{-2} mol), n-heptanol 1.86g(1.6×10^{-2} mol), n-octanol 2.08g(1.6×10^{-2} mol), n-decanol 2.53g(1.6×10^{-2} mol), n-dodecanol 2.98g(1.6×10^{-2} mol), n-tetradecanol 3.43g(1.6×10^{-2} mol) 및 n-hexadecanol 3.88g(1.6×10^{-2} mol)을 각각 취하여 50ml의 toluene과 섞는다. 7~12시간 동안 환류반응시키면서 생성된 물은 Dean-Stark trap 장치로 공비증류에 의하여 제거시킨다. 환류온도는 첨가된 고급지방 알콜의 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 100~110℃에서 유지된다. 반응이 끝난 용액을 -20℃에서 12시간 정도 냉각하여 얻은 고체 침전물을 여과, 건조시켜 urocanic alkyl ester와 p-toluenesulfonic acid 혼합물을 얻었다.

3. Urocanic alkyl ester의 생성

클로로포름 10ml와 NaHCO₃ 1g(1.2×10^{-2} mol)을 포함하는 100ml의 수용액을 혼합한 용액에 2의 방법으로 합성한 각각의 urocanic alkyl ester와 p-toluenesulfonic acid 혼합물을 $3.66 \text{g} (1 \times 10^{-2} \text{ mol})$ 씩 첨가한다. 상온에서 1시간 정도 교반한 다음 클로로포름 층을 취하여 물로 2회 세척한 후 소량의 Na₂SO₄로 남아있는 수분을 제거시킨다.

Na₂SO₄를 여과하여 제거하고 남은 용액을 감압증류하여 p-toluenesulfonic acid가 제거된 urocanic alkyl ester를 얻었다.

4. 얇은막 크로마토그래피

3의 방법으로 얻어진 urocanic alkyl ester류를 110℃에서 1시간 동안 건조시킨 얇은 판에 전개시켜 합성물질들이 순수함을 확인하였다. 전개 용매로는 Chloroform-Methanol-Acetic acid(95:5:10, v/v/v)와 Chloroform-Methanol(80:20, v/v/v)의 두가지 용매를 사용하였고, 검출은 UV light(254, 356 nm)로 행하였다.

5. 마이크로에멀전과 미셀용액 조제

미셀 용매로는 cmc(임계미셀농도)농도의 것과 그의 10배 농도를 이용하였다. 즉 cetyl triammonium bromide(CTAB) $0.332 \text{g} (9.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l})$ 과 시료

9.1×10^{-3} mol/l, sodium dodecyl sulfonate(SDS) 2.394g(8.3×10^{-3} mol/l)과 시료 8.3×10^{-2} mol/l의 용매이다. 마이크로에멀전은 주변온도에서 계속 교반하여 주면 서로 다른 혼합물로 얻어진다.

III. 결과 및 고찰

1. Urocanic alkyl ester와 p-toluenesulfonic acid의 혼합물 생성

2의 방법으로 제조한 7종의 urocanic alkyl ester와 p-toluenesulfonic acid의 혼합물들의 녹는점과 수율을 Table 1에 일괄 표시하였다. Urocanic dodecyl ester의 혼합물이 95%의 높은 수율을 나타냈으며 녹는점은 p-toluenesulfonic acid가 혼합되어 있기 때문에 110~114℃의 비슷한 온도를 나타내었다.

Table 1. Complexes of p-toluenesulfonic acid and urocanic alkyl esters

n*	Formula	mp.(°C)	Yield(%)**
3	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₅ S	110~111	35
5	C ₁₉ H ₂₆ N ₂ O ₅ S	113~114	60
7	C ₂₁ H ₃₀ N ₂ O ₅ S	112~113	55
9	C ₂₃ H ₃₄ N ₂ O ₅ S	111~112	80
11	C ₂₅ H ₃₈ N ₂ O ₅ S	111	95
13	C ₂₇ H ₄₂ N ₂ O ₅ S	112~113	75
15	C ₂₉ H ₄₆ N ₂ O ₅ S	112	45

* The number of CH₂ group in alkyl chain

** Calculated values from urocanic acid

2. Urocanic alkyl ester의 생성

3의 방법으로 정제한 7종의 urocanic alkyl ester들의 녹는점과 수율을 Table 2에 일괄 표시하였다. 견고하게 결합된 urocanic alkyl ester와 p-toluenesulfonic acid의 혼합물들 구조는 탄화수소 사슬의 길이에 의해 달라지는 에스테르화 반응실험에서도 나타났다. Table 2에서 보는 바와 같이 실험에서 사용된 방법이 완벽한 결과를 나타내고 있다는 것을 알 수 있다. 이는 Witting방법⁸⁾보다 이용이 쉽고 경제적으로 더욱 유리하다. 또한 에스테르화의 비율은 탄화수소 사슬 길이에 따라서 크게 좌우된다는 것을 주지해야 한다. 에스테르화가 가장 잘 일어날 수 있는 경우는 탄소수 12인 dodecyl alcohol이다. 이러한 반

응은 일정한 양의 탄소수를 함유하고 있는 탄화수소 사슬의 길이가 긴 경우 에스테르화의 가능성이 높아진다. 이는 보통 소수성 부분을 갖는 계면활성제를 합성하는데 유리한 것이고 이는 반응과정 중 분자의 결합 혹은 micellization²³⁻²⁵⁾ 현상이 일어난다.

Table 2. Urocanic alkyl esters

n*	Formula	mp.(°C)	Yield(%)**
3	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₂	liquide	20
5	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂	104~105	60
7	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₂	63	50
9	C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₂	64	75
11	C ₁₈ H ₃₀ N ₂ O ₂	66	90
13	C ₂₀ H ₃₄ N ₂ O ₂	75	70
15	C ₂₂ H ₃₈ N ₂ O ₂	81~82	25

* The number of CH₂ group in alkyl chain

** Calculated values from urocanic acid

3. 얇은막 크로마토그래피

얇은막 크로마토그래피를 행한 결과 주 생성물 하나의 반점만이 나타남을 확인하였다. 7종의 전개 결

Table 3. Results of thin layer chromatography of urocanic alkyl esters

Compound	R _f × 100	
	A	B
I	64	77
II	64	75
III	63	74
IV	62	73
V	59	73
VI	60	72
VII	58	72

Developer A : Chloroform-Methanol-Acetic acid (95 : 5 : 10, v/v/v)

Developer B : Chloroform-Methanol(80:20, v/v/v)

Detection : UV light (254, 365nm)

- I : Urocanic butyl ester
- II : Urocanic hexyl ester
- III : Urocanic octyl ester
- IV : Urocanic decyl ester
- V : Urocanic dodecyl ester
- VI : Urocanic tetradecyl ester
- VII : Urocanic hexadecyl ester

과를 Table 3에 전개용매와 Rf값을 일괄 나타내었다.

