

N-alkyl-N-acyl glucamines의 합성에 관한 연구

안 호 정 · 최 규 석

한양대학교 공과대학 공업화학과
(1995년 10월 16일 접수, 1995년 12월 20일 채택)

Studies on the Synthesis of N-alkyl-N-acyl glucamines

Ho-Jeong Ahn and Kyu-Suk Choi

Dept. of Ind. Chemistry, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

(Received October 16, 1995, Accepted December 20, 1995)

요 약 : 환경 친화성인 비이온 계면활성제 글루카마이드(N-알킬-N-아실 글루카민)는 크게 두 단계 반응으로 구분되는데, 첫 단계는 알킬 아민과 글루코스를 메탄올 용매하에 아민화 반응시킨 후, Ni 촉매하에 고압으로 환원시킨 결과 4종의 알킬 글루카민을 86~93%의 수율로 얻었다. 2단계 반응에서는 4종의 알킬 글루카민과 4종의 지방산 메틸 에스테르를 알칼리 촉매하에 메탄올을 환류시키면서 합성한 결과 16종중 12종의 글루카마이드는 84~95%수준의 높은 수율을 보였으나, 알킬기가 벤질일 경우에는 50~70%의 낮은 수율을 나타내었다. 알킬 글루카민 4종과 글루카마이드 16종에 대한 분자구조 확인은 IR, MS, NMR로 확인하였다.

Abstract: The easily biodegradable nonionic surfactant of glucamide(N-alkyl-N-acyl glucamine) was synthesized by the two-step reaction. The first step was the amination between alkylamine and glucose in methanol. Then, alkyl glucamines were obtained by reduction using Ni catalyst under the high pressure with 86~93% of reaction yield. The second step was the synthesis of glucamide from alkyl glucamine and fatty acid methyl ester in methanol under the alkali catalytic condition while refluxing the solvent. The reaction yield of this step was 84~95% except the benzyl glucamine, which the reaction yield was 50~70%. The molecular structure of four kinds of alkyl glucamine and 16 kinds of glucamide with different alkyl and acyl groups was studied by IR, MS and NMR.

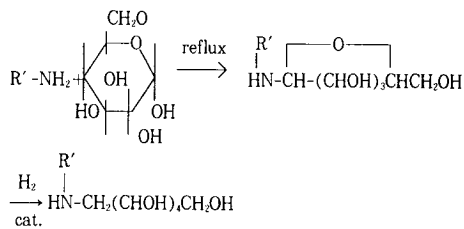
1. 서 론

계면활성제는 한 분자내에 친수기와 소수기를 하나 이상 가지면서 표면 및 계면에 흡착하여 계면의 물리적, 화학적 성질을 변화시켜 줌으로써 유화, 분산, 가용화, 세정력, 습윤침투력, 기포력 등의 특성을 나타내는 물질로[1, 2] 작업 효율성, 제품 안정성, 미관 등을 개선하기 위하여 여러 산업 분야에 사용되고 있다[3]. 최근 모든 산업 분야의 기술 발전에 따라 계면활성제의 용도와 사용량이 점차 증가함에 따라 계

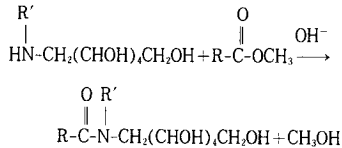
면활성제가 환경, 특히 수질 오염에 미치는 영향에 대해서 깊은 관심을 가지게 되면서 제품의 그린(green)화, 마일드(mild)화 및 저공해화 추세로 가고 있다.

따라서 세제의 주원료가 LAS, AOS 등 석유계로부터 유도된 계면활성제에서 생분해도가 훨씬 좋은 천연계(식물성유)로부터 합성된 AE(alcohol ethoxylate), AES(alkyl ether sulfate) 등의 계면활성제로 전환되고 있고[4], 또한 최근에는 인체 안전성이 중요한 문제로 대두되면서 인체에 무해하고 환경오염이

Step 1. Reaction



Step 2. Reaction



Scheme 1. Schematic structure of N-alkyl-N-acyl glucamines.

