

2-Methylene-5-Phenyl Tetrahydrofuran 의 합성과 중합

조 의 환 · 공 명 선*

한국과학기술원 화학과 · *단국대학교 재료공학과
(1985년 11월 21일 접수)

Synthesis and Polymerization of 2-Methylene-5-Phenyl Tetrahydrofuran

Iwhan Cho and Myoung-Seon Gong*

*Dept. of Chemistry Korea Advanced Institute of Science & Technology
Dept. of Materials Engineering Dankook University

(Received November 21, 1985)

Abstract: 2-Methylene-5-phenyl tetrahydrofuran (2-M-5-PTF) was synthesized and its polymerization behavior under various conditions were investigated. With di-tert-butyl peroxide (DTBP) at 120°C in benzene, 2-M-5-PTF polymerized to give polymers containing 70% of ring-opened ketone linkage, but with AIBN no polymerization occurred. In the case of BPO-initiated polymerization, 2-M-5-PTF was isomerized to 5-methyl-2-phenyl-2,3-dihydrofuran. In the postulated mechanism of radical polymerization, a radical attacks at first on the methylene group of the ring to form dioxyalkyl radical and this radical rearranges in turn to the energetically more stable benzyl radical, with ring opening. The benzyl or oxyalkyl radical will react then with another monomer to propagate. In the case of cationic polymerization with $\text{BF}_3 \cdot \text{ET}_2\text{O}$, the polymer obtained contained both 50% of ketone linkage formed by ring opening and 50% of cyclic structures. Also WCl_6 -based catalyst system was found to be very effective for the polymerization of 2-M-5-PTF without ring opening. In copolymerization with MMA, AN, styrene, the copolymers contained 30%, 29%, 20% of 2-M-5-PTF.

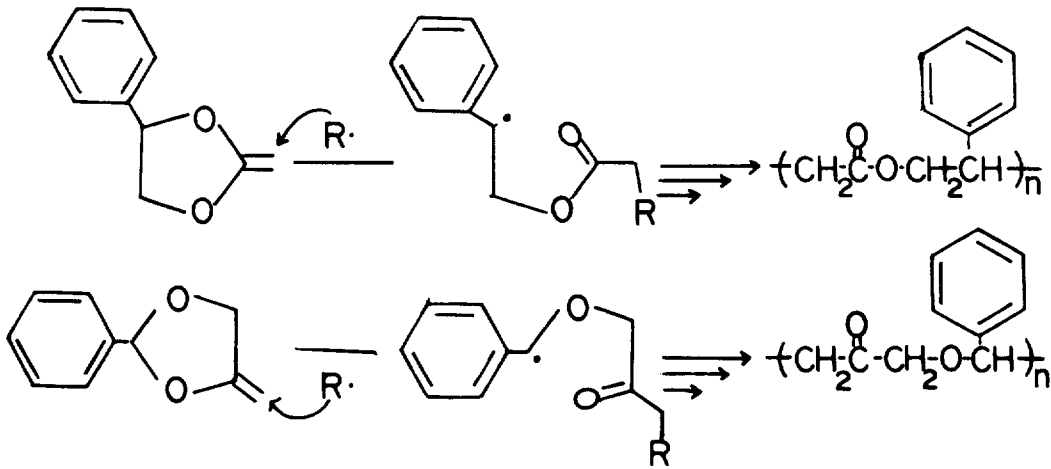
1. 서 론

많은 종류의 환상 화합물에 대한 개환 중합이 오래전 부터 널리 연구되어 왔다. 그러나 상업적으로 널리 알려져 있는 모노머들은 대부분 음이온이나 양이온 반응기구에 의한 것이었고 라

디칼을 사용한 개환 중합은 극히 한정된 화합물¹에 대해 최근에 많은 연구가 되어왔다.

vinylcyclopropanes²에 대해 라디칼을 안정화시키는 여러가지 치환체들을 도입하여 완전히 개환된 중합체들을 얻어낸 이후 이러한 가능성을 heteroatom이 포함된 환상 화합물에도

* 본 論文을 沈貞燮 教授 華甲記念 論文으로 증명합니다.



