Appl. Chem. Eng., Vol. 28, No. 3, June 2017, 294-298
https://doi.org/10.14478/ace.2017.1016

Article

재사용이 가능한 methyl 4-formylbenzoate로부터 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 골격 구조를 갖는 새로운 형광증백제 개발 연구

정헌주 · 양윤승 · 김석찬†

국민대학교 응용화학과
(2017년 2월 21일 접수, 2017년 3월 14일 심사, 2017년 3월 20일 채택)

Development of New Fluorescent Whitening Agent with 4,4'-Di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl Skeleton from Recyclable Source MFB

Hyun Ju Chung, Yun Seung Yang, and Seok Chan Kim†

Department of Applied Chemistry, Kookmin University, 77 Jeongneung-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02707, Republic of Korea
(Received February 21, 2017; Revised March 14, 2017; Accepted March 20, 2017)

초 록

Dimethyl terephthalate (DMT) 생산과정의 부산물로서 폐기 처리되어왔던 methyl 4-formylbenzoate (MFB)를 출발 물질로 하여 고급 형광증백제 family인 Uvitex FP와 동일한 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 기본 골격을 갖는 새로운 형광증백제(fluorescent whitening agent) 후보 물질 6종을 합성하였다. 후보 물질 6종은 MFB 및 그의 유도체와 tetraethyl biphenyl-4,4'-diylbis (methylene) diphosphonate (**3**)와 Wittig-Horner 반응을 이용하여 합성하였다. 합성된 6종에 대하여 형광증백제로의 가능성을 확인하기 위하여 UV spectrum을 기록하여 몰흡광 계수를 얻었으며, 6종 모두 Uvitex FP 127 (log ε 4.85)보다 낮은 몰흡광 계수(log ε 3.95~2.60)를 보임으로서 형광증백제로는 적합하지 못한 것을 확인하였다.

Abstract

Six new fluorescent whitening agent's candidates with 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl skeleton which is the same as that of Uvitex FP family were synthesized using methyl 4-formylbenzoate (MFB) as a starting material. MFB has been disposed as a by-product of dimethyl terephthalate (DMT) production process. Six candidates were synthesized by the reaction of MFB, and its derivatives with tetraethyl biphenyl-4,4'-diylbis(methylene)diphosphonate (**3**) using Wittig-Horner reaction. A series of UV spectra were recorded and the results were used for estimating molar absorptivities of each candidates in order to find their potential application as fluorescent whitening agents. Considering the molar absorptivity (log ε 3.95~2.60) for all candidates was lower than that of the commercial Uvitex FP 127 (log ε 4.85), it was concluded that they are not suitable for fluorescent whitening agent applications.

Keywords: *methyl 4-formylbenzoate, recyclable source, DMT, fluorescent whitening agent, 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl skeleton*

1. 서 론

화학 산업에서 무 배출 그린 생산 기술은 지속 가능한 발전을 위한 기본 전제이며 다가올 국제환경규제에 대응하기 위하여 무 배출 그린 생산을 위한 오염물의 분리, 정제 및 유효 자원화 기술은 매우 시급한 현안이며 폐기물의 자원화 기술은 고부가 자원화의 청정기반 생산의 중요한 분야이다[1,2]. 우리는 dimethyl terephthalate (DMT) 제조 공정에서 발생하는 반응 부산물인 methyl 4-formylbenzoate (MFB, **1**)를 정제하는 공정을 확립하였으며[3,4], 얻어진 고순도의 MFB를 다양한 용도의 정밀화학 제품의 출발 물질로 사용하여 PABA (p-aminobenzoic acid), 4,4'-Bis(2-benzoxazolyl)stilbene 및 AMCA (4-(aminomethyl) cyclohexanecarboxylic acid) 제품들을 탐구하였다[5-7]. 이러한 선행 연구의 연속으로 재활용된 MFB를 출발 물질로 하여 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 골격을 갖는 새로운 형광증백제(Fluorescent Whitening Agent)를 개발하고자 하였다.