4. 적외선 스펙트럼

2의 방법으로 합성하고, 3의 방법으로 정제한 urocanic alkyl ester들 중에서 urocanic butyl(octyl, dodecyl, hexadecyl) ester에 대한 적외선 스펙트럼의 결과를 Fig. 1~4에 나타내었다. 각각의 그림에서 나타난 바와 같이 NH가 3100cm⁻¹에서, 지방족 CH가 3000cm⁻¹ 이하에서 나타났고, urocanic acid가 가지고 있는 carboxy group의 1650cm⁻¹ peak가 ester화 되면서 높은 파장으로 이동하여 1710cm⁻¹에서 C=O의 강한 peak가 나타남을 확인하였다. 그리고 1600cm⁻¹에서 C=C, 1200cm⁻¹에서 2개 이상의 C-O peak가 나타났다.

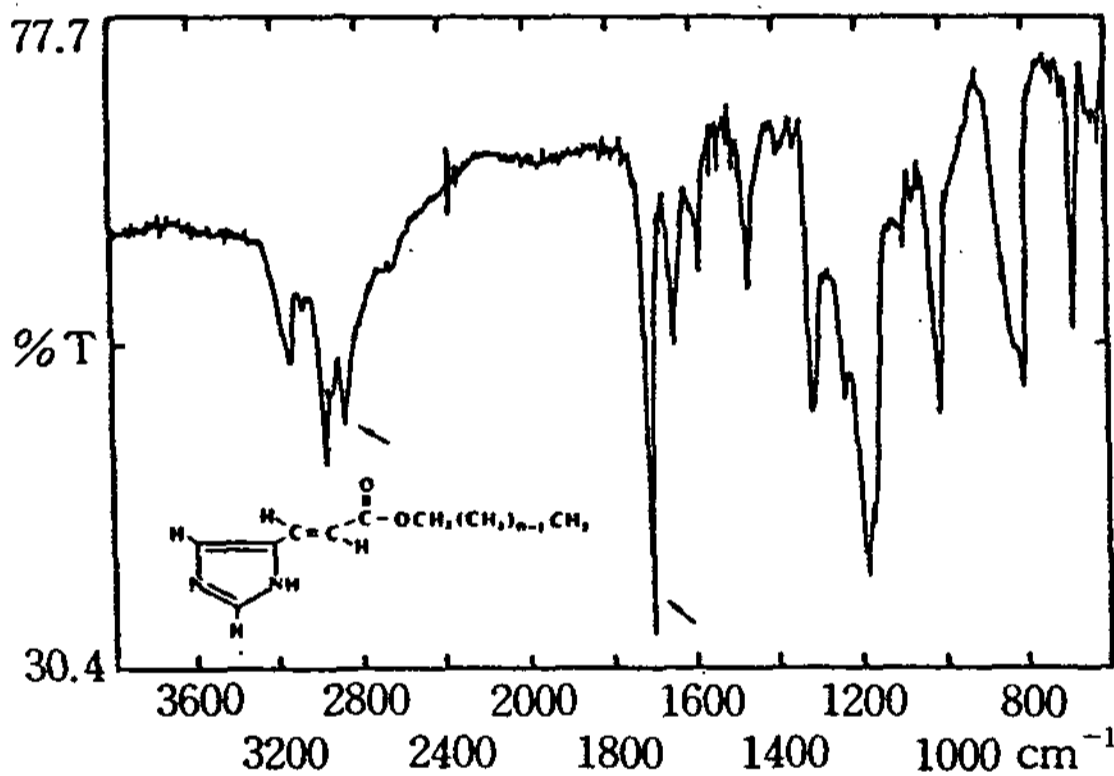


Fig. 1. Infrared spectrum of urocanic butyl ester(n=3).

