



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

새로운 치환기 도입을 통한 시아노
아크릴레이트계 자외선 흡수제의
흡수변화 및 합성



2018년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

공 업 화 학 과

정 동 환

공 학 석 사 학 위 논 문

새로운 치환기 도입을 통한 시아노
아크릴레이트계 자외선 흡수제의
흡수변화 및 합성

지도교수 진 영 읍

이 논문을 공학학위논문으로 제출함.

2018년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

공 업 화 학 과

정 동 환

정동환의 공학석사 학위논문을 인준함.

2018년 2월



위	원	장	공학박사	박	성	수	(인)
위		원	공학박사	박	치	영	(인)
위		원	이학박사	진	영	읍	(인)

목 차

그림 목록.....	vi
표 목록.....	viii
그래프 목록.....	ix
초록.....	x
I 장. 서 론.....	1
I -1. 자외선 흡수제의 배경.....	1
I -2. 상업적 자외선 흡수제의 구조와 특징.....	2
I -3. Cyanoacrylate 계 자외선 흡수제.....	5
I -4. 자외선 흡수제와 HALS의 상호작용 및 자외선 흡수제의 손 실.....	6
I -5. 작용원리.....	7

I -6. 흡수파장 및 흡광도.....	9
I -7. 개선 방향.....	10
I -7-가. 합성 공정 개선.....	10
I -7-나. 흡수 개선.....	12
II 장. 본 론.....	14
II -1. 시약 및 기기.....	14
II -2. 합성 방법.....	14
II -2-가. scheme 1.....	15
II -2-가-(1). ethyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate의 합성방 법.....	15
II -2-가-(2). methyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate의 합성 방법.....	16
II -2-가-(3). 2,2-bis(((2-cyano-3,3- diphenylacryloyl)oxy)methyl)propane-1,3-diyl bis(2- cyano-3,3-diphenylacrylate)의 합성방법.....	17

II-2-나. scheme 2.....	18
II-2-나-(1). ethyl 2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acrylate의 합성방법.....	18
II-2-나-(2). methyl 2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acrylate의 합성방법.....	19
II-2-나-(3). 2,2-bis(((2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acryloyl)oxy)methyl)propane-1,3-diyl bis(2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acrylate)의 합성방법.....	21
II-2-다. scheme 3.....	21
II-2-다-(1). ethyl 2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acrylate의 합성방법.....	21
II-2-다-(2). methyl 2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acrylate의 합성방법.....	23

II-2-다-(3). 2,2-bis(((2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acryloyl)oxy)methyl)propane-1,3-diyl bis(2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acrylate)의 합성방법.....	24
II-3. 결과 및 고찰.....	25
II-3-가. 합성 조건에 따른 수율.....	25
II-3-가-(1). 화합물 1.....	26
II-3-가-(2). 화합물 3.....	27
II-3-가-(3). 화합물 4.....	28
II-3-가-(4). 화합물 5.....	29
II-3-가-(5). 화합물 6.....	30
II-3-가-(6). 화합물 7.....	31
II-3-가-(7). 화합물 8.....	32
II-3-가-(8). 화합물 9.....	32

Ⅱ-3-나. 물리적 특성.....	34
Ⅱ-3-나-(1). NMR 분석 결과.....	34
Ⅱ-3-나-(2). 질량 분석 결과.....	37
Ⅱ-3-다. 열적 특성.....	40
Ⅱ-3-라. 광학적 특성.....	41
Ⅲ 장. 결 론.....	44
Ⅳ 장. 참 고 문 헌.....	46



그림 목록

- 그림 1. 대표적인 자외선 흡수제의 구조
- 그림 2. Cyanoacrylate 계 자외선 흡수제
- 그림 3. 자외선 흡수제의 작동 원리
- 그림 4. 공정 개선 방향
- 그림 5. 흡수 개선 방향
- 그림 6. 화합물 1번 합성 방법
- 그림 7. 화합물 3번 합성 방법
- 그림 8. 화합물 4번 합성 방법
- 그림 9. 화합물 5번 합성 방법
- 그림 10. 화합물 6번 합성 방법
- 그림 11. 화합물 7번 합성 방법
- 그림 12. 화합물 8번 합성 방법
- 그림 13. 화합물 9번 합성 방법
- 그림 14. 화합물 4번 ^1H NMR

그림 15. 화합물 5번 ^1H NMR

그림 16. 화합물 6번 ^1H NMR

그림 17. 화합물 7번 ^1H NMR

그림 18. 화합물 8번 ^1H NMR

그림 19. 화합물 9번 ^1H NMR

그림 20. 화합물 4번 질량 분석 결과

그림 21. 화합물 5번 질량 분석 결과

그림 22. 화합물 6번 질량 분석 결과

그림 23. 화합물 7번 질량 분석 결과

그림 24. 화합물 8번 질량 분석 결과

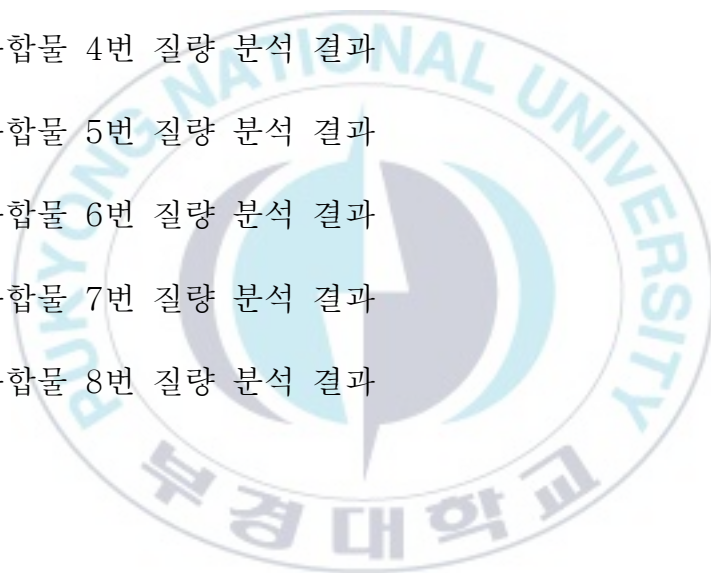


표 목록

- 표 1. 화합물 1번 합성 결과
- 표 2. 화합물 4번 합성 결과
- 표 3. 화합물 5번 합성 결과
- 표 4. 화합물 6번 합성 결과
- 표 5. 화합물 7번 합성 결과
- 표 6. 화합물 8번 합성 결과
- 표 7. 화합물 9번 합성 결과
- 표 8. 화합물 1,4,7번 흡수값
- 표 9. 화합물 3,6번 흡수값
- 표 10. 화합물 질량 분석 결과

그래프 목록

그래프 1. TGA 분석 결과

그래프 2. 화합물 1,4,7번 흡수 측정 결과

그래프 3. 화합물 3,6번 흡수 측정 결과



Synthesis and absorption change of cyanoacrylate ultraviolet absorber through introduction of a new substituent

Dong Hwan Jung

Department of Industrial Chemistry, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

There are ultraviolet rays that affect plastic, rubber etc. from the sun. ultraviolet absorber (UVA) is used to protect products from these ultraviolet rays. There are various kinds of things, such as benzophenone, benzotriazole, triazine, oxanilide and cyanoacrylate. This thesis focuses on improving the UVA of cyanoacrylate units. Because Existing process uses imine, which includes nitrogen, the environmental problem is encountered. The new process can solve environmental problems because it uses benzophenone as raw material. we establish conditions of reaction such as temperature, time, catalyst, and solvents. During the absorption mechanism, the protons become excited and energy dissipated through thermal energy releases. To influence this mechanism, we have introduced electron withdrawing group and electron donating group as substituent. We conducted various analyses such as thermogravimetric analysis (TGA) and optical properties change etc. TGA graph showed that every compound have good thermal resistance. Electron donating group substituted compound of max absorption wavelength move to a long wavelength. Also their absorption intensity was increased.

I 장. 서 론

I -1. 자외선 흡수제의 배경

산업에서 사용 되는 플라스틱, 고무, 페인트 등 다양한 제품들은 여러 가지 문제에 직면하게 된다. 여러 가지 문제 중 하나로 자외선에 의한 문제가 있다. 대기의 오존층을 통과해 지구에 도달하는 자외선이 원인이 된다. 통과된 자외선은 UVA (320 ~ 400nm) 와 UVB (280 ~ 320nm) 이며 이러한 파장의 자외선들은 제품의 노화, 색상변화, 박리현상, 강도저하 등 여러 가지 문제를 만들어 낸다. 자외선에 의한 문제는 제품의 원래 기능을 잃게 만들거나 수명을 감소 시킨다. 그렇기 때문에 문제를 해결하기 위해 자외선 흡수제 (UV Absorber) 와 자외선 안정제 (Hindered Amine Light Stabilizer) 를 제품에 첨가해 주게 된다. 자외선 흡수제의 경우 제품보다 UV 흡수 능력이 강하기 때문에 자외선을 대신 흡수하여 제품에 영향을 주지 못하게 하는 원리를 가지고 있다. 대략 250~400nm의 자외선을 흡수하고 흡수된 자외선은 열에너지로 방출되게 된다. 자외선 흡수제의 종류로는 Benzophenone, Benzotriazole, Triazine, Oxanilide, Cyanoacrylate 계 등 다양하게 존재하고 있다.

이러한 자외선 흡수제들의 대부분은 수입에 의해 사용되고 있는 상황이다. 제품에 사용되는 양은 작지만 가격적인 측면에서 상당히 큰 부분을 차지하고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 새로운 자외선 흡수제의 개발이 필요하다. 그리고 많은 문제가 되고 있는 환경적 문제 해결을 위해 친환경 공정을 도입하여 자외선 흡수제 개발을 실시한다. 최종적으로 친환경적인 공정으로 접근하여 기존의 고 흡수성을 유지하며 대체 가능한 자외선 흡수제를 개발하는 것이 방향이다.