Figure 1에서와 같이 상업명 Uvitex-FP로 알려진 형광증백제 family들은 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 골격을 가지고 있으며 매우 우수한 whitening 효과를 보이며 녹는점이 높고 내열성이 우수하여 고온을 요구하는 공정에 주로 사용되는데, 특히 폴리에스테르 섬유, 폴리아실, 나일론, 기타 다양한 플라스틱 제품의 형광증백에 사용된다. 또한, 일반적인 형광증백제는 빛에 다소 민감하나 Uvitex-FP는 장시간 빛에 노출되어도 큰 영향을 받지 않아 널리 사용되는 물질이다[8-10].

† Corresponding Author: Kookmin University,
Department of Applied Chemistry, 77 Jeongneung-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02707, Republic of Korea
Tel: +82-2-910-4766 e-mail: sckim@kookmin.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2017 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

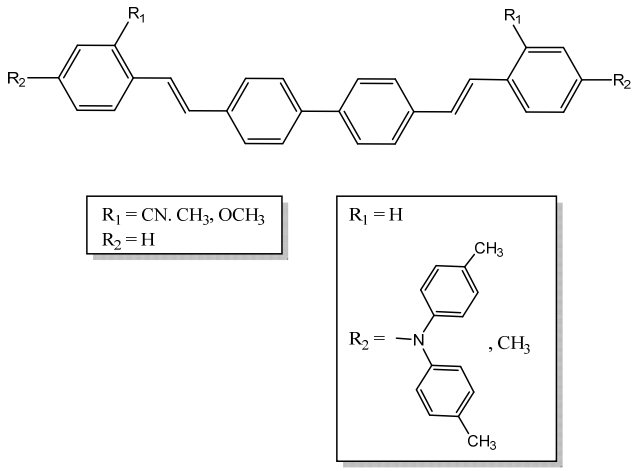


Figure 1. Various Uvitex FP Family fluorescent whitening agents.

따라서 본 논문에서는 재사용이 가능한 MFB를 출발 물질로 하여 정밀화학 제품인 Uvitex FP family와 같은 기본 골격을 갖는 우수한 성능을 갖는 새로운 형광증백제들의 후보 물질을 개발하여 형광증백제로의 가능성을 test하였다.

2. 실 험

2.1. 기기 및 시약

반응에 사용된 triethyl phosphite, thionyl chloride, sodium methoxide, tetramethylurea 및 사용된 aromatic amine류는 Sigma Aldrich 사의 제품을 DMF, H_2SO_4, NMP, toluene, sodium hydroxide, ethyl acetate, methanol, chloroform 등 용매류는 삼전화학에서 구매하여 정제 없이 사용하였다.

합성한 화합물의 구조분석을 위해 ^{1}H-NMR (400 MHz, Bruker), ^{13}C-NMR (100 MHz, Bruker), FT-IR spectrometer (FTS165, Bio-Rad)를 사용하였고 원소분석은 한국 고분자시험연구원에 의뢰하여 C, H, N은 elemental analyzer (EA2000, Thermofinnigan)를 O는 elemental analyzer (EA1112, Thermofinnigan)를 사용하여 분석하였다. 합성된 화합물의 흡광도 측정을 위해 UV-Vis spectrophotometer (Optizen POP)를 사용하였다.

반응의 진행 정도를 check하기 위하여 HPLC 분석을 행하였으며 분석조건은 다음과 같다(Waters 2487 UV detector : 254 nm, Column: SunFire C18, 5 μm, 4.6 × 250 mm, Flow Rate : 1.0 mL/min, Mobile phase : Methanol, Temp. : 35 ℃).

