

## 양이온성 섬유유연제 HEC-2-HP-AC Ether 유도체의 합성에 관한 연구

강 익 중<sup>†</sup>

경원대학교 공과대학 화학공학과  
(1998년 4월 10일 접수, 1998년 5월 20일 채택)

### A Study on the Synthesis of Cationic Fiber-Softener HEC-2-HP-AC Ether Derivatives

Ik Joong Kang<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kyungwon University, Songnam 461-701, Korea  
(Received April 10, 1998; accepted May 20, 1998)

**요 약:** Cellulose를 출발물질로 하여 ethylene oxide와 hydroxyethylcellulose를 합성하였다. Epichlorohydrin과 trialkylamine을 치환반응시켜 제4급 암모늄염을 만든후, 산을 첨가하여 3-chloro-2-hydroxypropyltrialkylammonium chloride를 얻었다. Hydroxyethylcellulose와 glycidylalkylammonium chloride 또는 3-chloro-2-hydroxypropyltrialkylammonium chloride를 coupling하여 지금까지 알려져 있지 않은 화합물 hydroxyethylcellulose-2-hydroxypropylammonium chloride ether와 hydroxyethyl-cellulose-2-hydroxypropyltriethylammonium chloride ether를 각각 73.9%, 74.2%의 수율로 합성하였다.

**Abstract:** Cellulose was reacted with ethylene oxide to get hydroxyethylcellulose. Quaternary ammonium salt was produced by the reaction of epichlorohydrin and trialkylamine. The epoxide ring was opened by acid addition to 3-chloro-2-hydroxypropyltrialkylammonium chloride. Previously unreported two compounds, hydroxyethylcellulose-2-hydroxypropylammonium chloride ether and hydroxyethylcellulose-2-hydroxypropyltriethylammonium chloride ether were synthesized by substitution reaction of hydroxyethylcellulose with glycidyltrialkylammonium chloride or 3-chloro-2-hydroxypropylglycidyltrialkylammonium trialkylammonium chloride. All of the compounds including starting materials and reaction intermediates were characterized by <sup>1</sup>H-NMR and FT-IR spectroscopy.

**Key words:** Fiber-softener, Quaternary Ammonium Salt, Hydroxyethylcellulose

#### 1. 서 론

최근 섬유에 부착된 오염물질을 제거해준 후 원래의 섬유를 다시 윤기있게 해주는 효과가 있는 섬유 유연제의 원료로는 주로 천연연고분자가 많이 쓰이는데 음이온계, 양이온계, 비이온계가 있다. 이중 특히 양이온성 섬유유연제 개발이 많이 시도되고 있으며, 천연 셀룰로우스로 구성되어 있는 (hydroxyethylcellulose-2-hydroxypropyl)ammonium chloride ether (HEC-2-HP-AC Ether) 유도체는 거의 20여년간 광범위한 유용성으로 인하여 실제 천연섬유인 피부, 모피, 두발등에 낮은 독성과 낮은 피부자극을 주며 머리결을 부드럽고 윤기있게 해주므로 샴푸 (hair shampoo), 린스 (hair rinse), 비누 (body soap), 로션 (body lotion), 염색제 (color ink)등에 거의 20년간 광범위하게 사용되어 왔다. Stone 등[1]은 질소를 함유한 셀룰로우스에테르를 제조하였고, 그 밖에 많은 연구가 진행되어 왔다[2-6]. 히드록시에틸기를 가진 셀룰로우스에 제4급 암모늄염을 함유한 양이온화합물은 수용성 고분자로서 모발유연제와 피부보호제로서 현재 널리 사용중이다.

본 연구에서는 Stone[1] 등의 방법과는 달리 훨씬 적은량의 용매와 촉매를 사용하여 경제적이고도 환경 친화적인 새로운 방법으로 HEC-2-HP-TMAC Ether(1b)를 합성하였으며, 또한 HEC-2-HP-AC Ether(1a)와 HEC-2-HP-TEAC Ether(1c)라는 지금까지 알려져 있지 않은 새로운 화합물을 합성하였다. 원료인 cellulose로부터

glycidyltrialkylammonium chloride (GTA), (3-chloro-2-hydroxypropyl)-trialkylammonium chloride (CHTA) 등을 반응시켜 새로운 양이온성 섬유유연제인 HEC-2-HP-AC Ether 유도체들의 효과적인 합성방법을 Scheme 1과 같이 계통적으로 시도하였다.