I -2. 상업적 자외선 흡수제의 구조와 특징

일반적으로 사용되는 자외선 흡수제들은 대표적인 3가지 성질을 가지고 있어야 한다.¹ 첫 번째로 고분자나 코팅에 피해를 주는 자외선을 강하게 흡수하는 성질이다. 피해를 주는 자외선을 흡수하는 능력이 약하게 되면 흡수제를 사용해도 제품들은 자외선에 피해를 입기 때문이다. 두 번째는 자외선 흡수제들이 흡수한 에너지를 피해 없이 소멸 시키는 특징이다. 유해한 자외선을 흡수하기만 하고 처리를 하지 못한다면 2차적인 문제가 발생하기 때문이다. 마지막으로 제품의 라이프타임에 맞게 지속적으로 기능을 해야 한다는 성질이다. 자외선을 흡수하는 것 이외의 영향에서 안정해야 되는 것이다. 제품의 라이프타임과 무관하게 자외선

흡수제로서 기능을 잃게 된다면 제품의 라이프타임이 남아 있더라도 제품은 기능을 잃기 때문이다. 이 3가지 성질을 기본으로 가지고 있어야 자외선 흡수제로서 사용이 가능하다. 대표적인 자외선 흡수제들은 그림1에 보는 5가지 발색단 중 하나를 기초로 하는 구조가 대부분이다.¹⁻³

Benzophenone를 구조로 가지는 자외선 흡수제는 항상 2번 위치에 수산화기를 가지고 있으며 4번 위치에 수산화기, 에테르기 중 하나를 가지고 있다. 흡수 파장은 약 290nm와 350nm에서 강한 흡수를 가진다.⁴⁻⁷

Benzotriazole를 구조로 가지는 경우 항상 2번 위치에 수산화기를 가지고 있으며 다양한 알킬 치환기들이 도입 가능하다. X의 위치에는 할로젠 원소가 도입된다. 흡수는 약 295nm와 345nm에서 강한 흡수를 나타낸다.⁸⁻¹³ Triazine 구조의 조사는 오래 전에 되었지만,¹⁴ 최근에 상용화가 되고 있고 2번 위치에 수산화기를 가지고 4번 위치에 에테르기를 가진다. 흡수는 약 290nm와 340nm에서 강한 흡수를 가지지만, 높은 분자량으로 인해 분자 흡광 계수는 상쇄된다. 그리고 코팅에서는 뛰어난 광안정성을 보여주지만 모든 곳에서 뛰어난 광안정성을 보여주지는 않고 치환기에 따라 용해도 문제를 만들어 낸다.¹⁵ Oxanilide를 구조로 하는 경우 비대칭으로 치환이 된다. 한곳에는 알킬 아릴 그룹이 치환되고 다른 곳에는 알콕시 아릴 그룹이 치환이 된다. 이러한 이유는 넓은 파장을 흡수하기 위한 것 이고 약 300nm에서 강한 흡수를 가진다.¹⁶ 마지막으로

로 Cyanoacrylate의 경우 안정한 자외선 흡수제 중에서 유일한 비 양성
 자성 자외선 흡수제이다. 흡수의 경우 약 305nm에서 강한 흡수를 가진
 다. Cyanoacrylate는 수소 결합에 영향을 받지 않기 때문에 극성을 가
 지는 고분자와 phenolic groups에 민감한 고분자에 적용하기가 좋다.¹⁷

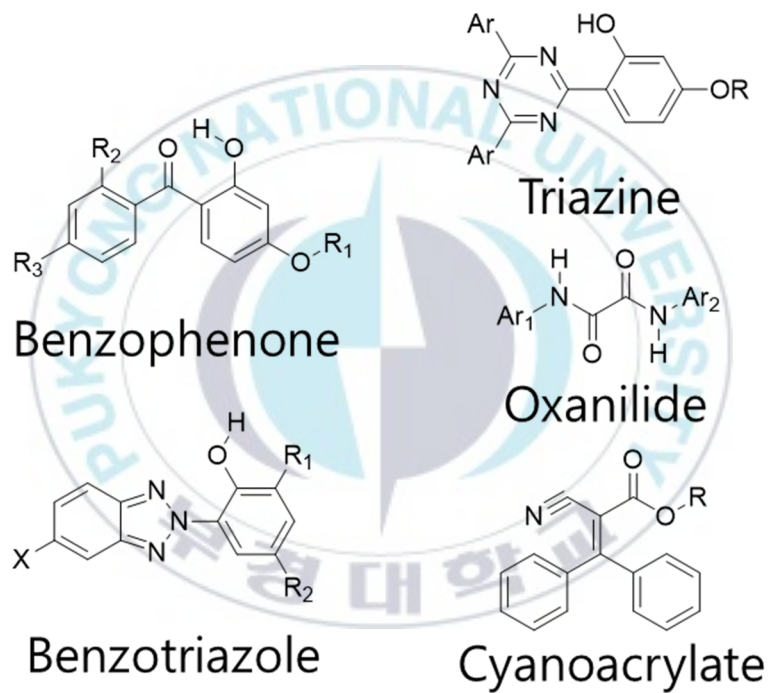


그림 1. 대표적 자외선 흡수제의 구조

I -3. Cyanoacrylate 계 자외선 흡수제

cyanoacrylate 를 발색단으로 하는 자외선 흡수제의 종류는 다양하다. 그 중에 대표적으로 1,3-bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis-{[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}-propane (**3030**), ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylate (**3035**), (2-ethylhexyl)-2-cyano-3,3-diphenylacrylate (**3039**) 가 있다.¹⁸⁻¹⁹ 그것들 중에서 가장 분자량이 작은 것이 **3035** 이다. **3035**는 용해도가 상당히 좋기 때문에 사용에 있어서 편리하다. 이러한 특징을 가지는 **3035**는 Styrenic polymer, ABS, ABA, HIPS, TEP' s, PVC, polyesters, polyamides, polyurethanes, acrylics 등 다양한 플라스틱에 사용이 가능하며 접착제, 코팅 등에도 사용이 되고 있다. **3035**는 선천적으로 색이 없다. 이러한 특징을 바탕으로 투명한 제품에 사용하여 기존의 색상, 투명도와 같은 성능에 영향을 주지 않으며 투명한 점을 이용하여 색을 얹게 하는 담채용으로도 사용이 가능하다. 또한 **3035**는 고분자 중합에 사용되는 촉매와 상호작용을 하지 않기 때문에 화학적으로 안정성을 보여준다. **3035**의 자외선 흡수를 보면 UVB의 파장 영역에서 흡수가 강하다는 것을 알 수 있다. 그리고 장파장 쪽에서의 약한 흡수로 인해 광학표백제로도 사용이 가능하다. 다

양한 고분자에 우수한 광 안전성, 광 흡수성, 상용성을 가지고 있는 자외선 흡수제이다.

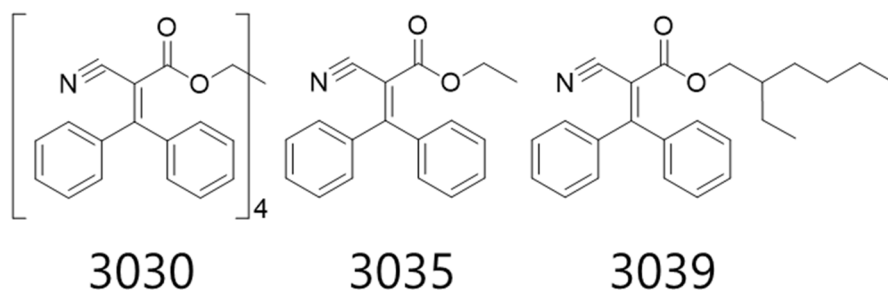


그림 2. Cyanoacrylate 계 자외선 흡수제

I -4. 자외선 흡수제와 HALS의 상호작용 및 자외선 흡수제의 손실

자외선 흡수제를 단독적으로 사용해서는 제품을 완벽하게 보호 할 수 없다. 태양으로부터 오는 자외선은 처리가 가능 하지만, 제품에 유해한 자유 라디칼을 제거하는 것은 불가능 하기 때문이다. 그렇기 때문에 자외선 흡수제와 같이 사용되는 것이 Hindered Amine Light Stabilizer (HALS) 이다. HALS의 경우 태양으로부터 오는 방사선을 직접 흡수를 하지 않는다. 대신 광화학적으로 생성된 자유 라디칼을 처리하여 제품을 보호한다. HALS는 일반적으로 0.05 ~ 2% 사이의 농도로 첨가 되며, 그

이상의 농도로 첨가 되는 경우도 존재한다. 자외선 흡수제의 손실은 여러 가지 원인에 의해 발생한다. 표면에 노출이 되어 있기 때문에 물리적인 손실이 발생하고 화학적 메커니즘에 의한 손실도 발생하게 된다. 이러한 손실에 있어서 HALS를 같이 사용하는 경우 손실의 비를 감소시키는 것이 가능하다.²⁰ 광 안정성이 개선 되었기 때문에 자외선 흡수제의 손실이 줄어드는 것이다. HALS가 아니더라도 어떠한 부분에서 광 안정성이 개선 된다면 이것은 자외선 흡수제의 손실을 줄이게 되는 것이다. 반대로 말하면 어떠한 부분이라도 광 안정성을 감소시킨다면 자외선 흡수제의 손실을 가속화 시킨다.

I -5. 작용원리

자외선 흡수제는 태양으로 오는 빛을 제품 대신 흡수 하게 된다. 자외선 흡수제의 작용원리는 아래와 같다.²¹ 자외선을 흡수 할 때 바닥 상태 (S_0) 에 있던 양성자가 들뜬 상태 (S_1) 로 이동하게 된다. 흡수로 인해 들뜬 상태 (S_1) 로 이동한 양성자는 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이 현상 (Excited state intramolecular proton transper = ESIPT) 이 일어나게 된다. 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이현상이 얼마나 쉽게 일어나는지가 자외선 흡수제의 안정성에 큰 작용을 한다. 이 현상에서 양성자

가 들뜬 상태에서 약간 이동하여 들뜬 상태 (S'_1) 로 이동하게 된다. 이때 분자의 구조가 변화는 현상이 일어나게 되며 변화 속도는 매우 빠르게 진행된다. 구조가 변화는 모양은 어떤 발색단을 가지냐에 따라 다르게 나타난다. 구조의 변화 이후 들뜬 상태 (S'_1) 에서 바닥 상태 (S'_0) 로 이동을 하게 된다. 이 과정에서 흡수한 자외선 에너지를 열에너지로 방출하게 된다. 들뜬 상태 (S'_1) 와 바닥 상태 (S'_0) 의 에너지 차이는 내부에서 열에너지로 빠르고 효과적으로 소멸될 정도의 충분히 작은 에너지 차이를 가진다. 그렇기 때문에 열에너지로 방출되는 에너지량은 제품의 열 적 성능저하에 기여하지 않는다. 에너지는 방출하지만 변화된 구조는 계속 유지를 하고 있다. 마지막으로 변화된 구조상태인 바닥 상태 (S'_0) 에서 원래 구조 (S_0) 로 돌아가게 되면서 구조의 회복을 하게 된다. 이 전체 과정은 피코세컨드 (10^{-12} 초) 에서 나노세컨드 (10^{-9} 초) 사이에 일어나며 이러한 순환이 반복되면서 자외선 흡수제의 역할을 하게 된다.