2.2. 합성

2.2.1. Tetraethyl biphenyl-4,4'-diylbis(methylene)diphosphonate (**3**)의 합성

3구 둥근 플라스크에 4,4'-bis(chloromethyl)biphenyl (**2**) (20.0 g, 79.6 mmole)과 triethyl phosphite (39.7 g, 0.239 mole)를 혼합한 후 neat 상태로 가열하여 5 h 동안 환류시킨다. 반응이 완료되면 30 ℃까지 냉각시킨 후, toluene (100.0 mL)를 천천히 적가한다. 30 min 교반 후 생성된 고체를 감압 여과하고 methanol (100 mL)을 이용해 세척 후 건조하여 백색의 고체 tetraethyl biphenyl-4,4'-diylbis(methylene) diphosphonate (35.4 g, 98.0%)를 얻는다.

백색 고체; m.p. 126-128 ℃, ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.45 (m, 8H), 4.04 (m, 8H), 3.19 (d, J = 21.6 Hz, 4H), 1.26 (t, J = 7.0 Hz, 12H), ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 139.3, 130.7 (d, J = 9.48 Hz), 130.2 (d, J = 6.67 Hz), 127.1, 62.2 (d, J = 6.87 Hz), 33.4 (d, J = 137.2 Hz), 16.4 (d, J = 6.04 Hz).

2.2.2. Dimethyl 4,4'-((1E,1'E)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(ethene-2,1-diyl)dibenzoate (**4**)의 합성

N_2 purge하에서 3구 둥근 플라스크에 tetraethyl biphenyl-4,4'-diylbis (methylene)diphosphonate (**3**) (30.0 g, 66.0 mmole)과 methyl-4-formylbenzoate (**1**) (27.1 g, 0.165 mole)을 상온에서 투입 후 N,N-dimethylformamide (100 mL)를 적가하여 녹인다. 녹인 후 승온하여 반응 온도를 45 ℃로 유지시킨다. N,N-Dimethylformamide (50 mL)에 sodium methoxide (25% in methanol, 31.3 g, 0.145 mole)을 녹인 후, dropping funnel을 이용하여 10 min간 적가한다. 적가 후 반응 온도는 45 ℃로 일정하게 유지 시켜 주면서 2 h 교반한다. 반응이 완료되면 methanol (300 mL)를 가하여 생성된 결정을 여과하고 액성이 중화될 때까지 증류수로 세척 후 toluene (20.0 mL), methanol (20.0 mL), acetone (20.0 mL)로 연속 세척 후 건조하여 화합물 **4** (28.8 g, 92%)을 얻었다. 얻어진 화합물 **4**는 기존의 용매에 대한 용해도가 거의 없어 elemental analysis 및 FT-IR로 분석하였다.

녹색의 노란색 고체; m.p. > 300 ℃, Elemental Analysis : Calcd. for $C_{32}H_{26}O_4$; C, 80.99; H, 5.52; O, 13.49. Found : C, 81,10; H, 5.49; O, 13.70. FT-IR (KBr) (ν_{max} cm^{-1}) : 1180, 1465, 1695, 2950, 3080.

2.2.3. 4-Formylbenzoic acid (**5**)의 합성

상온에서 methyl-4-formylbenzoate (20.0 g, 0.122 mole)을 sulfuric acid solution (20% (w/w) in water, 300 mL)에 적가 후, 80 ℃로 승온한 후 5 h 교반한다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각 후 감압 여과하고 물(100 mL)로 세척, 건조하여 4-formylbenzoic acid (**5**) (16.5 g, 수율 90%)를 얻는다.

백색 고체; m.p. 247-250 ℃, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 10.1 (s, 1H), δ 8.2 (d, J = 7.6 Hz, 2H) δ 8.0 (d, J = 7.9 Hz, 2H), ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ 52.5, 127.5, 129.0, 130.1, 130.6, 141.8, 165.9.