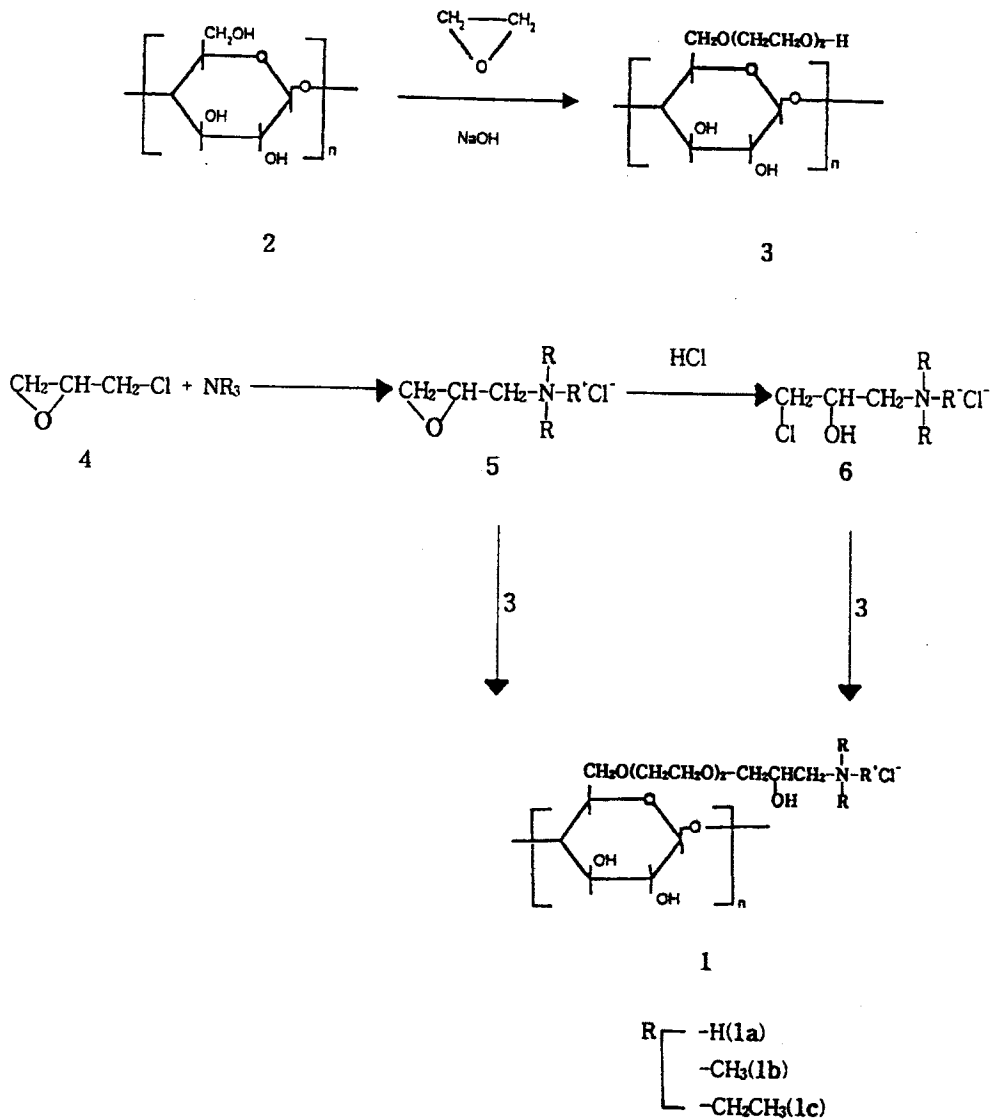
#### 2. 실험

##### 2.1. 시약 및 기기

Cellulose는 Union Carbide사의 일급시약을, epichlorohydrin, ammonia, dimethylamine, 그리고 diethylamine은 Fluka의 특급시약을 사용하였다. 기타 일반시약은 Sigma Chemical사계 Junsei Chemical, Hayashi Pure Chemical, Fluka, Aldrich사의 1급 내지 특급시약을 정제하여 사용하였다. 그 밖의 모든 유기용매 및 시약들은 일급 및 특급을 사용하였다. 증류수는 탈이온화 시킨 것을 사용하였고, 생성물 제조를 위한 합성장치는 온도계, 적하깔대기 및 환류 냉각기등을 장치한 500 mL 용량의 둥근 바닥 3구 또는 4구 플라스크를 실리콘 오일 항온조 내에 장치하고 교반시켰다.