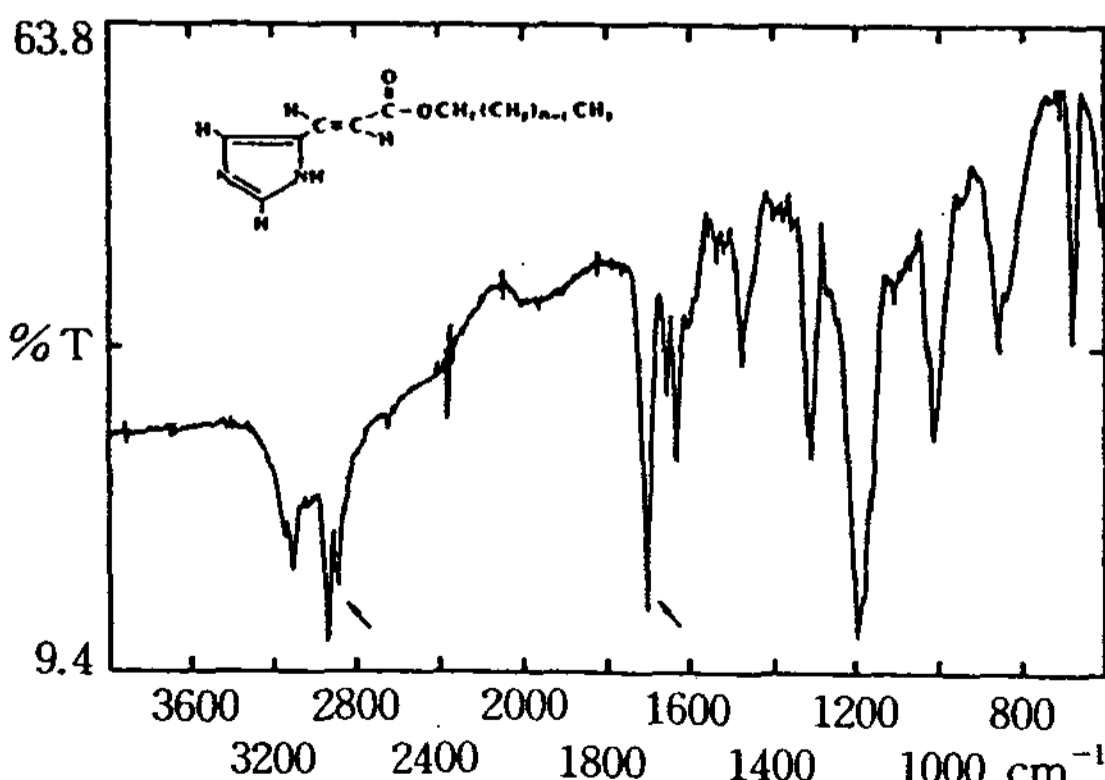


Fig. 2. Infrared spectrum of urocanic octyl ester(n=7)

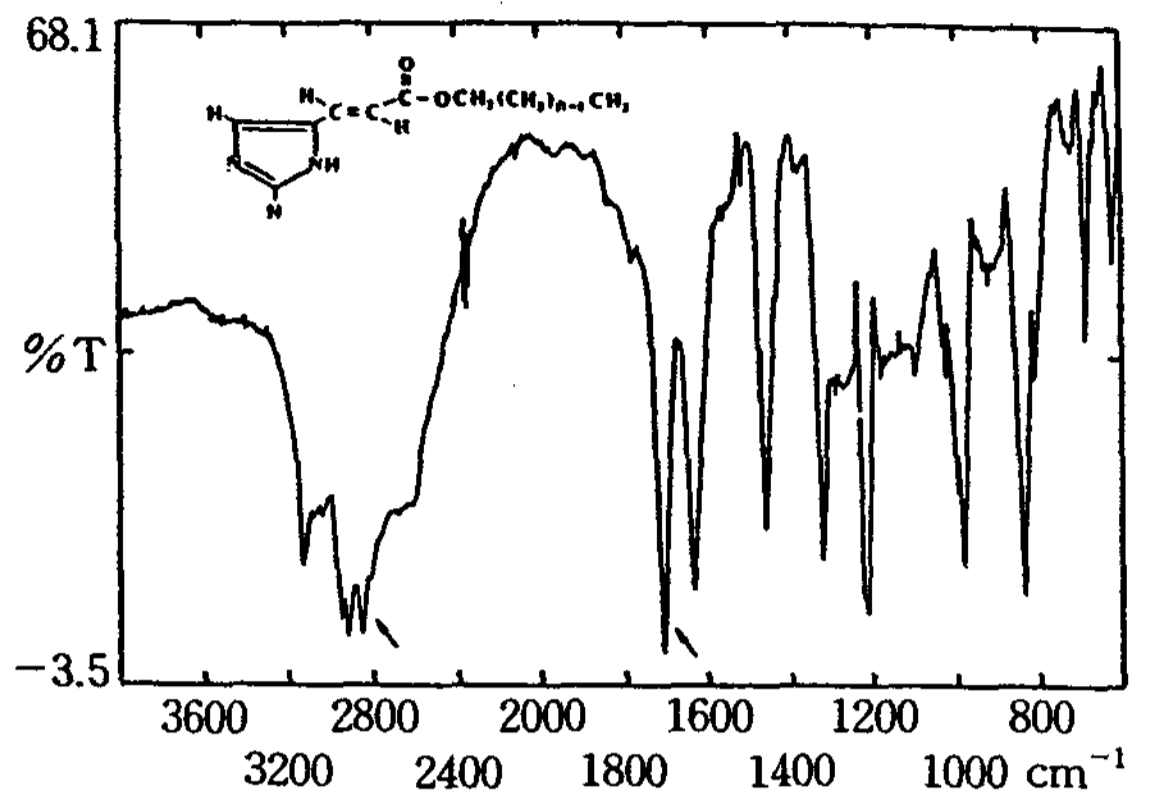


Fig. 3. Infrared spectrum of urocanic dodecyl ester(n=11).

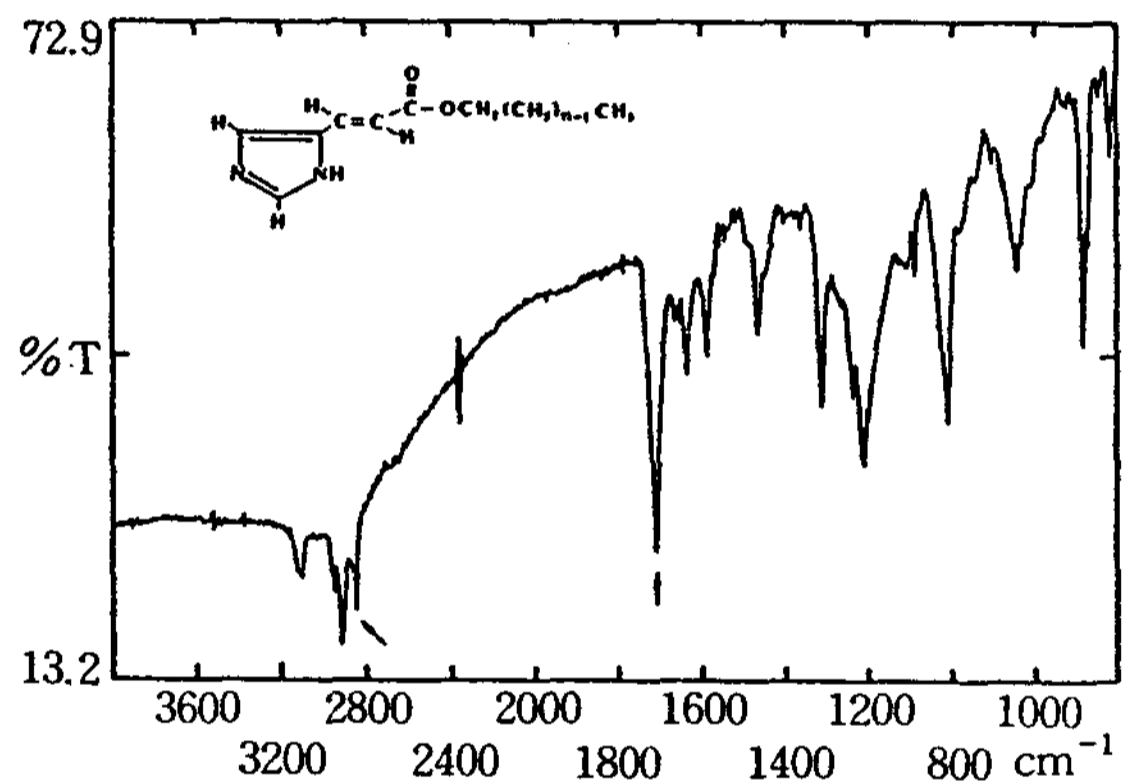


Fig. 4. Infrared spectrum of urocanic hexadecyl ester (n=15).

