α-술폰 고급 지방산 모노글리세라이드의 선택적 합성

윤영균* · 정환경** · 박상석** · 김태영** · 남기대

충북대학교 공과대학 공업화학과
* 한국화약 중앙연구소 정밀화학과 연구부
** 충북대학교 대학원 화학공학과(공업화학전공)

The Selective Synthesis of α-Sulfo Long Chain Fatty Acid Monoglyceride

Yun, Y. K.* · Jeoung, H. G.** · Park, S. S.** · Kim, T. Y.** · Nam, K. D.

Dept. of Ind. Chemistry, Chungbuk Nat. University
* *Han Hwa Group, Research and Engineering Center*
** *Dept. of Chemical Engineering, Chungbuk Nat. University*

(Received May. 20, 1993)

ABSTRACT

Anionic polyolic surfactants, α-sulfo fatty acids that straight long chain alkyl group has from 12 to 18 hydrocarbon numbers, was synthesized with sulfur trioxide-dioxane complex to good yields. New sodium α-sulfo long chain fatty acid monoglyceride were obtained by reaction that the ketalification and esterification of glycerol, acetone and α-sulfo long chain fatty acid and hydrolysis respectively. These reaction products separated by column chromatography and their R_f values($R_f \times 100$) were 19, 21, 24 and 26 respectively. These compounds were identified by infrared spectroscopy and ^1H NMR spectroscopy.

Ⅰ. 서 론

알파 술폰 지방산 에스테르류는 20세기 초반에 개발[1,2] 되었으나 그 이후 많은 연구가 진행되지 않다가 1970년대에 이르러 석유화학 공업의 큰 발달로 인하여 환경공해가 심각해지면서 본격적인 연구의 대상이 된 물질의 하나로서 생분해성이 우수하면서도 다른 기능 즉 세정성, 분산성 그리고 기포성 등의 기능이 우수하여 많은 연구[3~7]가 진행되고 있다.

장쇄 지방산 에스테르와 무수 황산의 반응의 초기 단계에서 장쇄 지방산 에스테르와 무수 황산이 부가체를 생성하며, 부가체는 가열에 의하여 분자내 전위반응을 일으켜 술폰산기가 알파 위치의 수소와 치환하여 α-술폰 지방산 에스테르를 생성한다고 W. Stein등[8]이 보고하였고, Smith등[9]은 중간체로서 $R-CH-(SO_2OH)-CO-O-SO_2OR$를 이용하여 알파 술폰 지방산 에스테르 염류 및 알파 술폰 지방산 di-sodium염이 생성하는 메카니즘에 대하여 보고하였고, Nagayama등[10]은 단쇄 및 장쇄 지방산 에스테르의 술폰화 반응생성물과는 별도로 합성한 화합물을 NMR 분석법에 의하여 반응초기 생성물 및 반응기구를 연구하여 보고하였다. 그리고 화장품과 식품 유화제로 많이 사용되고 있는 폴리글리세롤 에스테르류의 연구[11~13]와 세정제, 분산제 등으로 널리 이용되고 있는 long chain alkanoic acid monogly-

ceride sulfate류에 대한 연구[14~16]는 많은 연구가 진행되었으나 알파 술폰 지방산과 글리세롤 또는 폴리글리세롤과의 에스테르 유도체에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 상태다.

본 연구에서는 고급지방산의 알파 탄소 위치에 sulfur trioxide-dioxane complex로 직접 술폰화하여 친수부인 술폰산기를 가진 알파 술폰 고급지방산 4종을 합성하였으며, 친수성기로 글리세롤기를 도입하기 위하여 글리세롤과 직접 에스테르화하였으나 이성질체가 형성되어 분리 정제가 어렵기 때문에 선택적으로 글리세롤의 말단기에 알파 술폰 고급 지방산류를 부가하기 위하여 글리세롤을 아세톤으로 케탈화 시킨 다음 에스테르화 반응을 시켜 염으로 만든 다음 가수분해하여 최종 합성물질의 구조를 확인하였다.

Ⅱ. 실험방법

1. 실험장치 및 기기

술폰화 반응장치는 500m*l* 용량의 4구 플라스크에 교반기, 염화칼슘관이 부착된 환류냉각기, 온도계, 분액깔대기, 질소주입관을 장치하여 실험하였으며, 케탈화 및 에스테르화 반응장치는 Fig. 1에 도시한 바와 같이 500m*l* 용량의 3구 플라스크에 Dean and Stark 공비점 혼합물 증류장치, 온도계, 염화칼슘이 부착된 환류냉각기 등을 부착하여 Rota mantle을 장치하여 반응시켰다.

얇은 막 클로마토그래피는 E. Merk Co.제 실리카겔 G plate(20×20cm), 적외선 스펙트럼은 Jasco사의 IR Report-100, 그리고 수소핵 자기 공명 스펙트럼은 Bruker사의 AC-300, FT-NMR Spectrometer을 사용하였다.

2. SO_3-Dioxane complex의 제조

Rondestvedt의 합성방법[17]을 인용하여 500m*l* 용량의 반응기에 Na_2SO_4로 건조한 ethylene dichloride 250m*l*를 반응기에 넣고 온도를 −5℃ 이하로 유지하면서 SO_3 13.5m*l*(0.32mol)를 가한 다음 재증류한 dioxane 29m*l*(0.33mol)를 적가깔대기를 통하여 온도가 10℃를 넘지 않도록 소량씩 30분 동안 서서히 적가하였다. 이 때 생성된 흰색 슬러리상의 SO_3-Dioxane complex 용액을 얻어 고급 지방산류의 술폰화 반응에 그대로 사용하였다.

