

Crown Polymers

金 在 汶*

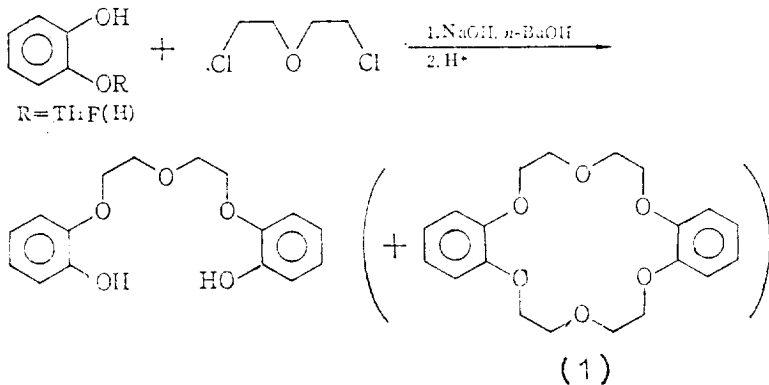
1. 序 論

crown ether라 불리우는 大環狀 polyether (macrocyclic polyether)의 最初의 것은 dibenzo-18-crown-6이었다. 1967年, Du Pont社의 Pedersen¹은 bisphenol의 合成을 하기 爲해서 1個의 OH基를 tetrahydrofuran으로 保護한 catechol(一名 pyrocatechol)과 dichloroethyl ether를 縮合하였을 때에, 微量의 白色 纖維狀 結晶의 副產物이 생기는 것을 알았다. 이 副產物을 分離하여 調查한 結果, 原料中에 少量 混在해 있는 遊離의 catechol와 dichloroethyl ether가 開環縮合한 다음 (1)과 같은 大環狀 polyether임을 確認했다.

이 大環狀 polyether가 各種의 alkali, alkali 土 金屬等の 鹽과 安定한 錯體를 形成한다는 것과, 이들의 錯體가 有機溶媒에 溶解한다는 것 등 特異한 性質을 가지고 있다는 것을 發見하였다. 이것을 계기로 하여 Pedersen은 一連의 大環狀 polyether를 合成하여, 化學構造의 形態와 特性에 依하여 "crown ether"라 命名하였다¹⁻⁷.

Pedersen의 報告以來, crown ether의 特異한 性質이 急激히 注目을 받게 되어, 錯體의 構造나 特性이 研究되어짐과 同時에 各種의 有機合成에의 應用, 金屬 ion의 捕捉, 分離, 分析, ion⁻選擇電極에의 應用, 光學活性 crown ether에 依한 光學異性體의 分離, 生理活性의 生化學, 生物物理, 醫, 農藥에의 應用에 이르기까지 廣範圍한 分野에의 應用研究가 急速히 展開되어지고 있으며, 이미 많은 總說⁸⁻²³이 紹介되었다.

crown ether 化合物 化學의 急速한 進展에 수반하여, 그 特性을 살린 廣範圍한 分野에의 應用化研究가 進展되어지고 있으나 이 實用化, 工業的 利用을 爲해서는 crown ether 化合物의 溶解性이라던가 아직 充分히 究明되어 있지 않는 生理作用, 毒性等이 問題가 되고 있다. 이와같은 問題를 克服하는 手段으로서 crown ether 化合物을 高分子化 내지는 固體의 擔體上에 固定化 (immobilize) 하며는, 예를 들면 膜이나 column으로 하여 ion 選擇分離에, 또는 粒狀으로 하여 有機合成 觸媒等 簡便하고 回收, 再生이 容易한



* 전남대학교 공과대학 석유화학공학과(Jai Moon Kim, College of Engineering, Chonnam University, Kwang-Ju City, Korea)