없는 계면활성제를 사용하거나 제조하는 문제가 전산업 분야에서 중요한 과제가 되고 있다. 최근에 당류와 지방산, 아미노산 등 천연 원료를 이용한 계면활성제가 인체 및 환경에 안전하면서도, 특정 용도에 대한 계면물성도 우수하여 점차 각광을 받고 있는데, 그 대표적인 계면활성제가 APG(alkyl polyglycoside)이다[5].

본 연구는 환경 및 인체 안전성이 좋고 넓은 pH 범위에서 안정하며, 지방 오일에 대한 세정력이 우수한 것으로 알려진 글루카마이드(N-alkyl-N-acyl glucamine)의 합성에 관한 것이다. 글루카마이드(N-alkyl-N-acyl glucamine)에 관하여는 합성 및 기초물성에 대한 체계적인 보고가 없고 N-메틸 글루카민의 제조방법[6-17]과 글루카마이드의 제조 및 처방 응용 특허가 있다. 따라서 본 논문에서는 글루카마이드의 N-알킬과 N-아실그룹의 탄소수를 변화(scheme I 참조)시키면서 합성 및 분석·확인하고, 이들에 대한 기초물성연구(표면, 계면장력, 기포력, 세정력 등)는 향후 추진할 계획이다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

본 연구는 크게 아민화 반응 및 수첨 공정을 거치는 1단계 반응과 아미드화 반응을 시키는 2단계 반응으로 구분할 수 있다. 따라서 1단계 반응에 사용되

었던 글루코스는 국내 선일 포도당사(식품등급), 메틸 아민은 Merk, 에틸 아민 및 프로필 아민은 Aldrich, 벤질 아민은 Junsei 1급 시약을 사용하였고, 수소첨가 반응시 니켈 촉매를 사용하였으며 수소는 순도 99.99%인 것을 사용하였다. 2단계 반응에 사용한 지방산 메틸 에스테르 및 메탄올은 Aldrich, 소듐 메톡시드는 Junsei 1급 시약을 사용하였고, 그외 분리 정제시 사용되었던 여러 용매도 시약급을 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 기기

수소 첨가는 고압반응기 내에 수소가 일정량 주입되도록 조절할 수 있는 장치를 사용하였고, 그외 반응은 3구 플라스크를 이용하였다. 적외선 스펙트럼은 Perkin-Elmer 781 spectrophotometer를 사용하였고, TLC는 실리카겔 F₂₅₄를 사용하였으며 NMR은 Jeol사의 300MHz, 질량분석기는 Jeol사의 JMS-AX 505S를 이용하여 분석하였다.

2.3. N-알킬 글루카민류의 합성

알킬 아민류 즉 메틸 아민(40% in water) 85.3g(1.1mole), 에틸 아민(70% in water) 70.7g(1.1mole), 프로필 아민 64.9g(1.1mole), 벤질 아민 117.7g(1.1mole)을 각각 메탄올 500ml에 녹인 후 글루코스 180g(1.0mole)을 가하여 1시간 동안 환류반응시킨 후, 고압반응기 내에 반응물과 니켈 50g을 넣고 수소압력을 70~100kg/cm²로 하여 500~100℃에서 8시간 동안 반응시켰다. 반응을 끝낸 후 니켈을 여과하여 제거하고, 반응물을 냉각한 후 여과하여 백색의 고체 N-알킬 글루카민 4종 즉 N-메틸 글루카민 181g, N-에틸 글루카민 188g, N-프로필 글루카민 200g, N-벤질 글루카민 233g을 각각 얻었다. 이것을 FAB-MS를 통하여 분자량을 확인하고 NMR로 구조를 확인 하였다.

