

## 새로운 스피로 오르토 카보네이트의 합성 및 중합반응

盧光鉉<sup>†</sup> · 金妍希 · 金東國\*

숙명여자대학교 이과대학 화학과

\*한국화학연구소 고분자 제 2 연구실

(1986. 10. 30 접수)

## Synthesis and Polymerization of A New Spiro-ortho Carbonate

Kwanghyun No<sup>†</sup>, Younhee Kim, and Dongkuk Kim\*

Department of chemistry, Sook-Myung Women's University, Seoul 140, Korea

\*Korea Research Institute of Chemical Technology, Chung Nam 300-32, Korea

(Received October 30, 1986)

**요약.** Bulky 한 side group 을 갖는 새로운 스피로 오르토 카보네이트, 3, 9-di-(9, 10-dihydro-9, 10-ethanoanthracenyl)-1, 5, 7, 11-tetraoxaspiro-5, 5-undecane **4** 을 합성하고 BF<sub>3</sub>·etherate 를 개시제로 개환 중합시켜 poly(ethercarbonate) **5** 를 합성하였다. 단량체와 중합체의 밀도를 측정하여 단량체 **4** 는 다른 단량체와는 달리 중합시 부피증가를 수반하는 것을 확인하였다.

**ABSTRACT.** A new spiro-ortho carbonate containing bulky side group, 3, 9-di-(9, 10-dihydro-9, 10-ethanoanthracenyl)-1, 5, 7, 11-tetraoxaspiro-5, 5-undecane **4** was prepared and polymerized with BF<sub>3</sub>·etherate as initiator. Densities of monomer and polymer were measured using dilatometer and it was demonstrated that the bicyclic monomer **4** underwent expansion on polymerization.

### 1. 개 요

현재 이용되고 있는 대부분의 고분자 물질은 중합이나 경화반응시 부피감소를 수반하여 형태의 변형뿐 아니라 경화 후 수지내에 응력이 남게되는 단점이 있어 정밀한 물성이 요구되는 용도에의 이용이 제한되고 있다. 중합시 수반되는 부피감소는 여러가지 이유가 있으나 주로 서로 van der Waals 거리에 위치하던 단량체들이 중합됨에 따라 서로 공유결합 거리로 이동하여 단량체보다 중합체인 상태에서 원자들이 더 밀집되기 때문이다.

개환중합의 경우 중합시 작은 분자들이 제거되지 않을 뿐 아니라 한 개의 공유결합이 형성됨에 따른 부피감소가 한 개의 공유결합이 끊어져 van der Waals 거리로 이동됨에 따른 부피증가에 의해 일부 상쇄될 수 있기 때문에 다른 중합에 비해 부피감소가 작다. 여러가지 단량체

들의 중합시 부피감소 정도를 검토하면 두고리 화합물의 경우 중합시 2개의 고리가 깨지기 때문에 부피감소가 없거나 오히려 부피가 증가될 것으로 생각되기 때문에 수지자체로의 이용이나 다른 수지의 중합시 부피감소를 줄여주는 첨가제로 이용할 수 있을 것이다. 실제로 두고리 화합물인 케달락톤, trioxabicyclooctanes<sup>2,3</sup>, 스피로 오르토 에스터<sup>4,6</sup> 그리고 스피로 오르토 카보네이트<sup>7</sup> 등이 합성되어 중합시 부피감소가 없거나 증가된다는 사실이 보고되었고 이들의 공업적 이용이 시도되어 특히 복합재료<sup>8</sup>나 치과용 충전제로의<sup>9</sup> 사용이 연구되고 있다. 특히 bulky 한 side group 을 갖는 결정성의 스피로 오르토 카보네이트는 반응성이 크고 중합시 부피증가 정도가 커서 복합재료에 매트릭스 수지로 흔히 이용되는 에폭시 수지에 변형체로서 소량 첨가되어 공중합시키는 경우 에폭시 수지 경화시 수반되는 약 5% 정도의 부피감소가 없어져서 인장

강도와 전단강도가 특히 향상된 복합재료용 매트릭스 수지의 제조가 가능하다고 보고되었다.<sup>8</sup> 본 연구에서는 bulky한 안트라센 분자를 side group으로 갖는 결정성의 새로운 스피로 오르토 카보네이트를 합성하고 중합 반응을 진행시켜 중합시 수반되는 부피 변화를 측정하여 수지 변형체로의 이용 가능성을 조사하였다.