제조한 생성물을 관 크로마토그래피를 사용하여 순수한 물질로 분리하였다. 관 크로마토그래피는 3×300 mm 유리관을 사용하였으며, 충전물은 Silica gel 60F<sub>254</sub>를 사용하였다. 이동상의 유속을 5 mL/min로 하였고, 20 mL씩 분할하여 얻은 시료에 대하여 얇은 막 크로마토그래피를 실시하였다. 얇은 막 크로마토그래피는 E. Merck계 (Silicalgel. 60G, 0.25 mm, 20×20 cm)를 사용하였고 발색의 UV램프를 이용하였다.

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: ijkang@mail.kyungwon.ac.kr)



Scheme 1. Synthesis of Cationic Fiber-Softener HEC-2-HP-AC Ether Derivatives.

셀룰로우스 계통의 중간생성물과 최종생성물에 대한 적외선 스펙트럼은 Bruker사의 FT-IR Spectrophotometer를, NMR 분석은 Varian EM-360 (60 MHz) Spectrometer를 사용하여 TMS를 내부 표준물질로 하고 D<sub>2</sub>O용매 내에서 측정하였다. 녹는점 분석은 Mettler F61 melting point apparatus를 이용하였으며, 원소 분석은 Perkin-Elmer 원소분석기를 사용하여 분석하였다.

## 2.2. Hydroxyethylcellulose (HEC)(3)의 합성

히드록시 에틸셀룰로우스의 제조에 있어 에폭시 개환반응과 염소치환 반응을 응용하여 실시하였다. 리비히 환류 냉각기를 달고 온도계, 적하 깔대기등을 장치한 500 mL 3구용 둥근 플라스크를 실리콘 오일 항온조내에 장치하여 교반시켰다. 중합도(DP) 1000의 셀룰로우스(2) 34 g (0.19 mmole)과 에틸렌 옥사이드 21 mL (0.42 mol)을 서서히 적하한 후 40 °C로 가열하였다. 여기에 10% 수산화 나트륨 13 mL를 서서히 적하한 후 2시간 동안 환류시켰다. 수용액 층을 98% 초산으로 중화 시키고 감압증류하여 노란색의 고체를

얻었다. 얻어진 고체를 에탄올로 재결정하여 흰색의 생성물을 얻었다. 얻어진 흰색결정을 50 °C에서 감압건조하여 41 g (수율 87.0%)의 최종 생성물을 제조하였다.

Anal. Calc. For (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1000</sub>: C; 48.4, H; 6.4, O; 45.1, Found: C; 48.3, H; 6.36, O; 45.34. IR (KBr): 3450 (OH), 2950 (aliphatics), 1080 (-O-). <sup>1</sup>H-NMR (NaOD/D<sub>2</sub>O): δ 3.9 (m, 3H, -OH), 4.55 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 4.7 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>O-)

## 2.3. Glycidylammonium chloride (GA) 유도체(5)의 합성

### 2.3.1. GA (5a)의 합성

-5 °C에서 적하 깔대기가 달린 250 mL의 3구 플라스크에 에피클로로 히드린(4) 23 mL (0.294 mol)을 에탄올에 녹아있는 암모니아 180 mL (0.36 mol)과 섞어주었다. 30분간 교반한 후 온도를 실온으로 올려주고 20분간 더 반응시켜 얻은 혼합물을 에테르로 2회 세척하였다. 용매를 감압증류 시키고 에탄올로 재결정한 후 판 크로마토 그래피(전개용매; 톨루엔-아세톤(1:1), v/v)로 정제하여

TLC ( $R_f = 0.4$ )로 확인하였으며 연노랑의 생성물 31.8 g (수율 98.6%)을 얻었다.

Anal. Calc. For  $C_8H_8ONCl$ : C; 32.8, H; 7.3, O; 14.6, N; 12.7, Cl; 32.4, Found: C; 32.71, H; 7.22, O; 14.32, N; 12.86, Cl; 32.89. MP: 139 °C. IR (KBr): 2500 (N+Cl-), 850 (eoxide).  $^1H$ -NMR ( $D_2O$ ):  $\delta$  2.6 (m, 2H,  $-CH_2O-$ ), 2.8 (m, 1H,  $-CH_2CHCH_2-$ ), 3.2 (m, 2H,  $-CHCH_2N-$ ), 8.3 (m, 3H,  $-NH_3^+Cl^-$ ).