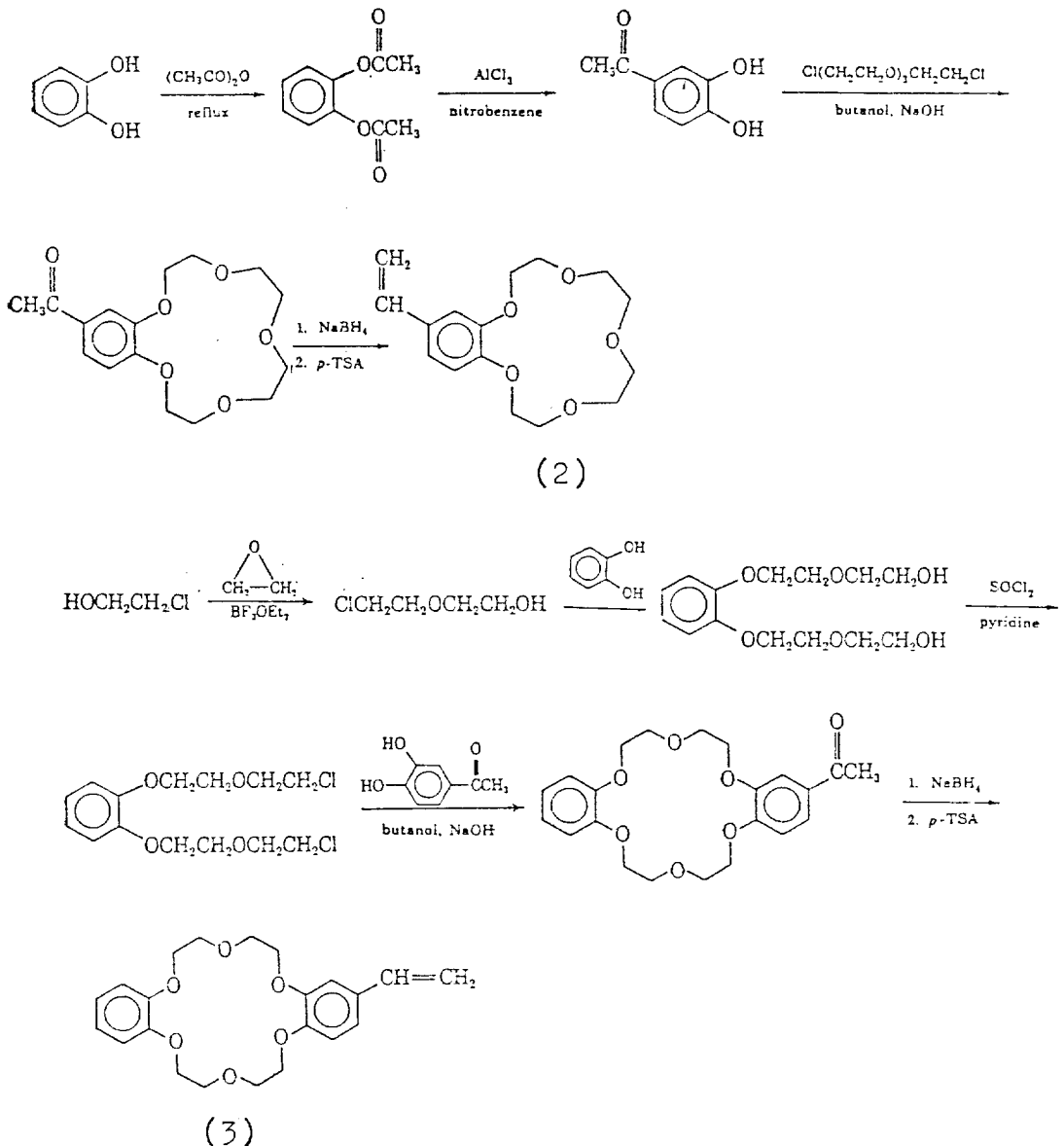
形態가 可能하게 되고, 또 毒性面에서도 遊離의 crown 化合物보다는 훨씬 毒性이 적어, 實用上 別問題가 없는 것으로 생각되어진다²⁴.

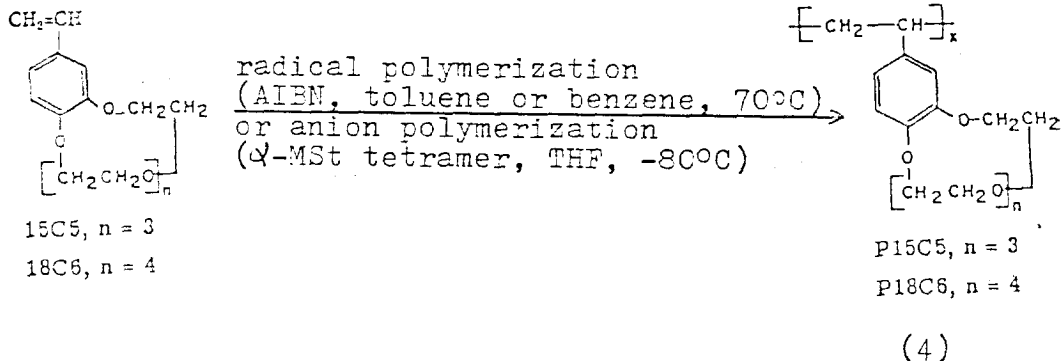
이와같은 觀點에서 crown ether 化合物의 高分子化 내지는 固定化의 研究는 最近의 研究動向의 하나이며, 工業化의 前提를 包含해서 가까운 將來에 크게 發展이 期待되어지는 分野이다.

crown ether 化合物의 高分子化 方法으로서는

基本的으로 다음과 같이 大別된다.

