

N-아실 아미노산계 계면활성제에 관한 연구(제11보)

—생분해성 N-아실 아미노산계 음이온성 계면활성제의 합성—

윤영균 · 김태영* · 정환경** · 남기대

충북대학교 공과대학 공업화학과

*옥천전문대학 환경공업과

**미국 메사추세츠 대학 고분자공학과

Studies on the Surfactants of the N-Acyl Amino Acid Type(part 11)

—Synthesis of Biodegradable N-Acyl Amino Acid Type Anionic Surfactants—

Y. G. Yun · T. Y. Kim* · H. K. Jeong** · K. D. Nam

Dept. of Ind. and Eng. Chem., College of Eng., Chungbuk Nat. Univ., Cheongju 360-763, Korea

**Dept. of Environ. Ind., Okchon College, 373-890, Okchon, Chungbuk, Korea*

***Dept. of Polymer Sci. and Eng. Univ. of Massachusetts Amherst MA 01003, U.S.A.*

(Received Feb., 20, 1998)

ABSTRACT

A series of long chain N-acyl amino acid type anionic surfactants were prepared by treating fatty acid chlorides with three kinds of amino acids, that is, sodium N-acyl-sarcosinates, sodium N-acyl-N-methyl- β -alaninates and sodium N-acyl-N-methyl-aurates in an alkaline solution. All prepared biodegradable surfactants were purified by thin layer chromatography and column chromatography, and identified their structures by spectral analysis.

I. 서 론

요즈음 자원의 절약이라는 측면에서 생각할 때 계면활성제의 합성소재를 석유에만 의존할 것이 아니라 여러 가지 다른 천연 물질의 합리적인 이용과 산업폐기물 및 부산물의 활용 등에도 관심을 가져야 한다. 이러한 관점에서 석유대체 자원의 모색이 필요하며 천연에서 생산되는 아미노산의 자원화에 흥미를 갖는다. 전 산업분야 뿐만 아니라 가정생활에 있어서도 계면활성제의 사용량이 크게 신장되어 많은 유형의 것이 합성되고 있으며 이들에 관한 것은 Schick의 저서¹⁾에 잘 정리되어 있다. 천연에도 계면

활성제가 많이 존재하고 있지만 이들은 대부분 비이온성 계면활성제들이며 주로 생화학적 합성에 의하여 얻어지는 중합체의 형태로 천연에 존재한다. 천연에 대량 존재하고 있는 아미노산류는 새로운 대체자원으로서 공업적 응용에 관한 연구가 점차 증가되고 있는 추세이다. 아미노산류들은 대부분 가용성이나 결정형성이 어렵고 화학적 취급이 힘든 화합물로 인식되어서 아미노산 유도체의 합성 화학적 연구는 다른 화학분야보다 늦게 발전되었으나 요즈음에 이르러 아미노산 분자 내 카르복실기를 보호할 수 있는 화학적 수단이 알려지고 고성능 분석기기의 발달로 말미암아 아미노산 유도체의 분리 및 정제 등의 기술을 개발함으로써 아미노산류의 합성화학 분야

로의 이용이 전반적으로 활발해지고 있다.

또한 새로이 연구되고 있는 아미노산을 이용한 유기합성은 공해없는 화학공정 개발의 기초적 연구라는 점에서 그 발전이 절실히 요망되고 있다. 또한 세정제, 화장품, 의약품 및 가정용품 등 제반분야에서 많은 관심을 갖고 연구가 진행되고 있는 물질이다. 그리고 신체에 직접 영향을 미치는 소재들은 생체에 대한 안전성의 요구가 점차 높아져서 천연에서 얻어진 원료를 이용한 새로운 계면활성제를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 천연물을 기초로 하는 여러 가지 천연계 계면활성제의 제법은 구성성분을 재결합시키거나 또는 화학적으로 형태를 변화시키는 방법이며, 공업적 사용 목적으로 하는 기능을 최대한으로 나타낼 수 있게 분자설계하거나 또는 공업적 제조도 간편하게 하는 연구가 점차 고조되고 있다. 구성성분 중 소수성 원료는 대부분 장쇄고급지방산, 고급지방알코올의 알코올기 및 스테로이드가 대부분이고 친수성 원료는 단백질의 구성 물질인 여러 종류의 아미노산이다. 이를 소수성 원료와 친수성 원료를 반응시켜 얻은 것을 아미노산계 계면활성제라 칭하는데^{2, 3)}, 이 부류가 급속한 성장을 한 것은 무엇보다도 계면에 안정성이 높고 무공해 물질이라는데 있다. 아미노산은 글루탐산을 비롯하여 공업적으로 용이하게 얻어지고 있으며 원료의 값도 점차 낮아지고 있다. 더욱이 각종 아미노산에 여러 가지 기능을 갖고 있는 소수기를 적절히 조합시키므로써 기존의 용도 이외에 새로운 기능을 나타내는 화합물을 합성할 수 있어 이들의 기초적인 연구가 필수적인 것이다. 특히 아미노산류의 가용성 N-아실화합물은 결합지방산의 종류와 특성에 따라 친수성에서 소수성에 이르기까지 광범위한 계면활성을 기대할 수 있어 여러 가지 용도를 개척할 수 있다. 그리고 아미노산류는 인체조직 속에 많이 분포되어 있는 영양성분의 하나이기도 하다. 그리하여 아미노산류 N-아실형은 인체내에서 독성이 없는 아미노산으로 가수분해되므로 이 계통의 화합물은 식품의 Long Life(LL)화 등 다른 화합물에서도 기대하기 힘든 특이한 용도에 알맞는 특성이 있고, 또한 생분해성⁴⁾이 크기 때문에 HLB 값을 적절히 조절할 수 있는 경제적인 합성방법이 개발된다면 생분해성이 좋은 화합물로 환경오염 방지에도 크게 도움이 될 것이라

는 등 여러 가지 점을 고려할 때, 아미노산류를 연구의 대상으로 택하는 것은 매우 의의가 있는 것이라 생각한다.

본 연구에서는 친수성 부분으로써 아민기나 카르복시기를 갖고 있는 아미노산을 탄소수 12~18 범위의 고급지방산 염화물을 소수성기로한 N-아실화 반응으로 아미노산 계 음이온성 계면활성제를 알칼리 매질하에 기본적인 형태인 sodium N-acyl-sar-cosinate 및 sodium N-acyl-N-methyl- β -alaninate 그리고 친수성기가 카르복실산염에서 술폰산염으로 변화된 형태인 sodium N-acyl-N-methyl-taurate 유도체를 계통적으로 합성하고, 이들 화합물들을 관크로마토 그래피로 분리 정제하고, 화학적 정량방법, IR 및 NMR 분석을 통하여 화학적 구조를 확인하였고 기본적인 N-아실화 아미노산계 계면활성제에 대한 계통적이고 총괄적인 검토를 함으로써 생분해성이 우수한 계면활성제의 합성에 대한 기초적인 자료 및 의의를 제시하는데 목적이 있다.

II. 실험방법

1. N-아실 아미노산계 계면활성제의 합성

1) N-acyl-sarcosine

온도계와 pH전극이 설치된 500mL 4구 둥근바닥 플라스크에 sarcosine(TCL제) 24.9g(0.28mol)을 100mL의 증류수에 용해시킨 후, 30%-NaOH 용액 48g을 가한 후 4종의 고급지방산 염화물 0.28mol (lauroyl chloride; 65.15g, myristoyl chloride; 69.10g, palmitoyl chloride; 76.9g, stearoyl chloride; 84.7g)을 적가깔대기를 통해서 온도는 25°C 이하를 유지하면서 Schotten-Baumann법⁵⁾을 이용해서 서서히 적가하였다. 이때 0.1N-NaOH 용액의 동시 첨가로 pH 10~12 범위를, 그리고 온도는 55°C 이하를 유지하면서 2시간 반응시켰다. 반응이 끝난 후 30% HCl용액으로 pH 2.4 이하로 산성화하고 에테르로 추출하였다. 에테르 추출물을 중화하기 위해 냉각된 증류수로 2~3회 세척한 후 무수황산나트륨으로 건조시키고 여과한 후 용매는 감압증류하였다. 잔유물은 n-헥산으로 재결정하여 4종의 N-acyl-sarcosine 유도체를 얻었다.

2) N-acyl-N-methyl- β -alanine

35~40°C 온도를 유지하면서 acrylonitrile 13.27g(0.25mol)을 30% mono methylamine 수용액 25.8g에 서서히 적가한 후 2.5시간 동안 반응을 진행시켜 N-methyl- β -amino propionitrile를 합성하였다. 이때 최종 pH는 11.70 부근이었다. 30% NaOH 수용액 40g에 N-methyl- β -amino propionitrile 21g을 용해시킨 후 70~75°C의 온도를 유지하면서 10시간 동안 환류교반시킨 후 sodium N-methyl- β -alaninate를 합성하였고 가수분해된 sodium N-methyl- β -alaninate에 고급지방산 염화물 0.25mol(lauroyl chloride; 54.6g, myristoyl chloride; 61.7g, palmitoyl chloride; 68.7g, stearoyl chloride; 75.7g)을 Schotten-Baumann법을 이용하여 pH를 10~12로 유지하면서 1시간 동안 20°C의 온도에서 각각 적가한 후 다시 60°C로 온도를 상온시켜서 2시간 동안 반응시켜 sodium N-acyl-N-methyl- β -alaninate를 합성하고, 산으로 처리한 후 에테르로 추출하고 물로 3회 세척하고 무수황산나트륨으로 건조 여과한 후 에테르 층을 증발시켜 4종의 N-acyl-N-methyl- β -alanine유도체를 합성하였다. 이때 생성된 반응생성물을 메탄올에 용해시키고 이 용액을 sodium methoxide를 가지고 pH 8.0으로 조정한 후 냉각시켜 나트륨염을 얻을 수 있었다. 그리고 알코올, 아세톤으로 재결정하고 용매를 제거하여 순수한 sodium N-acyl-N-methyl- β -alaninate을 합성하였다.