### 2.3.2. Glycidyltrimethylammonium chloride (GMA)(5b)의 합성

-5 °C에서 적하 깔대기가 달린 250 mL의 3구 플라스크에 에피클로로 히드린(4) 23 mL (0.294 mol)을 트리메틸 아민 32.44 mL (0.36 mol)과 섞어주었다. 30분간 교반한 후 온도를 실온으로 올려 주고 20분간 더 반응시켜 얻은 혼합물을 THF로 2회 세척하였다. 용매를 감압증류시키고 n-부탄올로 재결정한 후 관 크로마토 그래피 (전개용매; 톨루엔-에탄올(1:1), v/v)로 정제하여 TLC ( $R_f = 0.34$ )로 확인하였으며 연노랑의 고체생성물 44.0 g (수율 98.7%)을 얻었다.

Anal. Calc. For  $C_6H_{14}ONCl$ : C; 47.55, H; 9.24, O; 10.56, N; 9.24, Cl; 23.42, Found: C; 47.37, H; 9.21, O; 10.54, N; 9.27, Cl; 23.61. MP: 142 °C. IR (KBr): 2870 (N+Cl-), 860 (eoxide).  $^1H$ -NMR ( $D_2O$ ):  $\delta$  2.65 (m, 2H,  $-CH_2O-$ ), 2.9 (m, 1H,  $-CH_2CHCH_2-$ ), 3.1 (m, 9H,  $-N(CH_3)_3$ ), 3.25 (m, 2H,  $-CHCH_2N-$ ).

### 2.3.3. Glycidyltriethylammonium chloride (GEA)(5c)의 합성

-5 °C에서 적하 깔대기가 달린 250 mL의 3구 플라스크에 에피클로로 히드린(4) 23 mL (0.294 mol)을 트리에틸아민 50.18 mL (0.36 mol)과 섞어주었다. 30분간 교반한 후 온도를 실온으로 올려 주고 20분간 더 반응시켜 얻은 혼합물을 에테르로 2회 세척하였다. 용매를 감압증류시키고 아세트니트릴로 재결정한 후 관 크로마토 그래피 (전개용매; 톨루엔-에탄올(1:1), v/v)로 정제하여 TLC ( $R_f = 0.3$ )로 확인하였으며 연노랑의 생성물 55.7 g (수율 97.8%)을 얻었다.

Anal. Calc. For  $C_8H_{20}ONCl$ : C; 55.84, H; 10.33, O; 8.26, N; 7.23, Cl; 18.34, Found: C; 55.52, H; 10.31, O; 8.18, N; 7.27, Cl; 18.72. MP: 147 °C. IR (KBr): 2850 (N+Cl-), 855 (eoxide).  $^1H$ -NMR ( $D_2O$ ):  $\delta$  1.15 (t, 9H,  $-N(CH_2CH_3)_3$ ), 2.55 (m, 2H,  $-CH_2O-$ ), 2.7 (q, 6H,  $-N(CH_2CH_3)_3$ ), 2.75 (m, 1H,  $-CH_2CHCH_2-$ ), 3.1 (m, 2H,  $-CHCH_2N-$ ).

## 2.4. (3-chloro-2-hydroxypropyl)ammonium chloride (CHA) 유도체(6)의 합성

### 2.4.1. CHA (6a)의 합성

-5 °C에서 적하 깔대기가 달린 250 mL의 3구 플라스크에 GMA (Glycidylammonium chloride)(5a) 32.86 g (0.3 mol)을 넣고 증류수 50 mL에 녹인후 충분히 저어 주면서 염산 10.03 mL (0.33 mol)을 서서히 적하하였다. 실온에서 3시간 더 반응시키고 생성된 최종 혼합물을 아세트산 에틸과 에테르로 연속적으로 세척하였다. 용매를 감압증류시키고 아세트니트릴로 재결정한 후 관 크로마토 그래피 (전개용매; 톨루엔-에탄올(4:6), v/v)로 정제하여 TLC ( $R_f = 0.35$ )로 확인하였으며 흰색의 고체생성물 41.8 g (수율 95.4%)을 얻을 수 있다.