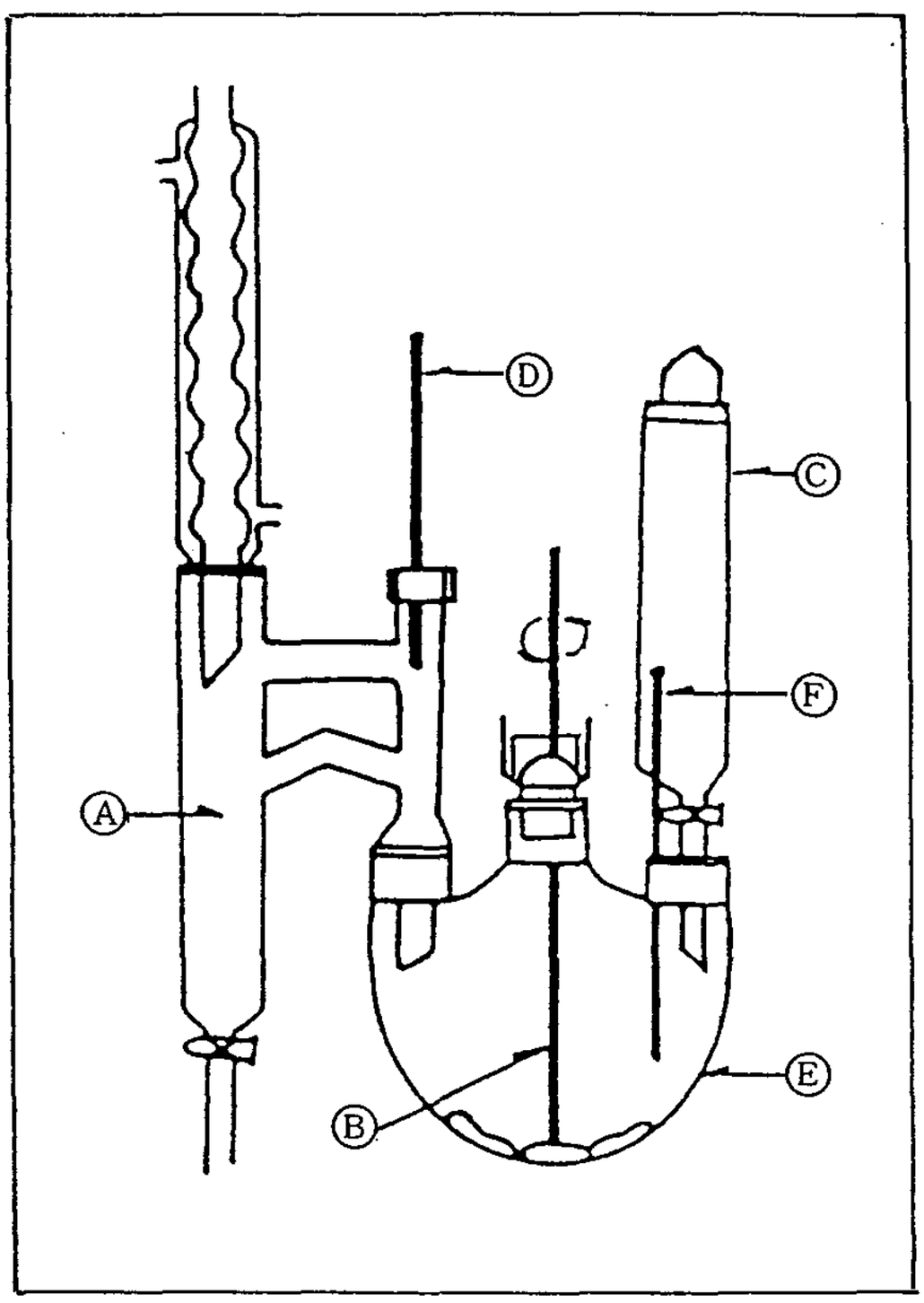

Fig. 1. Azotropic reaction apparatus.

A : Dean and Stark seperator
B : Hirschberg Stirrer
C : Addition funnel
D : Thermometer
E : Pyrex Flask

3. 고급 지방산의 술폰화 반응

Stirton의 방법[18]에 따라 고급지방산류의 알파 위치에 직접 술폰화 반응을 하였다. 즉 탄소수 12~18 범위의 고급 지방산 lauric acid 56g(0.2mol), myristic acid 61.6g(0.2mol), palmitic acid 67.2g(0.2 mol), 그리고 stearic acid 72.8g(0.2mol) 등을 Ⅱ−2의 방법에 의하여 제조한 SO_3-Dioxane complex의 ethylene dichloride 용액에 가한 다음 기류가스를 통하면서 40~45℃로 1시간 유지시킨 후 다시 60~65℃에서 2시간 반응시켜 24시간 방치하여 생성

된 침전을 여과하고 차가운 클로로포름으로 2~3회 세척하여 4종의 알파 술폰 고급지방산류의 생성물을 얻었다.

4. 글리세롤의 케탈화 반응

Newman의 합성 방법[19]을 개량하여 500ml용 3구 플라스크에 아세톤 118.5g(2mol, 150ml), 글리세롤 50g(0.5mol, 40ml), 석유 에테르 150ml 및 탈수제인 ρ-toluenesulfonic acid 1.5g을 가한 다음 기류가스를 통과시켜 37~40℃의 반응온도를 유지하면서 반응시켰다. 이때 생성되는 물은 석유 에테르와 공비점 혼합물로 증류해서 제거한 후 상온으로 냉각한 후 sodium acetate를 이용하여 중화시켜 생성된 화합물을 여과하였다. 이를 얼음물로 2~3회 세척하여 isopropylidene glycerol화합물을 얻는다.

5. 1,2-isopropylidene 3-α-sulfo long chain acyl glyceride류의 합성

Ⅱ-3의 방법에서 얻은 2-sulfo chain fatty acid류 4종을 벤젠에 용해하여 Ⅱ-4의 방법에서 합성한 isopropylidene glycerol을 당량비로 반응기에 넣고, 탈수제를 넣은 후 환류하에 에스테르화 반응을 행하였다. 상온으로 냉각하여 감압증류하여 4종의 에스테르 화합물을 얻었다.

6. Mono α-sulfo long chain acyl glyceride류의 합성

1,2-isopropylidene 3-α-sulfo long chain acyl glyceride류의 디케탈은 Godtfredsen 특허문헌에[20] 의한 가수분해 방법으로 이루어졌다. 즉 Ⅱ-5의 방법으로 얻은 화합물을 묽은 염산으로 환류 냉각시키면서 가수분해시켜 de-blocking시켰고, 더욱이 순수한 mono α-sulfo long acyl glyceride를 얻기 위하여 흡착크로마토 그래피 기술[21]에 의하여 siliocagel column에서 비가수분해된 물질을 분리시켰다.

7. 반응생물의 분리 및 분석실험

1) 얇은 막 크로마토그래피

본 연구에서 얻은 생성물을 분리 정제하여 얻은 각 단계의 반응 생성물들을 Mutter의 얇은 막 크로마토그래피 분석법[22]을 적용하여 확인하였다. Ⅱ-6에서 얻은 α-sulfo fatty acid monoglyceride 4종을 Et-OH에 용해하여 microsyringe로 실리카겔G 얇은막의 하단에 2.5cm 위치한 2cm 간격으로 점적하고 각 크로마토그램을 완전히 건조한 후 acetone-THF(90:10 v/v)의 전개용매를 넣은 전개조에 넣고 약 15 cm 높이까지 실온에서 전개한 후 TLC plate를 열풍건조하고 발색 시약으로 점적을 확인하였다.

