

아미노산 모노글리세리드류의 합성 및 계면성

조 경 행* · 김 태 영 · 김 성 웅** · 정 노 희 · 남 기 대

충북대학교 공과대학 공업화학과

*한국표준과학연구원

** 부강공업고등학교

(1993년 7월 26일 접수, 1993년 11월 15일 채택)

Synthesis and Surface Active Properties of Amino Acid Monoglyceride

Kyung-Haeng Jo*, Tae-Young Kim, Seong-Ung Kim**, No-Hee Jeong, and Ki Dae Nam

Dept. of Ind. Chem., Chungbuk Nat'l Univ., Cheong ju 360-763, Korea

*Korea Res. Inst. of Standards and Sci, Daejun 305-606, Korea

**Bugang High School, Cheongwon 363-940, Korea

(Received July 26, 1993, Accepted November 15, 1993)

요 약 : 비이온성 계면활성제인 5종의 모노글리세릴 피로글루타메이트류는 초산나트륨 촉매하에 피로글루탐산과 모노글리세리드를 에스테르 반응시켜 높은 수율로 제조하였다. IR, ¹H-NMR로 그들의 구조를 확인하였고 계면장력, 유화력을 측정하였다. 반응 생성물들의 오일용액에서의 물에 대한 계면장력은 5~9dyne/cm까지 저하되었고, 계면장력 저하능은 모노글리세리드 피로글루탐산 에스테르의 소수성 탄소부에 의존된다. 벤젠 및 대두유에서의 유화력을 측정한 결과 대두유보다 벤젠의 유화력이 우수하였으며 유화제로서의 응용이 기대된다.

Abstract: Nonionic surfactants, monoglyceryl pyroglutamates, have been synthesized in a high yield by esterification of monoglyceride with pyroglutamic acid in the presence of sodium acetate catalyst. Their structures were confirmed by IR and ¹H-NMR studies. For these compounds, surface active properties including interfacial tension and emulsifying power were measured. The interfacial tensions of their oil solution against water were decreased to 5~9dyne/cm and the tendency of lowering the interfacial tension was depending on the increase of carbon atom number in the hydrophobic alkyl chain of monoglyceryl pyroglutamates. The experimental results indicated that emulsifying power of the nonionic surfactant was better in benzene than in soybean oil. Due to the good surface properties, the nonionic surfactants, monoglyceryl pyroglutamates, are expected to be used as emulsifiers.

1. 서 론

모노알킬글리세리드는 안전성이 높은 계면활성제로 알려져 있고, 식품 및 화장품공업 분야에서 유화제로 사용되고 있다[1-3]. 그렇지만 친유성 계면활성제에 있어서는 O/W형 유화에 적당하지 않기 때문에 친수

성 부분을 도입한 각종 유도체가 합성되고 있다. 예를들면 식품첨가제로서 모노글리세리드와 구연산 등의 에스테르가 사용되고 있다[4-5]. 아미노산 계면활성제로서 모노글리세리드와 아미노산을 직접 에스테르화 반응한[6-7] 것과 글루탐산, 아스파라긴산, 글리신, 리신 또는 세린 등의 각종 아미노산을 N-아