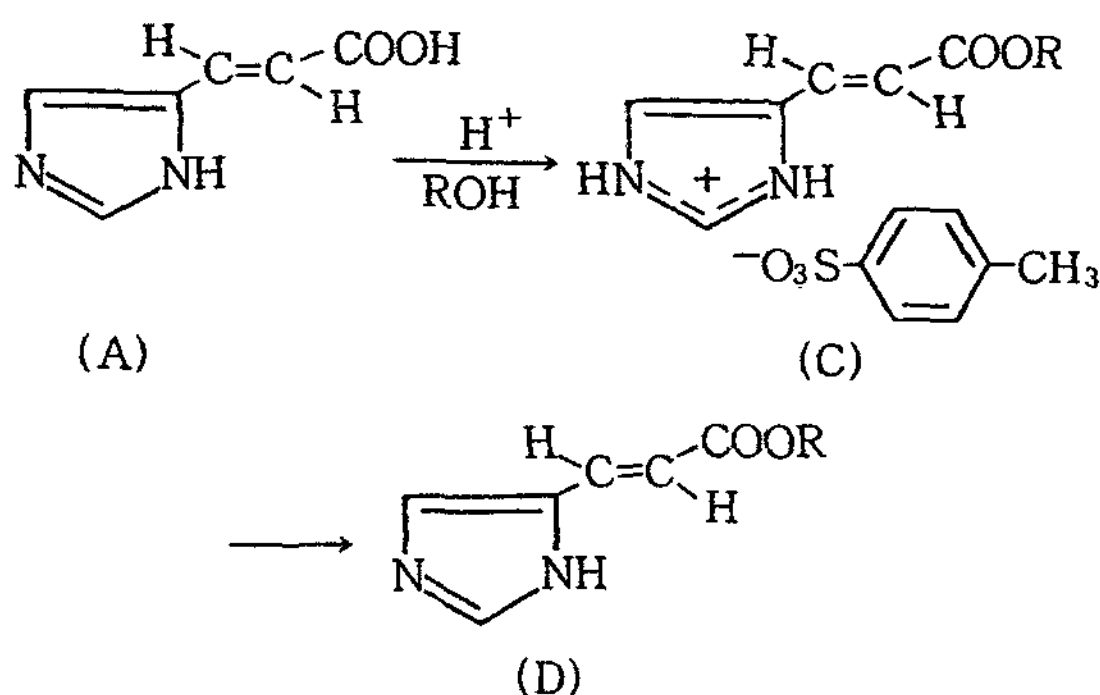
5. 수소 핵자기 공명 스펙트럼

일반적으로 자주 이용되는 방법은 Witting 반응에 imidazole-4-carbaldehyde¹⁸⁾로부터 반응시켜 얻어진다. 그러나 실제로 탄화수소의 탄소수가 긴 고급 지방알콜을 urocanic acid에 직접적인 에스테르화 반응은 urocanic acid가 유기물질에서 잘 용해되지 않으므로 어려운 반응이다. 그렇지만 이러한 결점은 이의 유도체인 methyl urocanate의 경우에는 나타나지 않는다. 이는 methanol이 과잉인 에스테르는 urocanic acid의 trifluoroborate²⁰⁾나 염산염¹⁹⁾의 환원을 통해서 얻을 수 있기 때문이다.

본 실험에서는 생성된 urocanic alkyl ester와 p-toluenesulfonic acid혼합물(C)은 톨루엔에서 잘 용해되지 않아 이 때 에스테르화로 생성되는 물을 효

과적으로 제거하기 위하여 유기용매와 함께 끓는 공비 혼합물의 증류를 통해 얻어진 물을 효과적인 제거로 에스테르화를 시도한 것이다. 이와 같은 고급지방알콜과 에스테르 반응은 많은 종류의 계면활성제를 합성 연구하는데 있어 물이 생성되는 반응 즉 에스테르화반응, 케탈화반응 및 아세탈화반응 등을 Nam 또는 Sohn의 연구²⁰⁾에서 지속적으로 기대되고 또한 일본 특허²¹⁾도 많이 대두되고 있다.

그리하여 urocanic alkyl ester(D)를 합성함에 있어 p-toluenesulfonic acid를 사용하는 것은 탈수제로서 뿐만 아니라 에스테르화된 것과 p-toluenesulfonic acid의 혼합물을 생성시켜 탄화수소의 암모늄염에서 자유 아민 기능의 에스테르를 생성시킬 수 있는 과정으로 다음과 같이 진행되는 것으로 본다.



탄화수소의 탄소수가 긴 지방알콜과 urocanic acid 및 p-toluenesulfonic acid와의 혼합물의 ¹H-NMR은 이 화합물이 Lewis와 그 외에 의해 발표된 연구²²⁾와 비교할 때 (C)의 구성모양을 하고 있다는 것을 나타내 주고 있다. 그 다음 imidazole친핵성 혼합물 물질에서 두 에스테르의 서로 다른 반응의 차이점을 첨가하고 서로다른 Lewis산으로 진행되는 것으로 본다.