입하는 연구가 널리 진행되고 있다. 저자들이 이 중에서 비교적 합성이 용이한 2-methylene-1,3-dioxolane³과 4-methylene-1,3-dioxolane⁴의 고리에 라디칼을 안정화 시킬 수 있는 케널기를 도입하여 위와 같은 완전히 개환된 중합체를 얻은 바 있다.

또한 케널기가 치환된 vinyloxirane⁵에서도 개환된 중합체가 얻어지는데 이와 유사한 구조를 가진 2-methylenetetrahydrofuran도 같은 효과를 나타낼 것으로 예상되었다. 개환의 용이성은 우선 고리가 가지는 ring strain에 기인하기 때문에 완전히 개환이 일어나는 1,3-dioxolane과 비교하면 열역학적 데이터가 큰 차이가 없다 (Table 1).

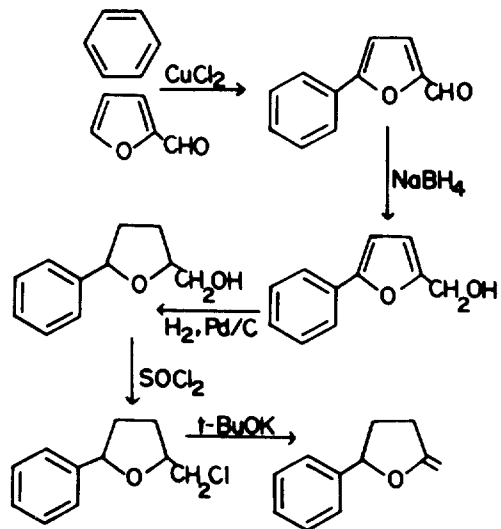
본 연구에서는 이중 라디칼 개환이 가능한 안정화기를 도입시킨 2-methylene-5-phenyltetrahydrofuran을 합성하고 여러가지 라디칼 개시제 뿐만 아니라 양이온 개시제 WCl₆에 대하여 중합 양상을 비교하고 전형적인 모노머인 MMA,

AN, 스티렌과의 공중합 반응을 비교하고 중합체를 분석 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 기기

수소 첨가 반응에 사용된 아세트산 에틸과 DMF는 문헌에 기록된 방법에 의하여 정제하여 사용하였고, 염소화반응에 사용된 피리딘, 메틸렌 클로리드는 수분을 완전히 제거하여 사용하였으며, 티오닐 클로리드는 증류하여 반응시켰다. 또한 용액 중합에 사용한 벤젠, 에틸 에



Scheme 1.

Table 1. Thermodynamic Data for the Ring-Opening Reactions of Tetrahydrofuran and 1,3-Dioxolane

Compound	Ring size	ΔH (KJ/mole)	$-\Delta S$ (J/ $^{\circ}$ K·mole)
Tetrahydrofuran	5	-15	49
1,3-dioxolane	5	-16.7	45.9

테르, 염화벤젠도 완전 정제하여 사용하였으며 그밖의 시약들은 일본, 미국, 독일제 일급 및 특급 시약을 그대로 사용하였다.

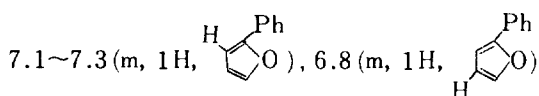
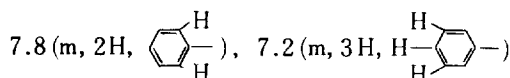
분석에 사용한 $^1\text{H-NMR}$ 은 Varian T60A spectrometer (60MHz)이었고, IR은 Perkin-Elmer Model 283-B spectrometer이었다.

2-2. 2-Methylene-5-phenyl tetrahydrofuran (2-M-5-PTF)의 제조

2-M-5-PTF는 다음과 같은 과정을 통하여 합성하였다(Scheme 1).