2.2.4. 4-Formyl-N-phenylbenzamide (**6**)의 합성

Chloroform (75.0 mL)에 4-formylbenzoic acid (15.0 g, 0.10 mole), thionyl chloride (14.3 g, 0.120 mole), tetramethyl urea (0.12 g, 1.00 mmole)을 상온에서 적가 후 승온하여 3 h 동안 reflux한다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각 후 chloroform과 thionyl chloride를 감압 증류하여 제거하여 4-formylbenzoyl chloride (16.0 g, 95%)를 얻는다. 상온에서 4-formylbenzoyl chloride (16.0 g, 0.095 mole)를 chloroform (160 mL)에 녹인 후, ice bath로 0 ℃로 냉각 후 triethylamine (11.5 g, 0.114 mole)을 10 min간 천천히 적가한다. 적가 후 연속으로 aniline (10.6 g, 0.114 mole)을 10 min간 천천히 적가한다. Aniline을 적가하면 바로 노란색 고체가 생성된다. 적가 후 30 min간 상온에서 교반 한다. 반응이 완료되면, 상온에서 0.38 M HCl 용액 (50.0 mL)을 넣고 30 min간 교반한 후, 층 분리하여 chloroform 층을 감압 증류하여 약 90% 제거하고, 남아있는 반응물을 상온에서 약 10 min간 교반한 후, 생성된 4-formyl-N-phenylbenzamide (18.2 g, 85%)를 감압 여과하여 얻는다.

녹색의 노란색 고체; m.p. 164-166 ℃, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 10.39 (s, 1H), 8.74 (s, 1H), 7.81 (m, 2H), 7.53 (m, 7H),

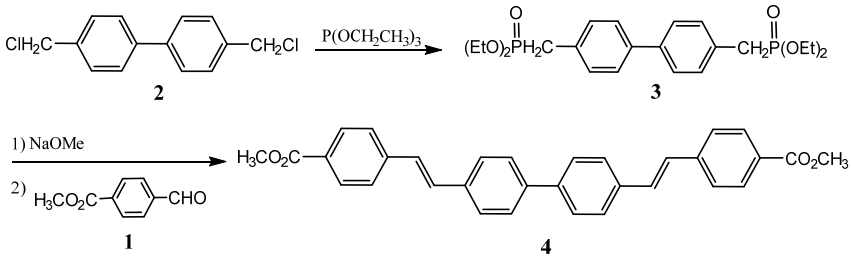


Figure 2. 4,4'-Di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl skeleton synthetic scheme from MFB.

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ 165.4, 160.4, 151.6, 139.5, 139.0, 137.6, 129.8, 129.1, 129.0, 128.6.

2.2.5. 4-Formyl-N-(4-phenoxyphenyl)benzamide (**7**)

붉은색의 노란색 고체; m.p. 212-215 ℃. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 10.58 (s, 1H), 10.12 (s, 1H), 8.16 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.05 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.82 (m, 2H), 7.38 (m, 2H), 7.06 (m, 5H), ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ 193.4, 170.8, 165.0, 157.7, 152.9, 140.3, 138.4, 135.2, 130.5, 129.9, 128.9, 122.7, 119.7, 118.5.

2.2.6. 4-Formyl-N-(2-methoxyphenyl)benzamide (**8**)

붉은색의 노란색 고체; m.p. 172-175 ℃, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 10.11 (s, 1H). 9.72 (s, 1H), 8.14 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.04 (m, 2H), 7.73 (m, 1H), 7.22 (m, 1H), 7.11 (m, 1H), 6.98 (m, 1H), 3.83(s, 3H), ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ 193.4, 164.8, 152.3, 140.0, 138.4, 130.0, 128.8, 126.9, 126.7, 125.3, 120.7, 112.0, 56.2.

2.2.7. N-(2,5-Dimethoxyphenyl)-4-formylbenzamide (**9**)

붉은색의 노란색 고체; m.p. 189-191 ℃, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 10.11 (s, 1H), 9.66 (s, 1H), 8.08 (m, 4H), 7.47 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 7.03 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 6.77 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ 191.4, 162.8, 151.7, 140.2, 138.2, 130.2, 128.9, 127.5, 126.9, 125.5, 121.7, 111.0, 58.4, 56.2.