## 2. 결과 및 고찰

스피로 오르토 카보네이트는 디올을 bis(tributyltin) oxide와 반응시켜 얻어지는 bis(tributyltin) alkylene glycolate를 CS<sub>2</sub>와 반응시키거나<sup>10</sup> 디올을 bis(*n*-butyltin) oxide와 반응시켜 얻어지는 cyclic dibutyltin dialkoxide를 CS<sub>2</sub>와 반응시키는 방법<sup>11</sup> 그리고 디올을 치오포스젠과 반응시키는 방법 등이 보고되었다. 본 연구에서는 아래 Fig. 1에 나타낸 것과 같은 경로를 통해 스피로 오르토 카보네이트를 합성하였다.

Murahashi<sup>12</sup>의 방법에 의해 steel bomb에 안트라센, 아클로레인과 벤젠을 넣고 가열하면서 12시간 Diels-Alder 반응을 시켜 Adduct인 알데히드 2를 정량적인 수율로 얻었다. 생성물은 약간 노란색이었으며 mp 측정에 의하면 약간 불순하였으나 여러가지 용매나 용매 혼합물에 의한 재결정이 성공적이지 못하여 정제하지 않고 다음 단계의 반응에 이용되었다. 재결정은 항상 재결정 전보다 더 불순한 생성물이 형성되었다.

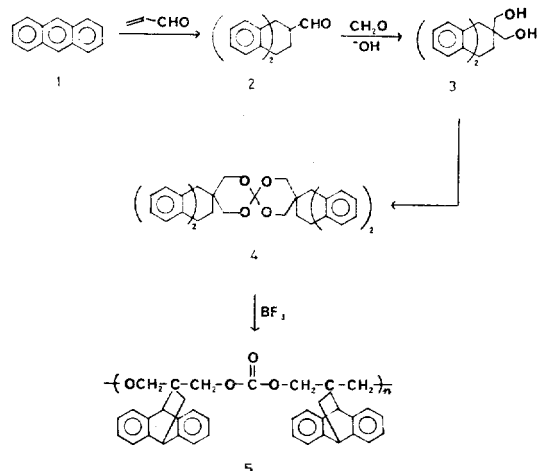


Fig. 1.