실화한 후 모노글리세리드로 에스테르화한 것도 있다 [8-9]. 다만 아스파라긴산을 사용하는 경우 N-아세틸 아스파라긴산 무수물을 사용하는 경우보다 빠르게 에스테르화가 진행된다고 보고되었다 [10-11]. 이러한 아미노산 모노글리세리드 에스테르는 식품첨가물로서 지정되어 있지 않지만 피부에 대한 작용이 온화한 아미노산 계면활성제의 일종으로 세정제 및 화장품공업에서 유화제로 응용이 기대된다. 글루탐산과 모노글리세리드를 직접 가열반응시키면 에스테르를 얻을 수 있지만 이 경우 글루탐산이 분자 내 탈수하여 피로글루탐산으로 되어 피로글루탐산 모노글리세리드 에스테르도 생성된다. 또한 반응시간이 길고 제품의 착색이 심하여 여러 가지 부산물 생성물이 생성될 수 있다. 본 연구에서는 글루탐산과 모노글리세리드의 에스테르화 반응과정에서 생성되는 피로글루탐산의 모노글리세리드 에스테르류가 어떠한 특성을 갖고 있는지를 규명하기 위해 피로글루탐산과 탄소수 12에서 18까지의 모노글리세리드류와 에스테르화하였다 [12]. 생성화합물들을 정제한 후 일정한 농도의 아자유 용액에 대한 물과의 계면장력과 유화력을 측정하여 공업적 응용성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 기기

본 연구에서 사용한 시약 중 피로글루탐산과 모노글리세리드류인 glycerol α -monolaurate(이하 LG로 약함), glycerol α -monomyristate(이하 MG로 약함), glycerol α -monopalmitate(이하 PG로 약함), glycerol α -monooleate(이하 OG로 약함), glycerol α -monostearate(이하 SG로 약함) 등을 TCI Co.제 EP급을 사용하였으며 그밖의 모든 유기용매 및 시약들은 특급 및 일급을 사용하였다. 물은 탈 이온화한 후 증류하여 사용하였고, 탄산칼슘은 초미립 #100을 105°C에서 2시간 건조 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 적외선 스펙트라는 Jasco IR-Report-100을 수소핵자기공명 스펙트라는 Varian EM-3600, 60MHz $^1\text{H-NMR}$ Spectrometer를 사용하였고, 계면장력은 Krüss Co.의 K-8형을 사용하였다.

2.2. 모노글리세리드 피로글루탐산 에스테르류의 합성

반응장치는 500ml 용량의 둥근바닥 4구 플라스크에 염화칼슘관을 부착한 환류냉각기, 질소도입관, 온

도계 및 기계식 교반기를 장치하고 기름중탕조를 사용하여 반응시켰다. 고급 지방산의 탄소수가 12~18인 모노글리세리드류 각각 0.1mole, 즉, LG 27.4g, MG 30.3g, PG 33.1g, OG 35.7g, SG 35.9g에 피로글루탐산 12.9g(0.1mol)을 가한 후 무수초산나트륨 0.22g을 촉매로 하여 130~160°C 온도 범위 내에서 반응시켰다. 글리세리드류인 탄소수 12의 LG는 130°C에서 완전히 용융하여 투명해졌고, 용융이 시작되면서 생성되는 물이 끓어 나오기 때문에 용융온도보다 10~15°C 높은 온도에서 4~6시간 반응시킨 후 냉각하고 정제하여 다음과 같은 5종의 모노글리세리드 피로글루탐산 에스테르류를 얻었다.

Monolauroyl glyceryl pyroglutamate(LGP로 약함)

Monomyristoyl glyceryl pyroglutamate(MGP로 약함)

Monopalmitoyl glyceryl pyroglutamate(PGP로 약함)

Monooleoyl glyceryl pyroglutamate(OGP로 약함)

Monostearoyl glyceryl pyroglutamate(SGP로 약함)

2.3. 반응생성물의 분리 및 분석실험

2.3.1. 크로마토그래피 분리실험

2.2의 방법으로 합성한 화합물에 대하여 관 크로마토그래피를 행하여 가능한 한 순수하게 분리하였다. 즉 20×400mm 칼럼에 300mm까지 고정상으로 실리카 겔 60G(Merck Co.제)를 충전시키고 2.2에서 합성한 모노글리세리드 피로글루탐산 에스테르류에 대해서는 이동상으로 클로로포름-아세톤(1:1, v/v)을 사용하여 분리하였으며 이때 이동상의 유속은 5ml/min로 하였고 10ml씩 분할하여 얻은 유분에 대하여 TLC를 행하였으며 이때 전개용매는 클로로포름-아세톤(1:1, v/v) 및 에테르-에탄올(100:3, v/v)이었다.