- 1) vinyl基를 갖는 crown ether 化合物의 radical 또는 ion 重合機構에 의한 vinyl 重合 또는 共重合
 - 2) 2個 以上の 極性基를 갖는 crown ether 化合物의 重縮合, 重附加, 縮重合等에 의한 高分子化
- 固定化는 이들 高分子化 法과 같이 silica gel





이나 chloromethyl화된 polystyrene 등의擔體에
 含有된 極性基와 結合되는 極性基를 갖는 crown
 ether가 使用되어진다.

여기서는 crown ether 化合物의 工業的利用의
 見地에서 極히 重要한 crown polymer에 對하여
 主로 그 合成法과 特性機能에 關하여 서술코자
 한다.

2. Vinyl 重合型 Crown Polymer

vinyl基를 갖는 crown 化合物을 合成한 後, 이
 것을 monomer로 하여 radical 重合 또는 ion
 重合에 依하여 polymer의 側鎖에 pendant型의
 crown polymer를 얻음으로서, 重縮合型의 crown
 polymer와는 相異한 高分子 效果가 期待되는
 vinyl 重合型의 crown polymer를 合成할 수 있
 다.

Smid等^{25,26}은 vinyl基를 갖는 benzo-15-crown-
 5 (2), dibenzo-18-crown-6 (3)를 合成하여, 이
 것을 monomer 單獨 또는 styrene 등의 monomer
 와 더불어, radical 開始劑, 또는 α-methylstyrene
 4量體의 anion(對 cation은 Na⁺)에 依하여 ra-
 dical 또는 anion 重合시켜 高分子化 하였다²⁷⁻²⁹.

다음에 (4)와 같은 homopolymer의 重合의 경
 우를 보였다.

이와 같이 하여 얻은 高分子量의 crown poly-
 mer는 特異한 錯形成能을 보인다. Smid等²⁸은 그
 錯形成能을 金屬 cation의 picrate의 溶媒抽出에
 依하여 다음 Table I과 같은 結果를 發表하였
 다.

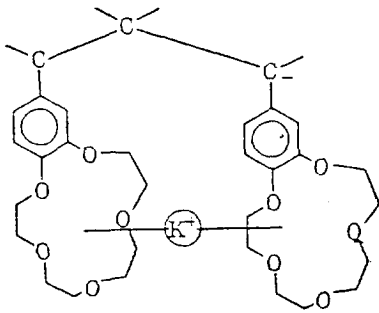
Table I. Extraction of Picrate Salts by Poly(vinylbenzo-15-crown-5) and Poly(vinylbenzo-18-crown-6) as Compared to Their Monomeric Analogs. Solvent System: H₂O-CH₂Cl₂(50 : 50, v/v)^a

Cation	% Picrate Salt Extracted ^b			
	15C5	P15C5	18C6	P18C6
Li ⁺	<1	5.3	<1	3.1
Na ⁺	2.3	13.1	4.2	11.2
K ⁺	8.1	68.8	55.5	72.2
Rb ⁺	4.7	67.8	30.7	68.0
Cs ⁺	1.6	38.2	20.0	82.2
NH ₄ ⁺	<1	6.0	3.8	19.3
Ba ²⁺	<1	14.7	2.1	17.5

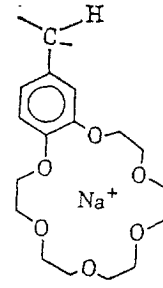
^a[Picric acid] = 7 × 10⁻⁵ M; [crown units] = 35 × 10⁻⁵ M; [Metal hydroxide] = 0.01M. ^bBased on total amount of picric salt.

ion의 直徑이 큰 K⁺, Rb⁺, Cs⁺ 뿐만 아니라,
 ion의 直徑이 적은 Li⁺, Na⁺에 對해서도 crown
 polymer의 쪽이 crown ether 보다 錯形成能이 크
 다. 特히 ion의 直徑이 比較的 크고 crown環과
 cation의 比가 2 : 1의 錯體를 形成하는 경우, 그
 差는 현저하게 된다. 이것은 crown polymer의
 경우에는 다음 (5)에 보인 바와 같이 P15 C5의
 隣接基 效果에 依하여 安定한 2 : 1 錯體가 形成
 되기 쉽기 때문이라고 解釋되어지고 있다.

P18 C6도 18C6보다는 큰 金屬 cation 捕捉能을
 보이나 P15 C5와 15C5의 경우만큼 큰 差를 보이
 지 않는다. 이것은 다음 (6)에 보이는 것과 같이
 18C6그 自體가 이들 金屬 cation과 比較的 安全한