2.4. N-알킬-N아실 글루카민류의 합성

지방산 메틸 에스테르 4종 즉 methyl octanoate 52.1g(0.33mole), methyl decanoate 61.4g(0.33mole), methyl dodecanoate 70.6g(0.33mole), methyl tetradecanoate 79.8g(0.33mole)을 각각 메탄올 100ml에 녹여 소듐 메톡시드(28% in methanol) 2.5g을 넣고, 2.3의 방법으로 얻은 N-알킬 글루카민 4종을 각각 0.3mole을 가하여 4시간 동안 환류반응 시킨 후

Table 1. Yield and Appearance of N-alkyl glucamines

Compounds	Molecular weight	Appearance	m.p. (°C)	Yield (%)
N-methyl glucamine	195	백색고체	128	181g(93)
N-ethyl glucamine	209	백색고체	134	188g(90)
N-propyl glucamine	223	백색고체	143	200g(90)
N-benzyl glucamine	271	백색고체	141	233g(86)

Table 2. Yield and Appearance of N-alkyl-N-acyl glucamine

Compounds	Molecular weight	Appearance	Yield (%)
N-methyl-N-acyl glucamines	321~405	백색고체	90~95
N-ethyl-N-acyl glucamines	335~419	백색고체	85~92
N-propyl-N-acyl glucamines	349~433	백색고체	84~90
N-benzyl-N-acyl glucamines	397~481	백색고체	50~70

반응물을 재결정하여 백색의 고체인 N-알킬-N-아실 글루카민 16종을 얻었다. 이것을 iso propyl alcohol : ethyl acetate : water = 40:7:6의 용매 조건으로 전개하여 TLC를 측정하였고, FAB-MS를 통하여 분자량을 확인하고 IR과 NMR로 구조를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. N-알킬 글루카민 합성

N-메틸 글루카민은 Flint와 Salzberg의 최초 보고 [6]가 있는 후 많은 합성 방법이 알려져 있으나 [6-17] 수율, 생산성, 색상 등에서 문제가 있고, 대부분이 메틸 아민에 대해서만 보고하고 있다. 따라서 본 실험에서는 N-알킬 아민의 알킬기를 변화시키면서 2.1과 2.2의 원료, 시약 및 장치를 가지고 용매법을 이용하여 2.3의 합성방법으로 제조한 결과 분자 구조는 Scheme I의 1단계 반응과 같고 이때 분자량, m.p 및 수율은 Table 1과 같다.

3.2. N-알킬-N-아실 글루카민 합성

2.3의 방법으로 합성한 시료 4종과 지방산 메틸 에스테르 4종(C₈~C₁₄)을 2.4의 방법으로 합성하여 정제한 결과 N-메틸, 에틸, 프로필-N-아실 글루카민 3종은 84% 이상의 수율을 보였으나 N-벤질-N-아실 글루카민은 낮은 수율을 보였다. 이것은 벤질 그룹의 영향으로 아민의 친핵성 성질을 감소시키고 또한 입

Table 3. TLC of N-alkyl glucamine and N-alkyl-N-dodecanoyl glucamines

Compounds		Rf.
Glucose		0.57
D-Glucitol		0.43
Glucamine	N-methyl glucamine	0.00
	N-ethyl glucamine	0.02
	N-propyl glucamine	0.04
	N-benzyl glucamine	0.12
Glucamide	N-methyl-N-octanoyl glucamine	0.75
	N-methyl-N-decanoyl glucamine	0.76
	N-methyl-N-dodecanoyl glucamine	0.77
	N-methyl-N-tetradecanoyl glucamine	0.78
	N-ethyl-N-octanoyl glucamine	0.78
	N-ethyl-N-decanoyl glucamine	0.79
	N-ethyl-N-dodecanoyl glucamine	0.80
	N-ethyl-N-tetradecanoyl glucamine	0.82
	N-propyl-N-octanoyl glucamine	0.82
	N-propyl-N-decanoyl glucamine	0.83
	N-propyl-N-dodecanoyl glucamine	0.84
	N-propyl-N-tetradecanoyl glucamine	0.85
	N-benzyl-N-octanoyl glucamine	0.83
	N-benzyl-N-decanoyl glucamine	0.84
N-benzyl-N-dodecanoyl glucamine	0.86	
N-benzyl-N-tetradecanoyl glucamine	0.87	

Detector : 0.5% KMnO₄ in 0.1mol NaOH

체 장애를 일으킴으로써 반응 수율이 낮은 것으로 생각된다. 이들에 대한 분자구조는 scheme I의 2단계 반응이며 이때 분자량 및 수율은 Table 2와 같다.