다만 소량의 분석시료만 석유 에테르를 이용하여 재결정하였다. 알데히드 2를 formaldehyde와 축합시켜  $\alpha$ -탄소에 CH<sub>2</sub>OH기를 도입한 후 자동산화환원 반응을 진행시켜 디올 3을 75%의 수율로 합성하였다. 디올을 bis(*n*-butyl)tin oxide와 톨투엔 용액에서 환류시켜 생성되는 물을 trap을 사용하여 제거한 후 CS<sub>2</sub>를 적가시키는 Sakai<sup>11</sup>의 합성방법을 이용하여 스피로 오르토 카보네이트 4를 80%의 수율로 얻었다. 화합물들의 구조는 IR, NMR 스펙트럼과 원소분석에 의해 확인되었다. 합성된 스피로 오르토 카보네이트 4는 결정성의 고체로서 정제된 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>와 무수 메탄올로 2번 재결정하여 정제한 후 80°C에서 2일간 진공건조시켜 중합반응에 사용하였다. 중합은 단량체의 mp에서 BF<sub>3</sub>etherate와 함께 가열하는 Bulk 중합방법과 무수 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>를 용매로 이용한 용액 중합 반응에 의해 진행되었으며 반응 진행 후 물을 가해 반응을 중지시킨 후 얻어지는 침전물을 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>용액에 녹인 후 메탄올이나 헥산에 재침전시키는 방법에 의해 정제한 후 진공에서 가열건조하였다. 중합체의 구조는 IR과 NMR 스펙트럼에 의해 확인되었으며 특히 IR 스펙트럼의 C=O 신축진동에 의한 강한 band의 존재는 중합이 개환을 수반한다는 사실을 뒷받침해 주고 있다. 스피로 오르토 카보네이트의 개환 중합에 의해 합성되는 polyether carbonate의 고유점성도와 분자량간의 관계식은 알려져 있지 않으나 중합체 5의 측정된 고유 점성도는 0.04(chloroform at 25°C)로 분자량은 그리 크지 않은 것으로 생각된다. 중합시 부피 변화를 확인하기 위하여 dilatometer를 이용하여 25°C와 100°C에서 중합체와 단량체의 밀도를 측정하여 비교하였다. 중합체의 밀도는 25°C에서 1.28g/cc이고 100°C에서는 1.16g/cc이었고 단량체의 밀도는 각각의 온도에서 1.33g/cc와 1.27g/cc로서 단량체의 밀도가 중합체의 밀도보다 크다는 사실을 발견하였다. 시료 내부에 존재하는 틈새부피(void volume)이나 내포된 미세한 공기 방울에 의한 오차를 감안 하더라도 스피로 오르토 카보네이트 4의 중합시에는 부피 증기를 수반한다는 사실이 확인되었

다. 화합물 4가 중합시 부피 증가를 수반한다는 사실을 확인한 후 이 화합물을 에폭시 수지의 경화시 수반되는 부피 감소를 줄여줄 수 있는 변형제(modifier)로의 이용 가능성을 조사하는 연구가 진행 중이며, 다른 구조의 스피로 오르로 카보네이트의 합성 및 중합반응에 관한 연구도 진행중에 있다.

### 3. 실험

녹는점은 Thomas Uni-melt를 이용하여 측정하였으며 보정되지 않았다. NMR 스펙트럼은 Varian EM 360A spectrometer로 측정하였으며 TMS를 내부 표준 물질로 이용하여 측정하고 PS film을 사용하여 보정하였다. 용매는 문헌에 보고된 방법에 의해 정제한 후 사용되었으며 시약류는 일급 시약을 그대로 사용하였다.

#### 안트라센과 아클로레인의 Diels-Alder 반응

안트라센(40.0g)과 아클로레인(15.8ml)을 100 ml의 벤젠에 혼합시킨 후 steel bomb에서 145~150°C로 가열하면서 12시간 동안 교반하였다. 실온으로 식힌 후 반응 혼합물을 round bottom flask에 옮긴 후 rotary evaporator에서 벤젠을 제거시켜 오일 상태의 residue를 얻었다. 이를 메탄올에 녹여 여과시켜 소량의 불용성 고체를 제거하고 거른 용액에 동량의 물을 가하고 교반하였다. 침전된 흰색의 고체를 여과하여 모은 후 물로 여러번 세척하고 진공하에서 80°C로 가열 건조시켜 63.3g(98%)의 약간 노란색의 고체를 얻었다. 여러가지 유기용매 및 용매 혼합물로 재결정하여 순수한 고체를 얻으려는 시도는 성공하지 못했으며 원소 분석, IR 및 NMR 분석을 위한 소량의 분석시료가 petroleum ether (bp 35~60°C)에서 재결정되었다. TLC 분석과 핵자기 공명 스펙트럼에 의하면 노란색의 반응 생성물은 거의 순수한 알데히드 2로서 디올합성에 그대로 이용되었다, mp 95~96°C(문헌; 95°C); IR(KBr) 2700(CHO), 1710cm<sup>-1</sup>(C=O); <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 9.4(d, 1, CHO), 7.35~7.00(m, 8, ArH), 4.60(d, 1, CH), 4.35(t, 1, CH), 2.70(m, 1, CH), 2.05ppm(m, 2, CH<sub>2</sub>).