3) Sodium N-acyl-N-methyl-aurate

기계식 교반기, 환류 냉각기, 적가칼때기, 온도계 등을 부착한 500mL의 4구 둥근바닥 플라스크에 sodium N-methyl taurate 4.80g(0.1mol)과 수산화나트륨 2.0g(0.05mol)을 증류수(sodium N-lauroyl-N-methyl taurate의 경우 150mL, sodium N-myristoyl-N-methyl-aurate의 경우 150mL, sodium N-palmitoyl-N-methyl-aurate의 경우 250mL, sodium N-stearoyl-N-methyl-aurate의 경우 350mL)에 용해시켜 15~25°C에서 30분간 교반하였다. 15mL의 증류수에 수산화나트륨(3~6g)을 용해한 후 각각의 고급지방산 염화물 0.11mol을 각 유도체별로 약 10분에 걸쳐 동시에 적가시켰다. 적가 완료 후 온도를 sodium N-lauroyl-N-methyl taurate인 경우 65°C, sodium N-my-

ristoyl-N-methyl-aurate인 경우 70°C, sodium N-palmitoyl-N-methyl-aurate인 경우 75°C, sodium N-stearoyl-N-methyl-aurate인 경우 80°C로 하여 2시간 교반 반응시키고 2N-HCl로 중화한 후 결정화하기 위하여 0~5°C 온도로 냉각한 후 여과하고 건조하여 4종의 sodium N-acyl-N-methyl-aurate를 백색 고체로 얻었고 용매양, pH 및 정제방법에 따른 수율을 Table 1에 일괄하여 나타내었다.

2. 반응생성물의 분리 및 분석

1) 관크로마토그래피

II. 1. 1), 2), 3)의 방법에 의해서 합성한 총 12종의 화합물에 대해서 관크로마토그래피를 행하여 되도록 순수하게 분리하였다. 즉 (20×400)mm column에 350mm까지 고정상으로 silica gel 60G (Riedel de Haen AG)를 충전시키고, n-butanol-acetic acid-water(4:1:1, v/v)의 혼합용매를 이동상으로 사용하여 분리하였다. 이때 이동상의 유속은 5mL/min으로 하였고, 10mL씩 분할하여 얻은 시료에 대해서 얇은막 크로마토그래피를 행하여 분리 확인하였다.

2) 얇은막 크로마토그래피

E. Merck Co.제 (20×20)cm 박층판(silica 60 G, 0.25mm)은 110°C에서 1시간 동안 활성화시킨 다음 silica gel을 넣어 둔 제습기내에 보관하면서 사용하였다. 그리고 각 단계별 화합물에 대해서 관크로마토그래피로 분리한 분할유분을 그대로 시료로 사용하였다. 즉 시료 0.4mL를 microsyringe로 취하여 얇은판의 하단에서 25mL 되는 곳에 15mm 간격으로 작은 점적이 되도록 sampling하고, 전개용매 n-butanol-acetic acid-water(4:1:1, v/v)가 포화된 전개조에 넣어 실온에서 130~140mm 높이까지 전개시킨 후 열풍 건조하고, 요오드 증기를 통과시켜 황갈색 점적으로 변색되는 것을 확인하거나, UV lamp로 354nm에서 점적이 나타난 위치를 확인하였고 이러한 점적으로부터 각각의 R_f치를 구하여 Fig. 1 및 Table 2에 나타내었다.

3) 아민가⁶⁾의 측정

아민가는 시료 1g 속에 들어있는 아민의 염기도에 해당하는 KOH의 mg수로 정의되며, 본 연구에서는

Table 1. Yields(%) of several reaction conditions for sodium N-acyl-N-methyl-taurate

No.	Water(mL)	pH	Reaction temp(°C)	Purification method	Yield(%)
[I] 1	80	13	65	method 3	31.0g(90.6)
2	100	13	65	method 3	33.3g(97.4)
3	120	13	65	method 3	32.5g(95.0)
4	150	13	65	method 3	30.7g(89.7)
5	100	11	65	method 3	27.0g(79.0)
6	100	12	65	method 3	31.4g(91.8)
7	100	13	65	method 3	33.3g(97.4)
8	100	14	65	method 3	32.1g(93.8)
9	100	13	65	method 1	27.2g(79.5)
10	100	13	65	method 2	32.9g(96.1)
11	100	13	65	method 3	33.3g(97.4)
[II] 1	150	13	70	method 3	35.3g(95.6)
[III] 1	250	13	75	method 3	36.7g(92.0)
[IV] 1	350	13	80	method 3	38.5g(90.0)

where;

[I] ; sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate

[II] ; sodium N-myristoyl-N-methyl-taurate

[III] ; sodium N-palmitoyl-N-methyl-taurate

[IV] ; sodium N-stearoyl-N-methyl-taurate

Purification method 1 :

- ① Filtration
- ② Extraction(100mL of MeOH)
- ③ Recrystallization(100mL of H₂O)

Purification method 2 :

- ① Filtration
- ② Drying
- ③ Extraction with diethylether

Purification method 3 :

- ① Filtration(mixed with 100mL of MeOH)

A. O. C. S. official method Tf 2b-64의 방법으로 반응 중간생성물인 N-methyl- β -amino propionitrile에 대한 아민가를 측정하였다.

4) 중화가⁷⁾의 측정

반응 생성물을 A. S. T. M. D 276-62T의 방법으로 각각의 화합물에 대한 중화 당량가를 측정하여 산출된 값들을 Table 2에 일괄 표시하였다.

5) 술폰산기의 정량

술폰산기 정량은 JIS-3362에 규정된 방법에 의하여 실험하였고 정량 결과를 Table 2에 일괄 정리하여 표시하였다.

3. 반응생성물의 구조확인

1) 적외선 스펙트럼

합성한 총 12종의 화합물에 대한 적외선 스펙트럼은 Jasco-IR-report-100을 이용해서 행하였고, 이

Table 2. Results of thin layer chromatography, quantitative analysis of sulfo group value(%), neutralized value for N-acyl amino acid type anionic surfactant derivatives

Comp'd.	N. V.		Sulfo group value(%)		R _f ×100
	Calcd.	Found	Calcd.	Found	
[a]	196.6	196.8			74
[b]	178.9	178.2			75
[c]	164.3	166.5			89
[d]	151.8	153.2			72
[e]	271.0	270.0			70
[f]	299.0	298.0			71
[g]	327.0	326.0			73
[h]	355.0	354.0			74
[i]			25.2	25.9	58
[j]			24.1	24.0	56
[k]			23.2	22.9	54
[l]			18.7	18.2	52

where ; Thin layer plate : E. Merck Co. (20×20)cm, silica gel 60G, 0.25mm

Developer : n-butanol-acetic acid-water(4:1:1, v/v)

Detection : I₂ vapour & UV Lamp(245~365nm)

[a] ; N-lauroyl-sarcosine

[b] ; N-myristoyl-sarcosine

[c] ; N-palmitoyl-sarcosine

[d] ; N-stearoyl-sarcosine

[e] ; N-lauroyl-N-methyl-β-alanine

[f] ; N-myristoyl-N-methyl-β-alanine

[g] ; N-palmitoyl-N-methyl-β-alanine

[h] ; N-stearoyl-N-methyl-β-alanine

[i] ; N-lauroyl-N-methyl-aurine

[j] ; N-myristoyl-N-methyl-aurine

[k] ; N-palmitoyl-N-methyl-aurine

[l] ; N-stearoyl-N-methyl-aurine

결과를 Table 3에 일괄 표시하였고, sarcosine 및 sodium N-methyl-taurate, N-methyl-β-aminopropio nitrile, 그리고 각 유도체별 탄소수 C₁₂인 유도체에 대한 스펙트럼을 Fig. 2~7에 각각 나타내었다.

2) 수소핵자기공명 스펙트럼

합성한 총 12종의 화합물에 대한 수소 핵자기공명 스펙트럼(¹H-NMR)은 Bruker Co. 300MHz ¹H-NMR로 행하였고, 이 결과를 Table 4에 일괄 표시

하였으며, sarcosine 및 각 유도체별 탄소수 C₁₂인 유도체에 대한 스펙트럼을 Fig. 8~11에 나타내었다.

III. 실험결과 및 고찰

1. N-acyl-sarcosine의 합성확인

기존의 방법⁸⁾을 변형한 II. 1. 1)의 방법을 이용하여 합성한 후 분리·정제하여 얻었고, 그 결과 용융

Table 3. Infrared characteristic absorption bands of N-acyl-amino acid type surfactant derivatives

Functional group Comp'd.	Tert. amide (C=O)	Tert. amine (CH ₂)-&-OH	Carboxylic acid(C=O)	S=O (assym)	S=O (sym)	C-N	CH ₃ - -CH ₂ -
[a]	1640	2880-3000	1725			1000-1300	1450 1465
[b]	1640	2880-3000	1725			1000-1300	1450 1465
[c]	1640	2880-3000	1725			1000-1300	1450 1465
[d]	1640	2880-3000	1725			1000-1300	1450 1465
[e]	1640	2880-3000	1725			1000-1300	1450 1465
[f]	1640	2880-3000	1725			1000-1300	1450 1465
[g]	1640	2880-3000	1725			1000-1300	1450 1465
[h]	1640	2880-3000	1725			1000-1300	1450 1465
[i]	1640	2880-3000		1180	1060	1000-1300	1450 1465
[j]	1640	2880-3000		1180	1060	1000-1300	1450 1465
[k]	1640	2880-3000		1180	1060	1000-1300	1450 1465
[l]	1640	2880-3000		1180	1060	1000-1300	1450 1465

where ;

- [a] ; N-lauroyl-sarcosine
 [b] ; N-myristoyl-sarcosine
 [c] ; N-palmitoyl-sarcosine
 [d] ; N-stearoyl-sarcosine
 [e] ; N-lauroyl-N-methyl- β -alanine
 [f] ; N-myristoyl-N-methyl- β -alanine
 [g] ; N-palmitoyl-N-methyl- β -alanine
 [h] ; N-stearoyl-N-methyl- β -alanine
 [i] ; sodiumN-lauroyl-N-methyl-taurate
 [j] ; sodiumN-myristoyl-N-methyl-taurate
 [k] ; sodiumN-palmitoyl-N-methyl-taurate
 [l] ; sodiumN-stearoyl-N-methyl-taurate

점과 수득율은 다음과 같다.