2.3.2. 산가 측정

산가는 지방, 지방유, 정유, 왁스 및 수지와 같은 물질 1g중에 함유하고 있는 유리산을 중화하는데 필요한 수산화칼륨의 mg수로 나타내는데 합성한 모노글리세리드 피로글루탐산 에스테르류는 AATM No. 109-2의 방법으로 각각의 합성물에 대한 산가를 측정하였다.

2.3.3. 적외선 스펙트라

2.2의 방법으로 합성한 모노글리세리드 피로글루

탐산 에스테르 5종에 대한 것을 2.3.1의 관크로마토그램에서 얻은 것을 완전 건조하여 Jasco IR Report -100 적외선 분광광도계로 적외선스펙트라를 얻었다.

2.3.4. 수소핵(1H) 자기공명스펙트라

지방산 모노글리세리드를 출발물질로 하여 2.2의 방법으로 합성한 반응생성물들에 대한 수소핵(1H)자기공명스펙트라는 Varian EM-3600, 60MHz 1H-NMR Spectrometer를 사용하여 TMS를 내부표준물질로 하고 CDCl₃용매로 사용하여 얻었다.

2.4. 계면활성 실험

2.4.1. 계면장력 측정

계면장력 측정은 모든 시료를 각각 정제 야자유에 용해시킨 0.1~1.0(%) 농도범위의 용액과 물 사이의 계면장력을 ring method로 60°C에서 각각 측정하였다. 이 때 사용한 platinum-irridium 합금고리는 시험에 앞서 벤젠, 아세톤, 크롬산 혼액 그리고 증류수의 순으로 잘 씻고, 가스버너의 산화염으로 적열한 다음 다시 물로 잘 씻어 건조하여 사용하고 측정된 값은 보정하였다[13].

2.4.2. 유화력의 측정 및 HLB값의 산정

본 연구에서 유화력은 Rosano 및 Kimura의 방법 [14-15]을 개량하여 측정하였다. 즉 눈금이 새겨진 길이 약 30cm의 유리 마개로 막을 수 있는 매스플라스크에 1% 농도의 벤젠용액과 식물유인 대두유 용액을 각각 50ml씩 취하고 증류수 50ml씩을 취하여 격렬하게 30분간 흔들어 유화시키고 40±0.2°C의 항온 물중탕 내에서 정지하여 일정시간마다 유화상의 전용적에 대한 비율을 구하여 유화력으로 표시하였다. 한편 HLB값은 Davies식 [16]으로부터 산출하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 반응생성물의 합성결과

피로글루탐산과 모노글리세리드의 에스테르화 반응 진행을 위해서는 최종 생성물의 산가가 0이 되도록 반응시켜야만 한다. 그렇지만 산가가 극도로 감소할 때 생성물이 갈색으로 변하면서 일부는 타르형태로 분해하므로 이러한 것을 방지하기 위해서 동량의 모노글리세리드를 사용하면서 산가가 1.0 전후에서 반응을 완결하였다. 또한 착색을 방지하기 위해서 감압

Table 1. Physical Properties and Yield of Monoglyceryl Pyroglutamate Derivatives

Comp'd	Appearance	M.P.(°C)	Acid Value	Yield(%)
LGP	White Paste	—	0.85(0.0)	94
MGP	White Paste	—	0.92(0.0)	95
PGP	White Solid	40~41	1.02(0.0)	94
OGP	Pale Yellow Liquid	—	1.09(0.0)	92
SGP	White Solid	53~54	1.11(0.0)	95

Parentheses: acid value after purification

법으로 반응시켰고 반응시간을 단축하고 수율을 최대화하기 위해서 미량의 무수초산나트륨을 촉매로 사용하여 5종의 에스테르화합물을 얻었고 그의 물성은 Table 1과 같다.

