

9,9'-비스[4-(글라이시딜옥시)페닐]플루오렌의 효율적 제법

김진원, 심재진[†], 나춘섭*

영남대학교 화학과
712-749 경북 경산시 대동 214-1
[†]영남대학교 화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1

(2012년 7월 16일 접수; 2012년 8월 13일 수정본 접수; 2012년 8월 25일 채택)

Improved Procedure for the Preparation of 9,9'-bis[4-(glycidyoxy)phenyl]fluorene

Jin Won Kim, Jae Jin Shim[†], and Choon Sup Ra*

Department of Chemistry, Yeungnam University
214-1 Dae-dong, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-749, Korea
[†]School of Chemical Engineering, Yeungnam University
214-1 Dae-dong, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received for review July 16, 2012; Revision received August 13, 2012; Accepted August 25, 2012)

요 약

플루오렌 구조를 가진 다양한 에폭시 수지의 합성 전구물질 9,9'-비스[4-(2'-하이드록시-3'-아크릴로일옥시프로폭시)페닐]플루오렌(2)에 대한 효율적 제법을 연구하였다. 화합물(2)는 비스(4-하이드록시페닐)플루오렌과 에피클로로하이드린의 축합 반응에서 얻어졌으며 반응 수율은 여러 가지 실험적 조건(반응 온도와 시간, 에피클로로하이드린의 사용량, 촉매와 용매의 사용 등)에 민감하게 변화하였다. 이들의 반응 수율에 미치는 효과에 대한 실험적 결과를 기술하고 논의하였다. 373 K 이하의 반응 온도에서 1.5시간 이하의 반응 시간을 유지함으로써 부생성물의 생성을 최소화할 수 있었으며, 톨루엔/DMSO/물의 혼합용매를 사용하여 반응 온도를 적절히 조절하고 생성물을 용이하게 정제할 수 있었다. 여러 사차 암모늄염을 이 반응의 촉매로 이용할 수 있었다. 본 연구를 통하여 적은 양의 반응물질을 사용하고, 화학적 폐기물의 생성은 최소화하는 용이한 정제방법을 확립했으며 반응 온도를 낮추어 에너지의 사용을 감소시킴으로써 9,9'-비스[4-(2'-하이드록시-3'-아크릴로일옥시프로폭시)페닐]플루오렌 제조 방법에 대한 환경친화성을 높일 수 있었다.

주제어 : 9,9'-비스[4-(글라이시딜옥시)페닐]플루오렌, 9,9'-비스(4-하이드록시페닐) 플루오렌, 에피클로로하이드린, 친환경적 제법

Abstract : The condensation reaction of 9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene with epichlorohydrin to prepare 9,9'-bis[4(glycidyoxy)phenyl]fluorene (2), an important building block for fluorene-containing epoxy polymers, has been studied. The reaction is found to be quite sensitive to several experimental conditions such as reaction temperature and time, added amount of epichlorohydrin, the presence of catalysts and the use of co-solvent. Several conditions for obtaining the best yield in the reaction are: the reaction temperature is below 373 K and the reaction time is shorter than 1.5 h, and the ammonium salts act as a catalyst. Also, the use of ternary solvent (toluene, DMSO, water) has been proved to be crucial to maintain the reaction temperature and for an easy purification. Thus, the reaction proceeds in an environment-friendly manner where the use of reactants and the production of chemical wastes is minimized.

Keywords : 9,9'-bis[4-(glycidyoxy)phenyl]fluorene, 9,9'-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene, Epichlorohydrin, Environment-friendly

1. 서 론

근래에 들어 청정 반응에 대한 관심은 세계적으로 큰 관심이

집중되고 있다. 이 분야에서 가장 중요한 목표는 반응의 출발 물질을 효율적으로 사용하고 폐기물을 최소화하는 원자 효율적 반응의 개발이다[1,2]. 에폭시 수지는 분자 내에 두개 이상의 에폭시기를 포함하는 화합물로 피막, 페인트 등 접착제와 내열성, 난연성, 내화학성을 나타내어 광범위하게 이용되고 있는 고분자 재료이다[3,4]. 최근 에폭시 화합물의 골격에 9,9'-다이