Anal. Calc. For  $C_3H_9ONCl_2$ : C; 24.6, H; 6.3, O; 10.9, N; 9.5, Cl; 48.6, Found: C; 24.47, H; 6.28, O; 10.82, N; 9.63, Cl; 48.80. MP: 213 °C. IR (KBr): 3520 (OH), 2530 (N+Cl-).  $^1H$ -NMR ( $D_2O$ ):  $\delta$  2.75 (m, 2H,  $-CH_2CHOH$ ), 2.95 (m, 1H,  $-CH_2CHCH_2-$ ), 3.2 (m, 2H,  $-CHCH_2N-$ ), 8.2 (m, 3H,  $-NH_3^+Cl^-$ ).

### 2.4.2. (3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethylammonium chloride (CHTMA)(6b)의 합성

-5 °C에서 적하 깔대기가 달린 250 mL의 3구 플라스크에 GMA (5b) 45.47 g (0.3 mol)을 넣고 증류수 50 mL에 녹인후 충분히 저어 주면서 염산 10.03 mL (0.33 mol)을 서서히 적하하였다. 실온에서 3시간 더 반응시켜 얻은 최종 혼합물을 아세트산 에틸과 THF로 연속적으로 세척하였다. 용매를 감압증류시키고 메탄올로 재결정한 후 관 크로마토 그래피 (전개용매; 톨루엔-에탄올(4:6), v/v)로 정제하여 TLC ( $R_f = 0.32$ )로 확인하였으며 흰색의 고체 54.3 g (수율 96.2%)을 얻었다.

Anal. Calc. For  $C_6H_{15}ONCl_2$ : C; 38.32, H; 7.98, O; 8.51, N; 7.44, Cl; 37.75, Found: C; 38.14, H; 7.96, O; 8.47, N; 7.51, Cl; 37.92. MP: 217 °C. IR (KBr): 3480 (OH), 2890 (N+Cl-).  $^1H$ -NMR ( $D_2O$ ):  $\delta$  2.7 (m, 2H,  $-CH_2CHOH$ ), 2.9 (m, 1H,  $-CH_2CHCH_2-$ ), 3.1 (m, 9H,  $-N(CH_3)_3$ ), 3.2 (m, 2H,  $-CHCH_2N-$ ).

### 2.4.3. (3-chloro-2-hydroxypropyl)triethylammonium chloride (CHTEA)(6c)의 합성

-5 °C에서 적하 깔대기가 달린 250 mL의 3구 플라스크에 GMA (5b) 58.08 g (0.3 mol)을 넣고 증류수 50 mL에 녹인후 충분히 저어 주면서 염산 10.03 mL (0.33 mol)을 서서히 적하하였다. 실온에서 3시간 더 반응시켜 얻은 최종 혼합물을 아세트산 에틸과 에테르로 연속적으로 세척하였다. 용매를 감압증류시키고 에탄올로 재결정한 후 관 크로마토 그래피 (전개용매; 톨루엔-에탄올(4:6), v/v)로 정제하여 TLC ( $R_f = 0.27$ )로 확인하였으며 무색고체의 생성물 65.4 g (수율 94.7%)을 얻었다.

Anal. Calc. For  $C_9H_{21}ONCl_2$ : C; 46.98, H; 9.13, O; 6.95, N; 6.08, Cl; 30.86, Found: C; 46.81, H; 9.11, O; 6.90, N; 6.13, Cl; 31.05. MP: 222 °C. IR (KBr): 3510 (OH), 2930 (N+Cl-).  $^1H$ -NMR ( $D_2O$ ):  $\delta$  1.2 (t, 9H,  $-N(CH_2CH_3)_3$ ), 2.6 (q, 6H,  $-N(CH_2CH_3)_3$ ), 2.65 (m, 2H,  $-CH_2CHOH$ ), 2.85 (m, 1H,  $-CH_2CHCH_2-$ ), 3.15 (m, 2H,  $-CHCH_2N-$ ).

## 2.5. HEC-2-HP-AC Ether 유도체(1)의 합성

### 2.5.1. HEC-2-HP-AC Ether(1a)의 합성

실온에서 적하 깔대기가 달린 250 mL의 3구 플라스크에 HEC(3) 40 g (0.16 mmol)과 20% 소듐 히드록사이드 3 mL을 넣고 서서히 교반하였다. 아세트 니트릴 80 mL를 첨가해 준 후 0.33몰의 GA(5a) 0.67 g (0.2 mmol)을 서서히 적하하였다. 혼합된 용액을 충분히 교반해 주면서 50 °C에서 16시간 동안 반응시켰다. 얻어진 최종용액을 98% 아세트산으로 중화시킨 후 총 부피가 50 mL로 될 때까지 감압증류시켜 노란색의 고체혼합물을 얻었다. 여과기에서 감압여과를 시켜 얻어진 고체를 30 mL의 아세트니트릴로 2회, 30 mL의 아세톤으로 3회 세척한다. 세척한 고체를 이소프로판올과 아세트니트릴로 재결정하여 흰색 결정의 최종 생성물 44.4 g (수율 86.2%)을 얻었다.