2.2.8. N-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-formylbenzamide (**10**)

붉은색의 노란색 고체; m.p. 194-196 ℃, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 10.14 (s, 1H), 9.93 (s, 1H), 8.19 (m, 2H), 8.01 (m, 2H), 7.40 (m, 1H), 7.16 (m, 2H), 3.83(s, 6H), ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ 191.7, 164.7, 155.5, 138.1, 136.9, 131.7, 129.1, 125.7, 111.2, 108.0, 58.6.

2.2.9. N-phenyl-4-((E)-4-((1E, 3E, 5E)-6-(4-(phnylcarbamoyl)phenyl) hexa-1, 3, 5-trien-1-yl)styryl)benzamide (**11**)

노란색 고체; m.p. > 300 ℃, Elemental Analysis : Calcd. for $C_{44}H_{38}N_2O_2$; C, 84.31; H, 6.11; N, 4.47; O, 5.10. Found: C, 83.99; H, 6.18; N, 4.50; O, 4.99. FT-IR (KBr) (v_{max} cm^{-1}) : 1480, 1510, 1585, 3090, 3270.

2.2.10. N-(4-phenoxyphenyl)-4-((E)-4-((1E,3E,5E)-6-(4-((4-phenoxyphenyl) carbamoyl)phenyl)hexa-1,3,5-trien-1-yl)styryl)benzamide (**12**)

노란색 고체; m.p. > 300 ℃, Elemental Analysis : Calcd. for $C_{56}H_{46}N_2O_4$; C, 82.94; H, 5.72; N, 3.45; O, 7.89. Found : C, 82.75; H, 5.69; N, 3.49; O, 7.79. FT-IR (KBr) (v_{max} cm^{-1}) : 1160, 1465, 1605, 3100, 3200.

2.2.11. N-(2-methoxyphenyl)-4-((E)-4-((1E,3E,5E)-6-(4-((2-methoxyphenyl)carbamoyl)phenyl)hexa-1,3,5-trien-1-yl)styryl)benzamide (**13**)

노란색 고체; m.p. > 300 ℃, Elemental Analysis : Calcd. for $C_{46}H_{42}N_2O_4$; C, 80.44; H, 6.16; N, 4.08; O, 9.32. Found : C, 80.26; H, 6.20; N, 4.18; O, 9.28. FT-IR (KBr) (v_{max} cm^{-1}) : 1100, 1455, 1600, 3080, 3230.

2.2.12. N-(2,5-dimethoxyphenyl)-4-((E)-4-((1E,3E,5E)-6-(4-((2,5-dimethoxyphenyl)carbamoyl)phenyl)hexa-1,3,5-trien-1-yl)styryl)benzamide (**14**)

노란색 고체; m.p. > 300 ℃, Elemental Analysis : Calcd. for $C_{48}H_{46}N_2O_6$; C, 77.19; H, 6.21; N, 3.75; O, 12.85. Found : C, 77.16; H, 6.19; N, 3.77; O, 12.78. FT-IR (KBr) (v_{max} cm^{-1}) : 1090, 1470, 1580, 3090, 3240.

2.2.13. N-(2,6-dimethoxyphenyl)-4-((E)-4-((1E,3E,5E)-6-(4-((2,6-dimethoxyphenyl)carbamoyl)phenyl)hexa-1,3,5-trien-1-yl)styryl)benzamide (**15**)

노란색 고체; m.p. > 300 ℃, Elemental Analysis : Calcd. for $C_{48}H_{46}N_2O_6$; C, 77.19; H, 6.21; N, 3.75; O, 12.85. Found : C, 77.75; H, 6.35; N, 3.81; O, 12.92. FT-IR (KBr) (v_{max} cm^{-1}) : 1110, 1460, 1570, 3070, 3290.