2) 적외선 스펙트럼의 분석

Ⅱ-3에서 얻은 α-sulfo long chain fatty acid류 4종과 Ⅱ-6에서 얻은 sodium α-sulfo long chain monoglyceride 4종에 대한 적외선 스펙트럼은 Jasco사의 IR Report-100 적외선 분광 광도계를 사용하여 얻었으며, 이 결과는 Table 2에 일괄 표시하였다. 또한 적외선 스펙트럼을 각 단계별로 선택하였다.

3) 수소핵(^1H) 자기공명 스펙트럼 분석

Ⅱ-3 및 Ⅱ-6의 방법으로 얻은 화합물에 대하여 TMS를 기준물질로 사용하여 Bruker사의 AC-300 FT-NMR Spectrometer로 수소핵(^1H) 자기공명 스펙트럼을 얻었다. 또한 수소핵(^1H) 자기공명 스펙트럼을 각 단계별로 선택하여 구조확인 시험 하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 반응생성물의 합성결과

1) α-술폰 지방산류의 합성결과

고급지방산의 α-술폰화 반응은 Stirton 및 Bistline등[23, 24]에 의하여 연구되어 왔으며 본 연구에서는 Ⅱ-2 및 Ⅱ-3의 방법으로 sulfur trioxide-dioxane complex를 제조하여 술폰화 반응에 사용한 결과 착색이 거의 안된 상태로 α-술폰 지방산류 4종을 다음과 같은 수율로 얻었다.

α-sulfo lauric acid	51.3g(수득률 82.6%)
α-sulfo myristic acid	58.2g(수득률 84.5%)
α-sulfo palmitic acid	63.2g(수득률 83.1%)
α-sulfo stearic acid	69.0g(수득률 84.8%)

2) Isopropylidene glycerol의 합성결과

본 연구에서의 최종 생성물인 α-sulfo long chain acyl monoglyceride의 합성에 있어서 α-술폰 고급지방산과 glycerol을 직접 에스테르화 반응을 시킬 수

있으나 mono-체와 di-체의 혼합물로 존재하여 분리 정제가 어렵기 때문에 본 연구에서는 mono-체만을 합성하기 위하여 Ⅱ-4와 같은 방법으로 글리세롤을 케탈화 반응을 시켜 isopropylidene glycerol을 다음과 같이 얻었다.

isopropylidene glycerol 57.5m*l*(수득률 85%)

3) Sodium α-sulfo long chain acyl monoglyceride의 합성결과

Ⅱ-3의 방법으로 얻은 알파 술폰 지방산류 4종과 Ⅱ-4의 방법으로 합성하여 얻은 isopropylidene glycerol을 Fig. 1의 공비점 혼합물 증류 장치를 이용하여 에스테르화 반응을 시킨 다음 sodium chloride 수용액으로 염을 만든 후 가수분해하여 다음과 같은 수율로 sodium α-sulfo long chain acyl monoglyceride 유도체 4종을 얻었다.

sodium α-sulfo lauric acid monoglyceride
16.5g(수득률 87%)
sodium α-sulfo myristic acid monoglyceride
17.3g(수득률 85.5%)
sodium α-sulfo palmitic acid monoglyceride
18.6g(수득률 86%)
sodium α-sulfo stearic acid monoglyceride
19.6g(수득률 85.2%)

Table 1. R_f Values α-sulfo fatty acid monoglyceride Derivatives

Compoud	$R_f \times 100$
Ⅰ	26
Ⅱ	24
Ⅲ	21
Ⅳ	19

Thin layer plate ; E. Merk Co. silica gel 60G(0.2 mm)
Developer ; toluene : acetone(70 : 30, v/v)
Detection ; I_2 vapor
Ⅰ ; α-sulfo lauric acid monoglyceride
Ⅱ ; α-sulfo myristic acid monoglyceride
Ⅲ ; α-sulfo palmitic acid monoglyceride
Ⅳ ; α-sulfo stearic acid monoglyceride

2. 반응생성물의 분석결과

1) 얇은 막 크로마토그래피

본 연구에서 실험한 결과 알파 술폰 지방산의 분리에 있어서는 acetone : THF(90 : 10, v/v)를 전개용매로 전개한 결과 R_f=0.45~0.49이었으며 소수성 부분인 알킬기의 탄소 원자수가 증가함에 따라 R_f치는 약간씩 감소함을 알 수 있었다. 또한 glycerol과 isopropylidene glycerol의 분리에 있어서는 toluene : acetone(60 : 40, v/v)를 전개용매로 사용하여 전개해 본 결과 glycerol R_f치는 0.45이었으며 케탈화된 isopropylidene glycerol의 R_f치가 0.88인 것으로 보아 glycerol이 ketal화 되면서 R_f치가 증가되는 것을