이와 같이 여러 urocanic alkyl ester들의 자외선 분광상태나 핵자기 공명상태에서 비교 연구하였다. 이 연구는 urocanic acid 이성질체(A)에만 영향을 미쳤다. 3의 방법으로 제조한 물질 중에서 urocanic butyl(hexyl, decyl) ester의 peak를 Fig. 5~7에 나타냈으며 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 Table 4에 일괄 표시하였다. 이와 관련된 합성물들 중에서 가장 부적당한 proton은 질소원자의 양자화에 비례하는

imidazole ring의 수소이다. 자외선에서 처럼 핵자기 공명에서 관찰된 전이(displacement)들은 탄화수소의 사슬의 길이에 관계없이 같은 순서대로 나타났다. 이 결과를 통해 질소의 양자화는 Lewis산들을²²⁾ 통해 이루어진 혼합물과 같은 방향의 결과를 나타내 준다는 것을 알 수 있다. 이것은 imidazole핵의 양자화 후에 양전하의 극소화(delocalization)와 관련되어 있을지도 모른다. 그런데 호변이성질체(tautomerism)의 두가지 형태는 BF₃와의 혼합물인 경우에는 나타나지 않을 수 있다. 이러한 가설은 urocanic acid의 이성질체(B)가 될 때 화학적 전이의 차이점은 (A)²²⁾보다 더 많이 일어나지 않는다는 사실을 통해 더욱 분명해 진다. 그러나 분자내에서는 수소와 강하게 결합해 있는 것으로 본다.

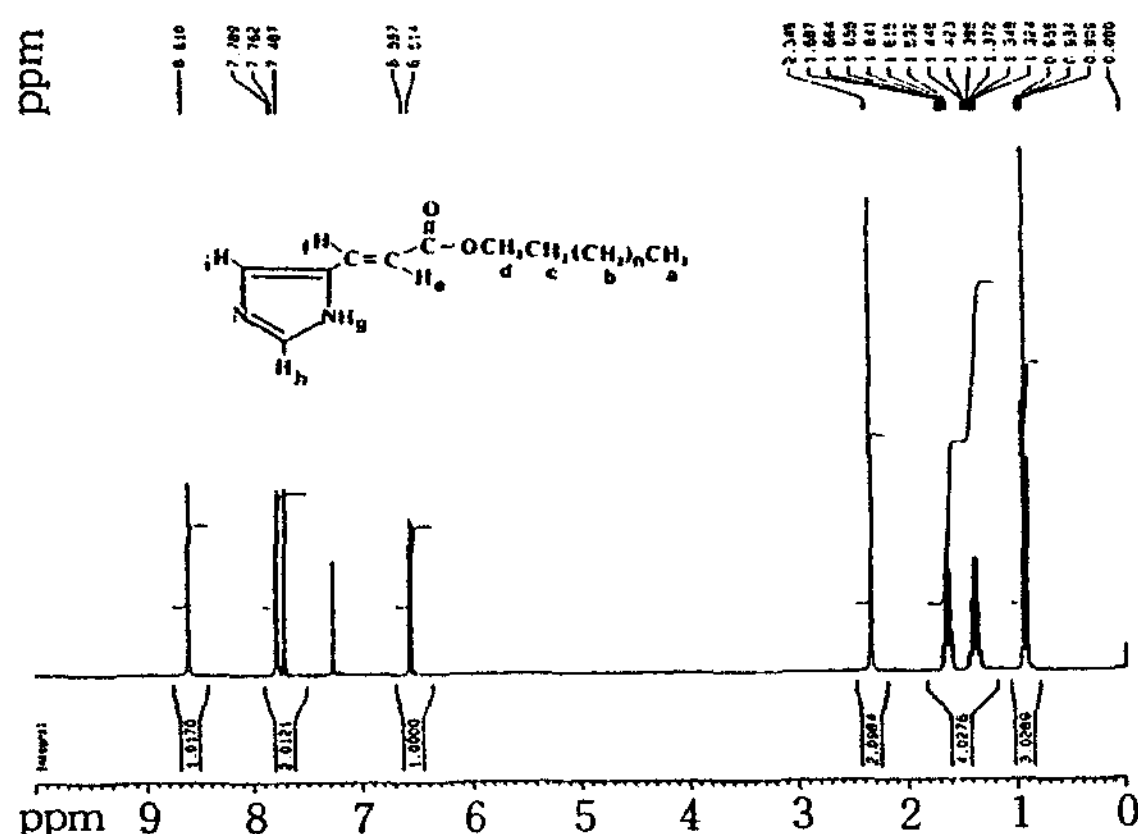


Fig. 5. ¹H NMR spectrum of urocanic butyl ester(n=1).