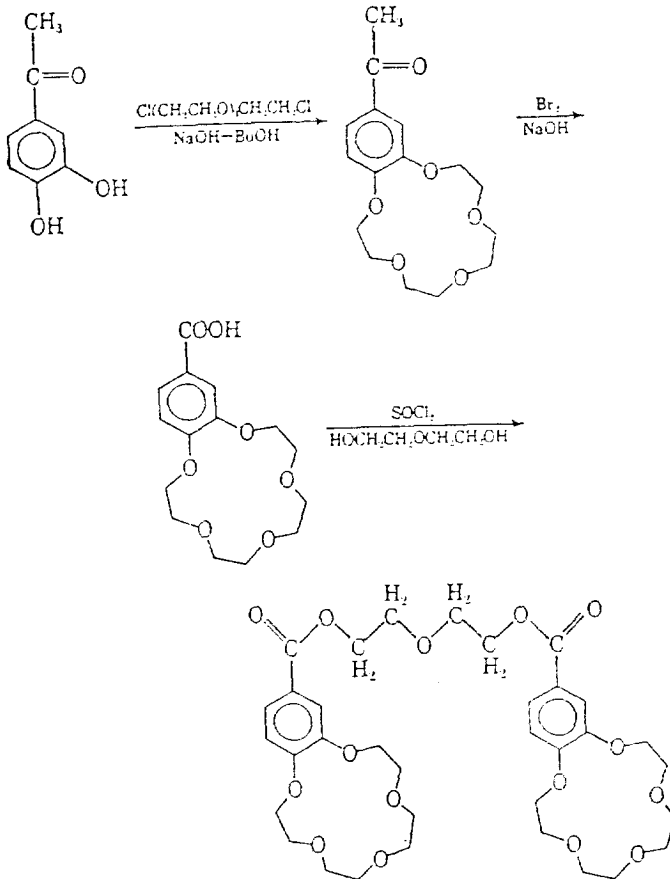
(5)



(6)

1:1 錯體를 形成하여, 2:1 錯體를 形成하는 경우에 寄與하는 隣接基効果가 영향을 미치지 않기 때문이라고 생각되어진다.

또 Smid等은 다음 (7)과 같은 2量體 model을 合成하여 K^+ , Na^+ , NH_4^+ 와의 錯體形成能을 檢討 하였으며²⁹, 이것도 K^+ 와 2:1(crown 單位/ K^+)



(7)

Table II. Limiting Conductances, Dissociation Constants and Complex Formation Constants of Macrobicyclic Polyethers with Potassium and Ammonium Picrate in THF at 25°

Chain connecting crown ether moieties	$\Lambda_0, \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1}$	$K_d \times 10^5, \text{M}$	$K_c \times 10^{-3}, \text{M}^{-1}$	$K_f \times 10^{-5}, \text{M}^{-1}$	K_f/K_c
Potassium Picrate, $K_0 = 9.2 \times 10^{-5} \text{M}$					
(CH ₂) ₂ (II)	98	2.4	11	29	265
(CH ₂) ₆ (III)	96	3.2	37	130	350
(CH ₂) ₈ (IV)	89	3.7	15	60	400
CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ (V)	96	3.5	170	650	380
(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ CH ₂ (VI)	91	4.1	72	320	445
Ammonium Picrate, $K_0 = 8.5 \times 10^{-5} \text{M}$					
V	98	3.3	0.19	0.74	390
VI	93	3.0	0.17	0.60	350

錯體를 形成하나, log K는 monomer 15C5 보다 는 훨씬 크다.

2개의 crown環을 連結하는 chain의 種類, 길이의 영향도 있고, O原子를 CH₂로 置換하며는 chain이 "rigid" 하게 되기 때문에 錯體形成能이 低下한다.

Fuoss³⁰가 導電率測定에서 求한 limiting conductance, dissociation constant, complex formation constant를 다음 Table II에 보인다.

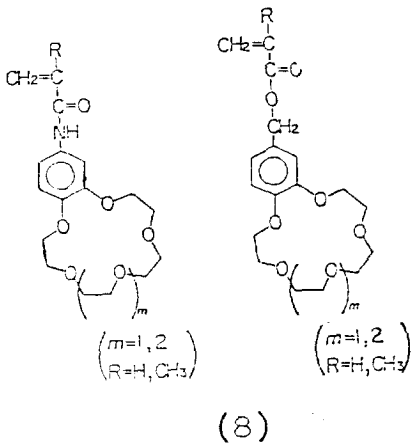
錯生成定數는 主鎖가 methylene chain의 경우에는 (CH₂)₆일때 가장 크며, 主鎖가 oxyethylene 이 되며는 아주 크게 되어, (CH₂CH₂O)CH₂-CH₂-가 兩쪽의 bis(crown ether)를 通하여 最大가 된다.

crown環과 金屬 cation의 組成비가 2:1의 錯體를 만드는 경우, 2개의 crown環이 서로 平行이 될 때에 가장 效果의이나 主鎖가 oxyethylene이 되며는 柔軟하게 되어 2:1 錯體의 形成에 依하여 便利한 立體配置를 取하는 것으로 생각되어진다.