Anal. Calc. For  $(C_{10}H_{24}O_8NCl)_{1000}$ : C; 37.3, H; 7.4, O; 39.7, N; 4.3, Cl; 11.0, Found: C; 37.2, H; 7.37, O; 39.6, N; 4.38, Cl; 11.32. IR (KBr): 3460 (OH), 2580 (N+Cl-), 1170 (-O-).  $^1H$ -NMR (NaOD/ $D_2O$ ):  $\delta$  2.65 (m, 2H,  $-CH_2CHOH$ ), 2.85 (m, 1H,  $-CH_2CHCH_2-$ ), 3.25 (m, 2H,  $-CHCH_2N-$ ), 3.65 (m, 3H,  $-OH$ ), 4.85 (m, 2H,  $-CH_2O-$ ), 4.5 (m, 8H,  $-CH_2CH_2O-$ ), 8.2 (m, 3H,  $-NH_3^+Cl^-$ ).

### 2.5.2. HEC-2-HP-TMAC Ether(1b)의 합성

실온에서 적하 깔대기가 달린 250 mL의 3구 플라스크에

HEC(3) 40 g (0.16 mmol)과 20% 소듐 히드록시드 3 mL을 넣고 서서히 교반하였다. 아세토니트릴 80 mL를 첨가해준 후 0.33몰의 CHTMA (6b) 1.37 g (0.2 mmol)을 서서히 적하하였다. 혼합된 용액을 충분히 교반해 주면서 50 °C에서 22시간 동안 반응시켰다. 얻어진 최종용액을 98%의 아세트산으로 중화시킨 후 총 부피가 50 mL로 될 때까지 감압 증발시켜 노란색의 고체혼합물을 얻었다. 여과기에서 감압여과를 하여 얻은 고체를 30 mL의 아세토니트릴로 2회, 30 mL의 아세톤으로 3회 세척하였다. 세척한 고체를 이소프로판올과 아세토니트릴로 재결정하여 흰색 결정의 최종 생성물 50.45 g (수율 86.7%)을 얻었다.

Anal. Calc. For  $(C_{13}H_{30}O_8NCl)_{1000}$ : C; 42.9, H; 8.2, O; 35.1, N; 3.8, Cl; 9.7, Found: C; 42.77, H; 8.18, O; 35.1, N; 3.99, Cl; 9.96. IR (KBr): 3490 (OH), 2900 (N+Cl-), 1130 (-O-).  $^1H$ -NMR (NaOD/D<sub>2</sub>O):  $\delta$  2.8 (m, 2H,  $-CH_2CHOH$ ), 2.95 (m, 1H,  $-CH_2CH_2-$ ), 3.15 (m, 9H,  $-N(CH_3)_3$ ), 3.3 (m, 2H,  $-CH_2N-$ ), 3.6 (m, 3H,  $-OH$ ), 4.45 (m, 8H,  $-CH_2CH_2O-$ ), 4.65 (m, 2H,  $-CH_2O-$ ).

### 2.5.3. HEC-2-HP-TEAC Ether(1c)의 합성

실온에서 적하 깔대기가 달린 250 mL의 3구 플라스크에 HEC(3) 40 g (0.16 mmol)과 20% 소듐 히드록시드 3 mL을 넣고 서서히 교반하였다. 아세토 니트릴 80 mL를 첨가해 준 후 0.33몰의 GEA(5c) 0.99 g (0.2 mmol)을 서서히 적하한다. 혼합된 용액을 충분히 교반해 주면서 50 °C에서 16시간 동안 반응시켰다. 얻어진 최종용액을 98% 아세트산으로 중화시킨 후 총 부피가 50 mL로 될 때까지 감압 증발시켜 노란색의 고체혼합물을 얻었다. 여과기에서 감압여과를 시켜 걸러진 고체를 30 mL의 아세토니트릴로 2회, 30 mL의 아세톤으로 3회 세척하였다. 세척한 고체를 이소부탄올과 아세토니트릴로 재결정하여 흰색 결정의 최종 생성물 56.6 g (수율 87.2%)을 얻었다.