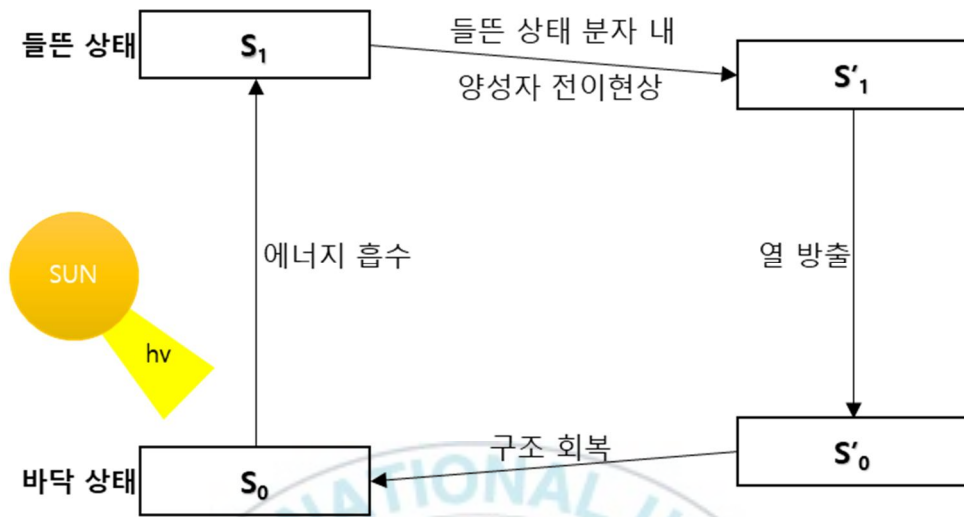


그림 3. 자외선 흡수제의 작동 원리

I -6. 흡수파장 및 흡광도

흡수파장 및 흡광도는 자외선 흡수제의 중요한 파라미터이다. 측정
은 UV-VIS Spectrophotometer 로 측정을 하게 된다. 이때 용매의 선택
은 용질의 흡수 파장을 고려하여 선택한다. 그리고 용매에 따라 흡수
에 영향을 주는 경우가 있다. 비극성 용매의 경우 영향을 주지 않지만,
극성 용매의 경우 용질과 수소결합을 하는 경우가 있다. 수소결합을 할
경우 착물이 형성되어 흡수띠의 미세구조가 없어진다. 그리고 수소결합
에 의해 흡수 파장의 변화도 생긴다. 이러한 이유는 바닥상태와 들뜬 상
태의 수소결합 유무와 정도가 다르기 때문이다. 흡광도는 각각의 파장에

따라 다르며 흡수파장의 max값 에서 값을 사용한다. 흡광도를 좋게 해 주는 것은 자외선 흡수제가 더 빛을 잘 흡수한다는 것을 나타낸다. 흡광도를 좋게 해주기 위해서는 자외선흡수제의 발색단에 조색단을 추가해주면 된다. 조색단이란 자외선을 직접적으로 흡수하지 않지만, 존재 유무로 발색단의 흡수에 영향을 주는 치환기를 말한다. 조색단의 영향으로 흡수파장과 흡수세기가 변화하게 된다. 흡수파장의 변화에 따라 bathochromic shift=red shift (장파장으로 이동) 와 hypsochromic shift=blue shift (단파장으로 이동) 가 있고 흡수세기의 변화에 따라 흡광도가 변하며 흡수세기의 변화는 hyperchromic effect (흡광 증가 효과) 와 hypochromic effect (흡광 감소 효과) 가 있다.²² 조색단의 종류로는 methyl, hydroxyl, alkoxy, halogen, amino기 가 있다. 이러한 조색단의 도입으로 흡수파장과 흡광도를 좋게 물질을 디자인 해야 된다.

I -7. 개선 방향

I -7-가. 합성 공정 개선

합성 공정에서의 개선은 2가지 방향으로 접근을 한다. 첫 번째로는 toluene free 이다. 합성 공정에서 사용되는 toluene을 없이 새로운 공정으로 합성을 하는 것이다. Toluene은 환경적 문제를 발생시키는 용매

이다. 합성에도 사용이 되고 있으며 합성 후 처리 공정에도 사용이 되고 있기 때문에 환경적인 부분에서 큰 문제가 될 수 있다. 이러한 toluene 을 사용하지 않고 대체 용매를 이용하여 환경적인 문제를 해결하는 것이다. 두 번째로는 원료의 변화이다. 기존에는 benzophenone imine 을 원료로 하여 제품을 생산을 하게 된다. 이 경우에 nitrogen을 포함하는 amine을 가지기 때문에 암모니아가 만들어 지게 되고 이 때문에 환경적 문제가 발생한다. 이것을 benzophenone으로 교체해서 amine을 제거해 주게 되며 친환경적 공정으로 만드는 것이다. 이러한 2가지 접근으로 합성 공정을 친환경적인 공정으로 만들어 주는 개선을 실시한다.

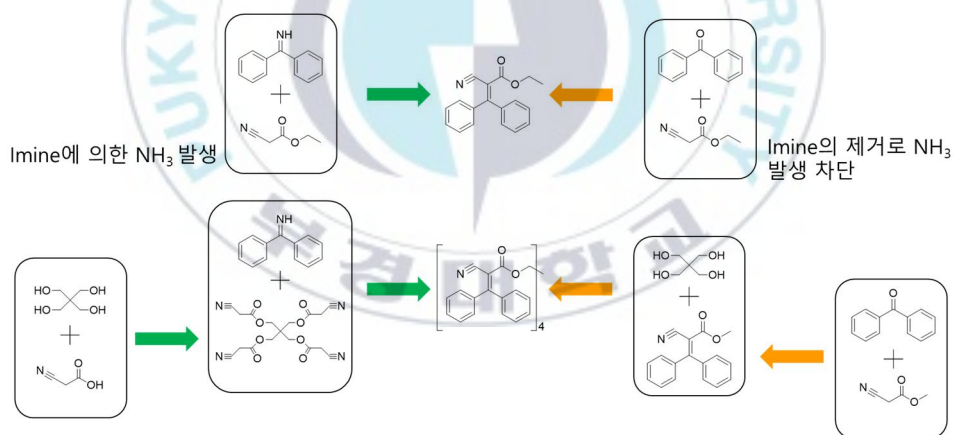


그림 4. 공정 개선 방향

I-7-나. 흡수 개선

흡수 개선의 경우 원료의 개선에서 시작 된다. 앞에서 언급한 원료를 benzophenone 으로 교체하는 것을 통해서 원료가 다양한 치환기를 가지게 해준다. Benzophenone은 다양한 유도체가 존재하기 때문이다. 여기서 흡수 개선을 해야 되기 때문에 자외선 흡수와 열에너지 방출 과정을 통해 개선 방향을 정하게 된다. 자외선 흡수 과정에서 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이현상이 일어나게 된다. 시아노아크릴레이트 계 자외선 흡수제의 들뜬 상태 분자 내 양성자 전이현상의 과정은 그림에서 볼 수 있다.²³ 그림에서 보는 것 같이 이 과정에서 전하의 분리가 일어나게 된다. 전하의 분리 과정에는 전자가 관여하기 때문에 전자에 영향을 주는 치환기를 도입하는 것 이다. electron withdrawing group (전자 끄는 기) 과 electron donating group (전자 주는 기) 을 이용한다. 전자 끄는 기는 halogens, nitriles, carbonyls, nitro groups 이 있다. 전자 주는 기는 alkoxy groups, alkyl groups, alcohol groups, amino groups 이 있다. 이러한 치환기들 중에 전자 끄는 기로는 halogen 원소를 이용하고 전자 주는 기로는 alkoxy groups을 이용해서 합성을 할 것이다. 이것을 통하여 전자에 따라 어떠한 영향을 받는지 분석하고 최적의 구조를 만들어 내는 것이다.

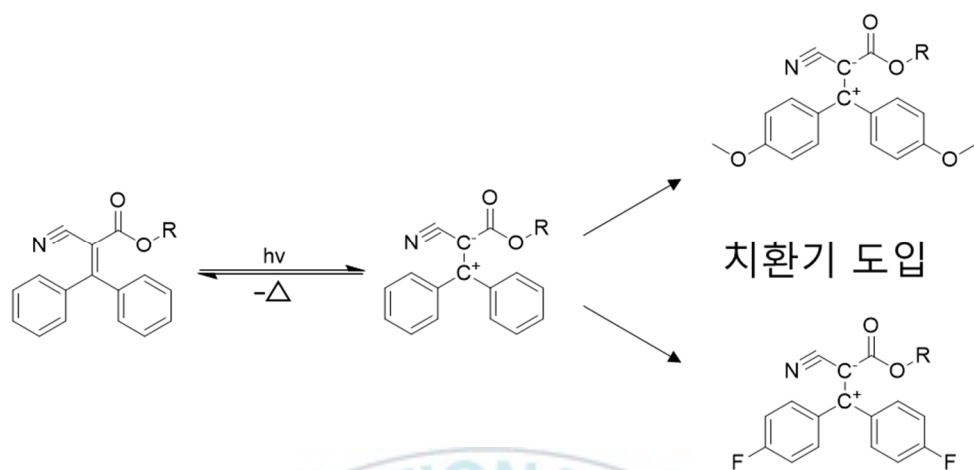


그림 5. 흡수 개선 방향



II 장. 본 론

II-1. 시약 및 기기

본 논문에서 사용된 benzophenone (99%) 및 물질과 촉매는 Alfa Aesar 사에서 구매하여 정제 없이 사용했으며 용매와 acetic acid 는 JUNSEI에서 구매해서 사용하였다. 구조 분석을 위한 ^1H 와 ^{13}C NMR은 JEOL, JNM ECP-600을 사용해서 측정 했으며, 질량 분석을 위한 mass spectrum은 Bruker, maXis-HD를 이용하였다. 열 분석은 TGA N-100으로 측정하였다. 광학 흡수(UV-Visible) 스펙트럼은 Varian 5E UV/VIS/NIR spectrophotometer로 측정하였다.

II-2. 합성 방법

각 물질들은 scheme 1, scheme 2, scheme 3 과 같이 합성되었다.

Scheme 1의 경우 공정 설계를 위한 합성이며, scheme 2, scheme 3은 새로운 물질 합성 방법이다. 합성방법이 2가지 이상인 경우도 기록하였다.

II-2-가. scheme 1

II-2-가-(1). ethyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate의 합성방법 (1)

250 mL 반응 플라스크에 benzophenone 20 g (108.66 mmol), ethyl cyanoacetate 16.31 g (141.26 mmol), b-alanine 0.9 g (10.10 mmol), acetic acid 20 mL 를 benzene 100 mL 에 용해시켰다. 그리고 100 °C 로 가열 하면서 90시간 교반을 시켰다. 이 과정에서 발생하는 물은 딥 스탭 트랩에 의해 제거 되었다. 90시간 후 반응이 종결되면, 물과 EA를 이용하여 work-up을 실시했다. EA층을 MgSO_4 를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 고체를 얻었다. 마지막으로 얻어진 고체를 hexane으로 씻어주어 흰색 고체 (화합물 1번)를 획득했다.

II-2-가-(1). ethyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate의 합성방법 (2)

250 mL 반응 플라스크에 benzophenone 20 g (108.66 mmol), ethyl cyanoacetate 16.31 g (141.26 mmol), ammonium acetate 8.63 g (108.66 mmol), acetic acid 20 mL 를 benzene 100 mL 에 용해시켰다. 그리고 100 °C 로 가열 하면서 24시간 교반을 시켰다. 반응 도중 ammonium acetate 8.63 g (108.66 mmol)을 2회 (반응2시간, 4시간 경

과 후) 추가했다. 이 과정에서 발생하는 물은 딘스탁 트랩에 의해 제거되었다. 24시간 후 반응이 종결되면, 물과 EA를 이용하여 work-up을 실시했다. EA층을 MgSO_4 를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 고체를 얻었다. 마지막으로 얻어진 고체를 hexane으로 씻어주어 흰색 고체 (화합물 1번)를 획득했다.

II-2-가-(2). methyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate의 합성방법 (1)
250 mL 반응 플라스크에 benzophenone 20 g (108.66 mmol), methyl cyanoacetate 14.14 g (141.26 mmol), b-alanine 0.9 g (10.10 mmol), acetic acid 20 mL 를 넣고 benzene 100 mL 에 용해시켰다. 그리고 100 °C로 가열 하면서 90시간 교반을 시켰다. 이 과정에서 발생하는 물은 딘스탁 트랩에 의해 제거 되었다. 90시간 후 반응이 종결되면, 물과 EA를 이용하여 work-up을 실시했다. EA층을 MgSO_4 를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 고체를 얻었다. 마지막으로 얻어진 고체를 hexane으로 씻어주어 흰색 고체 (화합물 2번)를 획득했다.