- N-lauroyl-sarcosine : 백색고체,
 Mp. 45°C (문헌치 45.2~45.8) °C⁸⁾, 63.3g(수득율 : 93%)
 N-myristoyl-sarcosine : 백색고체
 Mp. 52°C (문헌치 51~52) °C⁸⁾, 66.1g(수득율 : 93%)
 N-palmitoyl-sarcosine : 백색고체
 Mp. 66°C (문헌치 65.5~66.5) °C⁸⁾, 12.8g(수득율 : 20%)
 N-stearoyl-sarcosine : 백색고체

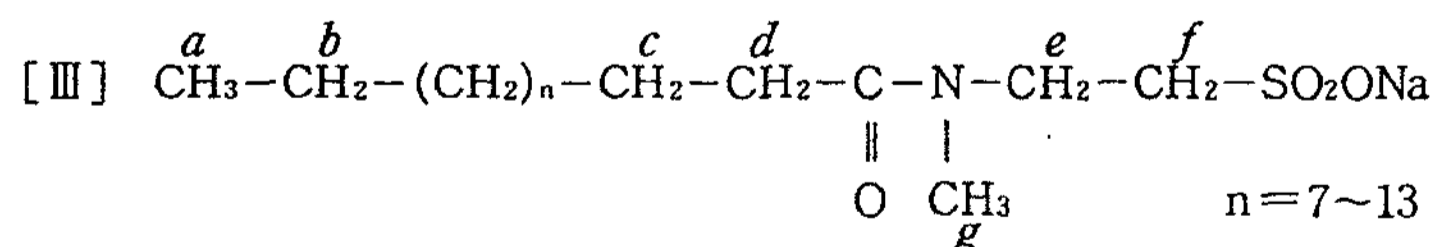
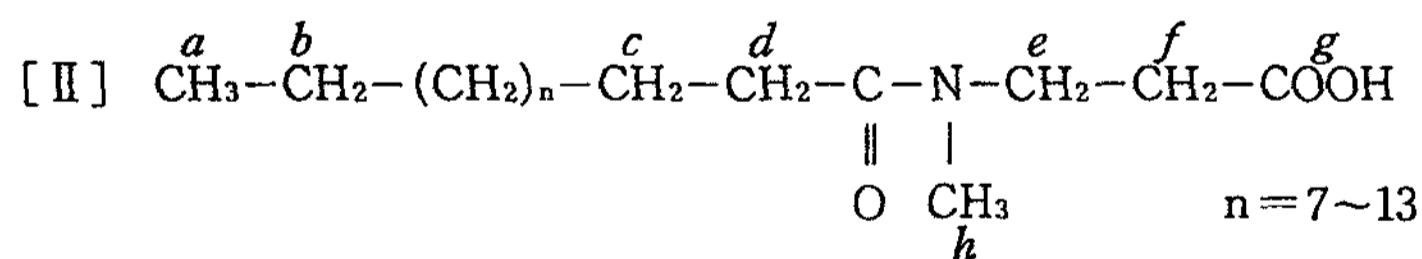
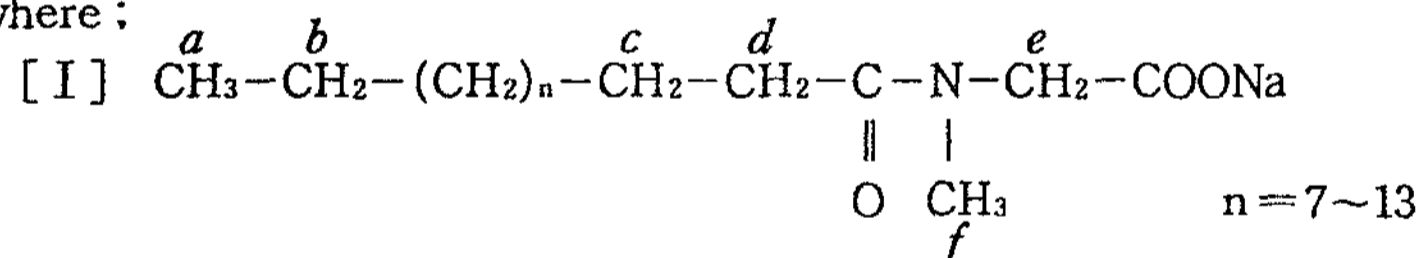
Mp. 72°C (문헌치 71.5~72.0) °C⁹⁾, 29.3g(수득율 : 32%)

실험 결과에 의하면 고급지방산의 N-아실화 반응에 있어 탄소수 증가에 따라 용융점이 상승하여 45~72°C의 범위였다. 수득율도 N-lauroyl-sarcosine 및 N-myristoyl-sarcosine의 경우는 87~93%로써 상당히 수득율이 양호하였으며, 반면에 N-palmitoyl-sarcosine 및 N-stearoyl-sarcosine의 경우에는 10~32%로써 수득율이 저조하였는데 이는 소수성 부분의 탄소수 증가에 따른 소수성 효과 때문이라 생각된다.

Table 4. ¹H-NMR spectral characteristics of N-acyl amino acid type anionic surfactant derivatives

Comp'd.	Group	Chemical shift, ppm
[I] [a]	CH ₃ -	0.9(triplet, 3H)
[b]	-CH ₂ -	1.3(singlet, 2H)
[c]	-CH ₂ -(CH) _n -	1.5(singlet)
[d]	-CH ₂ -	2.3~2.4(multiplet, 2H)
[e]	-CH ₂ -	4.0(doublet, 2H)
[f]	-CH ₃	2.9, 3.1(singlet, 3H)
[II] [a]	CH ₃ -	0.9(triplet, 3H)
[b]	-CH ₂ -	1.6(doublet, 2H)
[c]	-CH ₂ -(CH) _n -	1.3(multiplet)
[d]	-CH ₂ -	2.3~2.6(hexylet, 2H)
[e]	-N-CH ₂ -	3.5(doublet, 2H)
[f]	-CH ₂ -	3.7(triplet, 2H)
[g]	-COOH	3.5(triplet, 2H)
[h]	-CH ₃	2.9~3.1(singlet, 3H)
[III] [a]	CH ₃ -	0.8(triplet, 3H)
[b]	-CH ₂ -	1.2(doublet, 2H)
[c]	-CH ₂ -(CH) _n -	1.4(multiplet)
[d]	-CH ₂ -	2.3~2.4(hexylet, 2H)
[e]	-CH ₂ -	3.7(triplet, 2H)
[f]	-CH ₂ -	3.5(triplet, 2H)
[g]	-CH ₃	2.9, 3.1(singlet, 3H)

where :



2. N-acyl-N-methyl-β-alanine 유도체의 합성 확인

기존의 방법⁹⁾을 변형한 II.1.2)의 방법을 이용하여 합성한 후 분리·정제하여 얻었고, 그 결과 용융

점과 수득율은 다음과 같다.

N-lauroyl-N-methyl-β-alanine : 백색고체,
Mp. 70°C(문헌치 68~71)°C⁹⁾, 64.1g(수득율
: 90%)

N-myristoyl-N-methyl-β-alanine : 백색고체
Mp. 72°C (문헌치 72~76)°C⁹⁾, 71.2g(수득율 : 91%)

N-palmitoyl-N-methyl-β-alanine : 백색고체
Mp. 69°C (문헌치 68~72)°C⁹⁾, 75.0g(수득율 : 88%)

N-stearoyl-N-methyl-β-alanine : 백색고체
Mp. 74°C (문헌치 72~75)°C⁹⁾, 55.3g(수득율 : 60%)

한편 N-methyl-β-amino propionitrile은 반응한 후에 물을 제거하고 반응액을 15mmHg에서 감압증하여 다음과 같은 화합물을 얻었다. [N-methyl-β-amino propionitrile, 미황색 액체, 밀도 : 1.002, 75.2g(수득율 : 90%), amine value ; Calc. (667.1), Obs. (664.8)] 그렇지만 실험결과에 의하면 N-methyl-β-amino propionitrile 합성시 부가반응 후 물을 제거하지 않고 수용액상에서 N-methyl-β-amino propionitrile을 직접 가수분해에 이용하는 것이 가능하기 때문에 반응이 한결 간편한 것을 알 수 있었다. 고급지방산의 N-아실화 반응에 있어 탄소수 증가에 따라 용융점은 증가하였으며, 69~74°C의 범위였다. N-lauroyl-N-methyl-β-alanine, N-myristoyl-N-methyl-β-alanine 그리고 N-palmitoyl-N-methyl-β-alanine의 경우에는 수득율이 88~91%로 양호하지만 N-stearoyl-N-methyl-β-alanine의 경우에는 약 60% 정도의 낮은 결과를 나타냈다.

3. Sodium N-acyl-N-methyl-taurate 유도체의 합성확인

기존의 방법¹⁰⁾을 변형한 III. 1. 3)의 방법을 이용하여 합성하였고, 그 결과 용융점과 수득율은 Table 1에 일괄 나타내었다. 실험결과에 의하면 고급지방산의 N-아실화 반응에 있어 탄소수 증가에 따라 용융점은 감소하였으며 175~205°C의 범위였다. 수득율은 기존의 방법에서는 첨가제로 사용한 sodium N-lauroyl-N-methyl-β-alaninate나 sodium N-lauroyl sarcosinate를 사용하지 않고 중화 후 냉각하여 직접 최종 생성물을 백색고체로 얻을 수 있었기 때문에 고수득율이었다고 판단된다.

4. 얇은막 크로마토그래피에 의한 분리확인

1938년에 Izmailov와 Schraiber는 유리판 위에 알루미나를 도포한 후 의약품을 분리하였다. Meinhard와 Hall은 1949년에 교결제를 사용해서 알루미나를 현미경 슬라이드에 고정시킨 후 이 층을 drop chromatography를 이용해서 무기질 이온의 분리에 이용하였다. 한편 1950년 초에 kirchner 등이 현재 우리들이 이용하고 있는 얇은막 크로마토그래피를 발전시켰다. 이들은 교결제에 의해서 유리판 위에 고정된 흡착제를 이용하고 상승법에 의해 전개시키고 이런 층을 chromatostrips라는 용어로 kirchner는 정의하였다. 그 후 Stahl¹¹⁾에 의하여 이론이 정립되었으며 조작이 간편하고 분리능이 좋기 때문에 오늘날의 유기합성화학 연구분야에서 편리한 분석수단으로 이용되고 있으며 계면활성제 분석에서의 얇은막 크로마토그래피는 Mangold에 의해서 창시¹²⁾

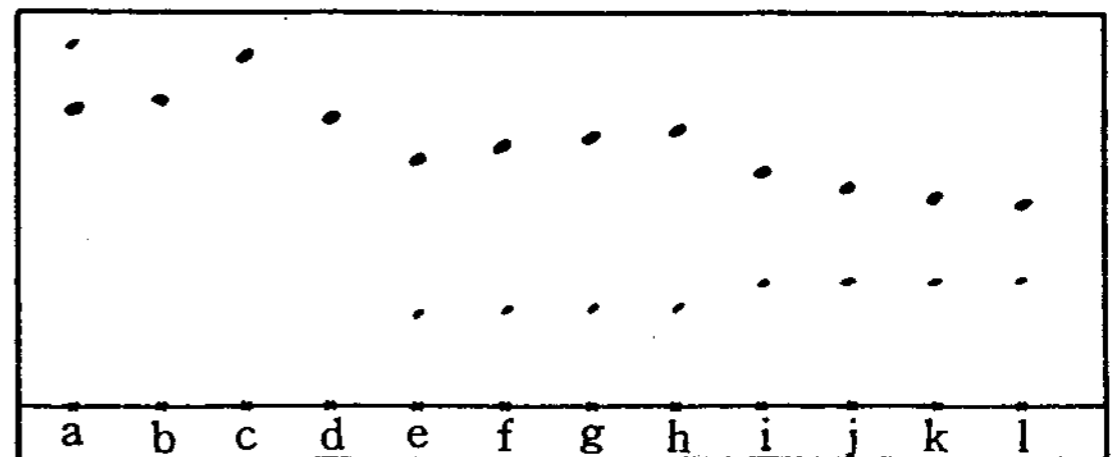


Fig. 1. Thin layer chromatogram of N-acyl amino acid type surfactant derivatives.