3.3. 얇은막 크로마토그래피 결과

2.3 및 2.4의 방법으로 합성하여 정제한 시료 20종을 IPA : ethyl acetate : water = 40:7:6의 용매조건으로 전개한 결과를 Table 3에 Rf값으로 나타내었고, N-메틸 글루카민과 N-메틸-N-도데카노일 글루카민의 표준 샘플과 비교한 결과 Rf값이 일치하였다.

3.4. 적외선 스펙트럼 결과

2.4의 방법으로 합성한 시료중 N-메틸-N-도데카노일 글루카민의 적외선 스펙트럼 결과를 Fig. 1에 나타내었다. N-메틸-N-도데카노일 글루카민중의 아미드 결합에 의한 흡수가 1620cm⁻¹에서 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이것으로 아미드화 반응이 된것을 확인할 수 있었으며 N-알킬 그룹과 N-아실 그룹의 탄소수 변화에 따른 피크 변화는 차이가

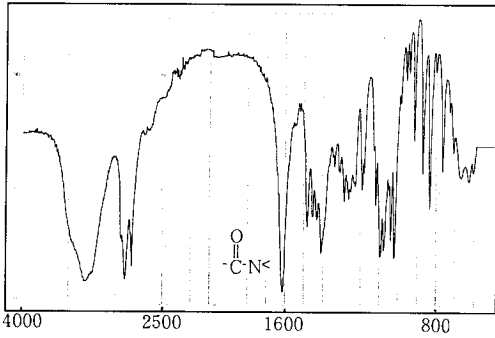


Fig. 1. Infrared spectra of N-methyl-N-dodecanoyl glucamine.

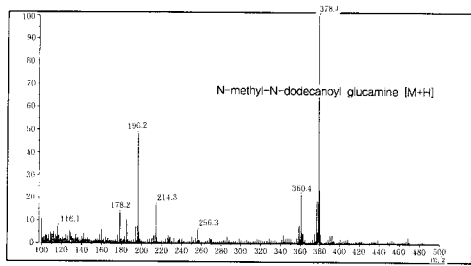


Fig. 2. Mass spectrum of N-methyl-N-dodecanoyl glucamine.

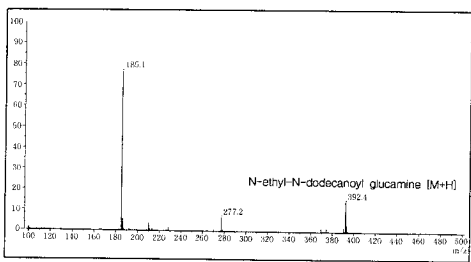


Fig. 3. Mass spectrum of N-ethyl-N-dodecanoyl glucamine.

거의 없었다.

3.5. 질량분석 결과

2.3 및 2.4의 방법으로 합성한 시료 20종에 대한 FAB-Mass 스펙트럼 결과는 Fig. 2~5에 나타내었으며 matrix compound로는 글리세린을 사용하였다. Fig. 2~5에서 보는 바와 같이 N-알킬-N-도데카노일 글루카민 4종은 [M+H]가 각각 378.4(N-methyl-N-dodecanoyl glucamine), 392.4(N-ethyl-N-dodeca-

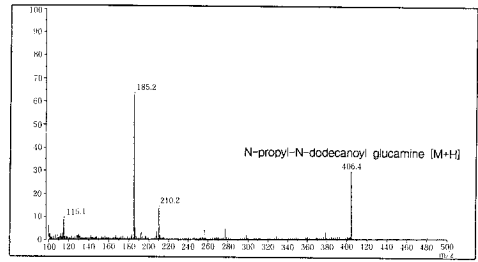


Fig. 4. Mass spectrum of N-propyl-N-dodecanoyl glucamine.