Anal. Calc. For  $(C_{16}H_{36}O_8NCl)_{1000}$ : C; 47.3, H; 8.8, O; 31.5, N; 3.4, Cl; 8.7, Found: C; 47.2, H; 8.77, O; 31.48, N; 3.64, Cl; 8.91. IR (KBr): 3460 (OH), 2960 (N+Cl-), 1150 (-O-).  $^1H$ -NMR (NaOD/D<sub>2</sub>O):  $\delta$  1.25 (t, 9H,  $-N(CH_2CH_3)_3$ ), 2.5 (q, 6H,  $-N(CH_2CH_3)_3$ ), 2.7 (m, 2H,  $-CH_2CHOH$ ), 2.95 (m, 1H,  $-CH_2CH_2-$ ), 3.25 (m, 2H,  $-CH_2N-$ ), 3.75 (m, 3H,  $-OH$ ), 4.35 (m, 8H,  $-CH_2CH_2O-$ ), 4.75 (m, 2H,  $-CH_2O-$ ).

### 3. 결과 및 고찰

Dreger와 Stork 등[8-11]의 방법에 따라 cellulose와 ethylene oxide를 반응시켜 hydroxyethylcellulose를 87.0%의 수율로 합성하였다. Anh과 Eisenstein 등[12-16]의 방법을 이용하여 epichlorohydrin과 trialkylamine을 반응시켜 제4급 암모늄염인 glycidylammonium chloride, glycidyltrimethylammonium chloride, 그리고 glycidyltriethylammonium chloride를 각각 98.6%, 98.7%, 97.8%의 수율로 생성시킨 후 산을 가하여 epoxide 개환반응을 시킴으로써 (3-chloro-2-hydroxypropyl)ammonium chloride, (3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethylammonium chloride, 그리고 (3-chloro-2-hydroxypropyl)triethylammonium chloride를 각각 95.4%, 96.2%, 94.7%의 수율로 합성하였다. 여기서 합성된 glycidylammonium chloride 유도체는 오래 보관해서는 안된다. 이것은 epoxide기가 공기중에서 안정하지 못하여 분해되기 쉽기 때문이다. 본 연구에서는 생성물을 얻은지 수시간 내에 다음반응을 진행 시켰다. 이렇게 얻은 glycidyltrialkylammonium chloride를 Krishnamurthy와 Brown 등[17-20]의 방법에 따라 hydroxyethylcellulose와 epoxide개환반응을 시키면 HEC-2-HP-AC Ether, HEC-2-HP-TMAC Ether,

HEC-2-HP-TEAC Ether를 각각 86.2%, 87.4%, 87.2%의 수율로 얻었으며, Arnett와 Olah[21,22]의 방법에 따라 (3-chloro-2-hydroxypropyl)trialkylammonium chloride를 hydroxyethylcellulose와 치환반응 시키면 HEC-2-HP-AC Ether, HEC-2-HP-TMAC Ether, HEC-2-HP-TEAC Ether를 각각 85.9%, 86.7%, 86.5%의 수율로 얻었다. 여기서, 출발물질로부터의 최종 수율을 계산해 보면 glycidyltrialkylammonium chloride와 hydroxyethylcellulose를 epoxy 개환반응시켜 HEC-2-HP-AC Ether 유도체를 얻는 방법의 경우에 있어서는 HEC-2-HP-AC Ether, HEC-2-HP-TMAC Ether, HEC-2-HP-TEAC Ether를 각각 73.9%, 75.0%, 74.2%의 수율로, (3-chloro-2-hydroxypropyl)trialkylammonium chloride와 hydroxyethylcellulose를 치환반응시켜 HEC-2-HP-AC Ether 유도체를 제조하는 방법의 경우는 HEC-2-HP-AC Ether, HEC-2-HP-TMAC Ether, HEC-2-HP-TEAC Ether를 각각 70.3%, 71.6%, 69.7%의 수율로 얻었다. 따라서 glycidyltrialkylammonium chloride와 hydroxyethylcellulose를 epoxy 개환반응시켜 HEC-2-HP-AC Ether 유도체를 얻는 것이 (3-chloro-2-hydroxypropyl)trialkylammonium chloride와 hydroxyethylcellulose를 치환반응시켜 HEC-2-HP-AC Ether 유도체를 얻는 것보다 반응시간도 16시간으로 짧았고 높은 수율로 얻을 수 있음을 알 수 있다. 최종 생성물인 HEC-2-HP-AC Ether유도체는 이소 프로판올과 아세토니트릴로 여러 번 재결정하여 분리하였으며, 핵자기공명 스펙트럼에서 제4급 암모늄염의 proton을 각각  $-NH_3^+Cl^-$ 이  $\delta$  8.2에서,  $-N(CH_3)_3Cl^-$ 이  $\delta$  3.15에서,  $-N(CH_2CH_3)_3Cl^-$ 이 각각  $\delta$  2.5와 1.25에서 확인하였다.