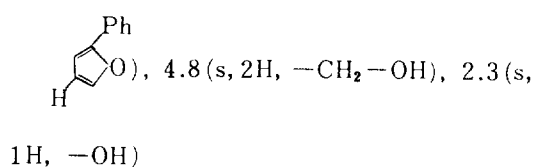
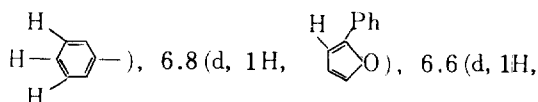
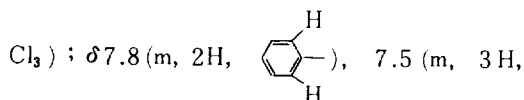
2-2-1. 5-Phenyl-2-furfuraldehyde (5-P-2-FAld)의 합성

5-P-2-FAld는 R. Frimn⁶의 방법에 의하여 합성하였고 benzene diazonium chloride와 furfural의 coupling 방법으로 합성한 결과 문헌과는 달리 매우 적은 수율로 얻어졌다(bp. 100°C/0.1 torr, yield 15%) : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; δ



2-2-2. 5-Phenyl-2-furfuryl alcohol (5-P-2-FAlc)의 합성

5-P-2-FAlc은 R. Frimn⁷의 방법에 의하여 합성하였다. 합성된 5-P-2-FAlc은 노르말 핵산에서 3번 재결정하여 백색의 침상의 결정을 얻었다(mp. 56°C, yield 60%) : $^1\text{H-NMR}$ (CD-



2-2-3. 5-Phenyl tetrahydro-2-furfuryl alcohol (5-PT-2-Falc)의 합성

500ml의 고압 반응용기에 20g의 5-PT-2-FAlc, 2g의 5% 팔라듐 촉매, 80ml의 에틸아세테이트, 2~3방울의 DMF를 넣고 수소를 압력 40psi로 가한 다음 상온에서 24시간동안 수소 첨가 반응을 하여 합성하였다(bp. 120°C/0.15 torr., yield 95%), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; δ 1.8~2.6 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.3 (s, 1H, $-\text{OH}$), 3.8 (d, 2H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 4.2 (m, 1H, $-\text{O}-\text{C}-\text{H}^1-\text{CH}_2\text{OH}$), 4.1-5.1 (m, 1H, $-\text{O}-\text{C}-\text{H}-\text{Ph}$), 7.2 (s, 5H, $-\text{Ph}$).

2-2-4. 5-Phenyl tetrahydro-2-furfuryl chloride (5-PT-2-FC)의 합성

Org. Syn.⁸에 기재된 방법에 의하여 합성하였다. 250ml의 3구 플라스크에 교반기를 설치하고 20g의 5-PT-2-FC과 9.8g의 피리딘을 넣고 얼음 중탕을 한뒤 격렬하게 교반하면서 14.1g의 티오닐 크로라이드를 1초에 1방울씩 적하하였다. 티오닐 크로라이드가 절반쯤 들어갔을때 온도를 60°C까지 빠른 속도로 올리고 나머지 티오닐 크로라이드를 적하하여 반응기내의 온도가 60°C 이상 올라가지 않게 유지한다. 티오닐 크로라이드가 모두 들어간뒤 상온으로 냉각하여 6시간 반응을 더 계속시킨다. 반응물을 메틸렌크로라이드로 추출하고 물로 여러번 세척한 후 용매를 날리고 진공 증류하여 얻었다.(bp. 90°C/0.1 torr., yield 60%), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; δ 1.8~2.7 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.7 (d, 2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 3.9~4.2 (m, 1H, $-\text{O}-\text{CH}-$), 4.9~5.1 (m, 1H, $-\text{CH}-\text{Ph}$), 7.2 (s, 5H, $-\text{Ph}$).

2-2-5. 2-Methylene-5-phenyl tetrahydrofuran (2-M-5-PTF)의 합성

250ml의 3구 플라스크에 드라이 튜브가 장치된 콘덴서를 끼우고 150ml의 t-부틸 알콜, 금속 칼륨 5그램을 환류시키면서 완전히 반응시킨다. 다음에 10그램의 2-M-5-PTF를 방울로 적하하면서 넣은 뒤, 60°C에서 18시간 반응

시킨다. 반응물에서 t-부틸 알콜을 제거한 후 50ml의 물로 KCl을 녹여내고 유기층을 에틸 에테르로 추출하고 여러번 물로 세척한 후 용매를 제거하고 진공 증류하여 얻었다. (bp. 75°C / 0.1 torr., yield 80%), ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2.8~1.6 (m, 4H, -CH₂-CH₂-), 4.4, 2.8 (d, 2H, =CH₂), 5.2 (m, 1H, -C-H-Ph), 7.2 (s, 5H, -Ph).