事實 potassium picrate의 溶媒 抽出³¹ 때는 crown-homopolymer 보다도 styrene과의 crown-copolymer 쪽이 큰 抽出平衡定數를 보이고 있다. 即 crown copolymer가 되며는 隣接한 crown 側鎖間의 平均距離가 그 homopolymer 보다도 크게 되어 2:1 錯體가 形成되기 쉽게 될 것이다. 또 vinylbenzo-15-crown-5와 styrene과의 copolymer

에 있어서도 polymer中の crown unit의 組成이 10% 以上에서는 隣接하는 crown環에 依하여 K⁺와 2:1 錯體가 만들어지나, 5% 以下에서는 隣接 crown 側鎖間의 距離가 너무나 길게 되어서 分子內에 있어서의 2:1 錯體는 形成되지 않게 된다. 이 경우에는 分子間에 있어서 2:1 錯體가 部分的으로 形成되어진다는 것이 粘度測定에 依하여 確認되어지고 있다. 結局 crown polymer에 依한 2:1 錯體의 形成條件으로는 適當한 crown 側鎖間의 距離와 crown環을 固定하고 있는 主鎖의 柔軟성이 必要하다.

水溶性의 P18 C6의 cation과의 錯形成能 以外에 興味있는 性質로서 水溶媒中에서의 疎水結合에 依한 有機 anion의 吸着現象이 認定되어지고 있다.²⁹ sodium picrate의 水溶液에 이 crown polymer를 添加하며는 354nm의 picrate anion의 吸收 spectrum이 380nm까지 shift 된다. 이 380nm의 吸收 spectrum은 水和되어 있지 않은 picrate anion으로 생각되어지나, 이 長波長 shift는 Na⁺과 crown polymer의 錯形成만으로는 說明하기 어렵다. 普通 水溶液中에서는 crown ether와 cation과는 錯形成하기가 어렵다는 것이 알려져 있고, 이 crown polymer도 K⁺와의 錯形成定數는 不過 50mol⁻¹ 程度이며 Na⁺은 더욱 적게 된다. 結局 picrate anion과 crown polymer와의 疎水結合이 關與하고 있어, 이 anion이 polymer에 吸着되어 疎水的인 立場에 놓여지게 된다. 이 系에



다시 KCl을添加하며는 보다 많은 picrate anion 이 crown polymer에 吸着되는 것에서 crown polymer와 金屬 cation과의 錯形成 反應도 이 吸着 現象에 基因하는 것으로 생각되어진다.

庄野等^{32,33}은 styrene型의 crown monomer 以外에, 다음 (8)과 같은 crown monomer를 合成하여, vinyl 重合하여 얻은 crown polymer를 各種 cation과의 錯體形成能을 分析化學的인 應用으로 檢討하였다.

例를 들면 물-chloroform 溶媒系에서 A(m=1, R=CH₃) 및 그 crown polymer에 依한 alkali 金屬 cation의 溶媒抽出을 行하였던바³², 그 結果는 Fig. 1과 같으며, crown polymer의 抽出率은

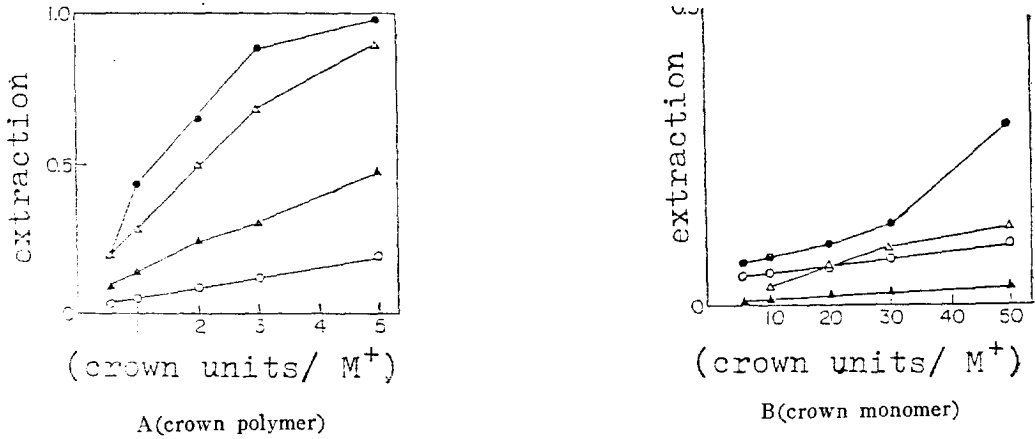
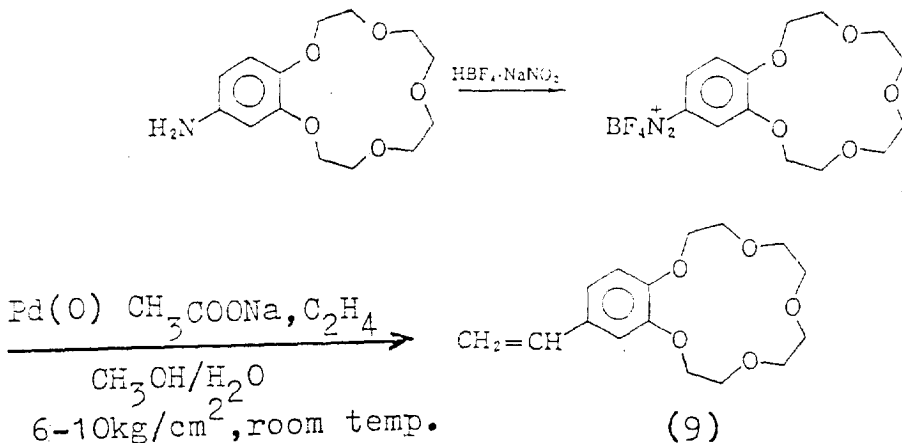