Thin layer plate : E. Merck Co. (20×20cm), silica gel 60G, 0.25mm

Developer : n-butanol-acetic acid-water (4:1:1, v/v)

Detection : I₂ vapour & UV Lamp (245~365mm)

- [a] ; N-lauroyl-sarcosine
- [b] ; N-myristoyl-sarcosine
- [c] ; N-palmitoyl-sarcosine
- [d] ; N-stearoyl-sarcosine
- [e] ; N-lauroyl-N-methyl-β-alanine
- [f] ; N-myristoyl-N-methyl-β-alanine
- [g] ; N-palmitoyl-N-methyl-β-alanine
- [h] ; N-stearoyl-N-methyl-β-alanine
- [i] ; Sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate
- [j] ; Sodium N-myristoyl-N-methyl-taurate
- [k] ; Sodium N-palmitoyl-N-methyl-taurate
- [l] ; Sodium N-stearoyl-N-methyl-taurate

되어 발전되어 왔다. 얇은막 크로마토그래피의 분리 속도는 아미노산 분석에 대해서 종이크로마토그래피의 분리보다 큰 장점이 있다. 종이크로마토그래피의 실행이 몇일 경과되는데 반해서 얇은막 크로마토그래피의 이차원 분석은 4~5시간 이내에 실행될 수 있다는 장점이 있다. Niederwise¹³⁾는 아미노산 및 아미노산 유도체에 대한 얇은막 크로마토그래피를 검토했고, Pataki¹⁴⁾는 아미노산 및 단백질 분야에 대한 이 분야의 기술을 저술하였다. 아미노산은 흡착제로써 starch, cellulose, acetylated cellulose, aluminium oxide, calcium oxide, magnesium oxide, silica gel 등이 있지만 cellulose 및 silica gel이 많이 이용되어 지고 있다. II. 2. 2)에서 실험한 얇은막 크로마토그래피 분석법은 Mutter의 방법¹⁵⁾에 의한 방법으로서 이 때의 크로마토그램을 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 N-acyl-sarcosine 유도체의 분리에 있어서는 N-lauroyl-sarcosine의 경우 2개의 점적을 나타내었는데 상단의 점적은 부생성물이라 생각되어 이들은 각각 II. 2. 1)의 방법으로 관크로마토그래피를 행하여 이를 다시 얇은막 크로마토그래피로 분석한 결과 하나의 점적으로 분리되었다. 이들의 R_f값은 Table 2에 일괄 표시하였다. 그리고 N-acyl-N-methyl-β-alanine 유도체의 분리에 있어서 역시 2개의 점적을 나타낸 바 이들 중 점적이 아래쪽에 있는 작은 것들은 동일한 위치에 있는 것으로 미반응인 것으로 추정되기 때문에 각각 II. 2. 1)의 방법으로 관크로마토그래피를 행하여 이를 다시 얇은막 크로마토그래피로 분석한 결과 하나의 점적으로 분리됨을 알았고, 이들의 R_f값은 Table 2에 표시하였다. 또한 sodium N-acyl-N-methyl-aurate 유도체의 분리에 있어서도 N-acyl-N-methyl-β-alanine 유도체의 경우와 마찬가지로이다. Sodium N-acyl-N-methyl-aurate 유도체의 경우 소수성 부분의 고급지방산의 탄소수가 증가함에 따라 다소 점적이 낮아지는 결과를 가져왔고, 그리고 각각의 N-아실 아미노산계 계면활성제들의 중화값을 측정한 결과 Table 2에서 보는 바와 같이 이론치와 거의 일치되어 순수한 화합물임을 확인하였다.

5. 술폰산기의 정량

메틸렌 블루-무기산염은 수용액에서 클로로포름

에 녹지 않지만 음이온성 계면활성제는 클로로포름에 가장 자유로이 용해하고 수용액으로부터 정량적으로 추출되는 점 및 수용액 중에 당량 이상의 양이온 활성제를 가하면 추출이 억제되는 점을 분석원리로 하고 있다. Epton¹⁶⁾은 음이온 및 양이온의 용량 분석으로서 가장 간단하고 정확한 방법이라고 할 수 있으며 공시험에 의한 보정을 하지 않고 종말점을 당량점으로 했을 경우, 분석 가능한 농도 영역이 좁고 농도가 저하하면 음이온 정량의 경우 낮은 결과를, 양이온 정량의 경우는 높은 결과를 얻기 때문에 3×10^{-3} mol 이하의 희박용액은 분석할 수 없다. 이러한 결점에 대하여 Weatherburn¹⁷⁾의 연구결과 음이온을 양이온으로 적정할 때 물 층과 클로로포름 층이 같은 청색을 띠는 점을 종말점으로 하면 실제로는 종말점에서 유리 음이온이 존재하기 때문에 적정 종말점은 당량점에 도달하기 전에 일어나고 따라서 분석수치는 실제보다 항상 늦게 나온다. 이러한 결점은 공적정을 행하여 이것을 가산 보정함으로서 넓은 범위의 농도 영역에 걸쳐서 정확한 결과를 얻을 수 있다는 것을 고급지방알콜 황산에스테르염을 검체로 하여 실험적으로 밝혔다. 이 방법에서는 1×10^{-3} mol까지 정확히 분석할 수 있다. 이 방법이 JIS K-3362로 규정된 방법이며 본 연구에서 II. 2. 5)의 방법에 의한 술폰산기의 정량 결과는 Table 2에서 보는 바와 같이 sodium N-acyl-N-methyl-aurate류 4종에 대한 술폰산기 정량 결과는 이론치와 거의 일치 하였다.

6. 기기분석에 의한 확인

본 연구에서 합성한 화합물에 대하여 II. 3. 1)의 방법에 따라 얻은 적외선 스펙트럼을 Fig. 2~7에 도시하였고, 각 화합물의 중요 흡수특성은 Table 3에 나타내었다. 이들 스펙트럼을 비교 검토하면 소수성 부분인 장쇄탄화수소기가 $2,880 \sim 3,000 \text{ cm}^{-1}$, C-N기가 $1,000 \sim 1,300 \text{ cm}^{-1}$, CH₃-기는 $1,450 \text{ cm}^{-1}$, -CH₂-기는 $1,465 \text{ cm}^{-1}$ 그리고 아실화된 amide기(N-C=O)가 약 $1,640 \text{ cm}^{-1}$ 에서, carbonyl기(C=O)는 약 $1,720 \text{ cm}^{-1}$ 에서, sodium N-acyl-N-methyl-aurate 유도체의 경우 S=O(asym.)는 $1,180 \text{ cm}^{-1}$ 그리고 S=O(sym.)는 $1,060 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 것을 알 수 있어서 특성 피크를 확인할 수 있었다.

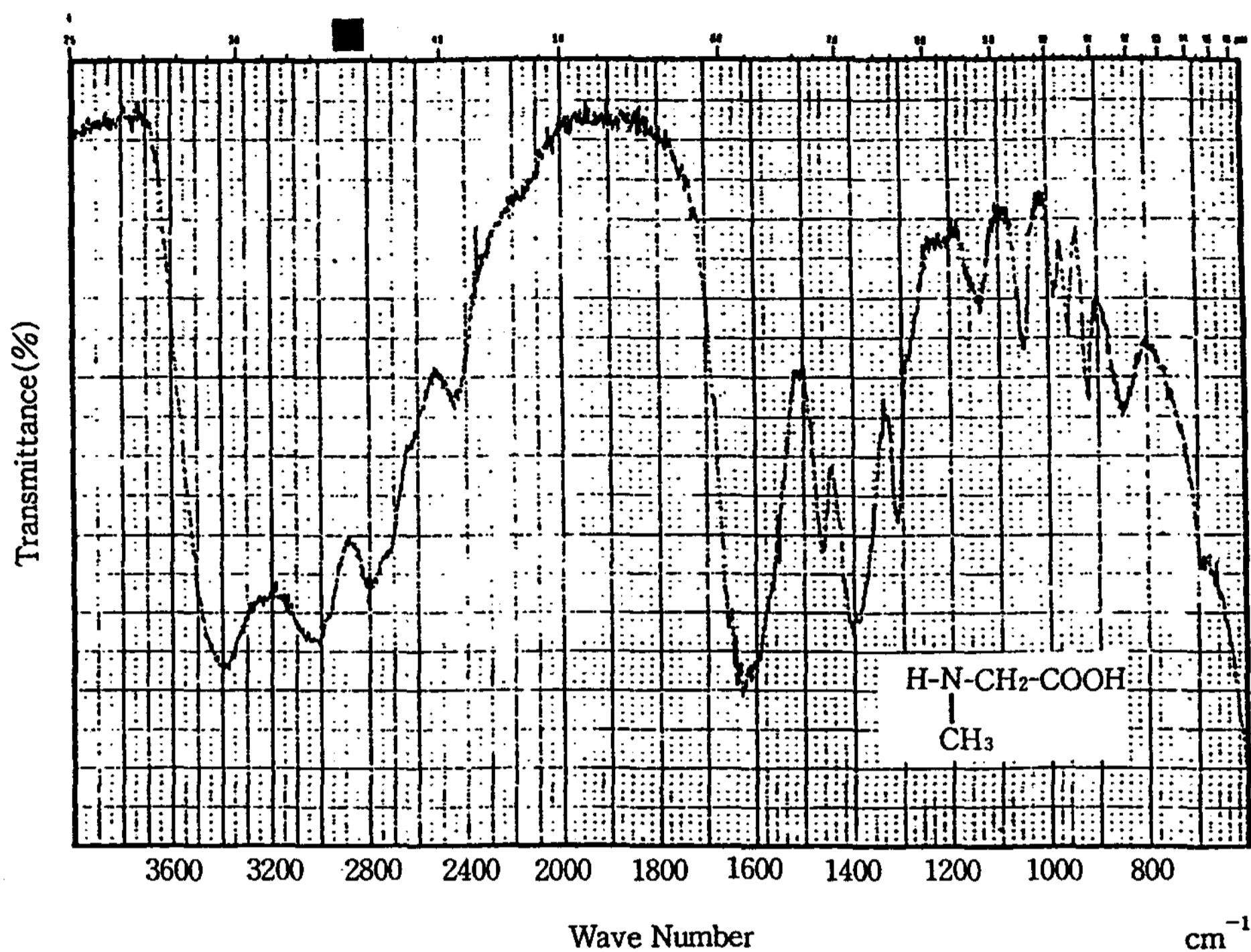


Fig. 2. IR spectrum of sarcosine.