II-2-가-(2). methyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate의 합성방법 (2)

250 mL 반응 플라스크에 benzophenone 20 g (108.66 mmol), methyl cyanoacetate 14.14 g (141.26 mmol), ammonium acetate 8.63 g (108.66 mmol), acetic acid 20 mL 를 넣고 benzene 100 mL 에 용해시켰다. 그리고 100 °C로 가열 하면서 24시간 교반을 시켰다. 반응 도중 ammonium acetate 8.63 g (108.66 mmol)을 2회 (반응2시간, 4시간 경과 후) 추가했다. 이 과정에서 발생하는 물은 딘스탁 트랩에 의해 제거 되었다. 24시간 후 반응이 종결되면, 물과 EA를 이용하여 work-up 을 실시했다. EA층을 MgSO₄를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 고체를 얻었다. 마지막으로 얻어진 고체를 hexane으로 씻어주어 흰색 고체(화합물 2번)를 획득했다.

II-2-가-(3). 2,2-bis(((2-cyano-3,3-diphenylacryloyl)oxy)methyl)propane-1,3-diyl bis(2-cyano-3,3-diphenylacrylate)의 합성방법

250 mL 반응 플라스크에 Pentaerythritol 1 g (7.20 mmol), 화합물 2번 11.37 g (43.20 mmol), DBTO 0.11 g (0.432mmol) 을 IG(ISOPAR G)에 용해시켰다. 그리고 160 °C로 가열 하면서 48시간 교반을 시켰다. TCL를 이용하여 reaction check 후 반응을 종결 시켰다. 반응 종결 후

IG에 녹지 않은 고체를 EA에 녹여서 물로 work-up을 실시했다. EA층을 MgSO_4 를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 hexane을 이용하여 재결정을 실시하여 흰색 고체(화합물 3)를 획득했다.

II-2-나. scheme 2

II-2-나-(1). ethyl 2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acrylate의 합성방법 (1)

250 mL 반응 플라스크에 4,4'-Difluorobenzophenone 20 g (89.83mmol), ethyl cyanoacetate 13.48 g (116.77 mmol), b-alanine 0.8 g (8.8 mmol), acetic acid 20 mL 를 benzene 100 mL 에 용해시켰다. 그리고 110 °C로 가열 하면서 90시간 교반을 시켰다. 이 과정에서 발생하는 물은 딘스탁 트랩에 의해 제거 되었다. 90시간 후 반응이 종결 되면, 물과 EA를 이용하여 work-up을 실시했다. EA층을 MgSO_4 를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 고체를 얻었다. 얻어진 고체를 EA:hex = 1:9의 비율로 재결정하여 흰색 고체(화합물 4)를 획득했다.

II-2-나-(1). ethyl 2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acrylate의 합성방법 (2)

250 mL 반응 플라스크에 4,4' -Difluorobenzophenone 20 g (89.83 mmol), ethyl cyanoacetate 13.48 g (116.77mmol), ammonium acetate 7.14 g (89.83 mmol), acetic acid 20 mL 를 benzene 100 mL 에 용해시켰다. 그리고 110 °C로 가열 하면서 24시간 교반을 시켰다. 반응 도중 ammonium acetate 7.14 g (89.83 mmol)을 2회 (반응2시간, 4시간 경과 후) 추가했다. 이 과정에서 발생하는 물은 딘스탁 트랩에 의해 제거 되었다. 24시간 후 반응이 종결되면, 물과 EA를 이용하여 work-up 을 실시했다. EA층을 MgSO₄를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 고체를 얻었다. 얻어진 고체를 EA:hex = 1:9의 비율로 재결정하여 흰색 고체(화합물 4)를 획득했다.

II-2-나-(2). methyl 2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acrylate의 합성방법 (1)

250 mL 반응 플라스크에 4,4' -Difluorobenzophenone 20 g (89.83mmol), methyl cyanoacetate 11.81 g (116.77mmol), b-alanine 0.8 g (8.8 mmol), acetic acid 20 mL 를 benzene 100 mL 에 용해시켰다. 그리고 110 °C로 가열 하면서 90시간 교반을 시켰다. 이 과정에서 발생하는 물은 딘스탁 트랩에 의해 제거 되었다. 90시간 후 반응이 종결

되면, 물과 EA를 이용하여 work-up을 실시했다. EA층을 MgSO_4 를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 고체를 얻었다. 얻어진 고체를 EA:hex = 1:9의 비율로 재결정하여 흰색 고체(화합물 5)를 획득했다.

II-2-나-(2). methyl 2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acrylate의 합성방법 (2)

250 mL 반응 플라스크에 4,4'-Difluorobenzophenone 20 g (89.83mmol), methyl cyanoacetate 11.81 g (116.77mmol), ammonium acetate 7.14 g (89.83mmol), acetic acid 20 mL 를 benzene 100 mL 에 용해시켰다. 그리고 110 °C로 가열 하면서 24시간 교반을 시켰다. 반응 도중 ammonium acetate 7.14 g (89.83mmol)을 2회 (반응2시간, 4시간 경과 후) 추가했다. 이 과정에서 발생하는 물은 딘스탁 트랩에 의해 제거 되었다. 24시간 후 반응이 종결되면, 물과 EA를 이용하여 work-up을 실시했다. EA층을 MgSO_4 를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 고체를 얻었다. 얻어진 고체를 EA:hex = 1:9의 비율로 재결정하여 흰색 고체(화합물 5)를 획득했다.

II-2-나-(3).

2,2-bis(((2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acryloyl)oxy)methyl)propane-1,3-diyl bis(2-cyano-3,3-bis(4-fluorophenyl)acrylate)의 합성방법

250 mL 반응 플라스크에 Pentaerythritol 1 g (7.20 mmol), 화합물 5 번 12.93 g (43.2mmol), DBTO 0.11 g (0.432mmol) 을 IG (ISOPAR G) 에 용해시켰다. 그리고 160 °C로 가열 하면서 48시간 교반을 시켰다. TCL를 이용하여 reaction check 후 반응을 종결 시켰다. 반응 종결 후 IG에 녹지 않은 고체를 EA에 녹여서 물로 work-up을 실시했다. EA층을 MgSO₄를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 EA/hex을 이용하여 재결정을 실시하여 흰색 고체(화합물 6)를 획득했다.

II-2-다. scheme 3

II-2-다-(1). ethyl 2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acrylate의 합성방법 (1)

250 mL 반응 플라스크에 4,4'-Dimethoxybenzophenone 20 g (80.90mmol), ethyl cyanoacetate 12.14 g (105.17mmol), b-alanine 0.8 g (8.8 mmol), acetic acid 20 mL 를 benzene 100 mL 에 용해시켰다. 그리고 115 °C로 가열 하면서 90시간 교반을 시켰다. 이 과정에서

발생하는 물은 딘스탁 트랩에 의해 제거 되었다. 90시간 후 반응이 종결 되면, 물과 EA를 이용하여 work-up을 실시했다. EA층을 MgSO_4 를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 잔여 starting 물질을 회수 했다. 잔여 starting 물질 회수 후 methanol로 재결정을 해서 노란 고체 (화합물 7)를 얻었다.

II-2-다-(1). ethyl 2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acrylate의 합성방법 (2)

250 mL 반응 플라스크에 4,4'-Dimethoxybenzophenone 20 g (80.90mmol), ethyl cyanoacetate 12.14 g (105.17mmol), ammonium acetate 6.43 g (80.90mmol), acetic acid 20 mL 를 benzene 100 mL 에 용해시켰다. 그리고 115 °C로 가열 하면서 24시간 교반을 시켰다. 반응 도중 ammonium acetate 6.43 g (80.90mmol)을 2회 (반응2시간, 4시간 경과 후) 추가했다. 이 과정에서 발생하는 물은 딘스탁 트랩에 의해 제거 되었다. 24시간 후 반응이 종결되면, 물과 EA를 이용하여 work-up을 실시했다. EA층을 MgSO_4 를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 잔여 starting 물질을 회수 했다. 잔여 starting 물질 회수 후

methanol로 재결정을 해서 노란 고체(화합물 7)를 얻었다.

II-2-다-(2). methyl 2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acrylate 의 합성방법 (1)

250 mL 반응 플라스크에 4,4'-Dimethoxybenzophenone 20 g (80.90mmol), methyl cyanoacetate 10.63 g (105.17mmol), b-alanine 0.8 g (8.8 mmol), acetic acid 20 mL 를 넣고 benzene 100 mL 에 용해시켰다. 그리고 115 °C로 가열 하면서 90시간 교반을 시켰다. 이 과정에서 발생하는 물은 딘스탁 트랩에 의해 제거 된다. 90시간 후 반응이 종결되면, 물과 EA를 이용하여 work-up을 실시했다. EA층을 MgSO₄를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 잔여 starting 물질을 회수 했다. 잔여 starting 물질 회수 후 methanol로 재결정을 해서 노란 고체(화합물 8)를 얻었다.

II-2-다-(2). methyl 2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acrylate 의 합성방법 (2)

250 mL 반응 플라스크에 4,4'-Dimethoxybenzophenone 20 g (80.90mmol), methyl cyanoacetate 10.63 g (105.17mmol), ammonium acetate 6.43 g (80.90mmol), acetic acid 20 mL 를 넣고 benzene 100 mL 에 용해시켰다. 그리고 115 °C로 가열 하면서 24시간 교반을 시켰다. 반응 도중 ammonium acetate 6.43 g (80.90mmol)을 2 회 (반응2시간, 4시간 경과 후) 추가했다. 이 과정에서 발생하는 물은 덤스탁 트랩에 의해 제거 된다. 24시간 후 반응이 종결되면, 물과 EA를 이용하여 work-up을 실시했다. EA층을 MgSO₄를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다. 증발 후 methanol을 이용하여 재결정을 실시하여 잔여 starting 물질을 회수 했다. 잔여 starting 물질 회수 후 methanol로 재결정을 해서 노란 고체(화합물 8)를 얻었다.

II-2-다-(3). 2,2-bis(((2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acryloyl)oxy)methyl)propane-1,3-diyl bis(2-cyano-3,3-bis(4-methoxyphenyl)acrylate)의 합성방법

250 mL 반응 플라스크에 Pentaerythritol 1 g (7.20 mmol), 화합물 8 13.97 g (43.2mmol), DBTO 0.11 g (0.432mmol) 을 IG(ISOPAR G) 에 용해시켰다. 그리고 180 °C로 가열 하면서 교반을 시켰다. TCL를 이용하여 reaction check 후 반응을 종결 시켰다. 반응 종결 후 IG에 녹지

않은 고체를 EA에 녹여서 물로 work-up을 실시했다. EA층을 MgSO_4 를 이용해 물을 제거하고 감압 증류하여 용매를 증발시켰다.

II-3. 결과 및 고찰

합성에 있어서 다양한 조건으로 진행을 하였다. 이렇게 만들어진 화합물은 모두 클로로포름(chloroform)과 아세트산에틸(ethyl acetate)과 같은 유기용매에 좋은 용해성을 가지고 있는 것을 확인했으며 재결정 온도에 따라 다른 결정성을 가지는 것을 확인하였다. 이렇게 만들어진 물질을 가지고 각각의 데이터를 측정하였다.