2.3. UV 측정

Uvitex FP 127 및 합성된 형광증백제 후보 물질 **4, 11, 12, 13, 14, 15** 등 총 6종에 대하여 흡광도를 측정하였다. 6종 모두 기존의 일반적인 유기 용매에 대한 용해도가 거의 없기 때문에 NMP (N-methyl 2-pyrrolidine)를 사용하였다. Sample 0.001 g에 200 mL의 NMP 용매를 가한 후 sonication을 이용하여 완전히 녹인 후, 이를 다시 2배 희석하여 UV 흡광도를 측정하였다. 측정 후 λ_{max}에서 Lambert-Beer식을 이용하여 몰흡광 계수(ε)를 구하여 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

4,4'-Di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 골격의 기본적인 제조 공정은 4,4-bis (chloromethyl)biphenyl과 triethyl phosphite를 Arbuzov reaction[11]을 통해서 거의 98% 수율로 diphosphonate (**3**)를 얻고 이를 MFB의 ar-

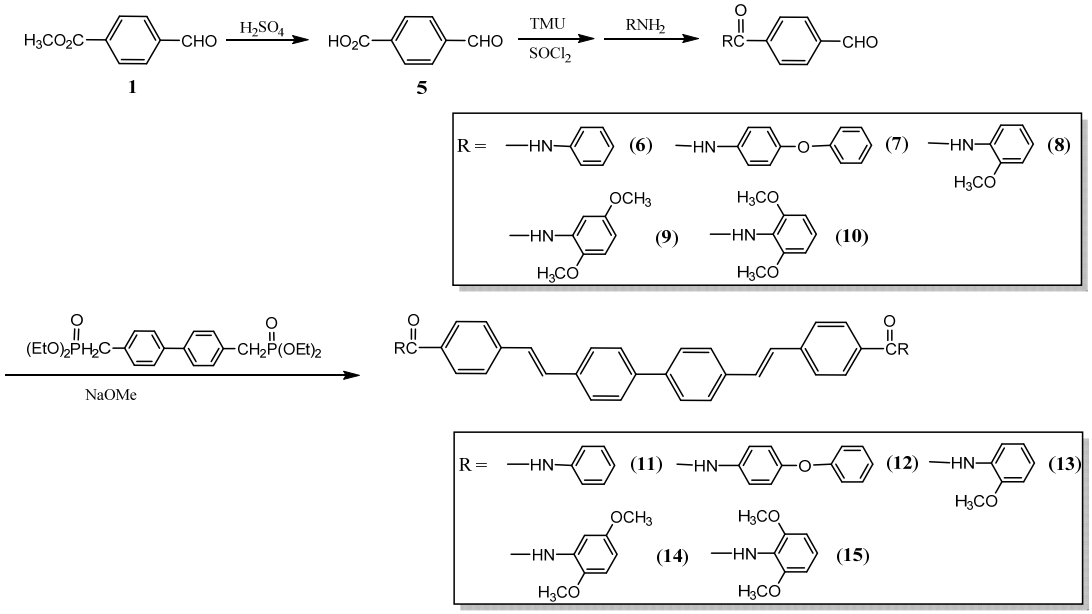


Figure 3. MFB derivatives and new fluorescent whitening agent's candidate synthetic scheme.

Table 1. New Fluorescent Whitening Agents Candidate's λ_{max}, and Molar Absorptivity