2-3. 라디칼 중합

1그램의 2-M-5-PTF와 1ml의 벤젠, 2몰%의 DTBP, 1몰%의 1,5-diazabicyclo(4,3,0)-5-nonane (DBN)을 5ml 용량의 앰플에 넣고 진공으로 봉한 후 120°C에서 48시간 중합을 진행시켰다. 중합된 고분자는 격렬하게 교반되는 석유 에테르에서 재침전시켜 여과한 후 이 과정을 2회 반복한 후 50°C의 진공 오븐에서 8시간 건조한 후 37%의 수율로 흰색의 분말 상태의 중합체를 얻었다.

2-4. 양이온 중합

질소를 충전시킨 5ml 용량의 앰플에 0.5g의 2-M-5-PTF와 2ml의 에틸에테르를 넣고 고무 마개로 봉한 후 -30°C를 유지하면서 주사기로 촉매를 주입하였다. 양이온 촉매로는 0.2 mole%의 BF₃·Et₂O를 사용하였으며 반응시간은 8시간 진행하였다. 중합 후 소량의 소듐 메톡사이드의 메탄올 용액으로 중화한 다음 격렬하게 교반되는 메탄올에 재 침전시켜 여과한 후 중합체 수율이 85%로 얻었다. 이 과정을 2번 반복하여 50°C의 진공 오븐에서 4시간 건조하여 분석에 사용하였다.

2-5. WCl₆에 의한 중합

질소를 충전시킨 5ml의 용량 앰플에 0.5g의 2-M-5-PTF와 용매로서 클로로 벤젠 2ml를 넣고 고무 마개로 봉한 다음 주사기로 촉매를 주입한 후 상온에서 1시간 중합시켰다. 촉매는 WCl₆-염화벤젠 2%용액 0.3ml를 사용하였다. 얻어진 중합체는 메탄올에 재 침전한 후 흰 분말 상태의 중합체를 80%의 수율로 얻었다.

2-6. 라디칼 공중합

5ml 용량의 앰플에 0.5g의 2-M-5-PTF와

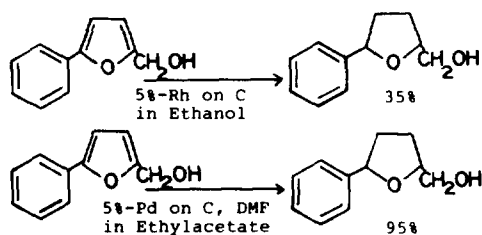
0.32g의 스티렌, 1ml의 벤젠, DTBP 3mole%를 넣고 진공으로 봉한 후 120°C에서 48시간 중합을 진행하였다. 얻어진 중합체는 앞의 과정과 마찬가지로 석유 에테르에 재침전 시켰다. 이 과정을 2회 반복하여 60°C에서 5시간 진공 건조하여 흰색 분말 상태의 공중합체를 수율 75%로 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 2-Methylene-5-phenyl tetrahydrofuran의 합성

푸란 환의 수소 첨가 반응은 보통 로듐 촉매가 많이 사용되고 있다⁹. 그러나 고리의 2- 위치에 케닐기가 치환된 푸란환은 수소의 낮은 압력 조건에서도 ring cleavage가 일어나거나 여러가지 복잡한 반응이 일어나 합성이 곤란하였다. 또한 5%-Pd/c에 의한 에틸 알콜 용매내에서의 반응은 더욱더 복잡한 반응이 일어나나, 에틸 아세테이트 용매에 2~3방울의 DMF를 첨가할 시 첨가 반응은 매우 느리지만 95%의 좋은 수율로 얻어졌다(Scheme 2).

2-메틸렌 THF 유도체들은 일반적으로 약간의 산의 존재하에서나 높은 온도에서 쉽게 이성화가 일어난다고 보고되어 있다¹⁰. 본 실험에서도 염기성 용액으로 세척하지 않은 용기를 사용하여 2-M-5-PTF를 증류할 때 일부가 이성화된 화합물이 섞여 있었으며, 또한 120°C에서 장시간 방치하였을 때 이성화 됨을 확인할 수 있었다. 순수하게 얻어진 모노머의 NMR 스펙트럼은 Fig. 1과 같다.



Scheme 2.