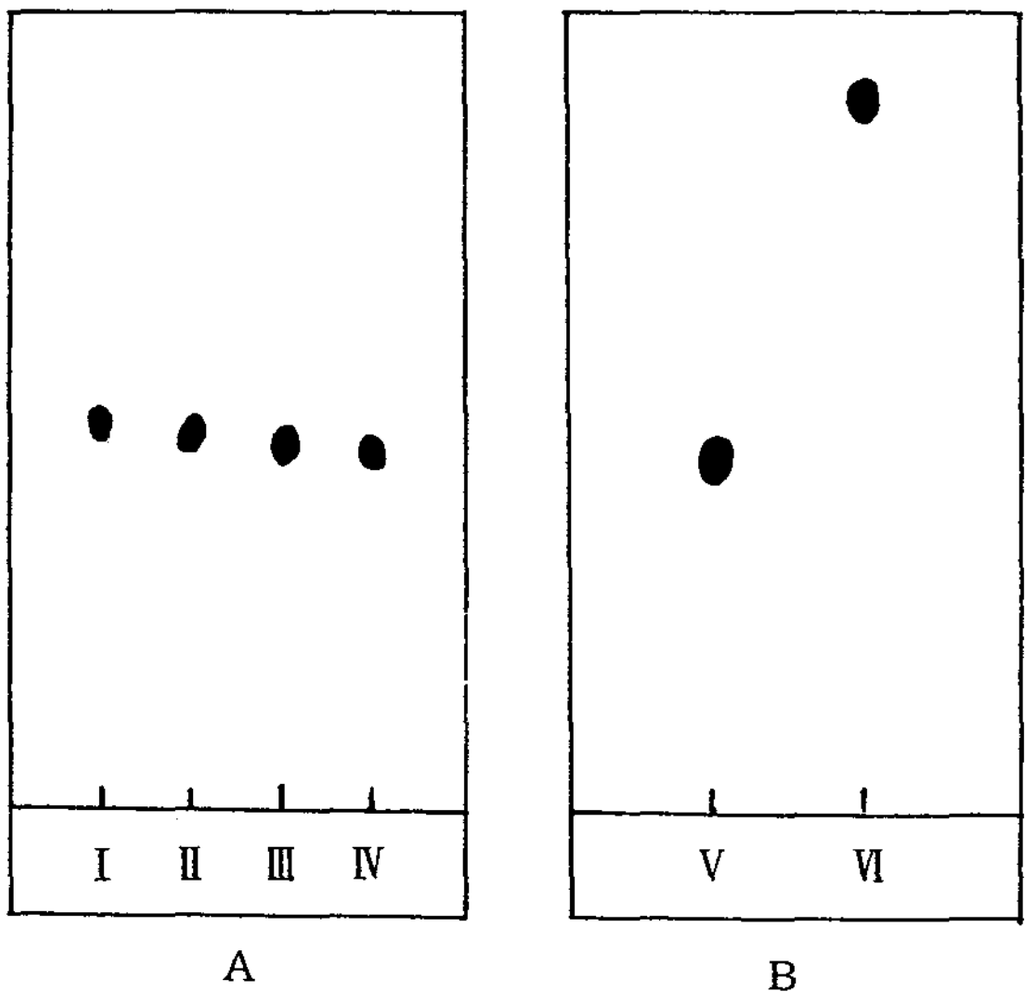

Fig. 2. Thin layer chromatogram of α-sulfo fatty acid, glycerol and isopropylidene glycerol.
Thin layer plate ; E. Merk Co. silica gel 60 G.(0.2mm)
[Developer] A ; acetone-THF(90 : 10, v/v)
B ; toluene-acetone(60 : 10, v/v)
[Detection] A ; pinakryptol → UV
B ; I_2 vapor
[Ⅰ] ; α-sulfo lauric acid
[Ⅱ] ; α-sulfo myristic acid
[Ⅲ] ; α-sulfo palmitic acid
[Ⅳ] ; α-sulfo stearic acid
[Ⅴ] ; glycerol
[Ⅵ] ; isopropylidene glycerol

알 수 있었다. 그리고 isopropylidene glycerol α-sulfo fatty acid 에스테르류는 Toluene : acetone (70 : 30, v/v)를 전개용매로 사용하여 전개한 결과 R_f=0.68~0.72이었으며 가수분해하여 얻은 최종 반응생성물은 R_f=0.19~0.26이었다. 본 실험에서 얻은 반응생성물의 크로마토그램은 Fig. 2 및 Fig. 3에 도시하였고, 최종 반응생성물의 R_f치는 Table 1에 나타내었다.

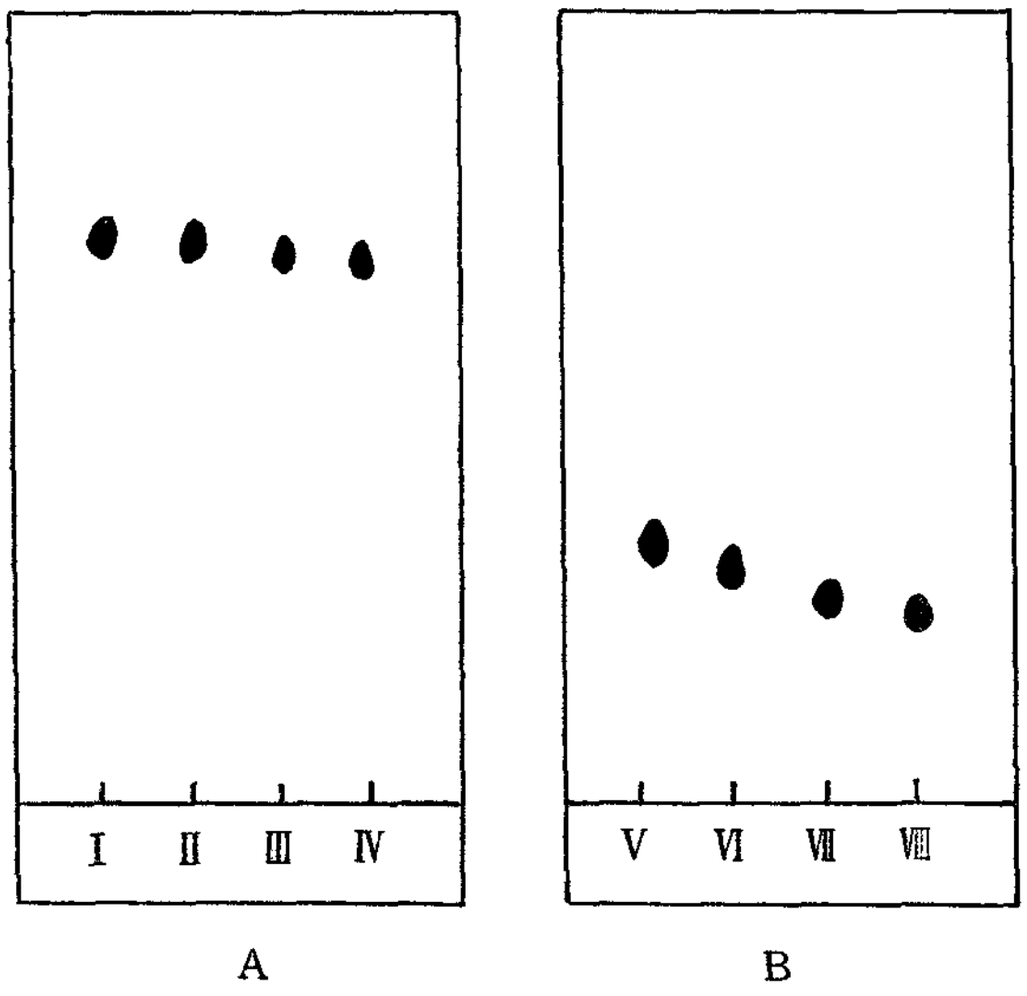

Fig. 3. Thin layer chromatogram of isopropylidene glycerol α-sulfo fatty acid ester and α-sulfo fatty acid monoglyceride.