Figure 1. Plots of Extraction vs. the Ratio
[Crown Polymer (m=1, R=CH₃) and
Crown Monomer (m=1, R=CH₃)]
(○)Na⁺, (●)K⁺, (△)Rb⁺, (▲)Cs⁺



對應하는 crown monomer보다 아주 크며 特히 K^+ , Rb^+ 에 對하여 그 差는 현저하다. 따라서 이 경우도 crown polymer의 2:1 錯體의 形成을 엿 볼 수 있다.

芳香族에의 vinyl基의 二次的 導入法으로 最近松田等³⁴은 dibenzo-15-crown-5에서 nitro化, amino化를 經由하여, diazonium 鹽으로 한 後에 Pd를 解媒로 하여 ethylene과 反應시켜 (9)와 같은 4'-vinylbenzo-15-crown-5를 合成하였다.

3. 重縮合系 Crown Polymer

(1) Polyamide型 Crown Polymer

Feigenbaum等³⁵은 Pedersen에 依하여 合成된 dibenzo-18-crown-6를 nitro化, 還元하여 合成한 다음 (10)과 같은 4, 4'-diaminodibenzo-18-crown-6를 HMPA 또는 DMAC中에서 等 mole의 iso- 또는 terephthaloyl chloride와 重縮合시켜 polymer chain中에 crown ether環이 挿入된 (11)과 같은 polyamide를 合成하였다.

이 crown polyamide는 HFIP를 使用하는 것에 依하여 比較的 強靱한 film으로 만들 수 있다. 얻어진 film의 性質 및 錯體形成能을 Table III과 Table IV에 보인다³⁵.

Table III에서 알 수 있는 바와 같이 K^+ 와 錯體를 形成한 後, 成型한 film도 未錯化 film과 性質面에서 大差가 없다. 特히 電氣絶緣性이 變하지 않는 것은 cation을 둘러싸고 錯體를 形成하

Table III. Properties of Polyamide Films* from trans-Diamine and Isophthaloyl Chloride

	Tensile modulus (Kpsi)	Tenacity (Kpsi)	Elongation (%)	Dielectric constant (10^3 Hz)	Dissipation factor (10^3 Hz)	Resistivity (ohm-cm)
As-cast	286	9.9	12	3.86	0.013	2.3×10^{14}
Complexed with 52 mole %, K^+	346	11.2	12	3.82	0.013	2.8×10^{14}

*Film thickness 1-2 mils, all properties measured at 23°C.

고 있는 것으로 생각되어진다.

Table IV는 cation 捕捉能을 各種 金屬 鹽化物의 20% 熱水溶液中에서 調査한 것으로 Li^+ , Na^+ , K^+ 를 錯化捕捉하고, 그 選擇性은 18-crown-6의 경우와 같이 $Li < Na < K$ 의 順이었다. 이 polymer의 構成單位인 dibenzo-18-crown-6와도 錯體를 形成하나 이 crown polymer의 film에는 Ca^{++} , Ba^{++} 및 ion 半極이 큰 Cs^+ 는 全혀 吸着되지 않는다. 이와같이 低分子의 crown ether와 錯形成能이 多少 相異한 것은 crown環이 polymer의 主鎖에 固定되어서 自由度가 低下되기 때문인 것으로 思料된다.

아뭇든 Feigenbaum等の 研究는 合成法이 容易하고 film 形成能이 있으며, 水溶液中에서 cation을 錯化捕捉하는 等 實用化의 可能性이 있어 높이 評價되어지고 있다.