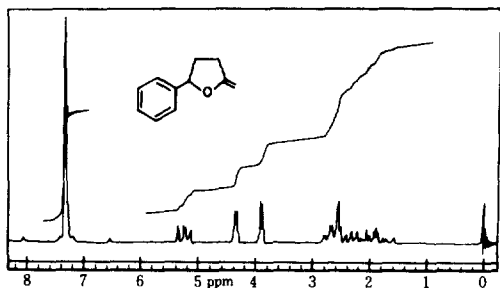


Fig. 1. NMR spectrum of 2-Methylene-5-phenyl tetra-hydrofuran.

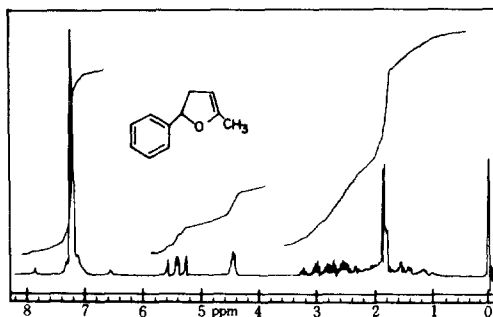


Fig. 2. NMR spectrum of 2-phenyl-5-methyl-2,3-dihydrofuran.

3-2. 중 합

Table 2에 2-M-5-PTF의 여러가지 조건에서의 중합 결과가 나타나 있다. 먼저 개시제 AIBN에 의해서는 전혀 중합이 진행되지 않았다. 이는 이 조건에서 생성된 라디칼의 활성이 2-메틸렌 THF의 중합을 시키기에 충분치 않다는 것을 알수 있으며, 같은 현상이 치환되지 않은 2-메틸렌 THF에 대해 얻어진 결과에서도 나타나고 있다¹¹.

BPO에 의한 80°C에서의 중합은 진행되지 않았지만 반응 후, 2-M-5-PTF는 모두 2-phenyl-5-methyl dihydrofuran으로 이성화 되어 있음을 Fig. 2의 NMR 스펙트럼으로 확인 할 수 있었다. 이것은 정제된 BPO에 소량 존재하는 벤조산이 촉매작용을 하여 높은 온도 조건에서 이

성화 반응을 촉진하는 것으로 보여진다. 이 반응은 거의 정량적으로 얻어지며, 또 이 화합물은 전혀 라디칼 중합을 하지 않는 것이 확인되었다.

DTBP에 의한 중합은 산에 의한 이성화 반응을 피하기 위하여 DBN을 넣고 반응시킨 결과 40%의 중합체 수율을 얻을 수 있었다. 그러나 이것은 높은 온도에서 장시간 반응시킨 것에 비교한다면 매우 적은 수율로 얻어졌다. 이는 높은 온도 조건에서 중합이 되기 전에 이성화가 되어 이것이 중합을 방해하는 것으로 생각된다. 좀 더 모노머가 희석된 조건에서는 수율이 높고 개환율이 높은 것으로 나타나 있는데 이는 (2)와 같은 구조로 rearrange 할 수 있는 시간이 길어지기 때문으로 추측되어 진다. 결과적으

Table 2. Polymerization of 2-M-5-PTF at Various Conditions

Catalyst	Temp. (°C)	Time (hr)	Solvent	Yield (%)	Ring Opening Content (%)	Viscosity** (η_{inh})
AIBN	60	48	Benzene	0	-	-
BPO	80	48	Benzene	-	isomerization	-
DTBP***	120	48	Bulk	35	63	0.02
DTBP	120	48	Benzene	37	70	0.03
DTBP*	120	48	Benzene	40	80	0.02
BF ₃ ·Et ₂ O	-78	8	Et ₂ O	85	50	0.68
WCl ₆	20	1	Chloro-Benzene	65	0	0.1

* Isomerization product was 2-phenyl-2,3-dihydrofuran

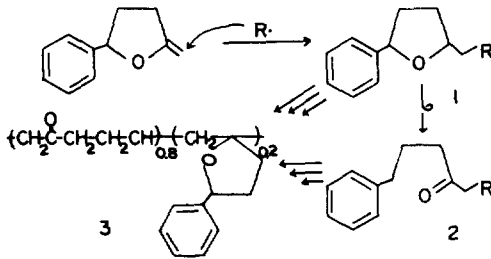
** Viscosity was measured in chloroform(0.1g/10ml) at 20°C

*** 1,5-Diazabicyclo(4,3,0)-5-nonane was added to prevent isomerization

≠ 2ml of benzene was used

로 얻어진 용액 중합체는 70~80%에 해당되는 (2)의 구조를 갖는다. 이것은 Scheme 3과 같이 라디칼이 메틸렌기를 공격하여 생성된 (1) 라디칼의 70~80%가 rearrange하여 (2) 라디칼을 형성하고 (1)과 (2)가 또 다른 모노머와 반응하여 (3)의 중합체 구조를 갖게 되기 때문이다.