Thin layer plate ; E. Merk Co. silica gel 60G. (0.2mm)
[Developer] A, B ; toluene-acetone(70 : 30, v/v)
[Detection] A, B ; I_2 vapor
[I] ; isopropylidene glycerol α-sulfo lauric acid ester
[II] ; isopropylidene glycerol α-sulfo myristic acid ester
[III] ; isopropylidene glycerol α-sulfo palmitic acid ester
[IV] ; isopropylidene glycerol α-sulfo stearic acid ester
[V] ; α-sulfo lauric acid monoglyceride
[VI] ; α-sulfo myristic acid monoglyceride
[VII] ; α-sulfo palmitic acid monoglyceride
[VIII] ; α-sulfo stearic acid monoglyceride

2) 적외선 스펙트럼

본 연구에서 합성한 화합물에 대하여 단계별로 Ⅱ-7-2)의 방법으로 적외선 스펙트럼을 얻어 Fig. 4~6과 Table 2에 나타내었다.

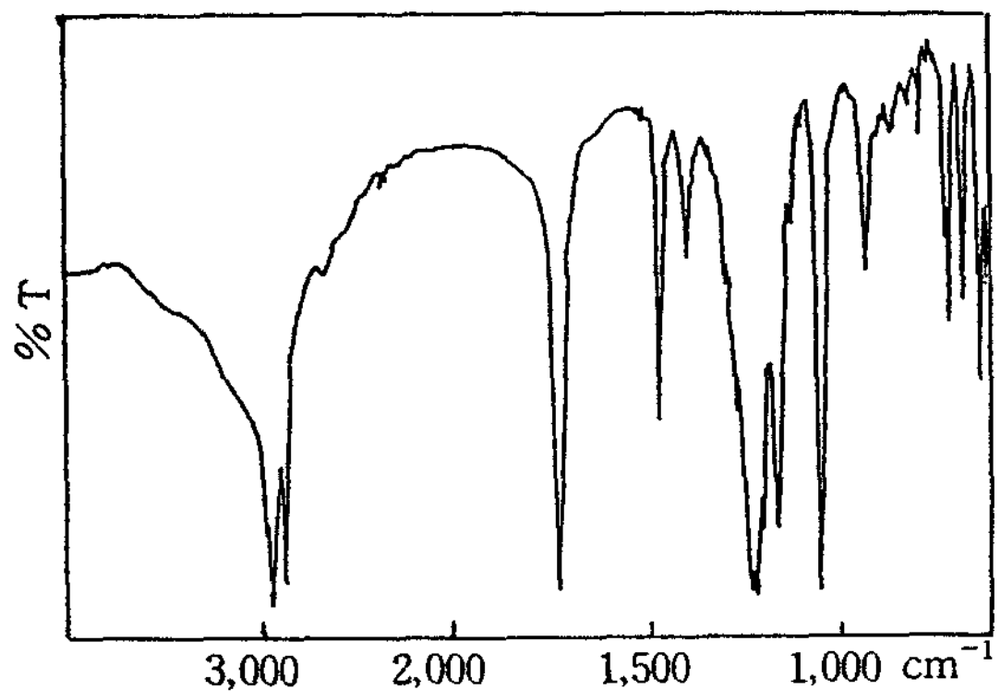

Fig. 4. Infrared spectra of α-sulfo lauric acid.

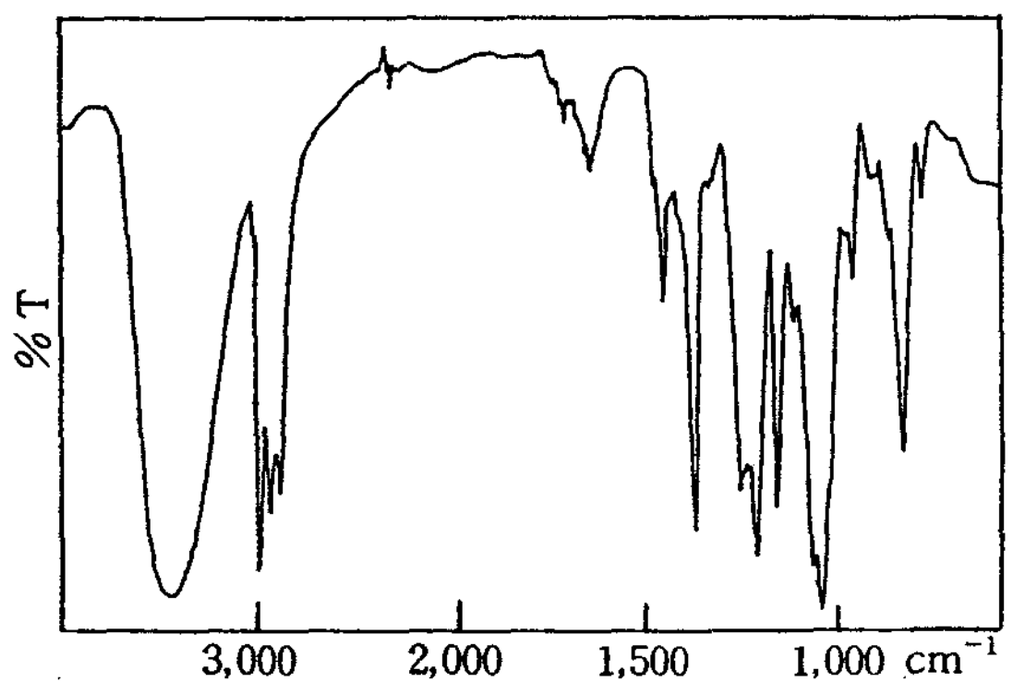

Fig. 5. Infrared spectra of isopropylidene glycerol.

