

N-아실아미노산계 계면활성제 (제15보) Sodium N-(2-Dodecyl Succinoyl) L-Glutamate의 합성 및 계면성

곽광수* · 윤영균** · 정노희 · 김덕권 · 남기대

충북대학교 공과대학 화학공학부 · *충주대학교 공업화학과 · **일신유화(주)연구소
(2001년 2월 21일 접수 ; 2001년 3월 14일 채택)

N-Acyl Amino Acid Surfactant(15) Synthesis and Properties of Sodium N-(2-Dodecyl Succinoyl) L-Glutamate

Kwang-Soo Kwack* · Young-kyoon Yoon** · Noh-Hee Jeong ·
Duck-Gwon Kim · Ki-Dae Nam

School of Chem., Chungbuk Nat'l. Univ., Cheongju 361-763 Korea
**Dept. of Ind. and Eng. Chem., Chungju Nat'l. Univ., 380-702 Korea*
***Il Shin Emulsifier Co., Ltd., Cheong Won, 363-890 Korea*
(Received February 21, 2001 ; Accepted March 14, 2001)

Abstract : These N-acyl amino acid surfactants is normally produced by reaction of acid anhydride with sodium L-glutamate hydrolysates under Schotten-Baumann condition i.e., in alkaline aqueous medium. To avoid using fatty acid chlorides, acylations were also carried out with the fatty acids themselves or with their methyl esters, but unfortunately these methods cannot be used in practice, dodecenyl succinic anhydride, was to be studied for their suitability as acylating agents the production if acylated glutamine hydrolysates. The surface activities including surface tension forming power, forming stability and emulsifying power were measured. The experimental results revealed that the products have a good emulsifying power. Thus, there derivatives will be expected to be used an emulsifying agent for O/W type cosmetic emulsion.

Keywords : Surfactant, amino acid, emulsifying agent

1. 서 론

부가가치성이 높은 제품개발과 계면활성제의 합성소재를 자원의 절약과 환경친화적인 측면에서 차세대 계면활성제의 자원을 석유에만 의존하지 않고 여러 가지 다른 천연물질의

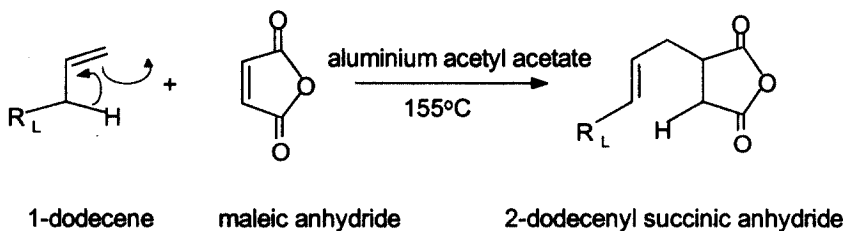
합리적인 이용과 산업폐기물 및 부산물의 활용 등에 관심이 점차 고조되고 있다. 이러한 관점에서 아미노산류(수용성 단백질)의 자원화는 매우 시급한 문제이며, 천연에 대량 존재하고 있는 아미노산류는 대체 자원으로서 공업적 응용에 관한 연구가 점차 증가하고 있다

[1,2].