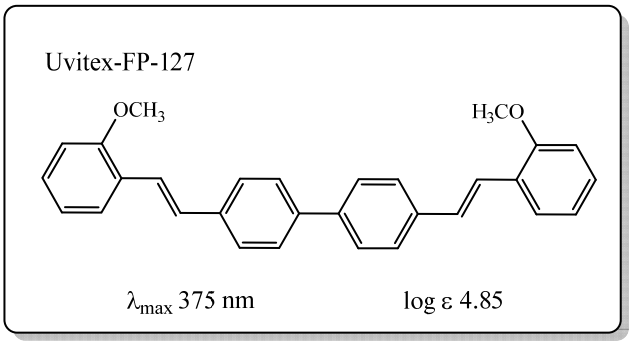
Entry	Compound	λ_{max} (nm)	log ε
1	**Uvitex FP 127**	375	4.85
2	**(4)**	365	3.95
3	**(11)**	385	3.01
4	**(12)**	390	2.60
5	**(13)**	375	3.20
6	**(14)**	355	3.26
7	**(15)**	365	3.30

omatic aldehyde와 Wittig-Horner reaction[12]을 통해 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 골격을 합성하였다(Figure 2). 반응의 최적화를 위해 적합한 종류의 base 및 반응 온도의 연구를 수행하였다. Base로는 sodium methoxide, 온도는 45 ℃에서 가장 좋은 결과(92% 수율)를 얻었다.

4,4'-Di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 골격을 갖는 다양한 후보 형광증백제를 합성하기 위하여 MFB에 있는 -CO_2CH_3 group을 -COOH로 가수분해하였다. NaOH 등의 base를 사용하게 되면 부 반응으로 Cannizarro 반응이 일어나기 때문에 황산을 사용하여 거의 정량적으로 4-formylbenzoic acid (**5**)를 얻었다. 이렇게 얻어진 acid를 thionyl chloride와의 반응으로 acid chloride로 변환 후 정제 과정 없이 다양한 aromatic amine들과 반응으로 amide가 도입된 MFB 유도체 화합물 **6, 7, 8, 9, 10**을 약 86% 수율로 얻었다(Figure 3).

이 유도체 화합물들과 화합물 **4**를 합성할 때와 동일한 방법으로 coupling하여 새로운 5종의 형광증백제 후보 물질들 **11, 12, 13, 14, 15**을 제조하였다.

형광증백제는 350~400 nm의 자외선을 흡수한 후 그보다 파장이 긴 400~500 nm의 청자~청록계의 가시광선을 복사하는 일종의 염료로서, 황색을 띤 기저에 형광증백제를 처리하면 저하되어 있는 청색계의 단파장 영역의 복사가 증강되어 스펙트럼이 평준화되고 동시에 전체적인 반사율이 증가되어 밝은 백색을 나타내게 된다. 즉 황색을 띠고 있는 기저에 형광증백제로 처리하면 형광제가 자외선을 흡수하여 청색 계통의 가시광선을 복사하므로 청색 영역의 반사량이 증가되어 명도가 더 밝은 백색이 된다.



<그림 A>

Field test 전에 후보 화합물의 형광증백제로의 가능성 test 방법 중 primary test 방법은 UV spectrometer를 이용하여 얼마나 많은 UV 빛을 흡수하는 것을 기록하는 것이다. 즉 350~400 nm 범위에서 최대의 몰흡광 계수를 보여야 한다. 일반적으로 형광증백제들의 몰흡광 계수(log ε)는 4.3 이상이다[13,14]. 참고로 Figure 1에 나타나 있는 Uvitex FP family들의 몰흡광 계수는 4.6 이상이다[13,14]. 따라서 본 연구에서 합성된 형광증백제의 후보 물질 6종의 UV spectrum을 기록하여 몰흡광 계수를 구하고 이를 현재 시판 중인 Uvitex FP과 비교하였다.

Table 1에 본 연구에서 MFB로부터 합성된 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 골격을 갖는 새로운 형광증백제 6종의 UV spectrum의 최대 흡수 파장과 몰흡광 계수를 측정한 값을 나타내었다. 기존의 Uvitex FP-127의 몰흡광 계수(log ε)는 약 4.85로서 매우 큰 몰흡광 계수를 보여주고 있다. 반면에 Table 1을 보면, 새로운 형광증백제 후

보 물질 6종 중에 이런 몰흡광 계수를 보여 주는 것은 없으며 구조적으로 Uvitex FP-127와 같은 -OCH_3 치환기를 포함하고 있는 화합물 **13, 14, 15**의 몰흡광 계수 역시 3.2-3.3 정도로 형광증백제로는 적합하지 못한 것으로 판단된다. 비록 기본 골격은 기존의 제품과 같은 구조를 가지고 있지만 치환체에 따라 흡광도가 큰 차이를 보임을 확인하였다.