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: csra@yu.ac.kr

doi:10.7464/ksct.2012.18.3.325

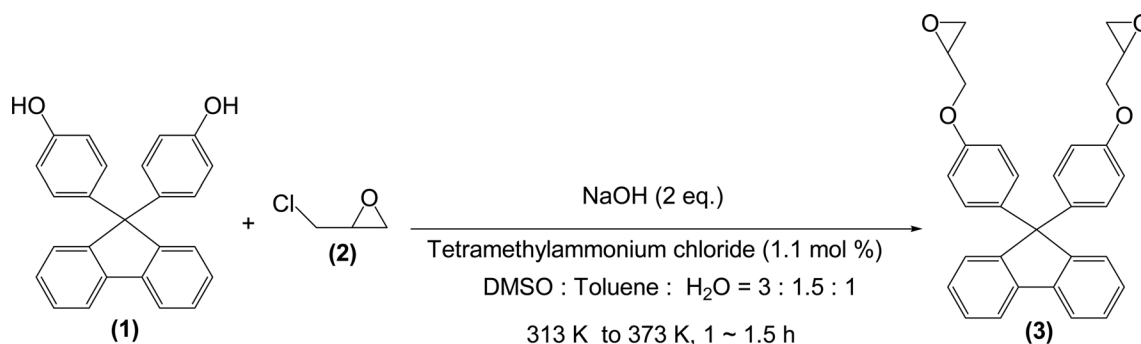


Figure 1. Synthetic procedure of 9,9'-bis[4-(glycidyloxy)phenyl]fluorene (3) by the reaction of 4,4'-(9-fluorenylidene)diphenol (1) with epichlorohydrin (2).

페닐플루오렌 구조를 도입하여 에폭시 수지의 열적 성질을 더욱 개선하는 한편, 풍부한 파이 전자적 성질을 나타냄으로써 다양한 분자 구조학(molecular tectonics), 비대칭 분자인지, 분자 전자학, 광전자학 등 특성을 주는 폴리카보네이트, 폴리에스터, 폴리에테르 등 고분자 재료로의 활용이 활발히 진행되고 있다[5-8]. 고분자 재료로서 매우 광범위하게 이용되고 있는 에폭시 수지의 제조와 관련하여 주요 유기 반응 단계에 대하여 환경친화적 전환해내는 것은 따라서 의미가 크다 하겠다. 9,9'-다이페닐플루오렌 구조의 에폭시 고분자의 제조는 9,9'-다이페닐플루오렌 구조를 포함한 비스페놀 A 유도체와 에피클로로하이드린 (2)과의 축합 반응으로 생성되는 9,9'-비스[4-(글라시딜옥시)페닐]플루오렌 (3)을 중간체를 거치는 경로가 가장 흔하다(Figure 1). 예를 들어 플로렌 구조를 가진 아크릴계 에스터 고분자화합물은 9,9'-비스[4-(2'-하이드록시-3'-아크릴로일옥시프로폭시)페닐]플루오렌 단량체에서 제조되며 이는 9,9'-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌 (1)의 글리시딜 에테르 유도체와 아크릴산과의 개환 에스터화 반응을 통하여 얻어진다. 위 글리시딜 에테르 유도체 9,9'-비스[4-(글라시딜옥시)페닐]플루오렌 (3)은 Korshak et al.[9]에 의해 처음 합성된 이래 이 분야 플루오렌계 고분자 재료 합성을 위한 중요한 구성 단위로 이용되고 있다. 이 중간체 합성에 대해서는 Korshak의 첫 보고 이래 여러 문헌에 발표된 바 있다[8, 10-12]. 본 연구자들은 위 중간체를 기존 문헌의 방법을 따라 다량 합성하고자 하였으나 그들의 실험적 제법상의 불편과 수율의 재현성에 따른 문제가 발생하였다. 본 연구는 그간 실험 조건을 변화시킴으로써 이 주요 중간체의 합성 제법을 최적화하고 환경 친화적으로 변환하게 되어 이에 대해 기술하고 논의를 덧붙이고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 재료

4,4'-(9-플루오레닐리덴)다이페놀 (1) (97% purity)은 Ferraniait 회사(Italy), 에피클로로하이드린 (2) (순도 99%)은 (주)대정화학의 순도 99% 시약, 할로젠화 사알킬암모늄염은 Aldrich사의 순도 99%의 시약을 사용하였다.