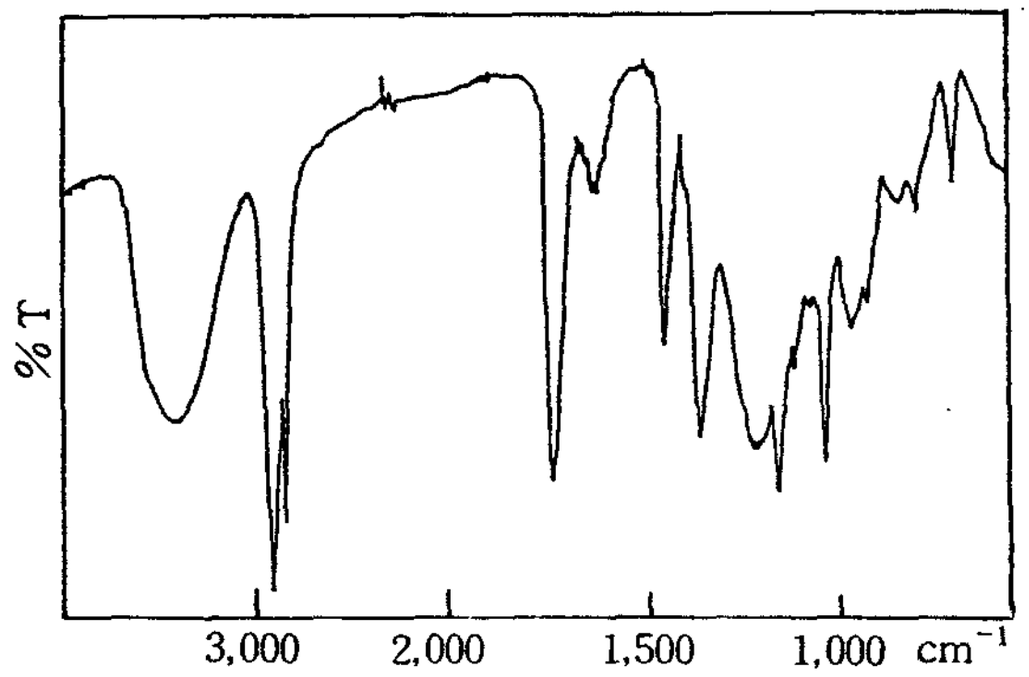

Fig. 6. Infrared spectra of sodium α-sulfo lauric acid monoglyceride.

Table 2. Infrared Absorption bands of Synthetic Compounds.

Compoud	>C=O	−CO	ν_{as} S=O	νs S=O	SO	OH
Ⅰ	1,718	1,216	1,156	1,040	620	−
Ⅱ	1,718	1,217	1,156	040	620	−
Ⅲ	1,718	1,217	1,156	040	620	−
Ⅳ	1,718	1,217	1,156	040	620	−
Ⅴ	1,741	1,220	1,162	,040	620	3,410
Ⅵ	1,740	1,220	1,162	1,040	620	3,410
Ⅶ	1,740	1,220	1,162	1,040	620	3,410
Ⅷ	1,740	1,220	1,162	1,040	620	3,410

Ⅰ ; α-sulfo lauric acid
Ⅱ ; α-sulfo myristic acid
Ⅲ ; α-sulfo palmitic acid
Ⅳ ; α-sulfo stearic acid
Ⅴ ; Sodium α-sulfo lauric acid monoglyceride
Ⅵ ; Sodium α-sulfo myristic acid monoglyceride
Ⅶ ; Sodium α-sulfo palmitic acid monoglyceride
Ⅷ ; Sodium α-sulfo stearic acid monoglyceride

3) 수소핵(^{1}H) 자기공명 스펙트럼

본 연구에서 합성한 화합물에 대하여 Ⅱ−7−3)의 방법으로 얻은 수소핵(^{1}H) 자기공명 스펙트럼 중에 단계별로 1종씩 택하여 Fig. 7~9에 나타내었다.

Isopropylidene glycerol의 methyl group의 시그날은 δ=1.25와 δ=1.30에서 관찰되었으며, 1 위치의 methylene group의 시그날이 δ=3.35와 δ=3.63에서 나타났다. 그리고 2 위치의 수소에 해당하는 시그날이 δ=4.77에서 관찰되었고 3 위치의 시그날은 δ=3.97과 δ=4.05에서 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 7과 9에서 보는 바와 같이 알파 술폰 지방산과 알파 술폰 지방산 모노글리세라이드에서 공통적으로 고급 지방산의 말단 위치에 있는 methyl group에 해당하는 시그날이 δ=0.80~0.84 범위에서 나타났으며, 장쇄 methylene group의 시그날은 δ=1.25~1.30 범위에서 수소수에 비례하여 크게 나타났다. 또한 β 위치의 methyl group에 해당하는 수소는 δ=1.70~1.80 범위에서 나타났으며, α 위치의 탄소에 귀속되는 수소는 α 탄소 주위의 proton이 최외각 전자밀도를 감소시켜 δ=3.2~3.6의 저자기장 쪽으로