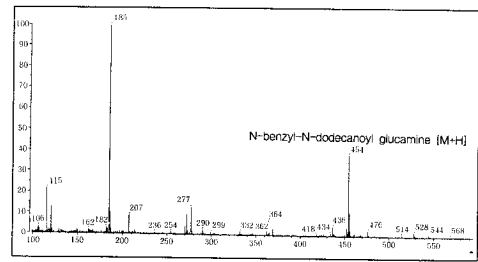


Fig. 5. Mass spectrum of N-benzyl-N-dodecanoyl glucamine.

noyl glucamine), 406.4(N-propyl-N-dodecanoyl glucamine), 454.0(N-benzyl-N-dodecanoyl glucamine) 즉 분자량이 각각 377.4, 391.4 405.4, 453.0임을 확인하였고, N-알킬 글루카민 시료 4종 또한 [M+H]가 196.1(N-methyl glucamine), 210.2(N-ethyl glucamine), 224.2(N-propyl glucamine), 272.2(N-benzyl glucamine) 즉 분자량이 각각 195.1, 209.2, 223.2, 271.2임을 확인하였다.

3.6. NMR 분석결과

2.3 및 2.4의 방법으로 합성한 시료 20종 중에서 1단계 반응물인 N-메틸 글루카민과 2단계 반응물인 N-메틸-N-도데카노일 글루카민 각각에 대한 ¹H, ¹³C 및 cosy NMR을 Fig. 6~11에 나타내었고 내부 표준 물질은 TMS를 사용하였으며 그의 생성물에 대해서 설명을 하면 다음과 같다. 먼저 N-메틸 글루카민을 제외한 N-알킬 글루카민 3종에 대한 ¹H HMR의 chemical shift는 메틸기가 에틸기로 바뀔에 따라 질소 양옆에 있는 -CH₂-가 2.6~2.8ppm에서 같이 나타났고, 프로필에서는 -CH₂-가 1.5ppm에서 추가되

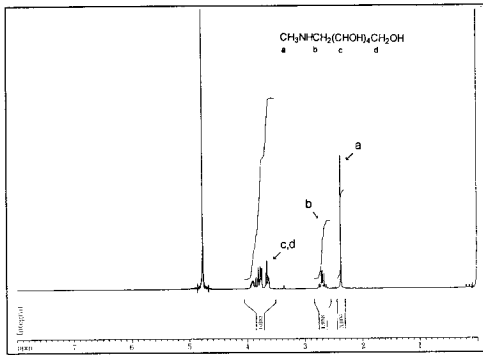


Fig. 6. ¹H NMR spectra of N-methyl glucamine.

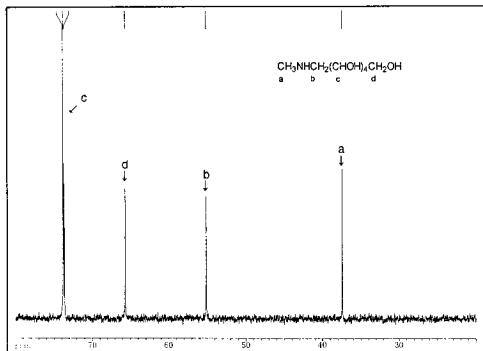


Fig. 7. ¹³C NMR spectra of N-methyl glucamine.

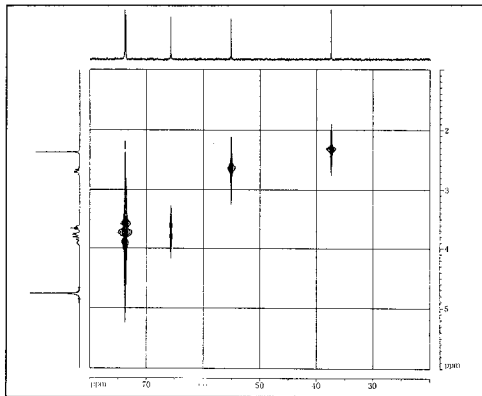


Fig. 8. Cosy spectra of N-methyl glucamine.