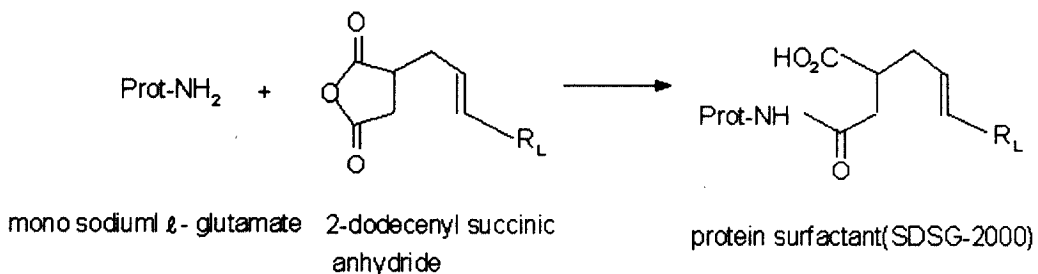
천연에 존재하는 계면활성제는 대부분이 비이온성 계면활성제로 이들은 대부분 생화학적 합성에 의하여 얻어지는 비수용성 중합체의 형태로 가수분해하여 얻어진다. 대부분 아미노산류들은 비가용성들로 결정이 어렵고 화학적으로 취급이 힘든 화합물로 아미노산 유도체의 합성에 관한 화학적 연구는 다른 화학분야보다 낮게 발전되었으나 요즈음에 이르러 아미노산 분자 내 카르복실기를 보호할 수 있는 화학적 수단이 알려지고 고성능 분석기기의 발달로 아미노산 유체의 분리 및 정제 등의 기술이 개발되어 공업적 이용이 전반적으로 활발해 지고 있다. 그리고 아미노산류는 생체막 구성성분중의 하나로 생체 내에 여러 물질의 능동수송과 밀접한 관계를 갖는 상간 이동 촉매로 알려져 있다[3,4]. 따라서 상간이동 반응이란 효소반응에서와 같이 이들의 미세한 작용을 이용한 새로운 유기합성이 개발되고 있으며 생체내 반응의 특이성과 선택적 합성들을 재고하여 각종 아미노산류를 공업적 응용에서 출발원료로 택하였다. 특히 아미노산류

를 이용한 유기합성 공업은 공해가 없는 화학 공정 개발의 기초적 연구라는 점에서 그 발전이 절실히 요구되고 있으며 아미노산류의 합성계면활성제는 학술적인 면뿐만 아니라 실용적인 면에서도 매우 흥미 있는 화합물로 연구가 진행되고 있는 물질이다. 요즈음에 이르러 계면활성제 공업도 고부가가치성이 높은 제품이 요구될 뿐만 아니라 몸에 직접 영향을 미치는 소재들은 생체에 대한 안정성에 대한 요구가 점차 높아지기 때문에 천연에서 얻어진 원료를 이용한 것이다.

단백질에 고급지방산의 합 질소 아실화된 계면활성제는 피부친화적 화합물로 알려져 화장품분야에 있어 부드러운 청정제 화합물로 기대된다. 이와 같은 계면활성제는 알칼리성 매질 하에 Schotten-Baumann 반응으로 소수성 탄화수소를 갖는 고급지방산 염화물과 수용성 단백질과 N-아실화반응으로 이루어지고 [5,6], 또한 고급지방산메틸 에스테르로 에스테르교환반응[7]에 의하여 얻어졌지만 이들 모두가 공업적 합성으로 얻기에는 역부족하였다. 따라서 고급지방산과 반응성을 비교할 수 있



Scheme 1. Mechanism of the Diels-Alder reaction for the 2-dodeceny succinic anhydride(ASA).



Schem 2. Acylation of protein hydrolysates to protein surfactants by Schotten-Baumann reaction.

는 alkenyl succinic anhydride (ASA)에 수용성 단백질과의 N-아실화시켜 단백질 계면활성제를 합성하는 새로운 착안점을 갖게 되었다. 즉 이염기성산 무수물인 maleic anhydride의 말단기에 이중결합이 있는 dodecene-1과의 Diels-Alder 반응에 의하여 2-dodecenyl succinic anhydride를 합성하기에 이르렀다. 이에 대한 메카니즘을 Scheme 1에 나타내었다. 소수성부의 탄화수소 내부에 이중결합을 갖는 알켄기를 갖는 화합물로 부가반응성이 느릴 것으로 보아 높은 온도를 필요로 한다. 그 다음은 2-dodecenyl succinic anhydride와 수용성 단백질인 sodium *l*-glutamate와의 알칼리매질 하에 Schotten-Baumann 반응에 의하여 이루어졌다. 이에 대한 반응성은 Scheme 2에 나타내었다. 반응생성물의 합성수득율을 높이기 위하여 pH 조절, 반응온도 및 시간에 따른 최적조건을 개선하였다. 그리고 이에 대한 HPLC로 분리 정제하여 분자량을 측정하고 IR 및 ¹H-NMR 스펙트럼으로 합성화합물의 구조확인을 하고 공업적응용에 기초가 되는 계면성에 대하여 알아보았다.