II-3-가. 합성 조건에 따른 수율

새로운 공정으로 합성을 진행했기 때문에 최적의 반응 조건을 잡기 위한 변화를 만들었다. 조건은 용매, 온도, 반응물의 당량비, 촉매종류와 당량비를 변화시켰다. 만들어진 각각의 화합물끼리 비교를 실시했다.

II-3-가-(1). 화합물 1

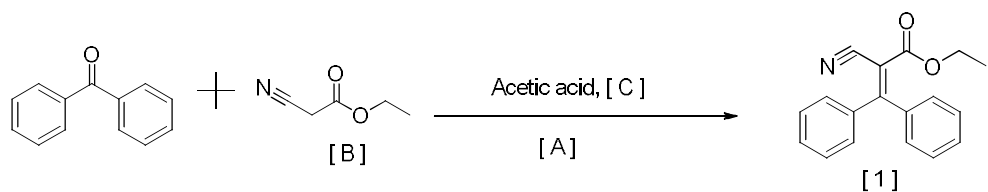


그림 6. 화합물 1 번 합성 방법

번호	A (solvent)	온도	B (eq)	C (eq)	수율
1	benzene	105	1.2	b-alanine (0.1)	12.35%
2	benzene	105	1.2	b-alanine (0.1)	68.50%
3	benzene	105	1.4	b-alanine (0.1)	46.61%
4	benzene	105	1.6	b-alanine (0.1)	67.65%
5	benzene	105	2.0	b-alanine (0.1)	18.80%
6	benzene	105	1.2	b-alanine (0.1)	64.36%
7	benzene	105	1.2	b-alanine (0.1)	70.42%
8	benzene	105	1.2	b-alanine (0.1)	68.75%
9	Hexane	105	1.4	ammonium acetate (1.0)	X
10	Hexane	110	1.4	ammonium acetate (1.0)	X
11	Heptane	105	1.4	ammonium acetate (1.0)	3.14%
12	benzene	105	1.4	ammonium acetate (1.0)	26.15%
13	benzene	105	1.4	ammonium acetate (1.0)	23.84%
14	benzene	105	1.4	ammonium acetate (2.0)	67.77%

표 1. 화합물 1 번 합성 결과

먼저 화합물 1 번 합성을 가지고 조건을 조절하였다. 큰 조건으로 촉매 종류를 다르게 하였다. b-alanine 을 사용한 경우 B 물질의 당량비에 변화가 수율에 주는 영향을 보면 당량비에 변화가 수율에 영향을 주지 않는 것을 확인할 수 있었다. 오히려 많이 넣어줄 경우 재결정이 불가능 하여 수율이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. Ammonium acetate 를

사용한 경우 용매의 차이에 의해 큰 차이를 나타내는 것을 알 수 있었다. hexane, heptane 을 사용한 경우 용해도의 문제로 인해 반응이 덜 진행된 것을 확인할 수 있었다. 다음으로 촉매 당량비에 따른 차이를 보면 촉매 당량에 의해 수율에 큰 차이가 나타나는 것을 발견 할 수 있었다.

II-3-가-(2). 화합물 3

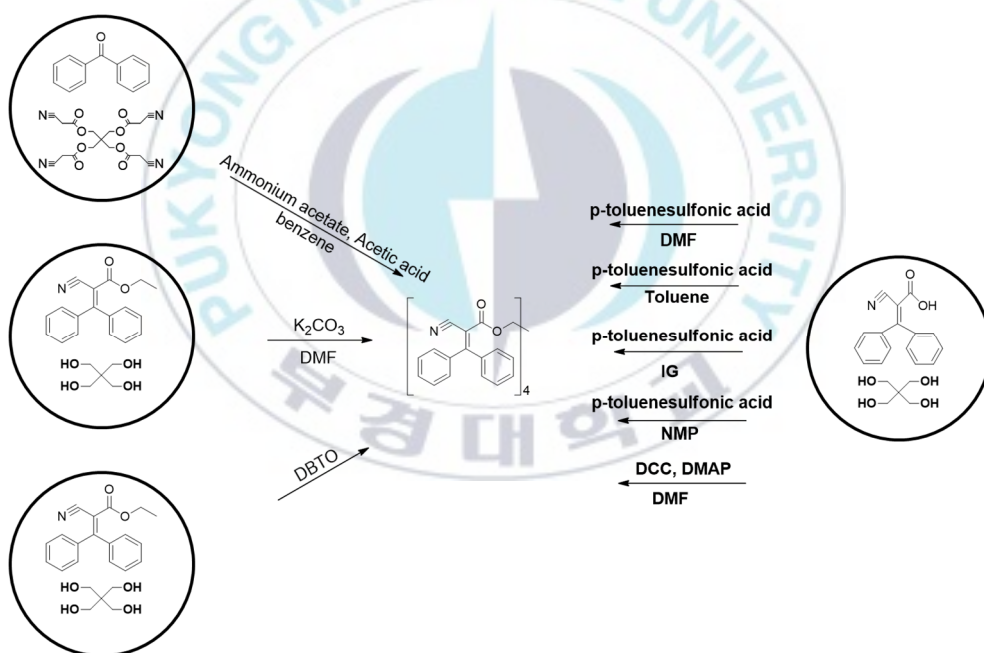


그림 7. 화합물 3번 합성 방법

다양한 방법으로 합성을 시도하였다. 하지만 알 수 없는 원인으로 반응이 진행되지 않았다. 그러던 중 starting 물질을 사용하는 다른 합성에

서 IG 용매의 사용을 알게 되어 적용시키게 되었다. 그 결과 무리 없이 반응이 진행되는 것을 확인하였다.

II-3-가-(3). 화합물 4

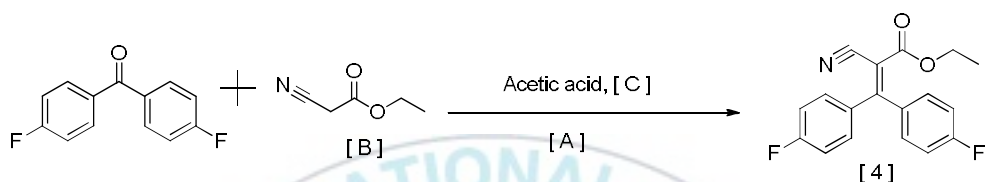


그림 8. 화합물 4번 합성 방법

번호	A (solvent)	온도	B(eq)	C (eq)	수율
1	benzene	105	1.3	b-alanine (0.1)	13.23%
2	benzene	110	1.3	b-alanine (0.1)	58.07%
3	benzene	110	1.3	b-alanine (0.1)	59.02%
4	benzene	110	1.3	ammonium acetate (2.0)	50.08%
5	benzene	110	1.3	ammonium acetate (2.0)	46.43%

표 2. 화합물 4번 합성 결과

화합물 1번의 결과를 참고하여 합성했으며 조건에 변화를 주었다. 이때 낮은 수율을 나타내는 것을 확인하고 온도를 110 °C로 증가시켰다. B-alanine을 사용한 경우 화합물 0번의 합성조건을 토대로 반응을 진행하여 큰 차이 없는 수율을 얻었지만, 수율의 차이는 용해도의 문제로 확인할 수 있었다. Ammonium acetate를 사용한 경우도 큰 차이 없는 수율을 얻는 것을 확인할 수 있었다.

II-3-가-(4). 화합물 5

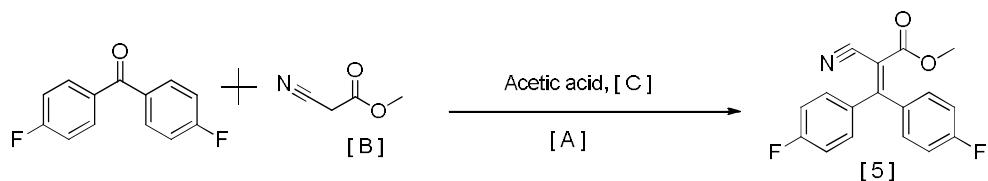


그림 9. 화합물 5번 합성 방법

번호	A (solvent)	온도	B(eq)	C (eq)	수율
1	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	13.38%
2	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	22.64%
3	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	39.30%
4	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	42.66%
5	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	53.24%
6	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	56.40%
7	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	49.47%
8	Heptane	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	X
9	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	48.31%
10	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	58.47%

표 3. 화합물 5번 합성 결과

화합물 5번 합성은 앞에서 최적화 시킨 조건을 가지고 반응을 진행시켰다. 무리 없이 반응이 진행된 것을 확인할 수 있었다.

II-3-가-(5). 화합물 6

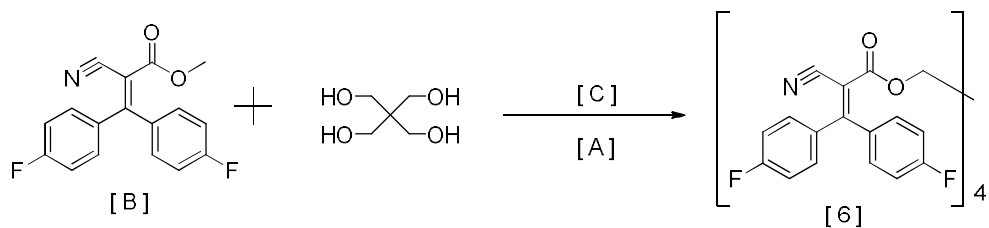


그림 10. 화합물 6번 합성 방법

번호	A (solvent)	온도	B(eq)	C (eq)	수율
1	IG	140	4.8	BDTO (0.1)	X
2	IG	140	5.0	BDTO (0.1)	0.12
3	IG	140	5.0	BDTO (0.1)	0.12
4	IG	140	5.0	BDTO (0.1)	X
5	IG	160	6.0	BDTO (0.1)	X
6	IG	160	6.0	BDTO (0.1)	X
7	IG	160	6.0	BDTO (0.1)	X
8	IG	160	6.0	BDTO (0.1)	X

표 4. 화합물 6번 합성 결과

현재 합성방법의 설계가 이루어지고 있는 상황이기 때문에 실험 조건에 대해서 설명하겠다. 용매는 동일하게 IG를 사용하였다. 초기에는 B를 4.8 당량비로 시작하여 6 당량비까지 증가 시켰다. 이 과정 중에 화합물 6을 얻었다. 수율이 낮아 반응 온도를 높게 하여 진행했으며 현재 재결정 과정을 설계하는 중이다.

II-3-가-(6). 화합물 7

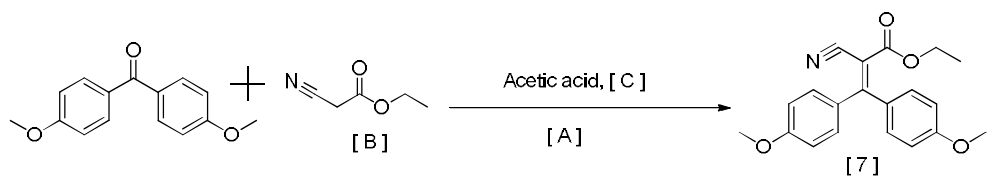


그림 11. 화합물 7번 합성 방법

번호	A (solvent)	온도	B(eq)	C (eq)	수율
1	benzene	105	1.3	b-alanine (0.1)	X
2	benzene	110-115	1.3	b-alanine (0.1)	23.84%
3	benzene	110-115	1.3	b-alanine (0.1)	44.99%
4	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	46.96%
5	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (3.0)	54.27%
6	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (3.0)	59.94%

표 5. 화합물 7번 합성 결과

화합물 1번의 결과를 참고하여 합성했으며 조건에 변화를 주었다. 온도의 문제로 반응이 진행되지 않아서 온도를 110-115도 사이로 진행하였다. B-alanine의 경우 수율이 상당히 낮은 것을 확인하였고 이것은 재결정 과정에서 문제로 확인 할 수 있었다. Ammonium acetate를 사용한 경우는 촉매의 당량비를 다르게 해주었으며 그 결과 큰 차이가 없다는 것을 확인 할 수 있었다.