2.2. 9,9'-bis(4-oxiranylmethoxyphenyl) fluorene (3)

4,4'-(9-플루오레닐리덴)다이페놀 500 g (1.43 mol) (1)을 에피클로로하이드린 (2) 1.34 L (17.1 mol)에 묶히고 염화 사메틸 암모늄 1.57 g (17.1 mmol), 수산화나트륨(NaOH) 114 g (2.87 mol)을 증류수 80 mL에 미리 녹였다. 위 두 용액을 다이메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 240 mL와 톨루엔 120 mL의 혼합 용액에 섞어 후 미리 313 K로 맞춰진 기름 중탕에 담은 후, 반응 온도를 373 K로 올리며 교반하면 온도 상승으로 녹지 않은 물질이 녹기 시작하고 노란색 용액으로 변한다. 반응의 진행에 따라 발열반응이 생기므로 373 K까지 반응 온도를 유지함이 중요하며 반응 시간은 최대 1.5시간 이하(보통 1시간)가 걸리며 이 때, 용액이 진노랑으로 변하기 전에 반응을 종료하여야 한다. 정제 과정은 아래와 같다. 식힌 반응물을 헥산 300 mL와 다이클로로메탄 1 L로 희석하고 1 N 염산 용액 1.3 L로 씻는다. 유기층은 증류수 500 mL로 2회 씻고, 무수 황산마그네슘(MgSO₄)으로 건조시킨 후 용매를 감압 하에 제거한다. 이때 얻어진 고체를 헥산으로 씻고 진공 중 건조하면 매우 순수한 흰색고체 (3)을 얻을 수 있다. 한편, 용매에 첨가된 톨루엔은 용액의 373 K의 반응온도의 유지를 용이하게 하며, 반응 후에 보통은 완전히 제거되지 않아 문제가 되는 에피클로로하이드린을 공비 현상(azeotrope)을 통하여 효율적으로 제거해주는 역할도 한다. 에피클로로하이드린(epichlorohydrin)이 포함된 용매가 거의 제거되면 오일 상의 생성물이 고체화된다. 이에 다이클로로메탄(dichloromethane) : 헥산(hexane) = 1 : 10 용매 200 mL를 가하여 2시간 동안 초음파발생기로 분말화한 후, 여과하고 진공에서 건조시키면 흰색 분말상태의 원하는 생성물 (3) 604 g (수율 91.5%)을 얻을 수 있다. 실리카겔 TLC에서 에틸 아세테이트(ethyl acetate) : 헥산(hexane) = 1 : 3 혼합 용매를 사용하면 생성물은 R_f = 0.4에서 관찰되며 그의 분광학적 자료는 문헌[10]에서 보인 바와 일치하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

4,4'-(9-플루오레닐리덴)다이페놀을 염기 조건하에서 에피클로로하이드린과 반응시켜 4,4'-(9-플루오레닐리덴)다이페놀을

그의 글라이딜 에테르로 비교적 다량(4,4'-(9-플루오레닐리덴) 다이페놀 기준, 1.4 mol)으로 변환해내는데 대해 몇 가지 문헌에 발표된 실험 조건에 따른 경우의 수율과 정제 방법의 장단점을 살펴보고 본 연구에서 확립한 제법과 비교, 검토하고자 한다.

3.1. 반응 온도와 시간의 조절

원활한 반응의 진행을 위해 가열하여 적정온도인 373 K로 도달하도록 한다. 실제로는 에피클로로하이드린에의 4,4'-(9-플루오레닐리덴)다이페놀의 음이온에 의한 치환반응이 진행되면서 내부적으로 발열이 생기므로 자칫 적정온도인 373 K로 유지하기 쉽지 않을 수 있었다. 이 온도를 넘어서면 연쇄적 글라이시딜 반응(glycidylation)[9]이 진행되어 수율이 감소하며 동시에 생성물의 정제도 어렵게 된다. 이 반응은 333 K 근방에서 반응이 시작되면서 이어 내부온도는 353 K까지 급격히 올라가고 이 후 빨리 가열하여 373 K로 도달시켜 부산물의 생성을 억제시킴이 중요하다. 따라서, 처음 반응기의 온도를 313 K에서 시작한 후 373 K까지 가열시켜 반응이 종결될 때까지 한시간 정도(길어도 1.5시간 이하)가 되어야 한다. 아래에서 기술한 적절한 조건에서 반응을 진행하면 이 반응은 위 반응 시간 안에 완결된다. 기존 문헌에서와 같이 7 또는 12시간의 긴 반응 시간[10,12]은 반응 수율을 낮출 뿐 아니라, 반응의 에너지 효율에 좋지 않은 영향을 미친다. 즉, 1.5시간 이내에 반응을 종결하는 것이 수율의 향상, 에너지 효율적 이용과 더불어 반응 후 생성물을 정제하는데도 훨씬 용이함을 알았다.