3.2. 반응생성물의 분석결과

3.2.1. 얇은 막 크로마토그래피

TLC는 조작이 간단하고 우수한 분리능을 갖기 때문에 E. Stahl [17]의 방법에 의해 표준화된 이래 현재에는 모든 화학분야에서 GC와 함께 필수적인 분석 수단으로서 널리 이용되고 있다. 특히 모노글리세리드의 분리에 대해서는 Wachs [18] 등에 의해서 많이 연구되어 왔다.

따라서 본 연구에서는 전개용매로 클로로포름-아세톤(1:1, v/v) 및 에테르-에탄올(100:3, v/v)을 각각 이용하여 2.4.1의 방법에 의해서 크로마토그래피를 행한 전개용매에 따른 Rf값의 결과를 Table 2에 나타냈다.

Table 2에서 보는 바와 같이 클로로포름-아세톤

Table 2. Results of Thin Layer Chromatography of Monoglyceryl Pyroglutamate Derivatives

Comp'd.	Rf Value×100	
	A	B
LGP	39	28
MGP	37	26
PGP	35	25
OGP	34	24
SGP	32	22

Thin layer plate: E. Merk Co.(20×20cm), Silica gel 60G 0.2mm

Developer A; chloroform-acetone(1:1, v/v)

B; ethyl ether-ethanol(100:3, v/v)

Detection; I₂ Vapor

(1:1, v/v)을 전개용매로 전개한 결과 $R_f=0.39\sim 0.32$ 이었고 에테르-에탄올(100:3, v/v)을 사용한 경우는 $R_f=0.28\sim 0.22$ 이었으며 알킬기 증가에 따라서 R_f 치는 약간 감소하였다.

3.2.2. 산가 측정

3.2.2의 방법으로 측정하여 Table 1에 나타냈다. Table 1에서 보는 바와 같이 산가는 0.85~1.11 범위였고, 정제 후의 산가는 모든 화합물에 대하여 0이었다.

3.2.3. 적외선스펙트라

3.1의 방법으로 합성한 반응생성물을 2.4.3의 방법으로 측정된 적외선 분석결과를 Table 3에 나타내었다.

모노글리세리드 피로글루탐산 에스테르류의 적외선 스펙트라는 알킬기와 아미드기로 구분되어 있기 때문에 비교적 확인이 용이하다. 카르보닐기의 흡수파장은 1740cm^{-1} 에서, 히드록시기가 3300cm^{-1} 에서 흡수되었고 아미드기는 1690cm^{-1} 에서 나타났고 피로글루탐산에서 나타났던 COOH기의 흡수가 사라진 것으로 보아 합성물들의 관능기를 확인할 수 있다.

Table 3. Infrared Characteristic Absorption Bands of Monglyceryl Pyroglutamate Derivatives

Comp'd.	>C=O	-CO	>N-H	OH
LGP	1740	1220	1690	3310
MGP	1730	1220	1680	3300
PGP	1740	1220	1680	3310
OGP	1730	1220	1690	3310
SGP	1740	1220	1690	3300

3.2.4. 수소핵(1H) 자기공명스펙트라

3.1의 방법으로 합성한 반응생성물 5종에 대한 ^1H NMR 스펙트라의 결과를 Table 4에 표시하였으며, 그중 화합물 1종을 택하여 Fig. 1에 도시하였다. 수소핵(^1H)자기공명스펙트라에서 공통으로 관측되는 $\delta=0.83\sim 0.90$ 범위의 시그널은 고급지방산기의 말단 메틸기에 해당된다. 시그널형은 메틸기의 수소가 인접 메틸기와 커플링되어 삼중선으로 나타나며, 특히