2. 실험

2.1. 2-dodecenyl succinic anhydride의 합성[8]

Diels-Alder 반응에 의하여 소수성부를 갖는 dodecen-1에 산촉매 하에 maleic anhydride와 부가반응에 의하여 2-dodecenyl succinic anhydride를 얻었다. 즉, 환류냉각기, 온도계, 밀폐교환기 및 질소가스도입관이 부착된 300ml용 4구 둥근바닥 플라스크에 maleic anhydride 19.6g(0.2mol)을 DMSO(dimethyl sulfoxide) 100ml에 용해시켜 넣은 다음, 활성화된 촉매 aluminium acetyl acetate[9] 0.5g을 가하고 100~180℃ 범위의 일정온도에서 교반하면서 1-dodecene 33.6g(0.2mol)을 소량씩 가한 후 4시간동안 반응시켰다. 이 과정에서 탄화성을 방지하기 위하여 질소가스를 유입시키고 생성된 2-dodecenyl succinic anhydride를 HPLC로 정량분석하여 얻은 결과 분자량은 500~1000이었고, 92wt%의 좋은 수율을 얻었다. Diels-Alder 반응으로 생성된 2-dodecenyl

succinic anhydride 중간 생성물을 IR 스펙트럼(JASCO-100형)으로 측정된 결과 이들 알켄기의 -CH기는 2850~3000cm⁻¹에서 강한 흡수피크가 나타났으며 -CH₂-기는 1465cm⁻¹, 탄소 이중결합인 C=C기는 1680cm⁻¹ 및 C=O 기는 1790cm⁻¹에서 반응생성물의 특성피크가 확인되었다.

2.2. Sodium N-(2-dodecenyl) succinoyl l-glutamate의 합성 및 분석

정제된 sodium *l*-glutamate 29.43g(0.2mol)을 25℃에서 NaOH 매질 하에 DMSO에 가용시키고 교반하면서 이에 2.1절의 방법으로 합성된 2-dodecenyl succinic anhydride를 소량씩 가하여 Schotten-Baumann 반응에 의하여 N-아실화반응으로

2시간동안 반응시킨 후 0℃, 0mmHg하에서 감압증류하고 THF로 재결정하여 새로운 조성을 갖는 가용성 아미노산계 음이온성 계면활성제인 sodium 2-dodecenyl-mono N-succinoyl *l*-glutamate(SA₁₂SG)을 93~95%의 높은 수율로 얻었다.

반응생성물에 대한 IR스펙트럼을 검토한 결과 이들 알켄기의 -CH기는 2850~3000cm⁻¹에서 강한 흡수 피크가 나타났으며 -CH₂-기는 1465cm⁻¹, C=C기는 1680cm⁻¹, C=O기는 1610cm⁻¹, 아마이드 C=O는 1690cm⁻¹, 2급아민히드록시는 3200cm⁻¹ 및 C-N은 1000~1300cm⁻¹에서 확인되었다. 그리고 ¹H-NMR 스펙트럼(Varian EM-360, 60 MHz)으로 측정된 스펙트럼은 1 ≤ δ ≤ 4 범위에서 CH₃-X의 특성치가 검출되었으며, N에 인접한 메틸기의 chemical shift는 δ = 6.5, -CH₃는 δ = 0.83~0.90이고 -CH₂-는 δ = 2.2~2.3 범위였다. 따라서, sodium N-(2-dodecenyl) succinoyl *l*-glutamate의 구조확인이 가능하였다.

2.3. 반응생성물의 계면성 실험

2.3.1. 표면장력 측정

표면장력은 계면장력을 연구함에 있어서 기초적 자료로서 매우 중요성을 갖고 있다. 표면장력의 측정은 시료를 10⁻⁵~10⁻¹mol/l 농도범위의 희박한 수용액에 대하여 일반적으로 많이 사용하고 있는 고리화법[10]으로 40℃에서

각각에 대하여 측정하였다. 이때 사용한 표면장력 측정장치는 Kruss Surface Tensiometer (K-20)로 오차범위 및 보정인자에 대하여 자동제어가 가능하였다. 백금-리튬 합금고리는 시험에 앞서 아세톤, 증류수 순으로 2~3회 잘 씻고 알코올버너로 태우고 다시 증류수로 씻은 후 건조시켜 사용하였다.