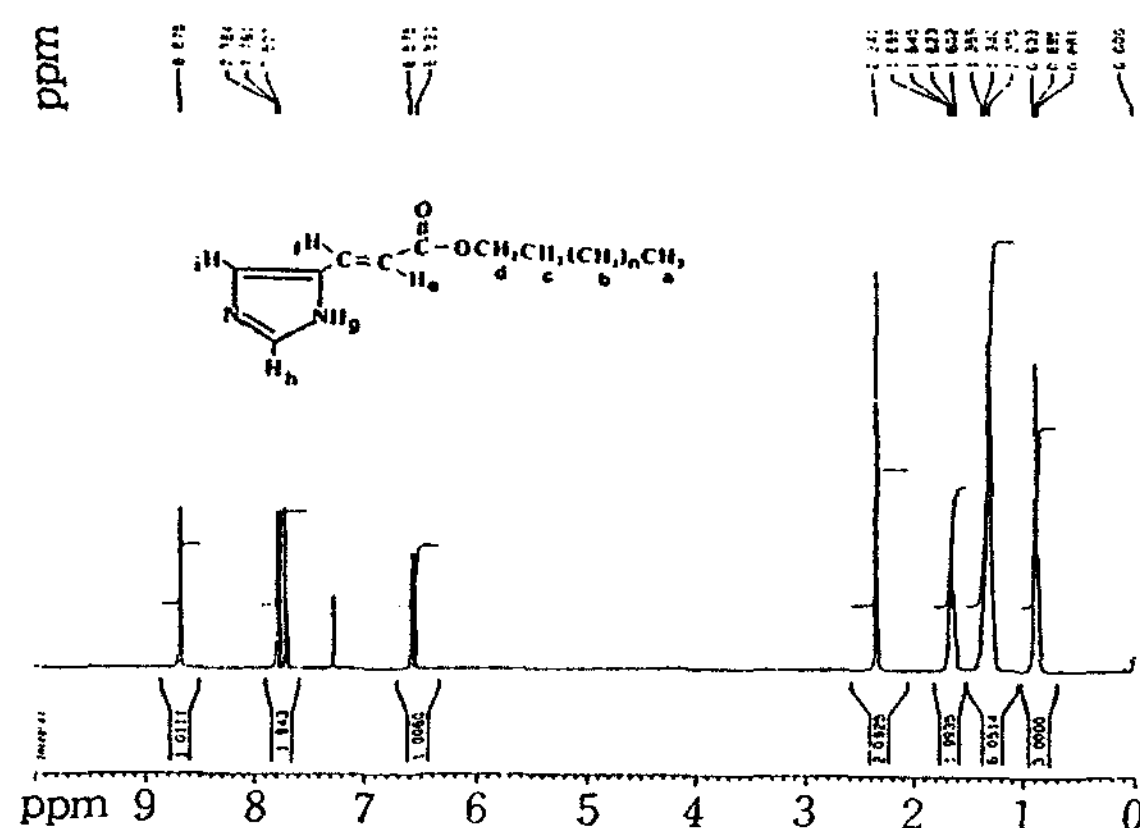
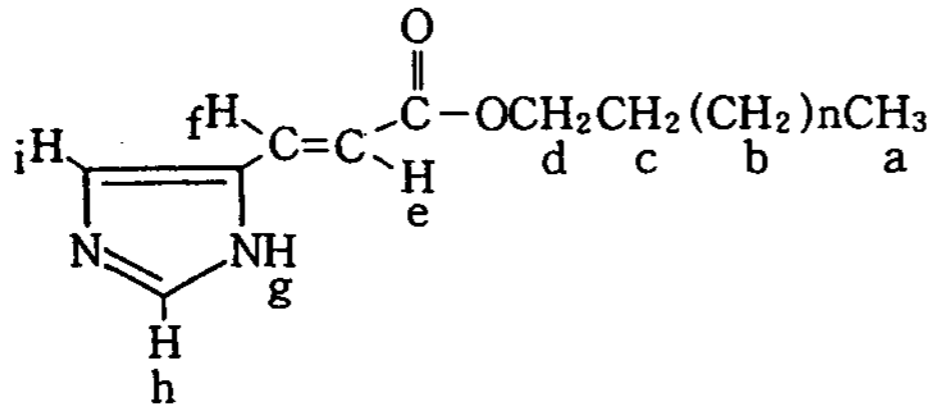


Fig. 6. ¹H NMR spectrum of urocanic hexyl ester(n=3).

Table 4. Chemical displacement of proton for the urocanic alkyl esters



Compound	(ppm)								
	δH_a	δH_b	δH_c	δH_d	δH_e	δH_f	δH_g	δH_h	δH_i
I	0.92	1.37	1.64	2.35	6.53	7.49	—	8.61	7.77
II	0.88	1.33	1.63	2.34	6.54	7.51	—	8.68	7.77
III	0.91	1.35	1.66	2.30	6.49	7.53	—	8.71	7.80
IV	0.86	1.36	1.65	2.35	6.51	7.51	—	8.47	7.78
V	0.87	1.31	1.60	2.38	6.58	7.58	—	8.58	7.78
VI	0.90	1.31	1.59	2.34	6.56	7.54	—	8.64	7.74
VII	0.85	1.34	1.58	2.37	6.57	7.48	—	8.68	7.75

I : Urocanic butyl ester
 II : Urocanic hexyl ester
 III : Urocanic octyl ester
 IV : Urocanic decyl ester

V : Urocanic dodecyl ester
 VI : Urocanic tetradecyl ester
 VII : Urocanic hexadecyl ester

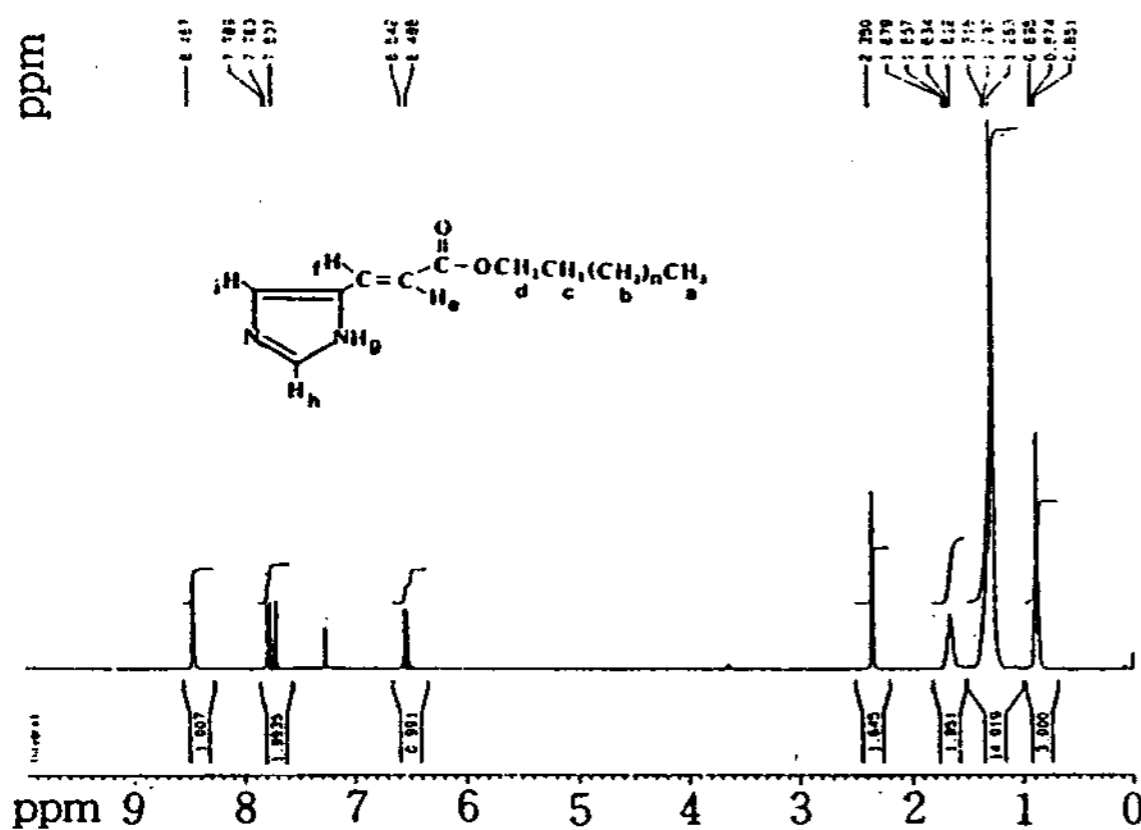


Fig. 7. ¹H NMR spectrum of urocanic decyl ester (n=7).