이 중합체의 NMR과 IR 스펙트럼은 각각 Fig. 3과 Fig. 4와 같다. 개환율은 NMR의 5.2ppm에서 THF 고리의 benzyl proton 피크가 감소하고 3.5ppm의 개환에 의한 benzyl proton이 나타나는 것과 케닐기의 피크와의 integration에 의하여 측정할 수 있다. 또한 1,700cm⁻¹ 부근의 케톤기에 흡수 밴드가 강하게 나타남을 IR 스펙트럼에서 확인할 수 있다. 이것으로부터 THF 고리는 1,3-dioxolane ring과 비교하여 페



Scheme 3.

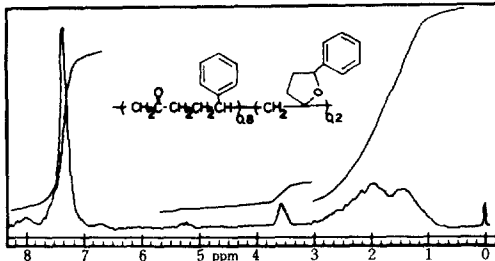


Fig. 3. NMR spectrum of poly(2-M-5-PTF).

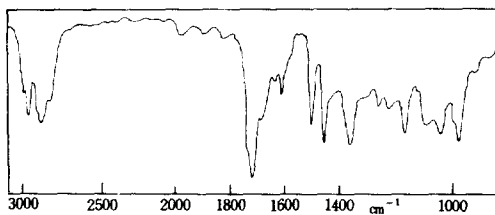


Fig. 4. IR spectrum of poly(2-M-5-PTF).

닐기로서 완전 개환이 될수 있도록 안정화효과를 줄 수 없다는 것을 알 수 있다.

BF₃ · Et₂O를 사용한 양이온 중합에서는 50%의 개환된 중합체가 얻어졌다. 이는 치환기가 없을 경우 0% 중합체가 얻어졌다는 결과¹¹와 비교하면 양이온의 안전성에 의한 개환능력이 작용하나 라디칼보다 적음을 알 수 있다.

WCl₆에 의한 중합에서는 전혀 개환이 되지 않은 중합체가 얻어졌음을 Fig. 5와 Fig. 6의 NMR과 IR로 확인할 수 있었다. 메틸렌-1,3-dioxolane 유도체의 개환율인 100%¹²인 것에 비교한다면 THF 고리는 미소한 ring strain 차이이지만 WCl₆에 의해서는 개환 효과에 크게 차이가 남을 알 수 있다.

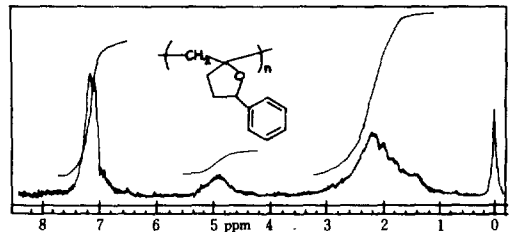


Fig. 5. NMR spectrum of poly(2-M-5-PTF) initiated by WCl₆.

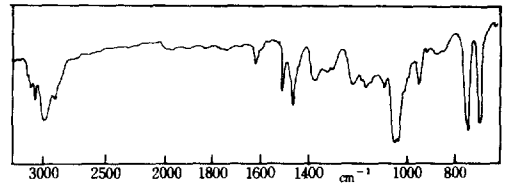


Fig. 6. IR spectrum of poly(2-M-5-PTF) initiated by WCl₆.