고, 벤질인 경우에는 페닐 옆에 있는 -CH₂-가 3.4ppm, 페닐기는 7.2~7.3ppm에서 나타났다. 또한 ¹³C NMR의 chemical shift는 메틸기가 에틸기로 바뀌에 따라 에틸기의 CH₃는 16ppm, CH₂는 45ppm에서, 프로필의 아민에 인접해 있는 CH₂는 53ppm,

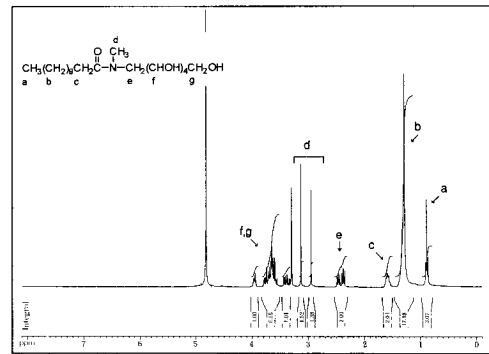


Fig. 9. ¹H NMR spectra of N-methyl-N-dodecanoyl glucamine.

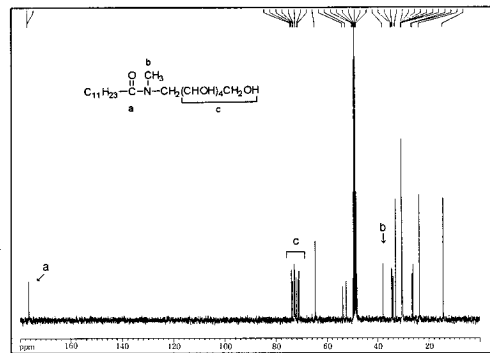


Fig. 10. ¹³C NMR spectra of N-methyl-N-dodecanoyl glucamine.

CH₂는 24ppm에서 나타났고, 벤질의 경우에는 페닐기의 인접에 있는 CH₂가 64ppm, 페닐기는 127~141ppm에서 4개의 피크가 나타났다. N-메틸-N-도데카노일 글루카민을 제외한 3종의 N-알킬-N-도데카노일 글루카민중 에틸의 CH₃는 1.0~1.2ppm, CH₂는 3.4ppm 근처에서 나타났고 프로필의 중간에 있는 CH₂는 1.3ppm에서 나타났다. 벤질의 경우에는 메틸과 동일하며 벤질기가 7.0~7.4ppm에서 나타났다. 또한 ¹³C NMR의 피크는 메틸에서 에틸로 바뀌에 따라 에틸기의 CH₃는 13ppm, CH₂는 51ppm에서, 프로필의 아민에 인접해 있는 CH₂는 45ppm에서, 벤질기의 CH₂는 50ppm, 페닐기는 126~129ppm 부근에서 나타났고, 아미드의 C=O는 176ppm 부근에서 공통적으로 나타났다. cosy NMR의 경우 Fig. 8, 11에 나타난 바와 같이 앞에서 설명한 ¹H NMR과 ¹³C NMR

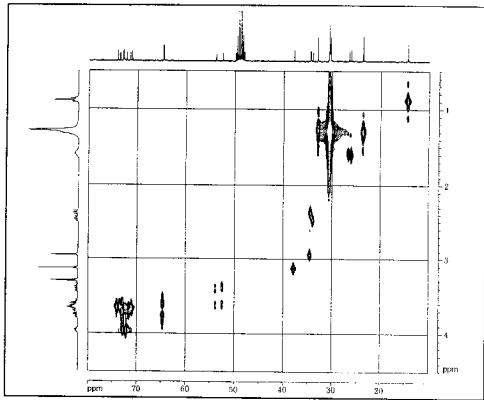


Fig. 11. Cosy spectra of N-methyl-N-dodecanoyl glucamine.

의 피크 테이타와 정확히 일치하였음을 알 수 있다.