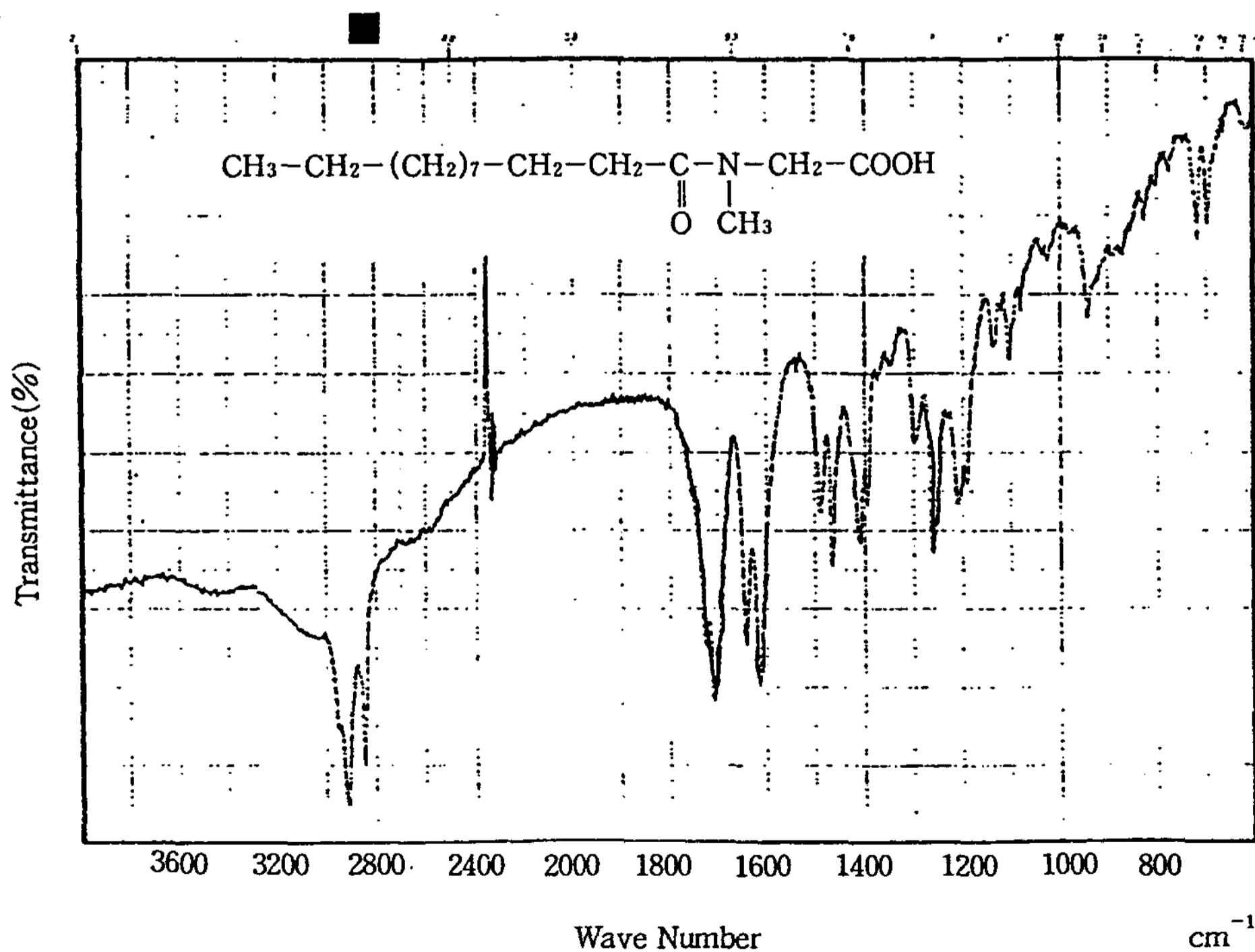


Fig. 3. IR spectrum of N-lauroyl-sarcosine.

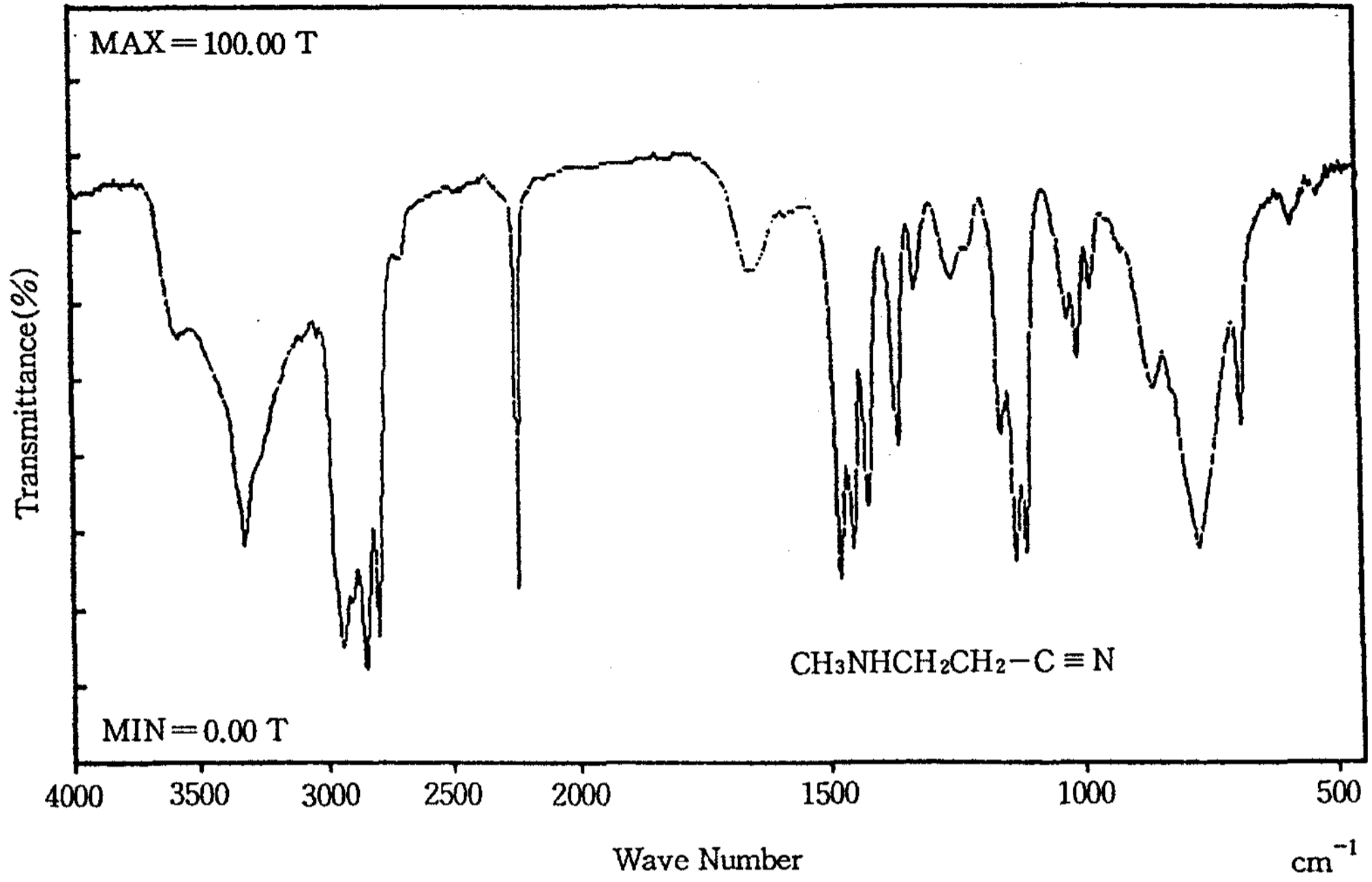


Fig. 4. IR spectrum of N-methyl- β -amino propionitrile.