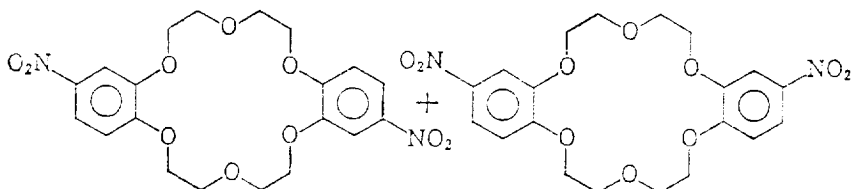
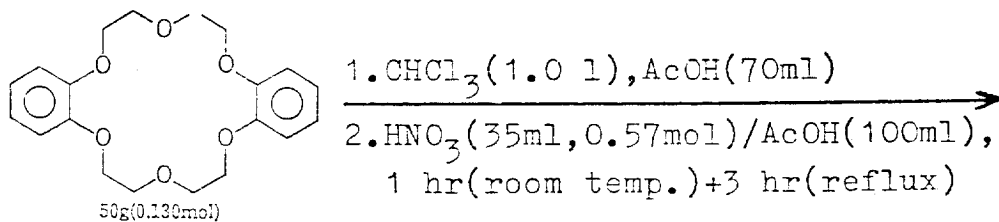
Feigenbaum等の 研究를 基礎로 하여 最近 Shchori等^{36,37}은 crown ether의 ion 選擇輸送의 機能을 應用한 새로운 原理에 基因한 逆滲透膜을 만들었다. 即 cis-4, 4'-diaminodibenzo-18-crown-6의 HMPA 溶液과 isophthaloyl chloride의 結晶을 argon의 存在下에 冷却시키면서 徐徐히 짓는 一種의 界面重縮合法에 依하여 다음 (12)과 같은 crown polyamide를 合成하였다.

PC-6를 HFP 또는 NaSCN(polyamide中の crown ether環과 等 mole)를 含有하는 DMF에 용해하여 film으로 하였으며, 또 PC-6와 poly(vinylpyrrolidone)(PVP)와의 混合物을 똑같은 方法으로 용해하여, polymeric alloy(polymeric blend)의 film을 調製하였다.

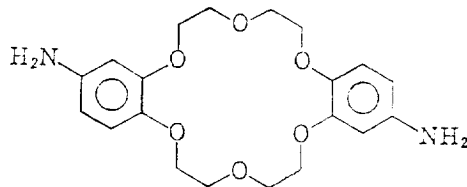
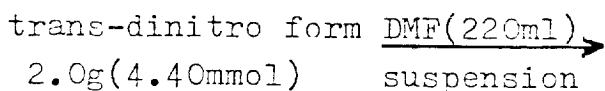
이들의 機械的性質을 다음 Table V에 보인다^{35,38}.

Table IV. Complexing Ability of Polyamide Film

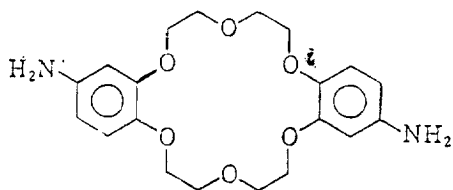
Cation	Ionic diameter	Mole %, complexed
Li^+	1.20	24
Na^+	1.90	54
Ca^{++}	1.98	0
K^+	2.66	64
Ba^{++}	2.70	0
Cs^+	3.34	0



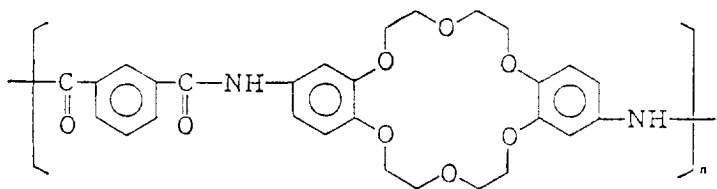
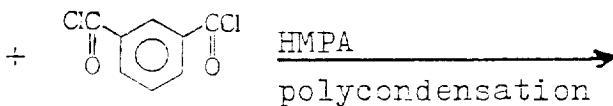
trans form (mp 247-252°C) cis form (mp 206-232°C)



trans form (mp 199-203°C)
 (cis form; mp 180-184°C)
 (10)



(trans form)



(11)

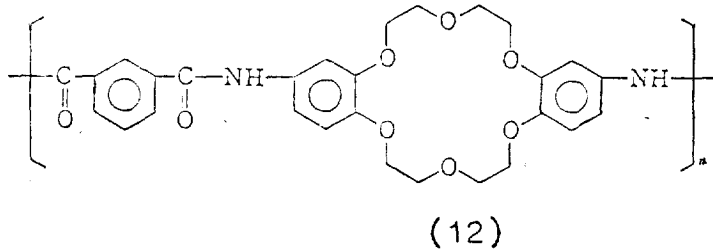


Table V. Mechanical Properties of Crown-Polyamide Membranes

Film	Method of preparation ^d	Tensile strength (kg/cm ²)		Modulus of elasticity, kg/cm ²	Elongation, %	
		ultimate	at yield		At yield	At break
PC-6	1	580	585	22,700	3.6	135
	2	650	608	23,250	4.1	175
	3	525	515	19,700	4.2	153
A(20) ^a	2	470	510	22,000	3.3	180
	3	535	488	19,400	3.7	150
F & M polymer ^b	—	700	—	20,000	—	12
Aromatic polyamide ^c	—	640	—	22,600	—	—

^a Polymeric alloy. The number in parenthesis designates the weight per cent of PVP in the dry alloy.