2.3.2. 기포력 및 거품 안정성 측정

기포력 및 거품 안정도 측정은 Ross-Miles 법(JIS K 3362)의 계면활성제 시험방법에 따라 측정하였다. 기포력 측정장치를 수직으로 세우고 25°C 일정 온도의 물의 외관에 순환시켜 온도를 일정하게 유지시키고 일정농도의 시험액 50ml를 기포측정장치의 내부벽을 따라 조심스럽게 흘러내린 다음, 측정장치 윗부분에 시험액 200ml를 넣고 기포력 측정장치에 부착시킨 다음 시험액의 상단에 있는 콕크를 열어 시험액이 기포측정 장치의 액면 중심위치에 떨어지도록 하여 방생되는 기포의 양(ml)를 표시하고, 5분 후 거품량을 동일한 방법으로 측정하여 거품의 안정도로 표시하였다.

2.3.3. 유화력 측정

본 실험에서 유화력은 Rosano법[11]을 적용하여 측정하였다. 즉 눈금이 새겨진 길이 약 30cm의 유리매개로 막을 수 있는 메스플라스틱에 1wt% 농도의 시료 수용액 50ml를 취하고 여기에 유화시험액인 벤젠 및 대두유 등 50ml씩 취하여 30분간 격렬하게 흔들어서 유화시키고 25°C의 항온물 중탕 내에서 정치하여 일정시간마다 유화성의 전 용적에 대한 비율을 구하여 유화력으로 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면장력 저하능 및 cmc

일반적으로 계면활성을 갖는 회박한 수용액은 표면장력을 비교적 크게 저하시키는 성질을 갖는다. 즉 수용액에서 물분자는 분자간 상호작용에 의하여 열역학적으로는 안정하지만 서로 재결합하려는 에너지 준위가 낮은 응집 상태를 이루고 있다. 따라서 에너지 준위가 비

교적 높고 열역학적으로 불안정상태에서 되도록 표면적을 축소시키려 하는데, 이와 같은 현상은 표면장력으로서 표현되며, 이는 각 표면에서 분자간에 작용하는 응집력의 크기라고 할 수 있다. 본 표면장력 실험에 있어서는 Kruss Surface Tensiometer(K-20)을 이용하여 $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ mol/l}$ 농도범위 내에서 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과 표면장력 저하능은 40°C에서 29dyne/cm까지 저하되었고 cmc는 $6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 였다.

3.2. 기포성

Diels-Alder 반응에 의하여 얻어진 2-dodeceny succinic anhydride를 알칼리 매질하에 sodium *l*-glutamate와의 Schotten-Baumann 반응에 의하여 얻어진 최종 생성물은 N-아실화된 아미노산계 음이온성 계면활성제는 단백질 계면활성제의 일종으로 기포성이 우수할 것으로 기대되어 이에 대하여 물비에 따른 경수나 순수한 물인 경우의 기포성을 비교검토한 결과를 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 물비가 클수록 경우에는 기포성이 저조하였고 물비가 1~1.5에서 양호한 기포성을 가져왔고 산성에서 중성에 가까운 경우 기포성이 양호하였으며, 기포의 안정성도 75~80%였다.

3.3. 유화안정성

유화성 실험에 있어 유기용매인 벤젠과 식물성기름인 대두유에 대한 유화력을 실험한 결과를 Fig. 5에 플롯하였다. N-아실아미노산계 음이온성 계면활성제의 일종인 본 시료는 유기용매의 일종인 벤젠이나 식물성 기름의 일종인 대두유에 대하여 우수한 유화력을 가졌고 안정한 에멀전을 형성할 수 있다. 전반적으로 식물성 기름에 대한 유화력은 유기용매보다 유화성이 양호한 결과로 관찰되었다. 단백질 계통의 음이온성 계면활성제의 유화성은 친수성부분의 성향에 따라 유화형태가 지배될 수도 있다. 친수성부분의 이온성이 강한 것은 필연 O/W형 에멀전 형성에 적합할 것으로 보며 단백질 계통의 계면활성제의 분자구조로 보아 O/W형 에멀전에 속할 것으로 추측되나 이에 관한 것은 HLB가 16.8인바 명백해 진다.

