

## 3-(안트라센-9-일)-펜탄-2,4-디온의 합성

류동혁, 최철훈

$\beta$ -디케톤화합물들은 올레핀중합촉매인 비메탈로센촉매의 내부전자주개물질로 리용되고있다.[1, 3] 특히 공간체적이 큰 기능단을 가진  $\beta$ -디케톤화합물을 리용한 비메탈로센촉매들은 활성이 높고 얻어진 중합물의 분자량분포가 좁으며 이소타르도가 높은것으로하여 주목을 끌고있다.[4, 5]

우리는 올레핀중합용비메탈로센촉매제조를 위한 안트라센계 $\beta$ -디케톤화합물인 3-(안트라센-9-일)-펜탄-2,4-디온을 합성하였다.

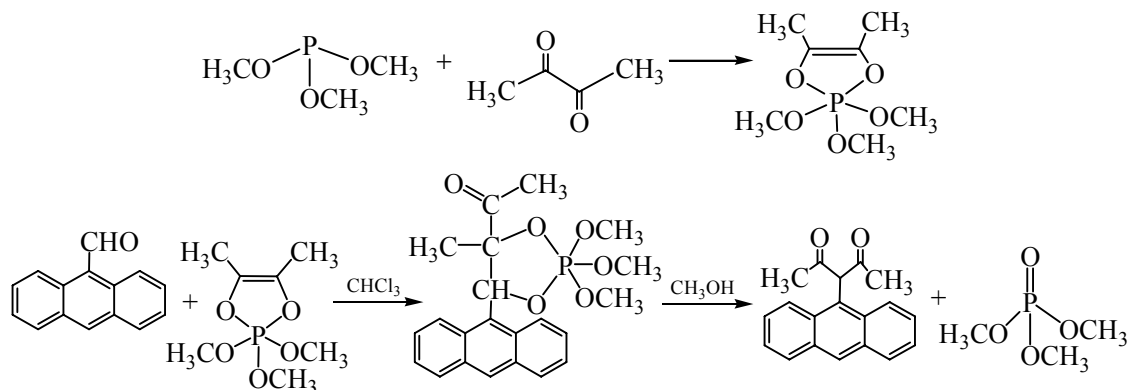
### 실험 방법

잘 건조시킨 500mL 둥근밀플라스크에 트리메틸아린산에스테르 40.94g(0.33mol)을 넣고  $-10\sim 0^{\circ}\text{C}$ 에서 교반하면서 부탄-2,3-디온 25.82g(0.30mol)을 천천히 적하하였다. 반응은 얼음욕에서 진행하였으며 수분이 들어가지 않도록 하였다. 적하가 끝나면 반응물의 온도를 서서히 방온도까지 올리면서 12h이상 계속 교반하였다. 반응이 끝나면 과잉량의 미반응원료를 상온에서 진공증류하여 제거하였다.[2]

다음 잘 건조시킨 500mL 둥근밀플라스크에 9-포르밀안트라센 41.25g(0.20mol)과 클로로포름 250mL를 넣고 완전히 용해될 때까지 교반한 후 우에서 합성한 2,2,2-트리메톡시-4,5-디메틸-1,3-디옥사포스포렌 54.64g(0.26mol)을 천천히 적하하였다. 적하후 일정한 온도에서 교반하면서 얇은층크로마토그래프로 반응물이 검출되지 않을 때 반응이 끝난것으로 보고 반응종점시간으로 정하였다. 회전증발기에서 용매를 제거한 다음 메타놀 200mL를 넣고 환류온도에서 6h동안 반응시켰다. 반응물을 방온도까지 식히고  $-30^{\circ}\text{C}$ 에서 방치시켜 결정화시킨 다음 려과하여 황색의 결정을 얻었다. 생성물을 초산에틸-메타놀의 혼합용매로 재결정화하여 미황색의 침상결정을 얻었다.

생성물을  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )스펙트르로 동정하였다.

반응식은 다음과 같다.



## 실험결과 및 해석

생성물의  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )스펙트르는 그림과 같다.

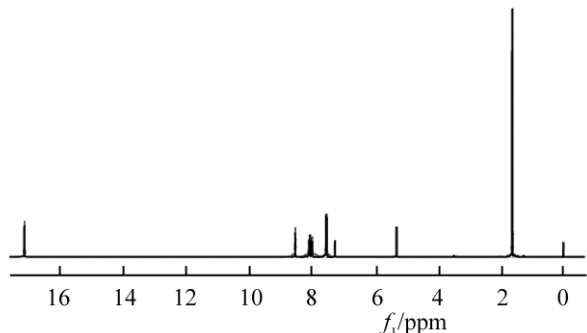


그림. 생성물의  $^1\text{H-NMR}$ 스펙트르

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ (ppm)

1.65(s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.54(m, 4H, Ar-H),

8.00(m, 2H, Ar-H), 8.10(m, 2H, Ar-H),

8.55(s, 1H, Ar-H), 17.12(s, 1H, OH)

그림에서 보는바와 같이 합성한 물질이 3-(안트라센-9-일)-펜탄-2,4-디온이라는것을 알수 있다.