Anal. Calcd. for C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O : C, 87.14; H,

6.03. Found : C, 87.39; H, 6.08.

**9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracene-11,11-dimethanol(3)**. 화합물 2 (11.89g)와 37% formaldehyd(19.0ml)를 55ml의 메탄올에 녹인 후 65°C에서 3시간 동안 가열하고 9.7ml의 35% KOH 용액을 적가 하면서 2시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 150ml의 물에 가해 준 뒤 묽은 염산으로 중화시켜 노란색의 oil 상태의 residue를 얻었다. Residue를 CHCl<sub>3</sub>에 녹여 추출하여 분리하고 CHCl<sub>3</sub>를 증발 제거시켜 얻어진 노란색 고체를 CHCl<sub>3</sub>와 헥산에서 재결정하여 10.82g(80%)의 흰색 고체를 얻었다. mp 171~172°C; IR(KBr) 3250cm<sup>-1</sup>(OH); <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 7.41~7.00(m, 8, ArH), 4.50(s, 1, CH), 4.20(t, 1, CH), 3.52~2.92(m, 4, CH<sub>2</sub>O), 2.55(br. d, 2, OH), 1.25ppm(d, 2, CH<sub>2</sub>).

Anal. Calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> : C, 81.16; H, 6.82. Found : C, 81.01; H, 6.86.

#### 3,9-Di-(9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenyl)-1,5,7,11-tetraoxaspiro-5,5-undecane(4)

디올 3을 (27.16g)과 bis-(*n*-butyl)tin oxide (26.57g)을 260ml의 톨루엔에 혼합시킨 후 Dean-Stark trap을 사용하여 생성되는 물을 제거시키면서 6시간 동안 환류한 후 trap을 제거하고 8ml의 CS<sub>2</sub>를 적가하고 밤새 교반하면서 100°C로 가열하였다. Rotary evaporator에서 톨루엔을 제거한 후 얻어지는 노란색의 오일 상태의 residue를 실온에 방치하여 흰색의 결정을 얻었다. 이때 오일 상태의 residue에 소량의 아세톤을 가해주면 결정화 속도가 촉진되었다. 침전물을 여과하여 모은 후 무수 메탄올로 3번 세척한 후 건조된 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>와 무수메탄올로 재결정하여 24.28g(75%)의 순수한 결정을 얻었다. mp. 183~185°C; IR(KBr) 1200, 1100cm<sup>-1</sup>(C-O-C); <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 7.39~6.96(m, 16, ArH), 4.45(s, 2, CH), 4.16(br, t, 2, CH), 3.53~3.25(m, 8, CH<sub>2</sub>O), 1.25ppm(d, 4, CH<sub>2</sub>).

Anal. Calcd. for C<sub>37</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> : C, 82.19; H, 5.98. Found : C, 82.42; H, 6.01.

**Polymerization of 4**. A. Bulk Polymerization. 중합반응은 반응계를 질소로 충전시켜 질소 분위

기 하에서 진행하였다. 중합관에 단량체 4(1.54 g)을 넣은 후 Septum 으로 밀봉한 후 주사기를 사용하여 10 $\mu$ l의 BF<sub>3</sub> etherate 개시제를 첨가하고 185°C에서 10시간 동안 가열하여 중합 반응을 진행시켰다. 실온으로 식힌 후 얻어진 갈색의 고체를 10ml의 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>에 녹이고 물을 가해 반응을 중지시키고 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>층을 분리한 후 MgSO<sub>4</sub>를 가해 건조시켰다. 건조제를 제거하고 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용액을 일부 증발시켜 농축시킨 후 과량의 메탄올에 적가하여 재침전시켜 1.45g의 약간 갈색의 고체를 얻었다. 고체를 다시 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>에 녹이고 헥산에 넣어 재침전된 고체를 여과하여 모은 후 진공하에서 2일간 건조시켜 1.00g (65%)의 흰색 고체를 얻었다. 고유점성도 0.04 (0.5g/dl Chloroform 25°C); IR(KBr) 1760cm<sup>-1</sup>(C=O); <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  7.25(br, m, 16, ArH), 4.25(br, s, 2, Ar-CH-Ar), 3.78~3.25(m, 8, CH<sub>2</sub>O), 1.45~1.28ppm(q, 4, CH<sub>2</sub>).