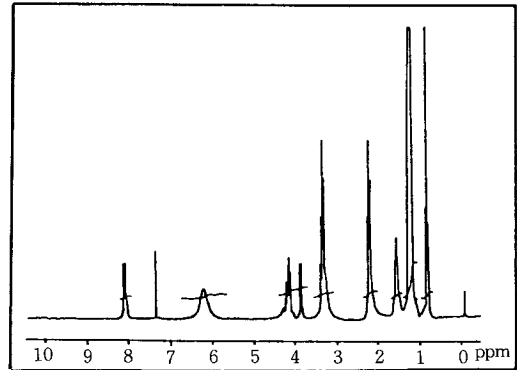


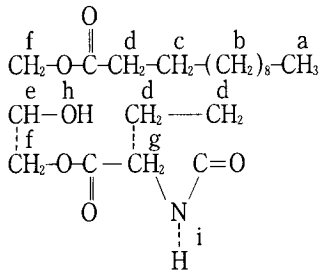
Fig. 1. ^1H NMR spectrum of monoglyceryl pyroglutamate.

Table 4. ^1H NMR Chemical Shift of Monoglyceryl Pyroglutamate Derivatives (ppm from TMS)

Comp'd.	δ
LGP	0.85(3H), 1.23(16H), 1.61(2H), 2.25(6H), 3.40(1H), 3.81(4H), 4.15(1H), 6.20(1H), 8.0(1H)
MGP	0.85(3H), 1.22(20H), 1.62(2H), 2.26(6H), 3.39(1H), 3.80(4H), 4.16(1H), 6.21(1H), 8.1(1H)
PGP	0.84(3H), 1.22(24H), 1.61(2H), 2.24(6H), 3.41(1H), 3.80(4H), 4.14(1H), 6.19(1H), 8.79(1H)
OGP	0.84(3H), 1.21(27H), 1.62(2H), 2.23(6H), 3.42(1H), 3.81(4H), 4.15(1H), 6.19(1H), 8.01(1H)
SGP	0.83(3H), 1.22(28H), 1.60(2H), 2.24(6H), 3.39(1H), 3.80(4H), 4.16(1H), 6.20(1H), 8.02(1H)

이 삼중선이 장쇄측의 영향을 받아 그 폭이 넓게 나타난다. $\delta=1.25\sim 1.30$ 범위의 시그널은 장쇄 메틸렌의 시그널로 이들 메틸렌은 chemical shift가 거의 변화하지 않은 일중선으로 관측된다. 또한 $\delta=1.67\sim 2.07$ 범위의 시그널은 고급지방산 유도체의 β 위치 탄소수에 귀속되며 각 chemical shift에서 관측되는 면적강도는 장쇄 메틸렌의 수소수에 비례한다.

한편 수소핵(^1H)자기공명스펙트라의 특징을 설명하면 다음과 같다.



- a : 0.80ppm; triplet
- b : 1.20ppm; singlet
- c : 1.61ppm; quintet
- d : 2.25ppm; triplet
- e : 3.40ppm; quintet
- f : 3.80ppm; doublet
- g : 4.15ppm; quartet
- h : 6.20ppm; singlet
- i : 8.00ppm; doublet

3.3. 계면활성 측정 결과

3.3.1. 계면장력

본 실험에서 2.3.1의 방법으로 측정한 계면장력의 결과를 Fig. 2 및 Table 5에 나타냈다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 모노글리세리드 피로글루탐산 에스테르류의 계면장력 저하능은 매우 우수하였고 0.1% 농도에서 5~9dyne/cm 범위였고 소수성 부분의 알킬기가 증가될수록 계면장력 저하능이 좋았으며 특히 모노스테아로일 피로글루탐산 에스테르가 가장 좋은 저하능을 갖는다.