생성물의 거둬를 높이는데서 제일 중요한 단계는 2,2,2-트리메톡시-4,5-

디메틸-1,3-디옥사포스포렌과 9-포르밀안트라센의 반응단계와 초산에틸-메타놀혼합용매에 의한 재결정화단계이다.

반응온도의 영향 2,2,2-트리메톡시-4,5-디메틸-1,3-디옥사포스포렌과 9-포르밀안트라센의 반응에서 반응온도에 따르는 반응종점시간변화는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 반응종점시간이 빨라진다. 즉 반응속도가 빨라진다. 그러나  $50^\circ\text{C}$ 이상에서는 반응속도는 빨라지지만 반응원료인 2,2,2-트리메톡시-4,5-디메틸-1,3-디옥사포스포렌이 분해되기 시작하므로 9-포르밀안트라센이 남아있어 반응종점시간이 판정되지 않는다. 따라서  $50^\circ\text{C}$ 이상에서는 반응거둬가 떨어지게 된다. 그러므로 합리적인 반응온도는  $40^\circ\text{C}$ 이다.

표 1. 반응온도에 따르는 반응종점시간변화

반응온도/ $^\circ\text{C}$	반응종점시간/h
20	96
30	60
40	35
50	—
62(클로로포름환류온도)	—

초산에틸과 메타놀혼합비의 영향 초산에틸과 메타놀혼합비에 따르는 생성물의 거둬를 변화는 표 2와 같다.

표 2. 초산에틸과 메타놀혼합비에 따르는 생성물의 거둬를변화

초산에틸 : 메타놀	거둬를/%
2 : 1	31
1 : 1	64
1 : 2	48
1 : 3	44

혼합비를 1 : 1로 하는것이 가장 좋다.

표 2에서 보는바와 같이 초산에틸과 메타놀의 혼합비가 1 : 1일 때 생성물의 거둬가 제일 높다. 실제적으로 초산에틸과 메타놀의 혼합비가 1 : 2, 1 : 3일 때 1회재결정화조작으로 얻어지는 결정의 양은 많지만 순도가 높지 못하여 여러번 재결정화하여야 하므로 총체적인 거둬는 낮아진다. 초산에틸과 메타놀의 혼합비가 1 : 1인 경우 1회의 재결정화조작으로 NMR분석급의 순도높은 결정이 얻어지며 거둬도 높다. 그러므로 초산에틸과 메타놀의

## 맺는 말

안트라센계  $\beta$ -디케톤화합물인 3-(안트라센-9-일)-펜탄-2,4-디온을 두 단계로 합성하였다. 먼저 트리메틸아린산에스테르와 부탄-2,3-디온을 반응시켜 2,2,2-트리메톡시-4,5-디메틸-1,3-디옥사포스포렌을 만들고 이것을 9-포르밀안트라센과 40°C에서 반응시켰다. 얻어진 중간체를 메타놀과 반응시켜 3-(안트라센-9-일)-펜탄-2,4-디온을 합성하였다. 초산에틸과 메타놀의 1:1 혼합용액으로 재결정화한 결과 거둠률은 64%였다.

## 참고 문헌

- [1] C. B. Aakeroy et al.; Danton Trans., **40**, 12160, 2011.
- [2] M. C. F. Marianne et al.; J. Org. Chem., **46**, 1, 47, 1981.
- [3] 赵旭涛 等; 石油化工, **34**, 55, 2005.
- [4] 王喜; 现代塑料加工应用, **15**, 3, 29, 2003.
- [5] 林进 等; 河北师范大学学报, **32**, 2, 228, 2008.

주체107(2018)년 1월 5일 원고접수

## Synthesis of 3-(Anthracen-9-yl)-Pentane-2,4-Dione

*Ryu Tong Hyok, Choe Chol Hun*

3-(anthracen-9-yl)-pentane-2,4-dione was synthesized by two steps. First, 2,2,2-trimethoxy-4,5-dimethyl-1,3-dioxaphosphoren was obtained by reacting trimethyl phosphite and buthane-2,3-dione and reacted with 9-formyl anthracen at 40°C. This intermediate was reacted with methanol to synthesize 3-(antrasene-9-yl)-penthane-2,4-dione. The product was recrystallized with the mixture solution of ethyl acetate and methanol(1:1). The yield of this reaction was 64%.

Key word: 3-(anthracen-9-yl)-pentane-2,4-dione