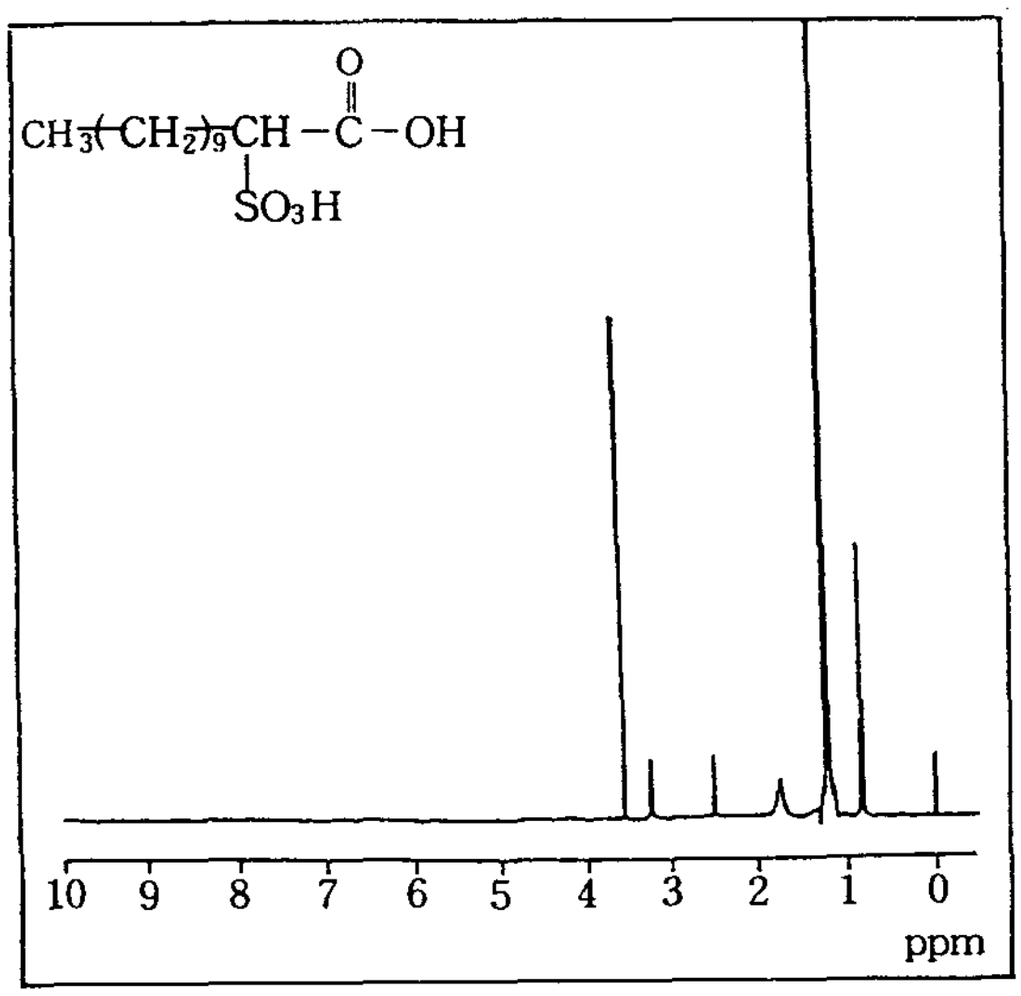

Fig. 7. ^{1}H NMR spectra of α-sulfo lauric acid.

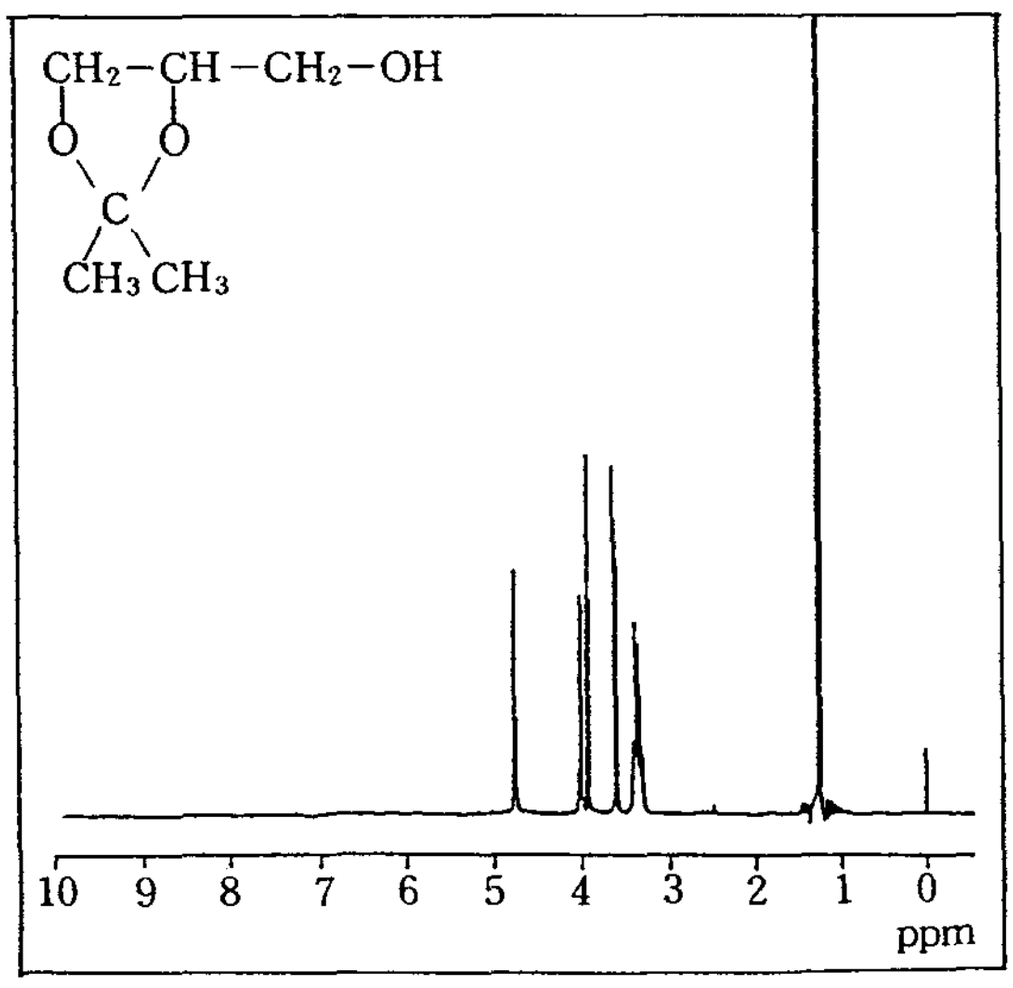

Fig. 8. ^{1}H NMR spectra of isopropylidene glycerol.