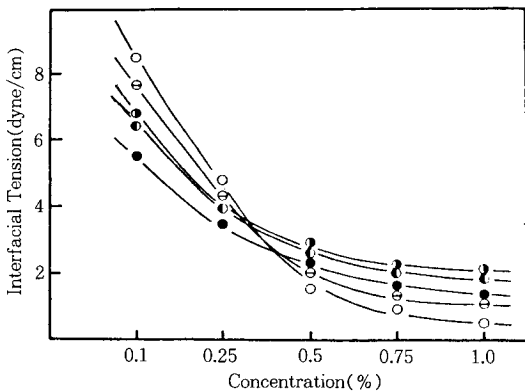


Fig. 2. Interfacial tension between refined coconut oil and water vs. concentration of monoglycerol pyroglutamate at 60°C.

- ; monolauroyl glycerol pyroglutamic acid ester
- ⊕; monomyristoyl glycerol pyroglutamic acid ester
- ⊙; monopalmitoyl glycerol pyroglutamic acid ester
- ⊖; monooleoyl glycerol pyroglutamic acid ester
- ; monostearoyl glycerol pyroglutamic acid ester

Table 5. Interfacial Tension in Cmc between Coconut Oil Solution of Monoglycerol Pyroglutamate Derivatives and Water at 60°C

Comp'd.	Γ_{cmc} (dyne/cm)
LGP	8.6
MGP	7.7
PGP	6.8
OGP	6.5
SGP	5.4

3.3.2. 유화력 및 HLB값의 산정

계면활성 실험에서 Rosano 및 Kimura법을 개량하여 5종의 모노글리세리드 피로글루탐산 에스테르류에 대하여 벤젠 및 대두유에 대하여 유화력 실험한 결과를 Fig. 3~4에 나타냈고, Davies식에 의해서 산정한 HLB값의 결과는 Table 6에 표시하였다. HLB값의 산정결과는 12에서 15의 범위였고, 보통 HLB값이 3~6 범위의 계면활성제는 W/O형 유화제로 8~17 범위는 O/W형 유화제로 이용된다. 본 실험에서 합성한 모노글리세리드 피로글루탐산 에스테르류들은 유화실험 결과 연속상이 물이었으므로 O/W형 유화제로 이용이 기대된다. 한편 유화력 측정결과 전반적으로 벤젠에 대한 유화력이 대두유에 대한 유화력 보다 좋았으며 소수성 알킬기 탄소수 증가에 따라 유화력이 감소하는 경향을 보였다. 대두유에서 소수성기에 대한 영향은 벤젠의 경우와 같은 경향을 나

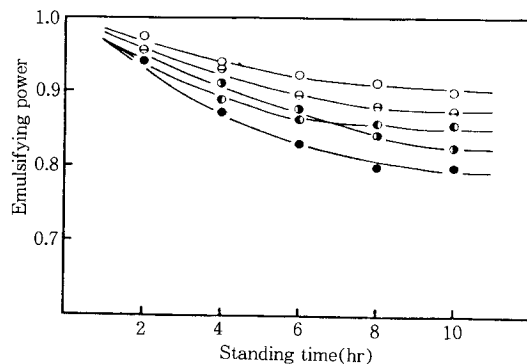


Fig. 3. Emulsifying power of monoglycerol pyroglutamate for benzene at 40°C.

- ; monolauroyl glycerol pyroglutamic acid ester
- ⊕; monomyristoyl glycerol pyroglutamic acid ester
- ⊙; monopalmitoyl glycerol pyroglutamic acid ester
- ⊖; monooleoyl glycerol pyroglutamic acid ester
- ; monostearoyl glycerol pyroglutamic acid ester

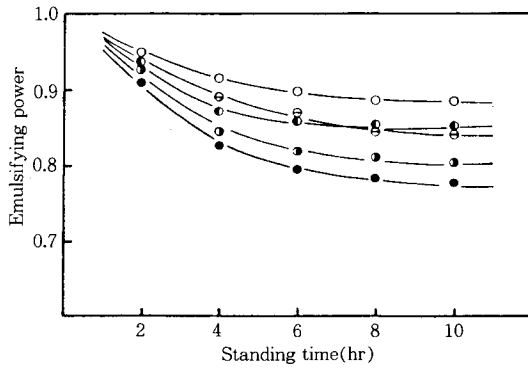


Fig. 4. Emulsifying power of monoglyceryl pyroglutamate for soybean oil at 40°C.