3.2. 반응물, 염기의 사용량과 촉매의 영향

에피클로로하이드린은 12당량이 사용이 적절하였다. 반응에 필요한 당량은 본래 2당량이었으나 에피클로로하이드린은 반응물이면서 원활한 반응을 위한 용매의 극성 유지와 함께 내부 온도의 조절에도 역할을 하는 것으로 보인다. 실제로 8~10당량 사용했을 경우에는 내부온도가 373 K 이상으로 급격하게 상승하면서 폭발적으로 반응하여 다량의 불순물이 생성됨을 관찰하였다. 한편, 수산화나트륨 염기의 사용량은 2당량이 적절하였다. 1.3당량의 수산화나트륨을 사용하여 첨가 반응을 시킨 후 이어 0.5당량을 더 가해 폐환반응을 진행시킬 경우[11], 첫 단계에서 생성되는 모노 글라이시딜(mono-glycidyl) 중간체의 두 번째 반응이 진행이 중지되므로 수율의 감소를 가져온다[13]. 2당량의 수산화나트륨을 사용하면 첨가와 폐환이 동시에 이루어지는 치환반응을 이룰 수 있어 반응진행 속도가 상당히 개선할 수 있었다. 단, 2당량의 고체 수산화나트륨을 사용하는 경우 반응 중 용해가 완전히 이루어 지지 않아 반응시간이 길어지는 문제 발생하므로 용매에 물을 함께 사용하여 반응 효율을 높일 수 있었다. 한편, 이 반응은 염화 사메틸 암모늄과 같은 약 1%의 사차 암모늄염을 촉매로 사용했을 때 무촉매 반응[10]보다 그 수율이 훨씬 높았다(91.5% 대 60.0% [13]). 한편 이 반응은 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{Br})$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{Br})(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 과 같은 다른 촉매를 사용했을 때에도 염화 사메틸 암모늄의 경우와 거의 유사한 수율을 나타냈다(90~91%).

Table 1. Effect of reaction conditions on the reaction of 4, 4'-(9-fluorenylidene) diphenol (1) with epichlorohydrin (2)

| Reaction Conditions | Yield (%) | References |
|---|-----------|------------|
| Temperature; 383 K, time; 7 h NaOH (1.2 eq.), no catalyst added reaction medium; DMSO | 55.0 | [10] |
| Temperature; 373 K, time; 12 h sequential addition of 1.3 eq. of NaOH (373 K, 6 h) and 0.5 eq. of NaOH (373 K, 6 h), 3 mol % of tetramethylammonium chloride catalyst reaction medium; DMSO | 60.0 | [11,12] |
| Temperature; 373 K, time; 1-1.5 h 2eq. of NaOH; 1.1 mol % of tetramethylammonium chloride catalyst reaction medium; DMSO/toluene/H ₂ O | 91.5 | This work |

3.3. 혼합용매의 영향

앞서 논의한 바와 같이 반응 온도와 시간은 반응에 매우 큰 영향을 나타냈다. DMSO만을 반응 용매로 사용한 기존 문헌에서와 달리 본 실험방법에서는 톨루엔과 증류수를 첨가하여 DMSO/톨루엔/물의 혼합용매를 사용함으로써 위 반응 온도와 시간을 유지하는데 용이할 뿐 아니라 생성물의 정제에서도 매우 용이함을 알았다. 물의 첨가는 반응물 중 첨가된 2당량의 수산화나트륨 염기의 용해시키는데 필요하였고, 톨루엔 용매의 첨가는 반응물의 환류가 이루어지는 동안 그 일부가 기화되면서 내부 온도를 373 K로 유지하는데 매우 유용한 역할을 하는 것으로 생각된다. 또한 반응 종결 후 과량의 에피클로로하이드린을 제거하는 것이 이 반응의 정제 과정에서 적지 않은 시간 소모와 노력이 필요한데 첨가된 톨루엔은 감압 제거 시 공비혼합물(azeotrope)을 이룸으로써 에피클로로하이드린을 효율적으로 제거시키는 것이 관찰되었다.

Table 1은 본 연구에서 확립한 제법과 참고문헌[10-12]에 보고된 같은 실험 방법에 대하여 반응 온도와 시간, 시약과 촉매 및 반응 용매 등과 같은 실험 조건을 비교하고, 각 방법에 따랐을 때 본 연구자들이 얻은 수율을 적은 것이다. 본 연구의 제법을 따랐을 때 수율의 향상과 함께 원하는 생성물을 부산물로부터 정제하는 과정이 훨씬 용이하였다.