II-3-가-(7). 화합물 8

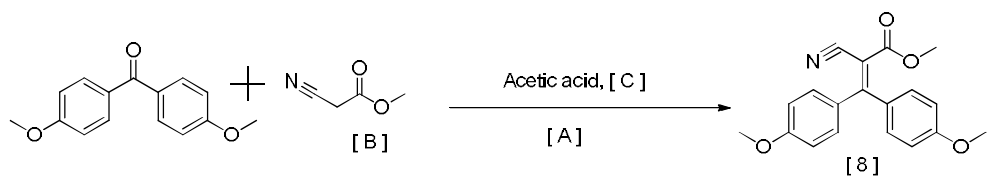


그림 12. 화합물 8번 합성 방법

번호	A (solvent)	온도	B(eq)	C (eq)	수율
1	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	38.33%
2	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	43.20%
3	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	40.91%
4	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	47.09%
5	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	55.97%
6	benzene	110-115	1.3	ammonium acetate (2.0)	56.27%

표 6. 화합물 8번 합성 결과

화합물 8번 합성은 앞에서 최적화 시킨 조건을 가지고 반응을 진행시켰다. 무리 없이 반응이 진행된 것을 확인할 수 있었다.

II-3-가-(8). 화합물 9

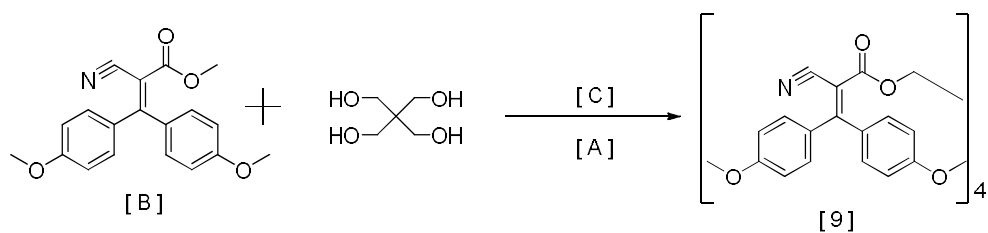


그림 13. 화합물 9번 합성 방법

번호	A (solvent)	온도	B(eq)	C (eq)	수율
1	IG	140	6.0	BDTO (0.1)	X
2	IG	140	6.0	BDTO (0.1)	X
3	IG	160	6.0	BDTO (0.1)	X
4	IG	160	6.0	BDTO (0.1)	X
5	IG	160	6.0	BDTO (0.1)	X
6	IG	180	6.0	BDTO (0.1)	X

표 7. 화합물 9번 합성 결과

합성방법의 설계가 이루어지고 있는 상황이기 때문에 실험 조건에 대해서 설명하겠다. 용매는 IG를 사용하며 B를 화합물 6을 참고하여 6당량 비로 계속 넣었다. 반응온도는 140 °C에서 현재 180 °C까지 H증가시켜서 진행시킨 상태이다. 그 이유는 고체로 얻어진 물질을 NMR 측정 결과 가지가 4개가 다블지 않고 있는 것을 확인했기 때문이다. 온도 조절로도 반응이 진행이 안되고 있는 것을 확인하였다. 다른 원인을 파악해본 결과 비극성용매인 IG에 용해가 안 되는 문제를 발견하여 극성에 변화를 줄 수 있는 용매를 찾고 있다.

II-3-나. 물리적 특성

합성이 완료된 물질이 정확하게 합성이 되었는지 확인하기 위해 구조분석과 질량분석을 실시하였다. 구조분석은 NMR로 클로로포름(chloroform) 용매를 사용하여 측정하였고, 질량분석은 Mass로 클로로포름(chloroform) 용매를 이용하였다.

-3-나-(1). NMR 분석 결과

새롭게 디자인 된 물질이 잘 합성되었는지 확인하기 위해 NMR 측정을 하였다. 측정은 클로로포름(chloroform)으로 진행하였다. 7.24의 피크는 클로로포름 피크이고 1.5의 피크는 물이다.

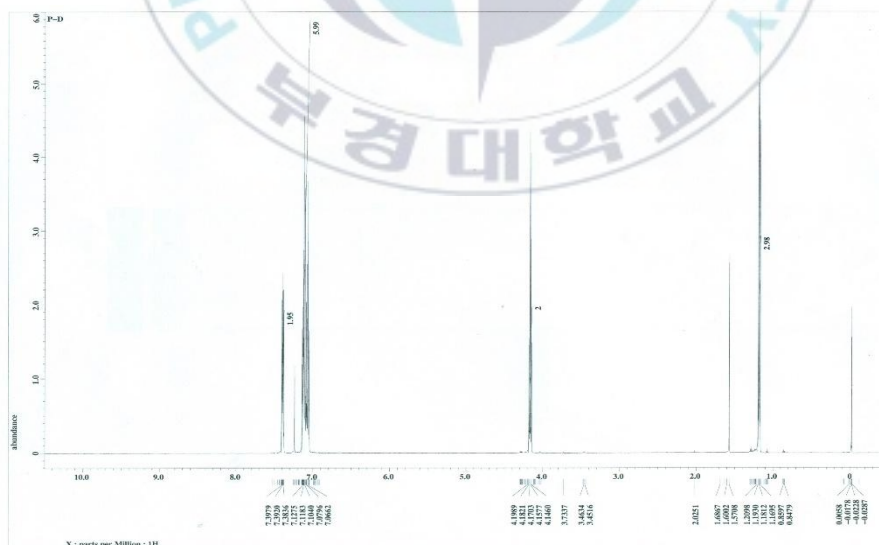


그림 14. 화합물 4번 ^1H NMR

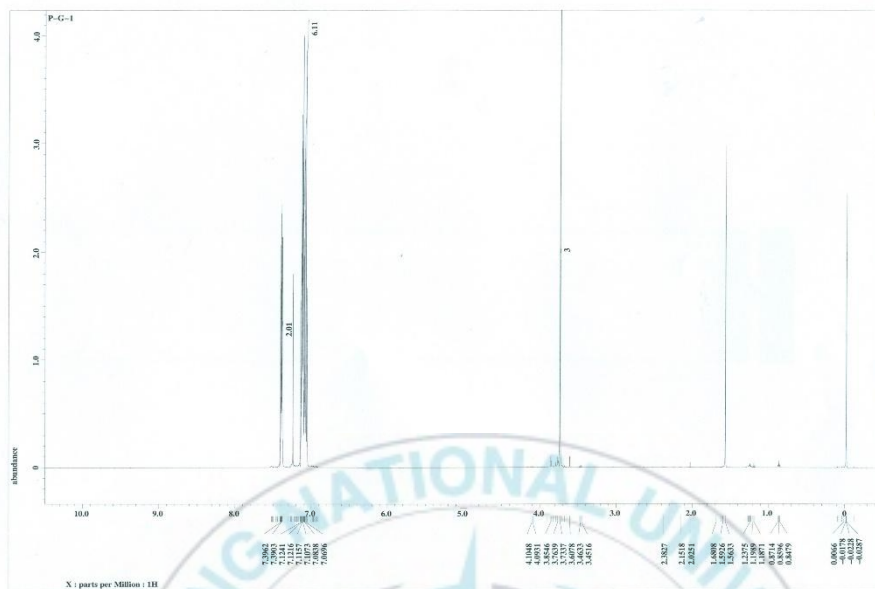


그림 15. 화합물 5번 ^1H NMR

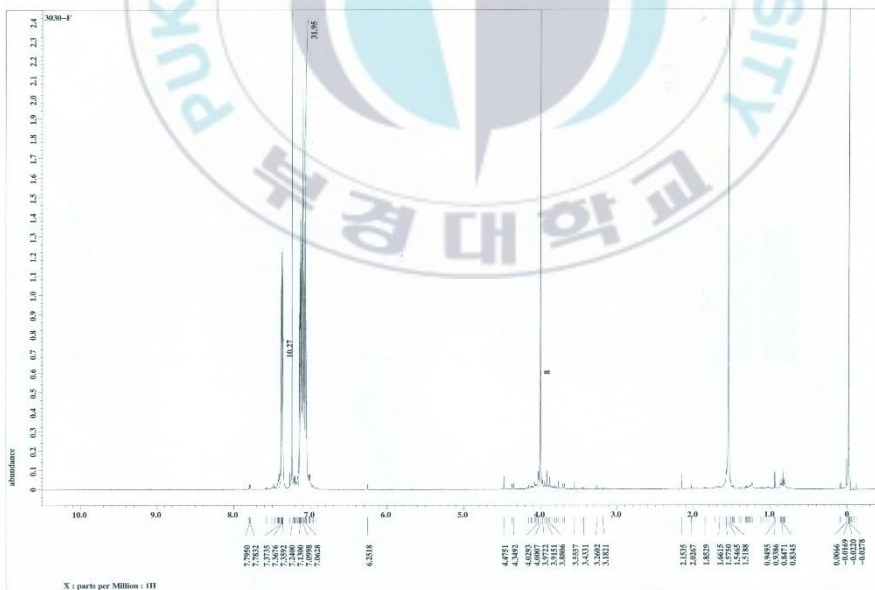


그림 16. 화합물 6번 ^1H NMR

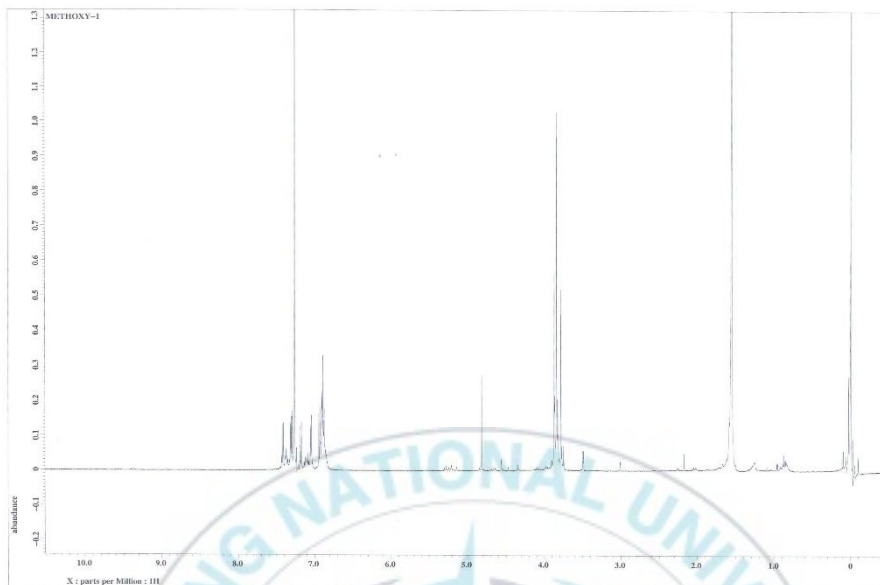


그림 19. 화합물 9번 ^1H NMR

II-3-나-(2). 질량 분석 결과

추가적인 확인을 위해 질량 분석을 실시하였다. Mass를 이용하여 측정했으며 사용한 용매는 클로로포름(chloroform)이다. 측정에서 Na로 이온화를 시켜 측정을 하였기 때문에 측정 결과에서 Na의 값 22.99를 빼주면 물질의 분자량이 된다.