4. 결 론

글루카마이드(N-alkyl-N-acyl glucamine) 합성은 두단계로 구분되는 데 첫번째 단계는 글루코스와 N-알킬 아민 4종과 반응시키는 아민화 반응과 환원 반응으로 4종의 N-알킬 글루카민을 제조하고 두번째 단계는 첫번째 단계에서 합성한 N-알킬 글루카민 4종을 지방산 메틸 에스테르($C_8 \sim C_{14}$) 4종과 반응시키는 amid화 반응으로 16종의 최종 product의 결과는 다음과 같다.

1. 글루코스와 N-알킬 아민 4종을 메탄올 용매하에 1시간 동안 환류시키면서 반응시킨 후 고압반응기에 Ni촉매를 넣고 수소 압력을 $70 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 로 하여 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 에서 8시간 반응시킨 결과 86~93%의 수율을 얻었다.

2. N-알킬 글루카민과 지방산 메틸 에스테르 4종을 메탄올 용매하에 소듐 메톡시드를 넣고 4시간 동안 환류 시킨 후 각 반응물을 정제한 후 수율을 계산한 결과 side chain이 벤질인 경우를 제외하고는 84~95%의 수율을 보였고 N-벤질-N-아실 글루카민류는 아실기의 탄소수에 따라 다소 차이는 있었으나 대체로 50~70% 수준으로 아주낮은 반응 수율을 나타냈다. 이것은 벤질 그룹에 의한 입체장애와 친핵성 반응을 방해하기 때문이다.

3. 분리 정제한 중간체 N-알킬 글루카민 4종과 최종 product N-알킬-N-아실 글루카민 16종에 대한 TLC, IR, MS 및 NMR로 분석한 결과 목표 물질이

합성되었다는 것을 알 수 있었다.

Reference

1. 西一郎, "界面活性劑 便覽" 産業 圖書(1980).
2. 南基大, "界面活性劑(I)-基礎的 物性-" p. 9 修書院(1991).
3. Kao Corporation "Surfactants" 1st Edition P1 (1983).
4. 黃善日, "界面活性劑의 기술 현황과 응용"
5. Y. K. Yoon and K. S. Choi "Studies on Physical Behaviors of Alkyl Polyglycosides" (1995).
6. R. B. Flint and P. L. Salzberg, U. S. pat 2,016, 962(1935) : through *Chem. Abstr.*, **29**, 8007 (1935).
7. P. Karrer and E. Herkenrath, *Helv. Chim. Acta.*, **20**, 83(1937).
8. H. Pfanz and K. Handel, Ger. pat(East) **13**, 746 (1957) : through *Chem. Abstr.*, **53**, 11261(1959).
9. H. Dorn, H. Wefle and R. Liebig, *Chem. Ber.*, **99** (3), 812(1966).
10. V. Y. Yakovleva, A. D. Gorbunova, G. I. Vishnevskaya, S. S. Kirienko, D. F. Yavorskii, and L. M. Yagupol'skii, *Khim. Farm. Zh.*, **1**(3), 51(1967) : *Eng. trans., Pharm. Chem. J.*, **1**, 164 (1968).
11. E. Mitts and R. M. Hixon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 483(1944).
12. M. AMadori, *Atti accad. nazl. Lincei*, **2**, 337 (1925) : through *Chem. Abstr.*, **20**, 902(1926).
13. M. AMadori, *Atti accad. nazl. Lincei*, **9**, 226 (1929) : through *Chem. Abstr.*, **23**, 3443 (1929) : **23**, 3211(1929).
14. W. W. Pigman, "The carbohydrates", p. 422, Academic Press, New York(1957).
15. W. Kunz and H. Krausch, *Chemiker-Ztg.*, **82**, 867(1958).
16. J. E. Hodge, "Advances in Carbohydrate Chemistry", vol. 10., p. 180, Academic Press. New York(1955).
17. L. Rosen, J. W. Woods and W. W. Pigman, *Chem. Ber.*, **90**, 1038(1957) : *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4697(1958).