### 4. 결 론

피부 세정제로써의 양이온 섬유 유연제 HEC-2-HP-AC Ether 유도체(1a)-(1c) 각각을 앞 Scheme 1에서 밝힌 메카니즘에 따라 제조 하였다. 본 연구와 유사한 메카니즘은 Stone[1] 등이 밝힌 바 있으나, 본 연구에서는 기존의 방법보다는 훨씬 적은량의 용매와 촉매를 사용하는 경제적이고도 환경친화적인 방법으로 제조한 새로운 방법을 이용하여 HEC-2-HP-TMAC Ether(1b)를 합성하였으며, 또한 HEC-2-HP-AC Ether(1a)와 HEC-2-HP-TEAC Ether(1c)라는 지금까지 알려져 있지 않은 새로운 화합물을 합성하였다.

천연원료인 Cellulose를 출발물질로 하여 ethylene oxide를 반응시켜 hydroxyethylcellulose를 합성하였다. Epichlorohydrin과 trialkylamine을 반응시켜 제4급 암모늄염을 생성시킨 후, 산을 가하여 epoxide 개환반응을 시켜 3-chloro-2-hydroxypropyltrialkylammonium chloride를 제조하였다. Hydroxyethylcellulose와 glycidylalkylammonium chloride의 개환반응 또는 3-chloro-2-hydroxypropyltrialkylammonium chloride를 치환반응을 시켜 지금까지 알려져 있지 않은 화합물 hydroxyethylcellulose-2-hydroxypropyltriethylammonium chloride ether와 hydroxyethylcellulose-2-hydroxypropyltriethylammonium chloride ether를 각각 73.9%, 74.2%의 수율로 합성하였다.

### 참 고 문 헌

1. F. W. Stone, S. Charleston and J. M. Rutherford, *U. S. Patent*, 3,472,840(1969).
2. E. F. Paschall, O. Park, *U. S. Patent*, 2,876,217(1959).
3. B. T. Hofreiter, G. E. Hamerstrand and C. L. Mchitretter, *U. S. Patent*, 3,087,852(1963).
4. E. F. Evans and V. Waynesboro, *U. S. Patent*, 2,768,162 (1956).

5. R. M. Chesbro, A. M. Erskine, and B. K. Shahrokh, *U. S. Patent*, 2,931,753(1960).
6. G. C. Tesoro and D. Ferry, *U. S. Patent*, 3,388,188(1968).
7. Toho Chemical Industry, *Technical Report*, Tokyo, Japan (1990).
8. E. E. Dreger, *Org. Syn.*, **1**, 306(1941).
9. G. Stork, R. Terrel, and J. Szmuszkovicz, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2029(1954).
10. G. Stork and H. K. Landesman, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5128(1956).
11. G. Stork, R. Terrel, and A. Brizzolara, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 207(1963).
12. N. T. Anh, O. Eisenstein, J. M. Lefour, and M. E. Tranhuuduu, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6146(1973).
13. N. T. Anh and O. Eisenstein, *Tetrahedron Lett.*, 155(1976).
14. F. Fusco, G. Bianchetti, and S. Rossi, *Gazzetta*, **91**, 825(1961).
15. M. E. Herr and F. W. Heyl, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5927(1961).
16. M. E. Kuehne, *Synthesis*, **85**, 510(1970).
17. S. Krishnamurthyl and H. C. Brown, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 868(1972).
18. S. Krishnamurthyl and H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1750(1972).
19. S. Krishnamurthyl and H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.*, **166**, 281(1979).
20. S. Krishnamurthyl and H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **44**, 3678(1979).
21. E. M. Arnett and T. C. Hofelich, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2889(1983).
22. G. A. Olah, J. Sommer and E. Narpanworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3576(1967).