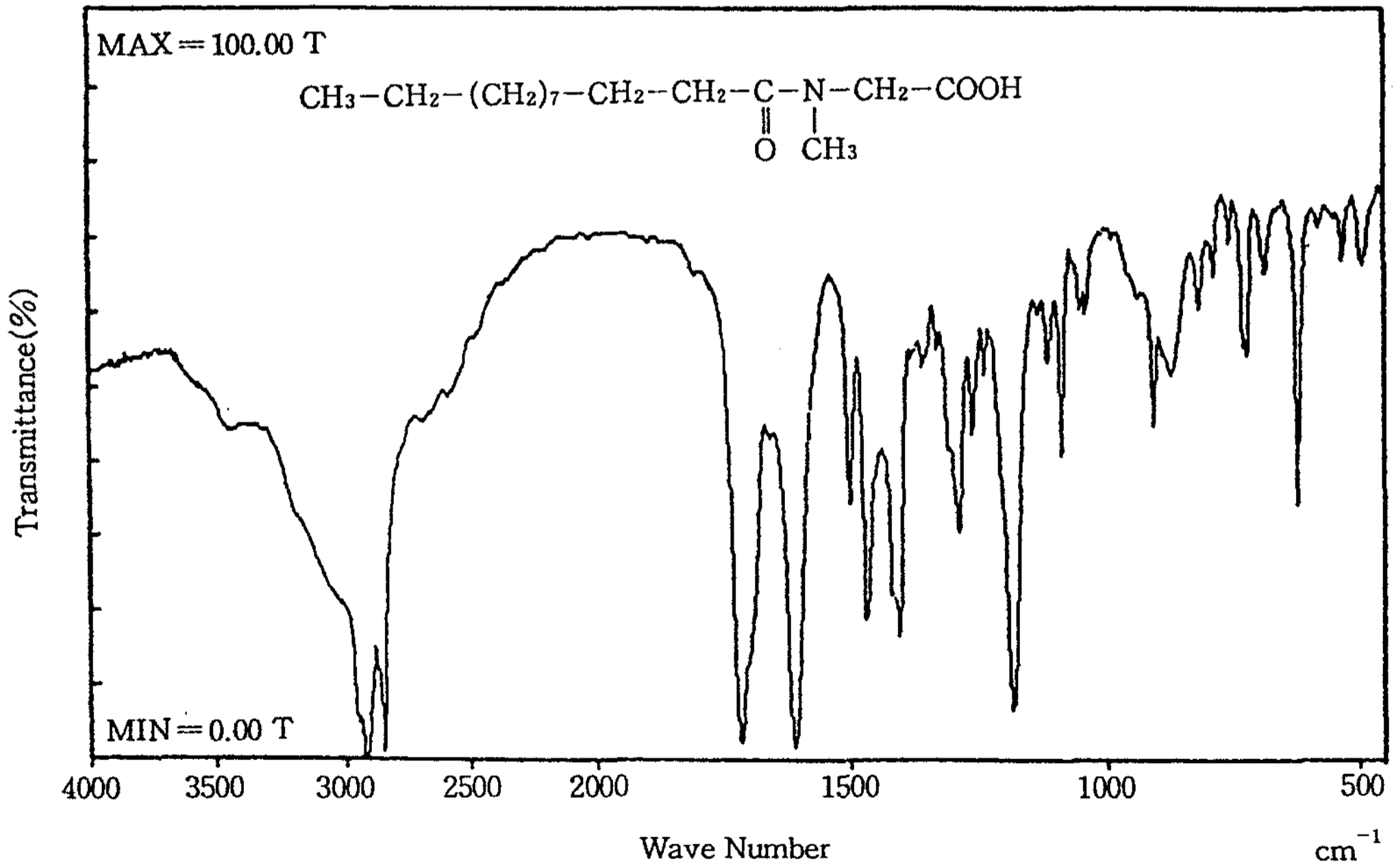


Fig. 5. IR spectrum of N-lauroyl-n-methyl- β -alanine.

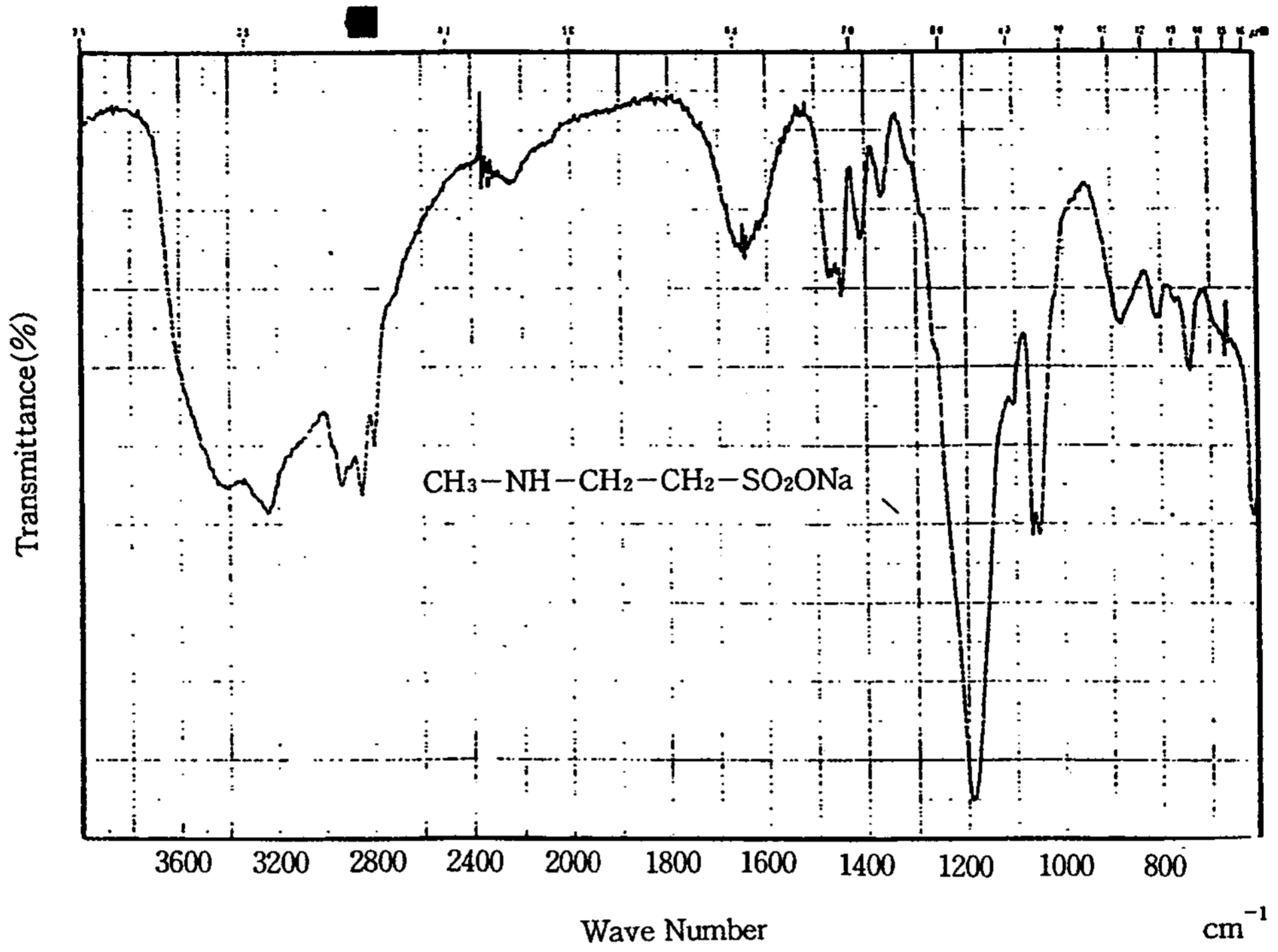


Fig. 6. IR spectrum of sodium N-methyl taurate.

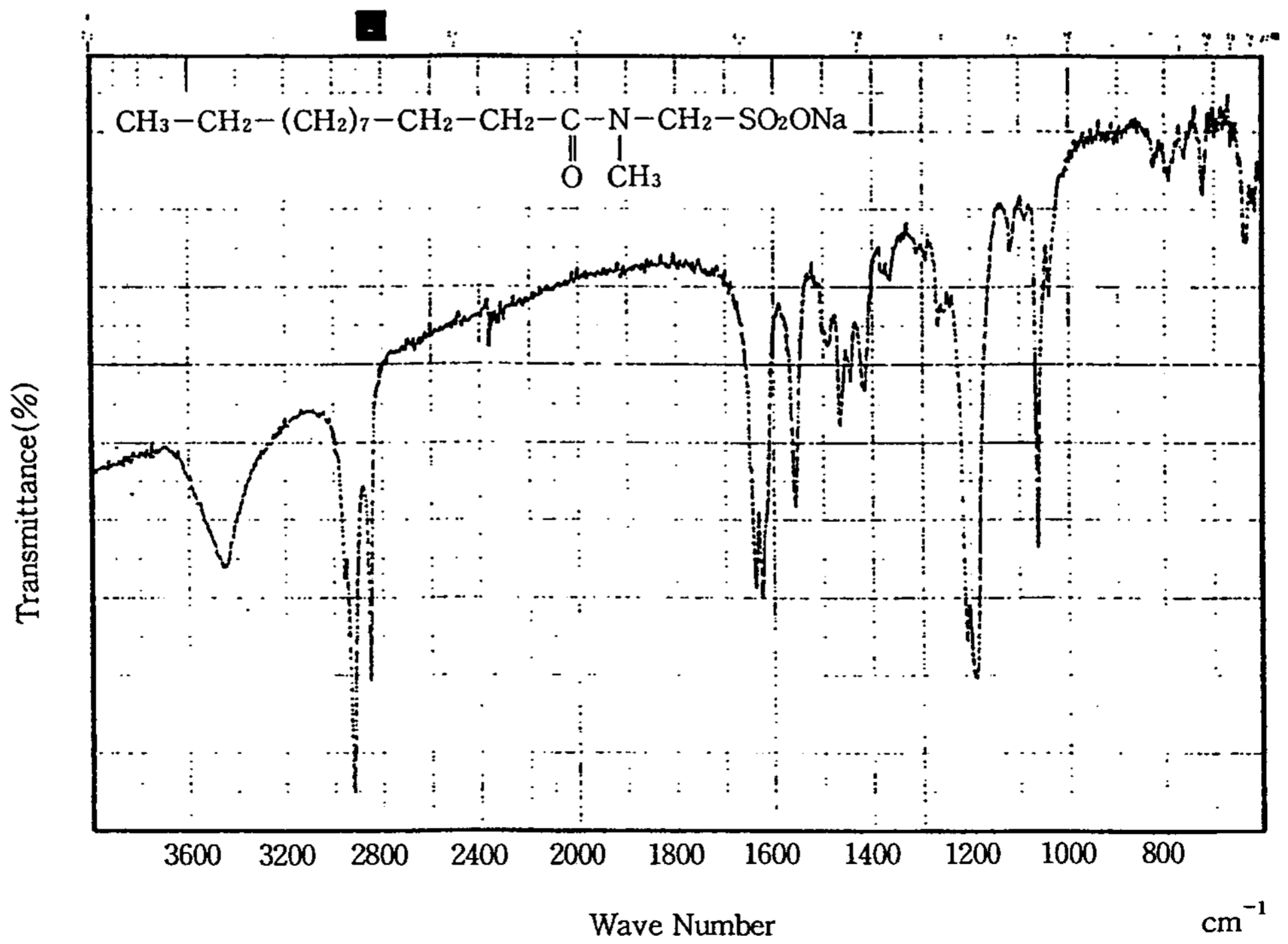


Fig. 7. IR spectrum of sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate.