6. 자외선 스펙트럼

3의 방법으로 제조한 urocanic alkyl ester들 중에서 urocanic octyl(decyl, dodecyl) ester와 각각의 p-toluenesulfonic acid 혼합물에 대한 자외선 스펙트럼의 결과를 Table 5에 나타내었다. Urocanic acid 자체의 UV 최대 흡수파장이 278nm인 것에 비하여

urocanic alkyl ester들은 UV 최대 흡수파장이 약 20nm 높은 쪽으로 이동하였으며, urocanic alkyl ester와 p-toluenesulfonic acid 혼합물은 약 10nm 낮은 쪽으로 이동되었음을 확인하였다.

Table 5. UV spectrum of urocanic alkyl esters and complexes of p-toluenesulfonic acid-urocanic alkyl ester

Compound	n*	λ_{max} (nm)
Urocanic acid	—	278
I	7	298
II	7	270
I	9	298
II	9	270
I	11	296
II	11	268

I : Urocanic alkyl ester

II : Complex of p-Toluenesulfonic acid and Urocanic alkyl ester

* : The number of CH₂ group in Alkyl chain

7. Urocanic alkyl ester의 계면활성

p-toluenesulfonic acid는 보통 저온에서 물에 잘 용해되지 않는다. 그러나 45℃로 온도를 높였을 때는 용해도가 뚜렷하게 증가하는 것을 알 수 있다. 이 때 용해도는 탄화수소 사슬이 탄소수 10부터의 고급지방알콜 에스테르에서 이루어 진다. 즉 이 에스테르 화합물에는 Krafft point^{26, 27)}가 있어 이온의 계면활성반응이 일어날 수 있도록 해준다는 사실이다. 그러나 이러한 것으로 이루어지는 용해는 바로 혼탁해지고 미셀형성을 방해한다. 이러한 현상은 유기물 수용액에서 p-toluenesulfonic acid가 빠르게 가수분해되는 것에 그 이유가 있다. 평형상태의 염기성 산이 교환되는 것과 관계있는 것 같은 형태의 현상이 clindamicine염산염²⁸⁾에서 잘 설명되었다.

이미 관찰을 통해 탄화수소 사슬이 긴 urocanate의 에스테르염들은 확실히 양친매성의 특성을 갖고 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 urocanic alkyl ester와 p-toluenesulfonic acid혼합물은 톨루엔에 집합체를 내보낼 수도 있으며 또한 탄화수소 사슬의 길이에 따라 에스테르화 비율이 달라진다고도 할 수 있다. 또한 에스테르 자체가 약하긴 하지만 양친매성의 특성을 내포하고 있다는 것과 다른 계면활성제로부터 만들어진 미셀내에 존재하여 그 미셀들의 유기물질에서 잘 용해되도록 도와 준다는 것을 알 수 있다. 그리고 dodecyl urocanate용해도는 여러 유기물질의 용매와 미셀로 마이크로에멀전을 비교 검토하였다.

것으로 나타난다. 따라서 urocanic acid는 집합체로 약간만 첨가된다는 것을 알 수 있다. Urocanic acid가 소량으로 혼합된 상태는 W/O형 마이크로에멀전의 상태와 거의 같을 것이며 O/W형 마이크로에멀전을 추정하기는 어렵다. 이것은 반대의 미셀 속에 포함된 물을 자유로이 물과 같은 기능성을 갖지 못하고 urocanic acid의 일부가 계면활성제로 끼어들 수도 있기 때문이다. Dodecyl urocanate에 있어서 결론을 내리기 더욱 쉬운 것은 이들이 물에서 용해되지 않지만 미셀 속에서는 약간 용해되기 때문이다. 더우기 계면활성제의 양과 용해도는 같이 증가하므로 dodecyl urocanate는 미셀 용매에만 용해되는 한계성을 갖게 된다. 그리고 이 화합물의 용해도는 앞에서 인

용한 마이크로에멀전에서 더우기 증가되고 같은 계면활성 혼합물의 양에서의 용해도는 집합체의 반대적인 특성이나 직접적인 특성과 관계없이 일정하다. Isooctane에서는 물론 물에 용해되지 않는 dodecyl urocanate는 butanol이나 계면활성제의 존재로 인하여 마이크로에멀전에서 용해되지 않는다. 즉 용해되는 양은 마이크로에멀전 속에 존재하는 butanol에서 용해될 수 있는 양보다 더욱 많은 것이다. 여기서 dodecyl urocanate의 상당한 부분이 집합체의 상태로 끼어들었음을 알 수 있다. 서로 다른 pseudophase사이에 분배됨으로써 butanol은 에스테르염이 미셀로 이동하는 것을 촉진시켜야 하며 미셀의 용해에서 보다 더 많은 양이 빠르고 쉽게 용해되도록 해야 한다.