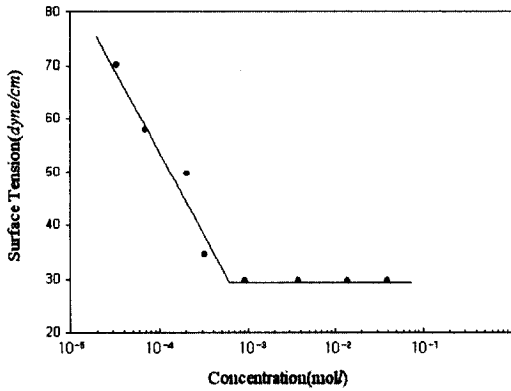


Fig. 1. Surface tension vs concentration of sodium 2-dodecyl-mono N-succinoyl L-glutamate at 40°C.

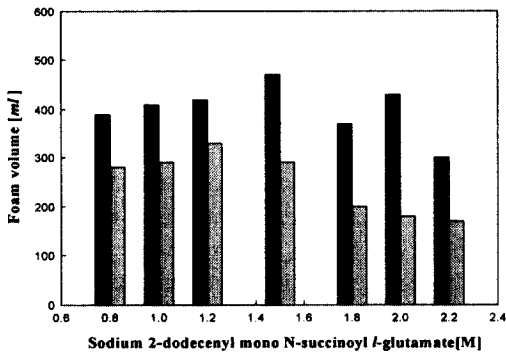


Fig. 2. Dependence of foam volume on the molar ratio of sodium 2-dodecyl succinoyl L-glutamate in water with and without hardening agents (■); without hardening agents, ▨; 2mmol Ca²⁺//.

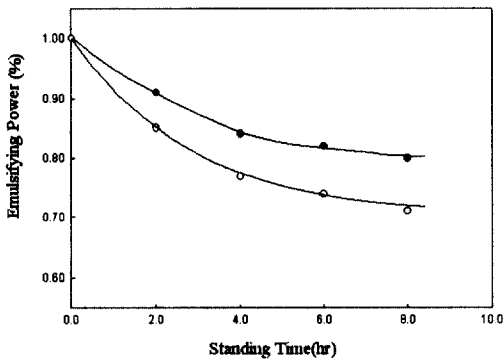


Fig. 3. Emulsifying power of sodium 2-dodecyl succinoyl L-glutamate for benzene or soybean oil at 30°C (○: benzene, ●: soylean oil).

4. 결론

생분해성이 좋으며 환경친화성이 큰 단백질 계면활성제의 합성에 있어서 1-dodecene과 maleic anhydride의 Diels-Alder 반응에 의하여 86%수득율로 2-dodecyl succinic anhydride를 합성하여 이에 알칼리성 매질하에 sodium L-glutamate를 가지고 Schotten-Baumann조건반응으로 본 연구에 최종 화합물인 sodium 2-dodecyl-mono-N-succinoyl-L-glutamate(SDSG-2000)를 96%의 높은 수율로 합성하였다.

이들 화합물에 대한 화학분석 및 IR 및 ¹H-NMR 등 분석결과로 화학구조를 확인하였고 수용액에서 계면성을 비교검토한 결과 표면장력은 29dyne/cm까지 저하되고 cmc는 6×10⁻⁴mol/l로 추정되었다. 그리고 이들의 HLB 값은 16.8며, 기포성 및 유화성이 매우 양호하여, 공업적 응용성에 기대가 크다.

참고문헌

1. 竹原, 油化學, 34(11), 964 (1985).
2. 利末, 油脂, 45(3), 86, 45(4), 75 (1992).
3. 利末, 油脂, 45(5), 83 (1992).
4. M. L. Seidenfeden, *Perfume Kosmetik*, 42, 203 (1961).
5. I. Bonadeo and G. L. Variati, *Cosmet. Toiletries*, 92, 45 (1977).
6. G. Schuster and A. Domsch, *Seifen, "Ole, Fette, Wachse*, 108, 177 (1982).
7. O. J. Musai, B. Cole, T. McCarty, and V. Sandu, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 59, 217 (1982).
8. H. Moller and U. Zeidler, *Henkel-Referate*, 26, 68 (1990)
9. H. E. Fried, *U. S. Patent*, 4,761,488 (1988).
10. KS M0000-1991.
11. H. L. Rosano, D. John, and J. H. Whittam, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 59, 360 (1982).