한편 II.3.2)의 방법에 따라 얻은 수소핵(¹H)자기공명스펙트럼 중 몇가지를 택하여 Fig. 8~11에 도시하였고, 각 화합물의 중요 피크를 Table 4에 일

괄 표시하였다. Fig. 8~11에서 보는 바와 같이 수소핵자기공명스펙트라에서 관측되는 δ=0.80~0.90 범위의 시그날은 고급지방산기의 말단 메틸기에 해

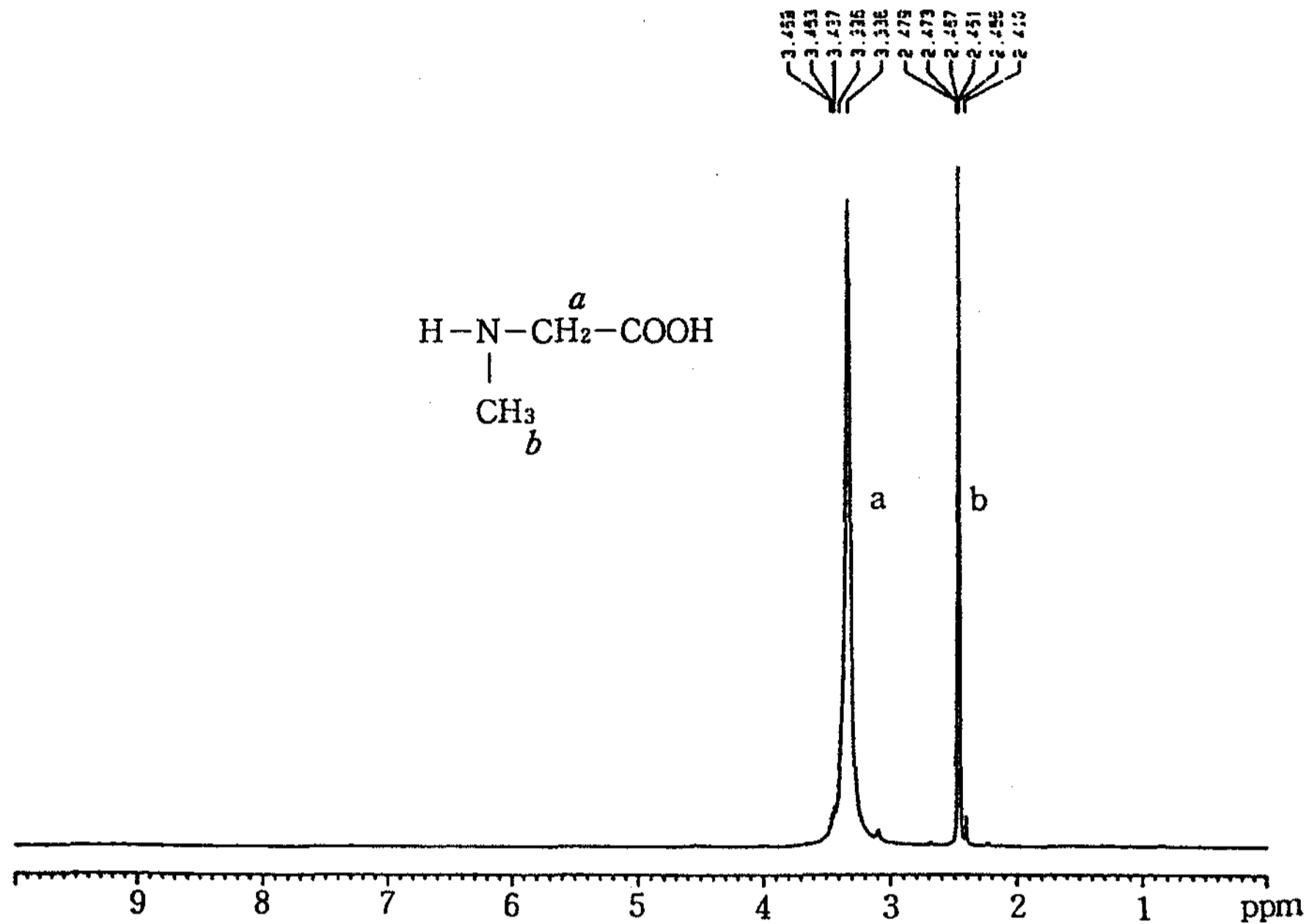


Fig. 8. ¹H-NMR spectrum of sarcosine.

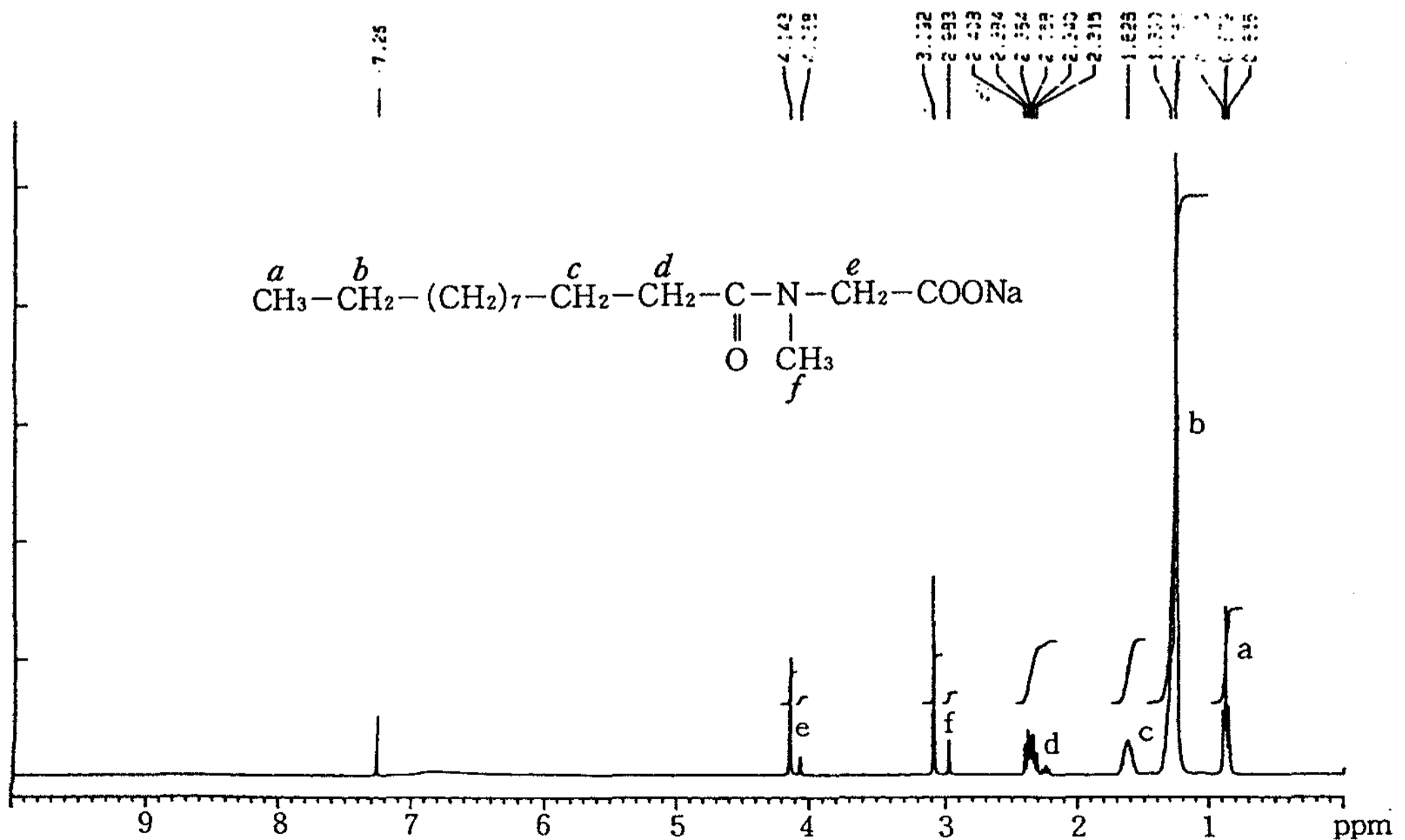


Fig. 9. ¹H-NMR spectrum of sodium N-lauroyl-sarcosine.

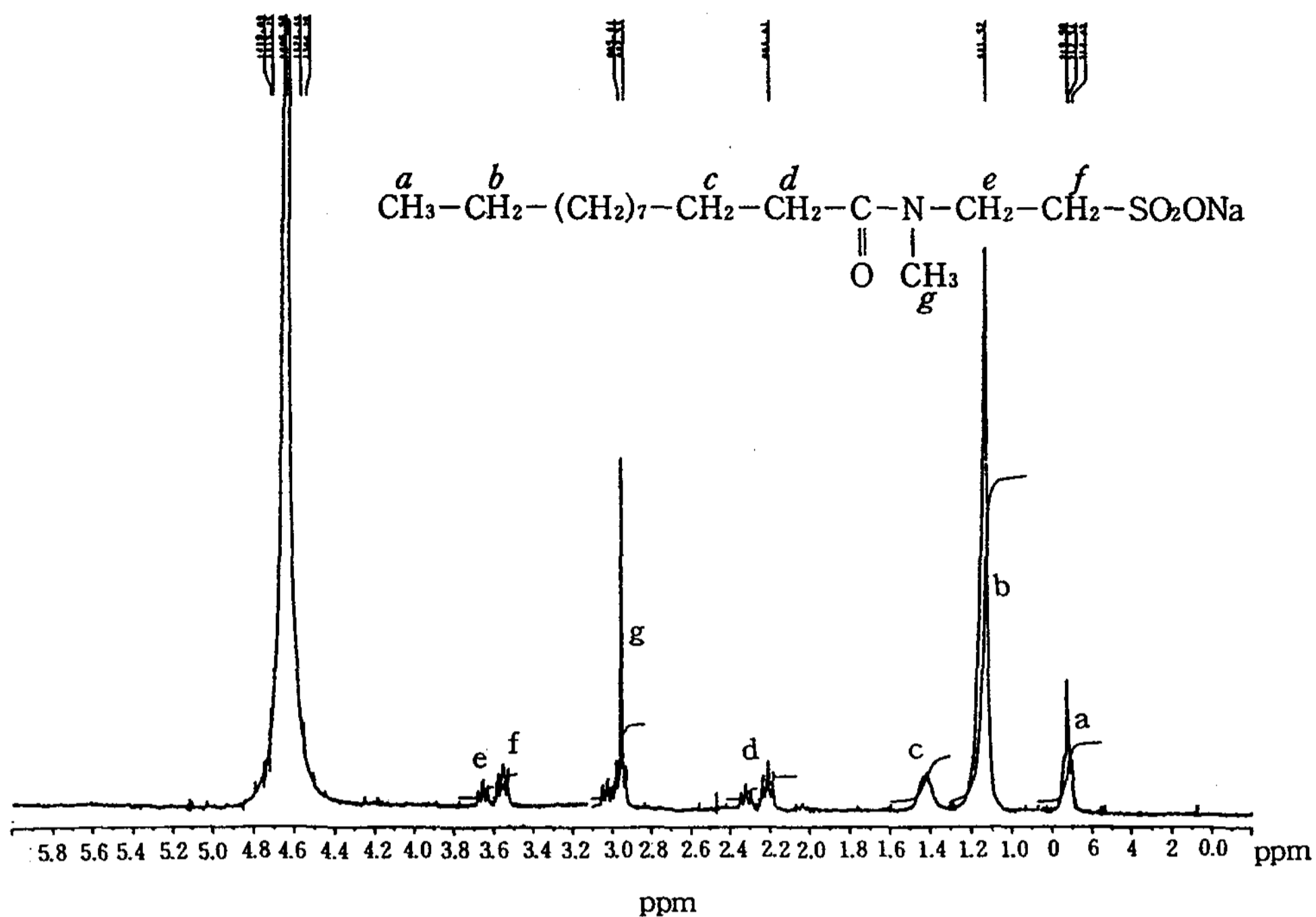


Fig. 11. ¹H-NMR spectrum of sodium N-lauroyl-N-methyl-taurate.