Table 6. Solubilities compare with urocanic acid and urocanic dodecyl ester

Solvent	Solubility of Urocanic Dodecyl Ester (mol/L)	Solubility of Urocanic Acid (mol/L)
SDS*(cmc)	a little	1.0×10^{-2}
SDS(10cmc)	4×10^{-2}	2.0×10^{-2}
CATB*(cmc)	a little	1.6×10^{-2}
CTAB(10cmc)	4×10^{-2}	1.8×10^{-2}
Butanol	4×10^{-4}	a little
H ₂ O	-	1.6×10^{-2}
Isooctane	-	-
Microemulsion 1	1.8×10^{-1}	1.8×10^{-2}
Microemulsion 2	1.8×10^{-1}	$< 10^{-2}$
Microemulsion 3	1.6×10^{-1}	1.8×10^{-2}
Microemulsion 4	1.6×10^{-1}	1.4×10^{-2}

* SDS:Sodium dodecyl sulfonate

** CTAB:Cetyltrimethyl ammonium bromide

Microemulsion 1:Butanol-SDS-Isooctane-H₂O (20:10:10:60, g/g)

Microemulsion 2:Butanol-SDS-Isooctane-H₂O (20:10:56:14, g/g)

Microemulsion 3:Butanol-CTAB-Isooctane-H₂O (13.3:6.6:10:70, g/g)

Microemulsion 4:Butanol-CTAB-Isooctane-H₂O (13.3:6.6:70:10, g/g)

IV. 결 론

탄화수소의 사물이 긴 urocanic alkyl ester를 합성하는 방법을 간단하게 개량하여 탄화수소사슬이 반응효율에 미치는 영향을 살펴 보았다. 그리고 urocanic alkyl ester와 p-toluenesulfonic acid혼합물들은 양친매성의 특성을 갖고 있지만 미셀화는 자동적 가수분해 현상을 촉진시키고 있다. 이는 화장품 공업의 특징에 맞춰 양친매성 성질을 이용하는 것을 억제시키는 역할을 한다. 또 반대로 이들 에스테로 자신은 탄화수소 사슬로 인하여 미셀 안에서 마이크로에멀전에서만 집합체로 존재한다. 이것은 유기물질에서의 광화학적 반응과 면역억제의 특성에 대한 앞으로의 연구에 대하여도 중요한 요소가 될 것이다.

1. Urocanic acid와 긴사슬 알콜류를 p-Toluene sulfonic acid를 촉매로 사용하여 Urocanic alkyl ester류를 20~90% 수율로 얻었고, Urocanic dodecyl ester는 90%의 높은 수율로 얻었다.
2. 반응의 중간 단계로 Urocanic alkyl ester의 p-Toluene sulfonic acid혼합물 형성을 유도하여 양친매성 계면활성으로 인한 반응물의 유기용매에 대한 용해도를 증가시켜 반응을 활성화 시켰다.
3. Urocanic dodecyl ester에 대한 용해도는 cmc농도 보다는 10배의 cmc농도의 SDS, CTAB 수용액에서 4×10^{-2} mol/l의 용해도로 증가하였다. Butanol에서는 4×10^{-4} mol/l의 용해도를 나타냈으며, Microemulsion 1~4에서는 $1.6 \times 10^{-1} \sim 1.8 \times 10^{-1}$ mol/l가 용해하였다.

참 고 문 헌

- 1) A. Zenisek and J. A. Kral, *Biochem. Biophys. Acta*, **12**, 479~480(1953)
- 2) H. P. Baden and N. A. Pathak, *Biochem. Biophys. Acta*, **104**, 200~204(1965)
- 3) J. H. Anglin, Jr., *Cosmet. Toiletries*, **91**, 47~49(1976)
- 4) A. Zenisek, I. M. Hais, E. Marklove, *Parfums. Cosmet. Aromes.*, **24**, 79~87(1978)
- 5) A. Zenisek and J. A. Kral, I. M. Hais, *Biochem. Biophys. Acta*, **18**, 589~591(1955)
- 6) J. A. Kral, A. Zenisek, *Pat. Tchechoslov.* 88694 (1955)
- 7) D. Robert, L. Jung, *Eur. Pat.*, 235064(1987)
- 8) T. Kobayashi, M. Takehara, *Fragrance J.*, **15**, 59~63(1987)
- 9) T. Ochiai, *Fragrance J.*, **16**, 121~123(1988)
- 10) J. H. Anglin, Jr., Evertt, *Biochem. Biophys. Acta*, **88**, 492~501(1964)
- 11) J. H. Anglin, Jr., W. H. Batten, *Photochem. Photobiol.*, **11**, 271~277(1970)
- 12) H. Morrisson, C. Bernasconi, G. Pandey, *Photochem. Photobiol.*, **38**, 29~35(1983)
- 13) H. Morrisson, B. Mauclair, R. M. Deibel, G. Pandey, W. M. Baird, *Photochem. Photobiol.*, **41**, 251~257(1985)
- 14) H. amarouche, C. de Bourayne, M. Riviere, A. Lattes, *CR Acad Sci. Paris series 2*, **298**(4), 121(1984)
- 15) G. Robinet, J. Devillers, C. de Bourayne, M. Riviere, M. Barthelat, *New J. Chem.*, **11**, 51(1987)
- 16) V. E. Reave, G. E. Greenoak, J. P. Canfield, C. Boehem Wilevx, C. H. Gallager, *Photochem. Photobiol.*, **49**, 459~464(1989)
- 17) M. Norval, T. J. Simpson, E. Bardshiri, S. E. M. Howie, *Photochem. Photobiol.*, **49**, 633~639(1989)
- 18) K. Honda, Nishijima, *J. Pharm. Sci.*, **70**, 98~99(1981)
- 19) a) H. Kimoto, S. Fujii, L. A. Cohen, *J. Org. Chem.*, **49**, 1060~1064(1984)
b) P. K. Kadaba, *Synthesis*, 628~630(1972)
- 20) K. D. Nam, J. H. Sohn and Y. I. Kim, *J. Korea Chem. Soc.*, **16**, 5(1972)
- 21) I. Shiwichi, N. Sadayoshi, *Japan Korai JP*, 75~35159(1975)
- 22) F. D. Levis, D. K. Howard, J. P. Oxman, A. L. Uthagrove, S. L. Quilen, *J. Ame. Chem. Soc.*, **108**, 5964~5968(1986)
- 23) D. Attwood, A. T. Florence, *Surfactant systems*, Chapman and Hall New York, London, p. 38(1983)
- 24) H. Matondo, *There d'Etat, Touse*, 1026

- (1987)
- 25) P. Dupin, A. Savuignac, A. Lattws, B. Sutter, P. Haircour, *Materials Chem.*, **7**, 549 (1982)
- 26) R. C. Murray, G. S. Harthey, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **31**, 183(1935)
- 27) K. L. Mittal, *Micellisation Solubilisation and Microemulsions Vol.1* Plenum Press, New York, London(1977)
- 28) T. I. Abbott, D. P. Benton, C. A. Hampson, *J. Pharm. Pharmacol.*, **29**, 259~532(1977)