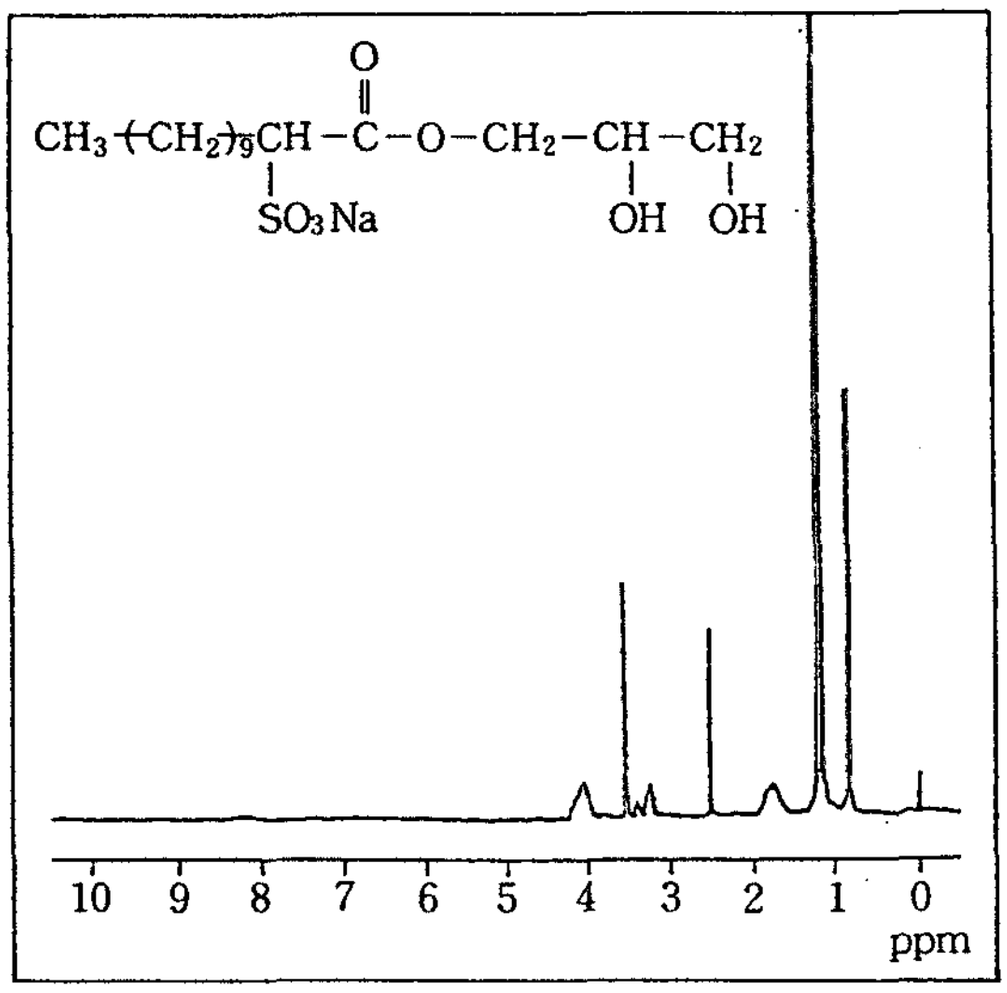

Fig. 9. ^{1}H NMR spectra of sodium α-sulfo lauric acid monoglyceride.

이동하여 나타났다. 그리고 최종생성물 glyceryl group의 3 위치에 있는 methylene group에 해당하는 시그날은 δ=3.30에서 나타났으며, 2 위치에 있는 탄소에 귀속되는 수소의 시그날은 δ=3.46에서 그리고 1 위치의 methylene group 해당하는 시그날은 δ=4.13에서 관찰되었다.

Ⅳ. 결 론

1. C_{12}~C_{18} 범위의 고급지방산 4종을 α-술폰화 반응으로 α-술폰 지방산류를 각각 합성하였으며, mono-체만을 합성하기 위하여 glycerol을 ketal화 하여 알파 술폰 지방산류와 에스테르 축합반응을 시킨 후 sodium염으로 만든 다음 가수분해하여 sodium α-sulfo lauric acid monoglyceride, sodium α-sulfo myristic acid monoglyceride, sodium α-sulfo palmitic acid monoglyceride 그리고 sodium α-sulfo stearic acid monoglyceride등 4종을 85~87%의 수율로 합성하였다.

2. 이들 4종 화합물의 R_f값(R_f×100)은 19~26의 범위이었고, 적외선 스펙트럼의 분석 결과 술폰산기의 S=O symmetric · asymmetric sretching이 1,160cm^{-1}와 1,040cm^{-1}, S-O stretching이 620 cm^{-1} 그리고 C=O 이중결합의 stretching이 1,740 cm^{-1} 부근에서 나타났다. 핵자기 공명 스펙트럼의 분석결과 α 탄소에 해당하는 수소의 시그날이 δ=3.2~3.6에서 나타났으며 glycerol group의 시그날이 δ=3.30, δ=3.46 그리고 δ=4.13에서 각각 나타났다.

Ⅴ. 요 약

α-sulfo long chain fatty acid를 효율적으로 합성하기 위하여 SO_3-dioxane complex를 사용하여 좋은 수율로 합성하였고, 음이온성 다가알코올성 계면활성제를 선택적으로 합성하기 위한 수단으로 glycerol과 acetone의 케탈반응으로 1, 2-isopropylidene glyceride를 얻었고, 이를 α-sulfo long chain fatty acid와 에스테르 반응으로 glycerol이 말단기에 에스테르화 및 가수분해로 sodium α-sulfo long chain fatty acid mono glyceride류를 얻었다. 이들 각각에 대한 관크로마토그래피로 잘 분리되었고, 적외선 및 ^{1}H NMR 스펙트럼을 행하여 최종 생성물에 대한 구조를 확인하였다.

문 헌

1. C. M. Suter and F. G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 507(1943)
2. Harris, C. Jag, *ASTM Bull.*, 141, 49~53(1946)
3. J. L. Boyer, J. P. Canselier, V. Castro, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59, 458(1982)
4. W. Stein and H. Baumann, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 52, 323~329(1975)
5. 鹽山浩, 松下和男, 油脂, 33(8), 84~91(1980)
6. E. W. Maurer, J. K. Weil and W. M. Linfield, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54, 582(1977)
7. B. L. Kapur, J. M. Solomon and B. R. Bluestein, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55, 549(1978)
8. W. Stein, H. Weiss, O. Koch, P. Neuhausen, H. Baumann, *Fette-Seifen Anstrichm*, 72, 956 (1970)
9. F. D. Smith, A. J. Stirton, *J. Am, Oil Chem. Soc.*, 44, 405(1967)
10. 永山幷三, 興村 統, 阪俗武信, 橋本 戊, 野田誠二,

油化學, 24, 395(1975)
11. R. T. McIntyre, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 56, 835A~840A(1979)
12. N. Garti, A. Aserin and B. Zaidman, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58, 878(181)
13. Vigenk, Babayan, U. S. Patent 3, 637, 774 (1972)
14. 古用利正, 正野三郎, 公開特許公報, 137208, 昭53(1978)
15. A. K. Biswass and B. K. Mukherji, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 37, 171(1960)
16. U. Fahim, Ahmed, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 67 (1), 8(1990)
17. C. S. Rondesvedt and F. G. Bordwell, *Org. Syn. Coll.*, 4, 846(1963)
18. A. J. Stirton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 39, 490 (1962)
19. Newmann and Renoll, *Org. Syn. Coll.*, 3, 504 (1955)
20. S. E. Godtfredsen, European Patent., 215, 088(1986)
21. P. Quinlin and H. J. Weiser, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 35, 325(1958)
22. M. Mutter, G. W. Van Galen and P. W. Handikse, *Tenside*, 5, 33(1968)
23. A. J. Stirtion, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 37, 680 (1960)
24. J. K. Weil, R. G. Bistlinr, J. R. Waldo, C. Adult., *J. Am. Oil Chem., Soc.*, 37, 680(1960)