4. 결론

9,9'-비스[4-(글라이시딜옥시)페닐]플루오렌 합성 실험에서 반응 온도, 반응 시간, 사용한 수산화나트륨의 양, 촉매 및 반응용매에 따른 수율의 극대화와 화합물 정제의 용이성의 제고에 대하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) 이 반응은 온도를 313 K에서 시작한 후 373 K까지 가열시켜 반응이 종결될 때까지 1시간 정도(길어도 1.5시간 이하)를 유지하여야 되어야 하며, 이 때 반응 후 정제 과정이 용이하였다.

2) 사용된 수산화나트륨 염기는 2당량을 사용함으로써 첨가 단계와 개환 단계를 한꺼번에 수행하여 반응 시간을 크게 단축시킴과 동시에 수율을 높일 수 있었다. 한편, 염화 사메틸암모늄과 같은 사차 암모늄염을 1 mol%의 촉매로 사용하였을 때 반응이 효율적으로 진행되었다.

3) 반응용매는 DMSO, 톨루엔, 물의 혼합 용매를 사용하여 반응의 효율을 증가시킬 수 있었다. 주 용매인 DMSO에 톨루엔을 가하면 환류 시 온도 조절이 용이해지며 반응 후 정제 시, 공비혼합물(azeotrope)을 이룸으로써 반응 후 존재하는 과량의 에피클로로하이드린을 효과적으로 제거시킬 수 있었다. 또, 용매에 물을 가해 첨가된 수산화나트륨을 완전히 용해시켜 반응 효율을 높일 수 있었다.

4) 위와 같은 반응 조건의 최적화를 통해 에너지 감소, 정제의 용이성, 수율 제고 등 이 반응의 친환경성을 제고하였다.

참고문헌

1. Trost, B. M., "The Atom Economy-A Search for Synthetic Efficiency," *Sci.*, **254**(5037), 1471-1477 (1991).
2. Trost, B. M., "Atom Economy-A Challenge for Organic Synthesis: Homogeneous Catalysis Leads the Way," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**(3), 259-281 (1995).
3. Lee, H., and Neville, K., *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York, 1972.
4. Lubin, G., *Handbook of Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
5. Chen, C. S., Bulkin, B. J., and Pearce, E. M., "New Epoxy Resins. II. The Preparation, Characterization, and Curing of Epoxy Resins and their Copolymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**(9), 3289-3312 (1975).
6. Yang, N. C., Park, Y. H., and Suh, D. H., "Synthesis and Properties of New Ultraviolet-Blue-Emissive Fluorene-Based Aromatic Polyoxadiazoles with Confinement Moieties," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 674-683 (2003).
7. Dai, Z., Li, Y. F., Yang, S. G., Zong, C., Lu, X., and Xu, J., "Preparation, Curing Kinetics, and Thermal Properties of Bisphenol Fluorene Epoxy Resin," *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 1476-1481 (2007).
8. Dai, Z., Li, Y., Yang, S., Zhao, N., Zhang, X., and Xu, J., "Kinetics and Thermal Properties of Epoxy Resins Based on Bisphenolfluorene Structure," *Eur. Polym. J.*, **45**, 1941-1948 (2009).
9. Korshak, V. V., Solov'eva, L. K., and Kamenskii, I. V., "Synthesis of Epoxy Polymers from Bisphenols with Bulky Substituents," *Vysokomol Soedin A.*, **13**(1), 150-155 (1971).
10. Liu, F., He, J.-W., Lin, Z.-M., Ling, J.-Q., and Jia, D.-M., "Synthesis and Characterization of Dimethacrylate Monomer with High Molecular Weight for Root Canal Filling Materials," *Molecules*, **11**, 953-958 (2006).
11. Lee, S. H., Jo, Y. G., Kim, J. S., and Bae, J.-Y., "Synthesis and Properties of Alkali-Soluble Photosensitive Polyester Derivatives for LCD Color-Filter," *Polym.*, **31**, 442-446 (2007).
12. Kim, J. S., Park, K., Lee, D., and Bae, J.-Y., "Synthesis of Fluorene-containing Photosensitive Polymer and Its Application to the Carbon Black-based Photoresist for LCD Color-Filter," *Polym.*, **35**, 87-93 (2011).