화합물	분자량	측정결과	최종분자량
4	313.30	336.08	313.09
5	299.27	322.06	299.07
6	1205.07	1227.26	1204.27
7	337.37	360.12	337.13
8	323.34	346.10	323.11

표 10. 화합물 질량 분석 결과

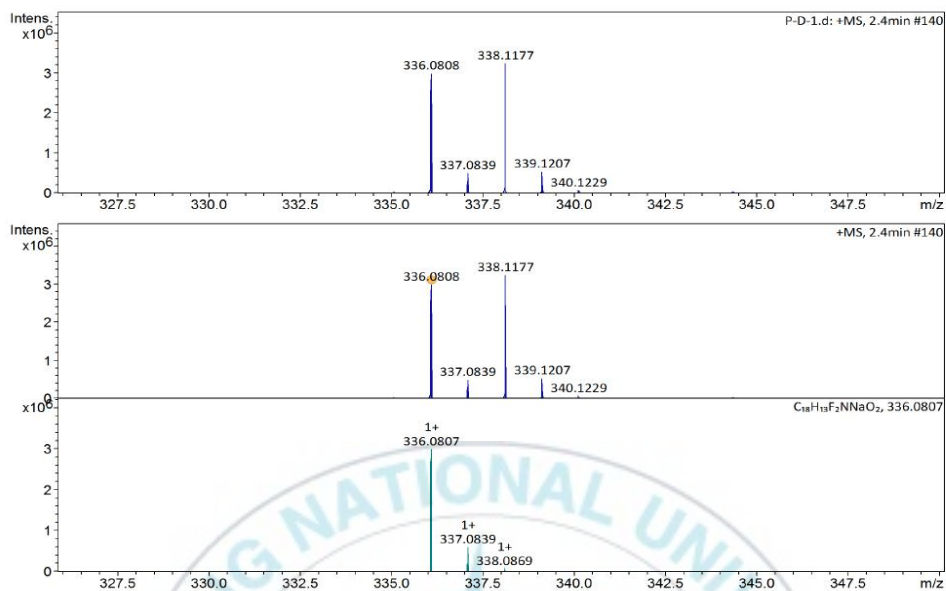


그림 20. 화합물 4번 질량 분석 결과

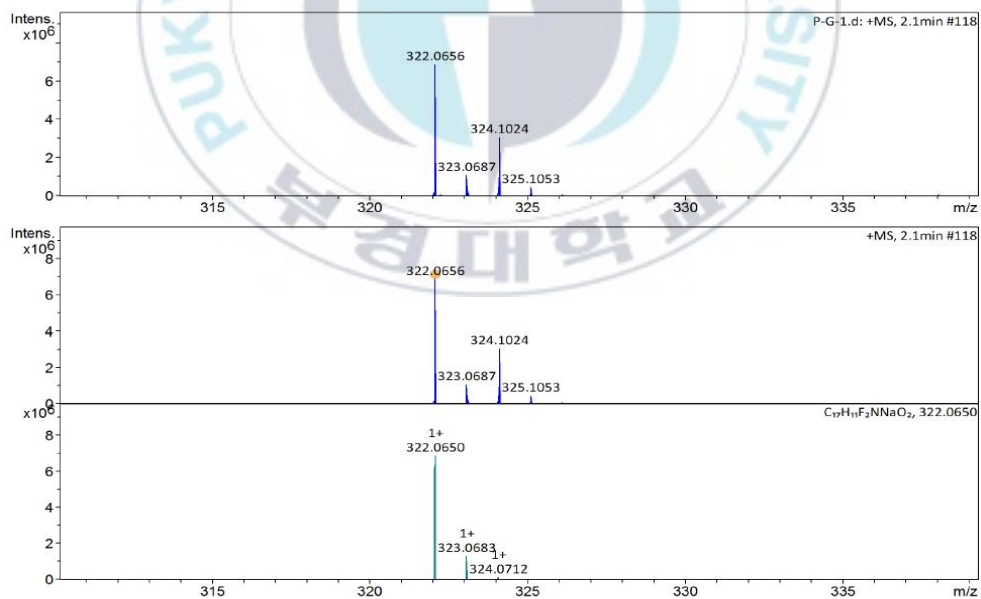


그림 21. 화합물 5번 질량 분석 결과

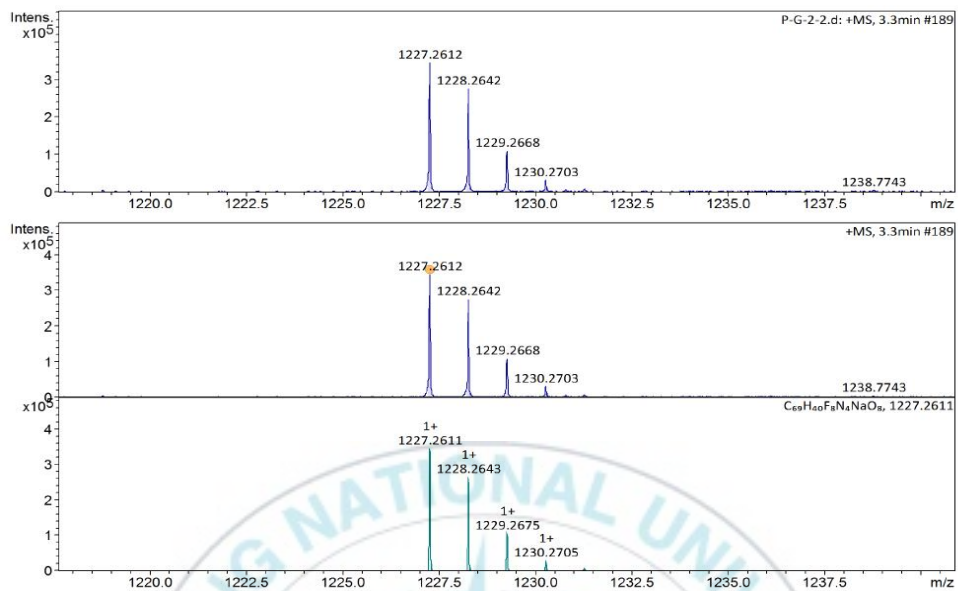


그림 22. 화합물 6번 질량 분석 결과

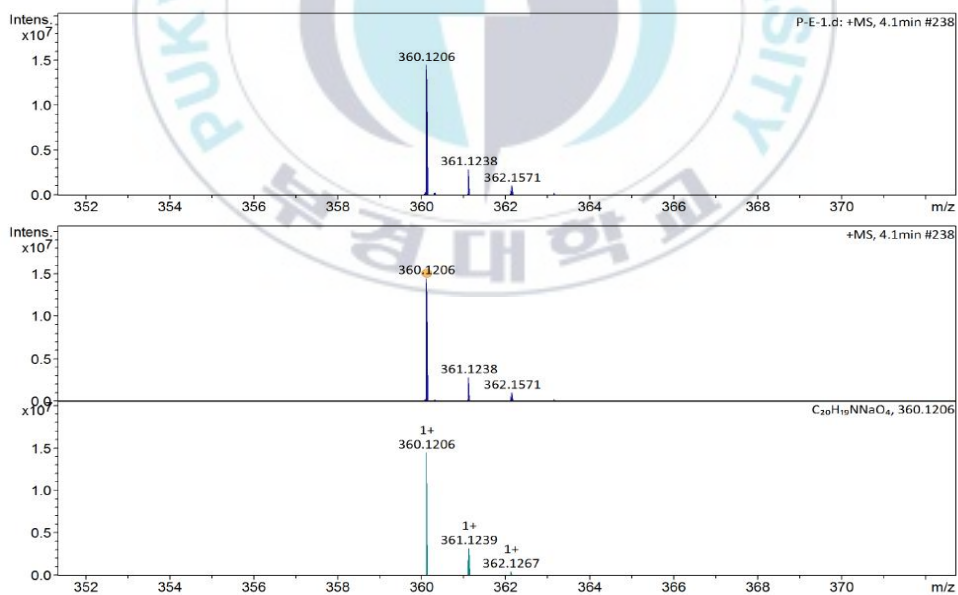


그림 23. 화합물 7번 질량 분석 결과

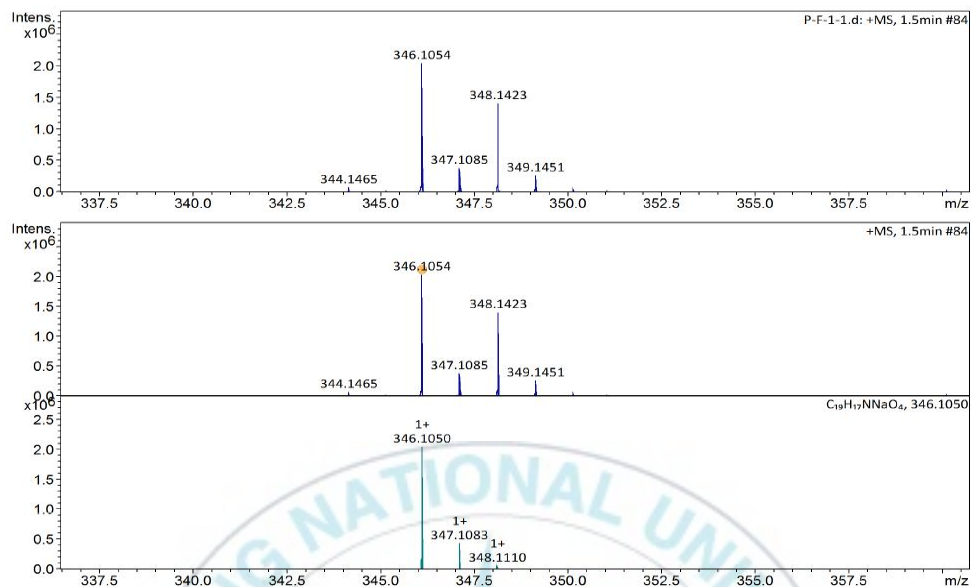
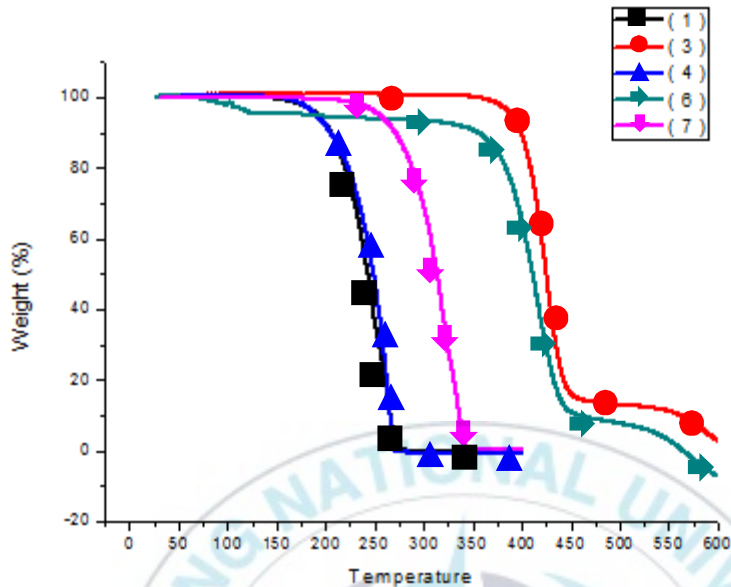


그림 24. 화합물 8번 질량 분석 결과

II-3-다. 열적 특성

합성된 물질들의 열적 특성은 thermogravimetric analysis (TGA) 를 이용하여 측정하였다. 측정 조건은 20 °C/min의 속도로 질소 분위기하에서 측정하였다. 전체적으로 좋은 열적 특성을 가지고 있는 것을 볼 수 있다. 비교를 하기 위해서 치환기가 도입되지 않는 화합물 1번과 치환기가 도입된 화합물 4, 7번을 보면 Fluoro가 치환된 경우는 열적 특성이 변화가 없지만, methoxy가 치환된 경우는 열적 특성이 좋아진 것을 확인할 수 있다. 치환기가 도입되지 않는 화합물 3번과 치환기가 도입된 화합물 6번을 비교해보면 큰 차이 없는 것을 확인할 수 있다.