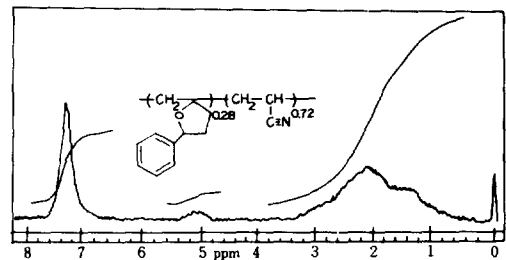


Fig. 7. NMR spectrum of copolymer of 2-M-5-PTF with AN.

Table 3. Radical Copolymerization of 2-M-5-PTF with other Comonomer

Monomer	Comonomer	$\frac{\text{Monomer mole}}{\text{Comonomer mole}}$	Solvent	Initiator	Temp. (°C)	Yield (%)	Viscosity (η_{inh})	Composition of comonomer in copolymer (%)
2-M-5-PTF	Styrene	1	Benzene	DTBP	120	75	0.18	80
	MMA	1	Benzene	DTBP	120	72	0.13	70
	AN	1	Benzene	DTBP	120	85	0.25	71

3-3. 공중합

Table 3 은 몇가지 comonomer 와의 공중합 결과를 보여주고 있다. MMA 와의 공중합체는 그 구성에 30몰%의 2-M-5-PTF 가 포함되어 있다. 공중합체의 개환율은 개환된 benzyl proton 이 PMMA 의 $-OCH_3$ 와 3.7ppm 에서 중첩 되어 알수 없으나, 5.2ppm 의 THF 고리의 benzyl proton 이 거의 나타나지 않은 것과 IR 스펙트럼의 $1100\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 부근의 흡수밴드가 PMMA 와 거의 같은 모양을 하고 있는 것으로 보아 호머 폴리머와 비슷하리라 생각되어진다.

또한 스티렌과의 공중합체는 20 mole %의 2-M-5-PTF 를 포함하고 있으며 $1,730\text{ cm}^{-1}$ 부근의 개환이된 케톤 흡수 밴드가 강하게 나타나고 있다.

AN과의 공중합체는 20 mole %의 2-M-5-PTF 를 포함하고 있으며 MMA 와 스티렌과는 달리 거의 개환이 되지 않고 있다. 이것은 Fig. 7 의 NMR 스펙트럼에서 케닐기와 5.1ppm 부근의 THF 고리의 benzyl proton peak 의 integration 에 의하여 확인할 수 있으며, IR 스펙트럼의 $1,730\text{ cm}^{-1}$ 부근의 흡수 밴드가 거의 나타나고 있지 않다. 여기서 AN 과의 공중합에서는 전자가 풍부한 2-M-5-PTF 의 메틸렌과 전자가 부족한 AN 의 비닐기가 약하지만 착물을 이루어 개환을 방해하는 것으로 생각할 수 있다.

감사의 말씀: 이 연구는 부분적으로 과학재단의 연구지원에 의하여 진행되었으며 이 지원에 대하여 한국 과학재단에 심심한 사의를 표

합니다.

참 고 문 헌

1. T. Endo and W.J. Bailey, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1735 (1976).
T. Endo and W.J. Bailey, *Makromol. Chem.*, **176**, 2897 (1975).
L.A. Errede, *J. Polym. Sci.* **49**, 253 (1961).
2. I. Cho and K. D. Ahn, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3169 (1979).
3. I. Cho and M.S. Gong, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **20**, 361 (1982).
W.J. Bailey, S. R. Wu, and Z. Ni, *Makromol. Chem.*, **183**, 1913 (1982).
4. M.S. Gong, "Polymerization of α -Methylene Cyclic Ethers" Ph.D. Thesis (1983).
5. I. Cho and J.B. Kim, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **21**, 433 (1983).
6. R. Frimn, J. Kovac, and A. Krutosikova, *Chem. Zvesti*, **27**, 101 (1973).
7. R. Frimn and J. Kovac, *Chem. Zvesti*, **26**, 551 (1972).
8. Org. Syn., Collective Vol. III, 698.
9. J.A. Moore and J.E. Kelly, *Org. Prep. Proced. Internat.*, **4**, 289 (1972).
10. J.G. Smith and I. Ho, *J. Org. Chem.*, **37**, 4260 (1972).
11. S.J. Rhoads and C.F. Brandenburg, *J.A.C.S.* **5806** (1971).
12. T. Mukaiyama and K. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 99 (1963).
13. M.S. Gong and H.N. Cho In press.