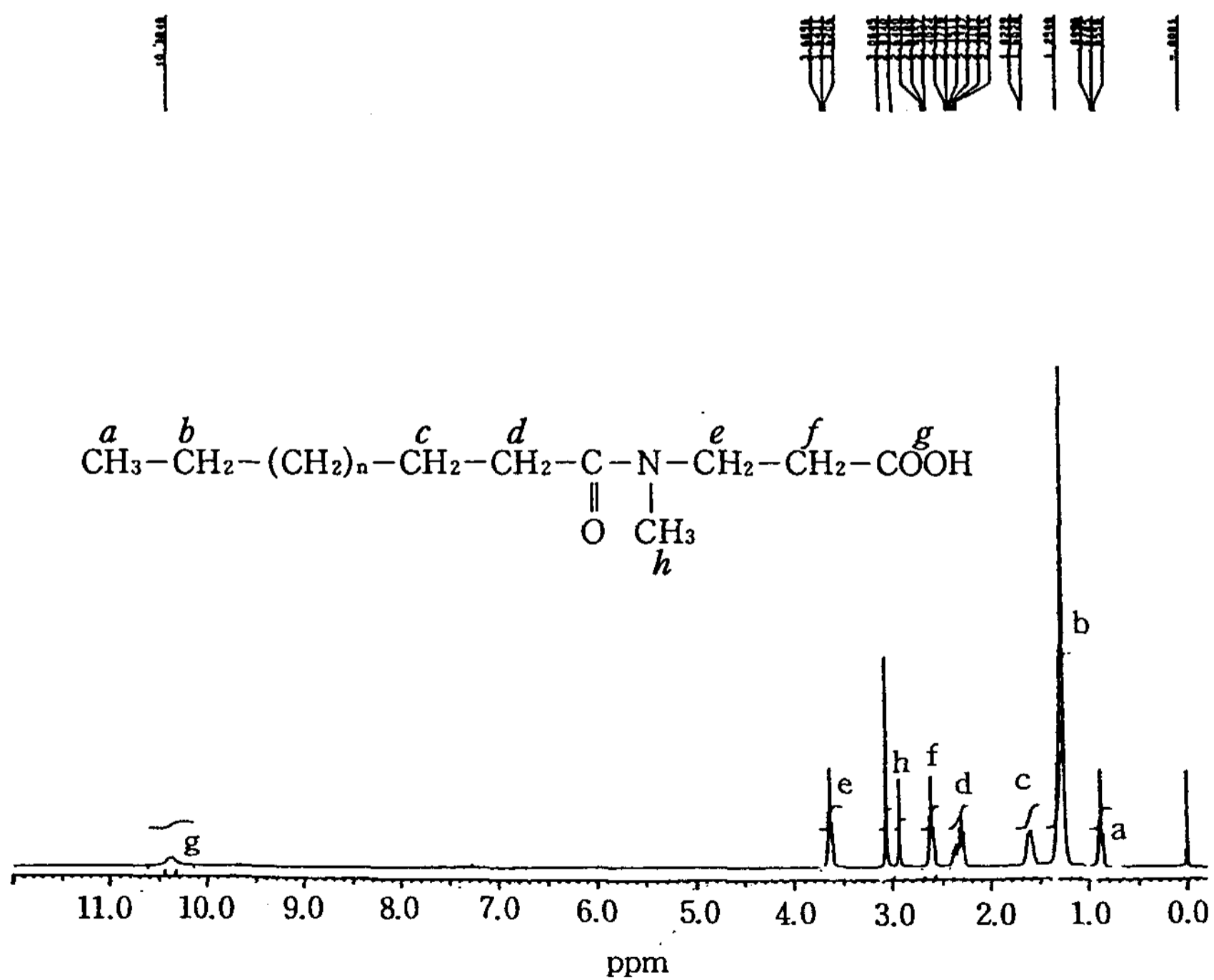


Fig. 10. ¹H-NMR spectrum of sodium N-lauroyl-N-methyl-β-alanine.

당된다. 말단의 메틸기는 바로 다음의 장쇄 메틸기에 의해 triplet peak로 나타났고 이것은 virtual coupling에 의해 그 폭이 넓게 나타난다. $\delta = 1.20 \sim 1.30$ 부근의 피크는 장쇄 메틸렌기로서 이들 메틸렌은 chemical shift가 거의 변화하지 않은 singlet로 관측된다. 그리고 아민기에 인접한 메틸기의 chemical shift는 $\delta = 2.70 \sim 4.10$ 범위에서 나타났다. 또한 sodium N-acyl-methyl-aurate의 경우 $\delta = 1.5 \sim 1.6$ 범위의 시그널은 고급지방산 유도체의 β 위치 탄소수에 귀속된 수소이고 $\delta = 2.95 \sim 3.71$ 범위의 시그널은 사용한 측정기기의 높은 자장 강도로 인해서 분열이 강하게 일어났으며 슬폰기에 인접한 탄소에 붙어 있는 수소는 전기음성도가 큰 SO_3^- 가 치환되어 있어 같은 탄소에 붙어 있는 수소 주위의 최외각 전자밀도를 감소시켜 탈차폐시킨다. 이것은 치환체의 전기음성도가 크고 탈차폐도 커져 chemical shift가 크게 나타났다고 판단된다.

IV. 결 론

본 연구에서 12종의 N-아실화 아미노산계 음이온성 계면활성제를 체계적으로 합성하였고 이들 각각을 분리정제한 후 화학구조를 확인한 결과는 다음과 같다.

1. 소수성 부분의 탄화수소의 탄소수 12~18 범위의 고급 지방산의 N-아실화 아미노산계 음이온성 계면활성제인 sodium N-acyl-sarcosinate, sodium N-acyl-N-methyl- β -alaninate 및 sodium N-acyl-N-methyl-aurate 유도체 12종을 알칼리 매질하에 80%~93%의 수득율로 합성하였다.

2. 이들 화합물들을 크로마토그래피로 분리 정제 하였으며 중화가, 아민기 및 슬폰산기 정량 등의 화학적인 정량값을 얻었고, IR 분석결과 소수성 부분인 장쇄탄화수소가 $2,880 \sim 3,000 \text{cm}^{-1}$, C-N기가 $1,000 \sim 1,300 \text{cm}^{-1}$, CH_3 -기는 $1,450 \text{cm}^{-1}$, $-\text{CH}_2-$ 기는 $1,465 \text{cm}^{-1}$ 그리고 아실화된 amide기(N-C=

O)가 약 $1,640 \text{cm}^{-1}$ 에서, carbonyl기(C=O)는 약 1720cm^{-1} 에서, sodium N-acyl-N-methyl-aurate 유도체의 경우 S=O(asym.)는 $1,180 \text{cm}^{-1}$, 그리고 S=O(sym.)는 $1,060 \text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 것을 알 수 있어서 특성 피크를 확인할 수 있었고, $^1\text{H-NMR}$ 분석을 행한 결과 아민기에 인접한 메틸기의 chemical shift는 $\delta = 2.70 \sim 4.10$ 범위에서 나타났다. 또 각 chemical shift에서 관측되는 면적강도는 장쇄 메틸렌의 수소수에 비례한다. N-acyl-N-methyl- β -alanine의 경우 말단 카르복실기에 인접한 α 위치의 chemical shift는 $\delta = 3.5$ 위치에서 나타났고, β 위치의 chemical shift는 $\delta = 2.7$ 위치에서 나타났다. 또한 sodium N-acyl-methyl-aurate의 경우 $\delta = 1.5 \sim 1.6$ 범위의 흡수피크는 고급지방산 유도체의 β 위치 탄소수에 귀속된 수소임을 확인할 수 있었다.

문 헌

1. M. J. Schick, Surface Science Series, No. 12, Anionic Surfactants, Marcel Dekker Inc. New York (1970).
2. 竹原探博, 油化學, 34(11), 964(1985).
3. 刺未孝夫, 油脂, 45(3), 86, 45(4), 75, 45(5), 83(1992).
4. D. heher, G. Schroer and H. Kinese, *Ger. Pat.*, 1,262, 216(1968).
5. M. Tsuchia et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 1756(1969).
M. Matzner et al., *Chem. Revs.*, 64, 645 (1964)
6. L. D. Metcalfe, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 61 (2), 363(1984).
7. F. D. Snell and C. L. Hilton, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", John Wiley, 4, 198, New York(1979).
8. E. Jungermann, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 172(1956).
9. 石井・洪江所夫・小松信一郎, *Journal of J. C. C. A. Special Issue*, 73(1968).
10. Hiroshi ABE, Kohshiro SOTOYA, and Kaz-

- uhiko OKABE, JP 2,218,657(1990).
11. E. Stahl, *Chemiker-Z.*, 82, 323(1953).
 12. H. K. Mangold and R. Kammereck, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 39, 201 (1962).
 13. A. Niederwiser, "Thin-Layer Chromatography of Amino Acids and Derivatives, in Methods of Enzymology, C. H. W. Hirs, Ed., 25B, p. 60, New York(1972).
 14. G. Pataki, "Techniques of Thin-Layer Chromatography in Amino Acid and Peptide Chemistry", Wlter de Gruyter, Berlin (1968).
 15. M. Muter, *Tenside.*, 5, 138(1968).
 16. S. R. Epton, *Nature*, 160, 795(1947).
 17. A. S. Weatherburh, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 28, 233(1951).