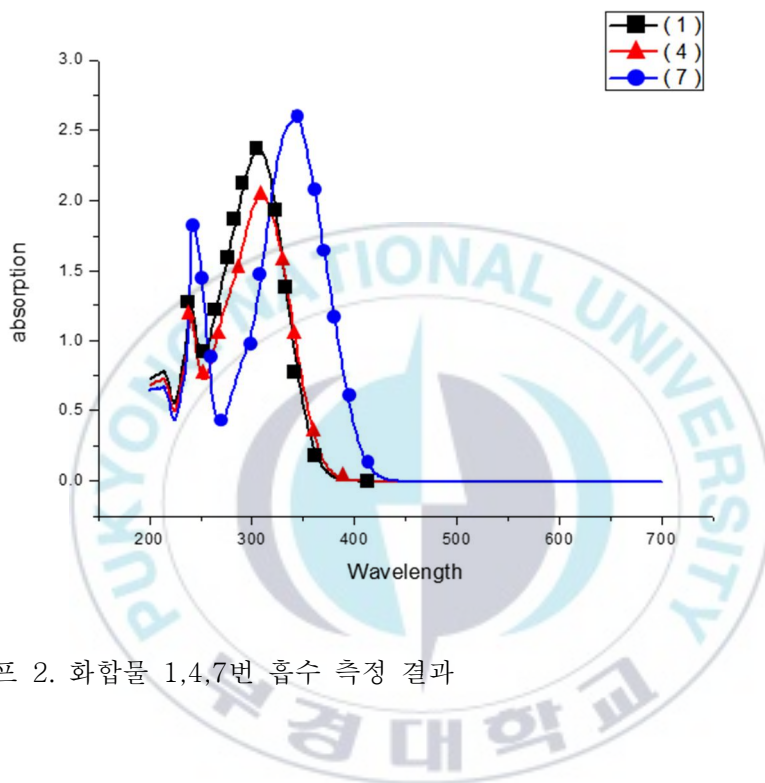


그래프 1. TGA 분석 결과

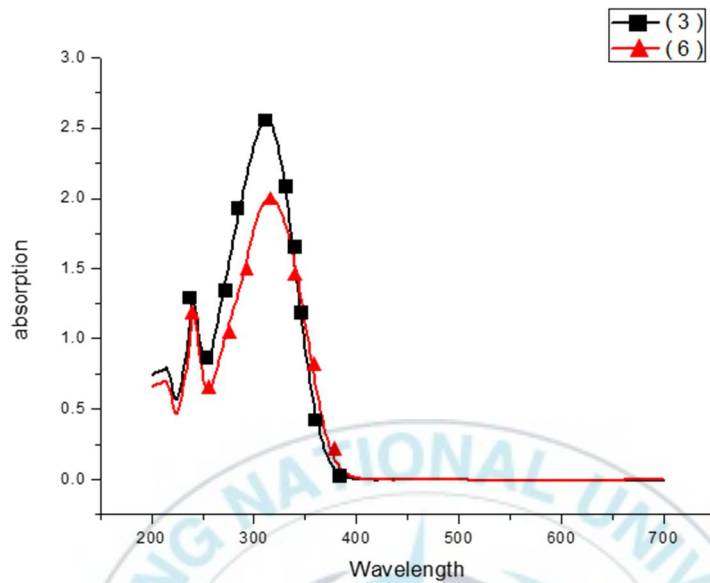
□-3-라. 광학적 특성

합성된 물질의 광학적 특성을 측정하기 위해 자외선-가시광선 스펙트럼을 측정하였다. 추가적으로 흡수량을 측정하기 위해 흡광도를 측정하였으며 모두 클로로포름에 용해시켜 측정을 하였다. 흡수 측정 결과 흡수 파장 변화와 흡수세기의 변화를 확인 하였다. 먼저 화합물 1, 4, 7번을 비교 하면 화합물 4번의 경우 흡수 파장에는 변화가 없지만 흡수세기가 약해지는 것을 알 수 있다. 그리고 화합물 7번의 경우 흡수 파장은 red shift되었고 흡수 세기는 더 강해진 것을 볼 수 있다. 화합물 3, 6번을 비교 하면 화합물 6번의 경우 화합물 4번의 변화와 같이 흡수세기가 감소하는 것을 알 수 있다. 흡수세기와 파장의 변화는 전자 주

기, 전자 끌기 그룹들에 의한 에너지 들뜸 기준의 변화와 ESIPT에 관여하는 전자 주기, 전자 끌기의 영향이라고 말할 수 있다.



그래프 2. 화합물 1,4,7번 흡수 측정 결과



그래프 3. 화합물 3,6번 흡수 측정 결과

III 장. 결 론

본 연구에서는 기존에 산업에서 사용되는 자외선 흡수제의 한 종류인 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수제의 신규물질 합성과 공정 개선을 실시하였다. 새로운 합성 방법을 바탕으로 신규 물질들을 합성 하였고 1가지 물질을 빼고 모든 물질을 합성할 수 있었다. 합성이 되지 않은 화합물 9번의 경우 용해도의 문제로 인한 것으로 판단되어 새로운 용매를 선택하여 다시 합성을 할 것 이다. 합성된 물질의 구조 분석, 질량 분석을 통해 모든 물질이 합성이 잘 이루어 진 것을 확인하였다. 합성된 물질의 TGA 결과를 통해 모든 물질이 좋은 열적 특성을 가지는 것을 확인 하였고, 치환기의 종류에 따라 열적 특성이 변하는 것을 확인하였으며, 전자 주기를 치환시킨 화합물 7번의 경우 열적 특성이 좋아지는 것을 확인했다. 합성된 물질들의 자외선 흡수 능력을 판단하기 위해 자외선-가시광선 스펙트럼 측정을 하였다. 그 결과 치환기에 따라 전자 주기를 치환시킨 화합물 7번의 경우 기준물질에 비해 약 30nm red shift된 341nm에서 최대흡수파장을 가지고 전자 끌기를 치환시킨 화합물 3, 6 번의 경우 기준물질에 비해 3nm red shift된 310에서 최대흡수 파장을 가지는 것을 확인하였다. 흡수 강도는 전자 주기가 치환된 화합물 7번의 경우 기준물질보다 강해지고 전자 끌기가 치환된 화합물 3, 6 번의 경우 기준물질보다 약해지는 것을 확인하여 치환기에 따른 변화를 알아 내었다. 합성된 물질들의 경향을 바탕으로 합성이 되지 화합물 9번의 경우도 앞의 경향과 같이 red shift되며 흡수강도가 증가 할 것으로

예상된다. 이러한 결과를 바탕으로 전자 주기와 전자 끌기의 경향을 확인하였고, 전자 주기를 도입시키면 자외선 흡수체의 특성을 좋게 해줄 수 있다는 것을 확인하였다.



IV 장. 참 고 문 헌

1. M Dexter. UV stabilizers. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 3rd ed. Vol. 23. New York: Wiley, 1983. pp 615-627.
2. JF Rabek. Photostabilization of Polymers. Principles and Applications. London: Elsevier Applied Science, 1990. pp 202-278.
3. F Gugumus. Light stabilizers. In: R Gachter, H Muller, eds. Plastics Additives Handbook. 4th ed. Munich: Hanser, 1996. pp 175-194.
4. Dilling W. L., J. Org. Chem. 31, 1045 (1966).
5. Porter G., Suppan P., Proc. Chem. Soc. 1964, 191.
6. Porter G., Suppan P., Pure Appl. Chem. 9, 499 (1965).
7. Porter G., Suppan P., Trans. Faraday Soc. 62, 3375 (1966).
8. P. Griess, Ber., 15, 1878 (1882).
9. F. Krollpfeiffer, H. PBtz and A. Rosenberg, *ibid.*, 71B, 59G (1938).
10. A. Macbeth and J. Price, J. Chcm Soc., 111 (1936).
11. K. Auwers. Ber . , 71B, 604 (1938).
12. H. Specker and H Gawrosch, *ibid.*, 75B, 1338 (1942).
13. T. Heafield and I ., Hunter, J. chem. Soc., 420 (1942). The Ultraviolet Absorption of Benzotriazole
14. HJ Heller. Protection of polymers against light irradiation. Europ Polym J Suppl 105-132, 1969.
15. G Rytz, R Hilfiker, E Schmidt, A Schmitter. Introduction to a new class of high performance light stabilizers and the influence of light stabilizers

structure on the polymer's life. *Angew Macromol Chem* 247:213–224, 1997.

16. Wilski, H., Gaube, E., and Rosinger, S., ÜberDie Strahlenbestandigkeit von Kunststoffen. I. Langzeit bestrahlungsversuchemil Kunststofffrohren, *Kerntechnik*, 5, 281, 1963.

17. M Dexter. UV stabilizers. In: Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 3rd ed. Vol. 23. New York: Wiley, 1983. pp 615–627.

18. S.–S. Choi, M.J. Song, Analysis of cyanoacrylate ultraviolet absorbers using liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry: influence of fragmentor voltage and solvent on ionization and fragmentation behaviors, *Rapid Commun. Mass. Spectrom.*, 22 (2008), p. 2580

19. Rajan VV, Wäber R, Wieser J (2012) Influence of Different Types of UV Absorber/UV Stabilizer Combination on the Photodegradation of PC/ABS Blend. *J Appl Polym Sci* 124:4007–4015

20. J.E. Picket, Permanence of UV absorbers in plastics and coatings, J.W. Martin, D.R. Bauer (Eds.), *Service life prediction, methodology and metrologies*, Oxford University Press, Washington DC (2002)

21. JEA Otterstedt. Photostability and molecular structure. *J Chem Phys* 58:5716–5725, 1973.

22. J. Mohan, *Organic Spectroscopy*, Narosa publishing House, New Delhi, 2000, P. 127–129

23. JE Pickett and JE Moore. Photodegradation of UV screeners. *Polym Degrad Stabil* 42:231–244, 1993.