4. 결 론

본 논문에서는 DMT 생산과정의 부산물로서 폐기 처리되어왔던 MFB를 출발 물질로 하여 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 골격을 갖는 새로운 형광증백제 후보 물질 6종을 합성하였다. 후보 물질의 상업화 가능성을 UV 몰흡광 계수를 측정하여 확인하여 본 결과 기존의 형광증백제 보다 낮은 값의 몰흡광 계수를 보임으로서 적합하지 못한 것으로 판단되었다.

다음 연구에서는 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 골격에 다양한 치환기를 도입하여 상업화 연구를 계속 수행하여 폐기 처리되었던 MFB를 재사용할 수 있는 고부가 자원화에 기인한 청정기반 생산에 기여하고자 한다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 및 국민대학교의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. A. R. Mitchell, P. F. Pagoria, and R. D. Schmidt, A new synthesis of TATB using inexpensive starting materials and mild reaction conditions, *27th International Annual Conference ICT on Energetic Materials*. June 25-28, Karlsruhe, Germany (1996).
2. A. R. Mitchell, P. F. Pagoria, and R. D. Schmidt, New synthesis of TATB process development studies, *29th International Annual Conference ICT on Energetic Materials*. June 30-July 3, Karlsruhe, Germany (1998).
3. K. D. Kim, Y. Yu, H. J. Jeong, M. J. Ham, K. L. Kim, A. N. Kim, O. Davgajantsan, G. S. Park, and S. C. Kim, Development on recovery of MFB from industrial waste without second pollution, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**, 4275-4276 (2012).
4. S. H. Kim, Y. Ryu, J. C. Kim, and S. C. Kim, Recovery of MFB generated from dimethyl terephthalate production process, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 621-623 (2015).
5. K. D. Kim, Y. Ryu, and S. C. Kim, Facile one-pot synthesis of PABA from MFB, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 337-339 (2014).
6. Y. Ryu, J. C. Kim, M. J. Ham, and S. C. Kim, Process development of 4,4'-bis(2-benzoxazolyl)stilbene from recyclable source MFB, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 195-198 (2016).
7. J. C. Kim, Y. Ryu, and S. C. Kim, Practical process development of AMCA from recyclable source MFB, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 508-511 (2016).
8. K. Weber and C. Luethi, Styryl compounds, process for their manufacture and their use, *US Patent* 3,825,534 (1974).
9. A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer, and K. Weber, Aromatic compounds containing ethylene double bonds, processes for their manufacture and use, *US Patent* 3,991,049 (1976).
10. L. Guglielmetti, H. R. Meyer, D. Reinehr, and K. Weber, Mixtures of fluorescent whitening agents, *US Patent* 4,867,906 (1989).
11. A. H. Ford-Moore and B. J. Perry, Diisopropyl methylphosphonate, *Org. Synth. Coll. Collect.*, **4**, 325-327 (1963).
12. R. J. Sundberg, P. A. Buckowork, and F. O. Holcombe, Preparation of esters of 4-alkyl-2,4-pentadienoic acids by the phosphonate modification of the Wittig reaction, *J. Org. Chem.*, **32**, 2938-2941 (1967).
13. H. Pommer, H. P. Siebel, R. Schwen, and W. Stilz, Macromolecular substances optically brightened with 1,4-bis-styryl-benzenes, *US Patent* 3,177,153 (1965).
14. W. Stilz and H. Pommer, Production of compounds of the 1,4-divinylbenzene series, *US Patent 3,177,208* (1965).