- ; monolauroyl glycerol pyroglutamic acid ester
- ⊕; monomyristoyl glycerol pyroglutamic acid ester
- ⊖; monopalmitoyl glycerol pyroglutamic acid ester
- ◊; monooleoyl glycerol pyroglutamic acid ester
- ; monostearoyl glycerol pyroglutamic acid ester

Table 6. HLB Value of Monoglyceryl Pyroglutamate Derivatives by Davies Method

comp'd.	HLB Value.
LGP	15
MGP	14
PGP	13
OGP	12
SGP	12

타냈다. 벤젠에서 좋은 유화력을 나타낸 것은 대두유는 극성이 있는데 비해 벤젠은 비극성이어서 유화력이 벤젠에서 더 좋은 결과를 나타낸 것으로 추정된다. 따라서 본 연구에서 합성한 모노글리세리드 피로글루탐산 에스테르류들은 대응하는 모노글리세리드들보다 더 좋은 유화력을 나타냈고 이것은 화장품 및 각종 산업분야에 유화제로 이용 가능하리라 생각된다.

4. 결 론

모노글리세리드 피로글루탐산 에스테르류를 계통적으로 합성하였다. 이들 각각에 대해서 분리정제한 후 구조분석을 하였고, 계면성을 비교검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 이들 화합물의 물은 기름용액의 물에 대한 계면장력을 측정된 결과 0.1% 농도에서 5~9dyne/cm까지 계면장력을 저하시켰다. 전반적으로 소수부가 증가할 수록 계면장력 저하능이 다소 증가하는 경향으로 나타났고 모노스테아로일 피로글루탐산 에스테르가 가장 좋은 저하능을 나타냈다.

2. 유화력은 대응하는 모노글리세리드류들보다 우수하였고, 넓은 범위에서 안정한 유화제로서의 특성을 가지므로 식품 및 화장품 공업에서 유화제로서 이용이 기대된다.

참 고 문 헌

1. 宋下和男, 油脂, **33**, 84(1980).
2. V. K. Babayan, T. G. Kaufan, H. Lehman, and R. J. Tkaczak, *J. Soc. Cosmet. Sci.*, **15**, 473 (1964).
3. R. T. McIntyre, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **56**, 835A(1979).
4. H. P. Kaufmann and J. Kreishman, *Fetteo-seifen Aust.*, **60**, 3(1958).
5. K. Horikawa, S. Masuyama, M. Imamura, and Y. Toda, *Sci. and Ind.*, **51**, 281(1977).
6. USP. 2,023,075(1958).
7. USP. 2,406,329(1958).
8. 益山新六, 高砂光正, 堀川和夫, *Sci. and Ind.*, **40**, 198(1966).
9. 益山新六, 高砂光正, 堀川和夫, *Sci. and Ind.*, **42**, 239(1968).
10. Y. Toda, *Fragrance Journal*, **68**, 56(1984).
11. T. Yoshiro, K. q Noriaki, and K. Tomoharu, *Nip. Noge. Ka.*, **55**, 943(1981).
12. 市川智通, 日本化粧品技術者連合會誌, **9**, 8(1974).
13. KS M0000-1991.
14. H. L. Rosano, D. John, and J. H. Whittam, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **59**, 360(1982).
15. 木村, 栢谷, 油化學, **24**, 121(1975).
16. J. T. Davies, 2nd Inter. Congress of Surface Activity, **1**, 426(1957).
17. E. Stahl, *Chemiker-Z.*, **82**, 323(1958).
18. W. Wachs, *Tenside*, **4**, 40(1967).