Anal. Calcd. for (C<sub>37</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>)<sub>x</sub>: C, 82.19; H, 5.98. Found: C, 81.46; H, 5.89. B. Solution Polymerization. 단량체 4(2.10g)을 중합관에 넣고 5ml의 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>와 10 $\mu$ l의 BF<sub>3</sub> etherate를 가한 후 중합관을 액체질소 bath에 넣어 냉각하고 질소로 여러차례 flush시킨 후 밀봉하였다. 밀봉된 중합관을 oil bath에 넣고 40°C로 유지하고 3일 동안 반응을 진행시킨 후 중합관을 열고 물을 가해 반응을 중지시켰다. 반응 생성물은 bulk 중합의 경우와 같은 방법으로 처리하여 1.34g (64%)의 흰색 고체를 얻었다.

**밀도의 측정.** 단량체와 중합체의 밀도는 그림 2와 같은 장치를 이용하였으며 시료는 측정에 앞서 melt 상태에서 여러번 degas시킨 후 작은 덩어리 상태로 만들어서 사용하였다. 무게를 측정된 시료를 dilatometer에 넣은 후 시료와 dilatometer의 무게를 측정하였다(W<sub>1</sub>). 장치를 온도가 일정하게 유지된 oil bath에 넣은 후 수은 병에 연결시키고 진공 펌프를 이용하여 dilatometer 내부의 압력을 1mmHg이하로 줄여준다. 수은이 dilatometer내부로 흘러 들어가게 한 다음 dilatometer를 분리하여 수은, 시료 그리고 dilatometer의 무게를 측정한다(W<sub>2</sub>). 수은의

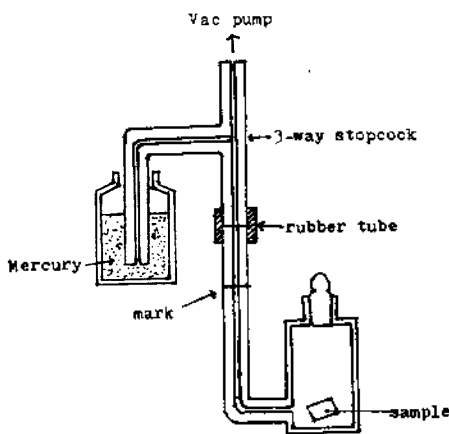


Fig. 2.

무게 (W<sub>2</sub>-W<sub>1</sub>), 수은의 밀도 그리고 dilatometer의 부피로부터 시료의 부피를 계산한 다음 시료의 부피와 시료의 무게로부터 시료의 밀도를 계산하였다.

### 인용문헌

1. W. J. Bailey, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A9**(5), 849 (1975).
2. T. Endo, K. Saigo, and W. J. Bailey, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 457, 771 (1980).
3. H. K. Hall Jr., Y. Yokoyama, *Polymer Bulletin*, **2**, 281 (1980).
4. B. Trathnigg et. al., *Angew Makromol. Chem.*, **105**, 1, 9 (1982).
5. W. J. Bailey, *J. Elastoplastics*, **5**, 142 (1973).
6. K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 29 (1984).
7. T. Endo, W. J. Bailey, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1735 (1976).
8. W. J. Bailey, and N. Yamazaki, Proceedings of the 1981 JANNAF Propulsion Meeting. New Orleans, LA. May 28, p.800 (1981).
9. Van P. Thomson, et. al., *J. Dent. Res.*, **58**, 1522 (1979).
10. J. Considine, *J. Organometal. Chem.*, **5**, 263 (1966).
11. S. Sekai, Y. Kohayashi, and Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, **36**, 1176 (1971).
12. S. Murahashi, H. Yuki, and K. Kosai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1734 (1966).