^b Low molecular weight macrocyclic polyether-polyamide. Values taken from ref. 11.

^c Chemstrand aromatic polyamide used for reverse osmosis. Values taken from ref. 12.

^d 1=Membranes cast from HFP; 2=cast from DMF+NaSCN and rinsed with water for 24 hrs; 3=cast as 2 and rinsed with 1 M NaSCN.

다음에 PC-6 film의 金屬 ion의 捕捉能³⁷은, 다음 Table VI에 鹽의 水溶液과 平衡狀態의 film 中에서의 alkali 金屬鹽의 分配係數를 보인 바와 같이 NaSCN은 PC-6에 强하게 捕捉되어 SCN⁻이 Cl⁻이 되려는 約 1/3로 減少한다. ion 半徑 이적은 Li⁺은 Na⁺의 1/10 程度이다.

polyamide型의 高分子 crown 化合物은 이 外에도 Lehn等³⁹은 benzo-crown-ether 代身에 crown amino ether를 主鎖로 導入하여 다음 (13), (14), (15)와 같은 crown polymer를 合成하였다.

이들 crown polymer의 金屬 cation의 錯形成

Table VI. The Solubility of Sodium and Lithium Salts in PC-6 Membranes Equilibrated with Aqueous Solutions

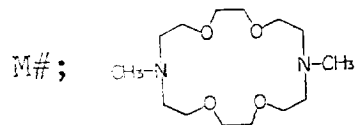
Equilibrating solution	Membrane cast from DMF+NaSCN ($f_w=0.20$)		Membrane cast from HFP ($f_w=0.19$)	
	\bar{C}_s , mmole/cc	α_s , mmole/cc	\bar{C}_s , mmole/cc	α_s , mmole/cc
NaCl, 0.1M	0.43	4.27		
NaSCN, 0.02M	0.48	24.0		
NaSCN, 0.1M	1.15	11.5	0.91	9.1
NaSCN, 0.5M	1.35	2.7		
NaSCN, 1.0M	1.92 ^a	1.92		
LiSCN, 0.1M	0.095	0.95	0.10	1.0

^a A value of $\bar{C}_s=1.97$ is calculated for the 1:1 molar ratio between the absorbed salt and the macrocyclic rings.

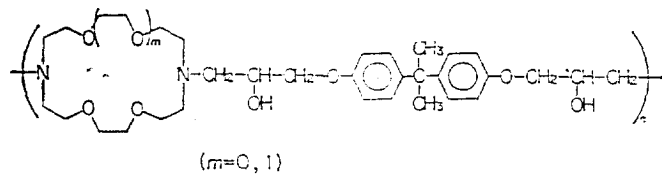
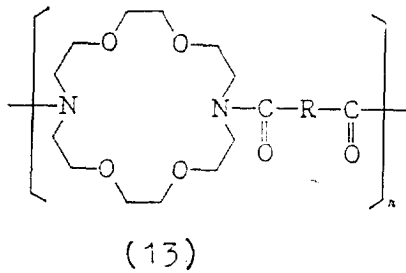
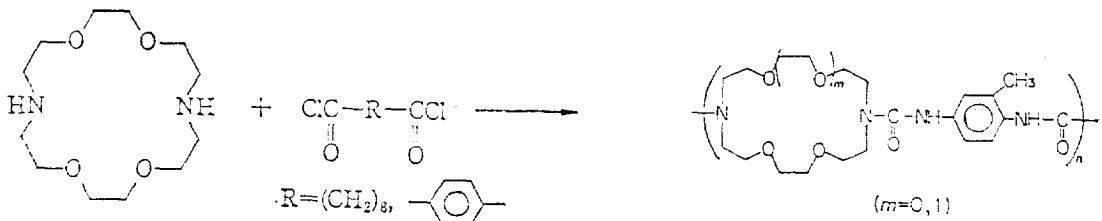
Table VII. Percentage of Extraction of Cations by Crown Polymers (water-chloroform)

Cations	Polymers		M #
	¹⁵ Mn=5,000	¹⁵ Mn=15,000	
Li ⁺	3	3.5	3.5
Na ⁺	45	49	11
K ⁺	52	51	34
Rb ⁺	47	49	35
Cs ⁺	7	7	12
Ca ²⁺	14	20	31

Mn; number-average molecular weight



能을 물-chloroform 溶媒系에서의 溶媒抽出에 依하여 評價하여 低分子의 crown amino ether와 比較하여 그 結果를 다음 Table VII에 보인다.



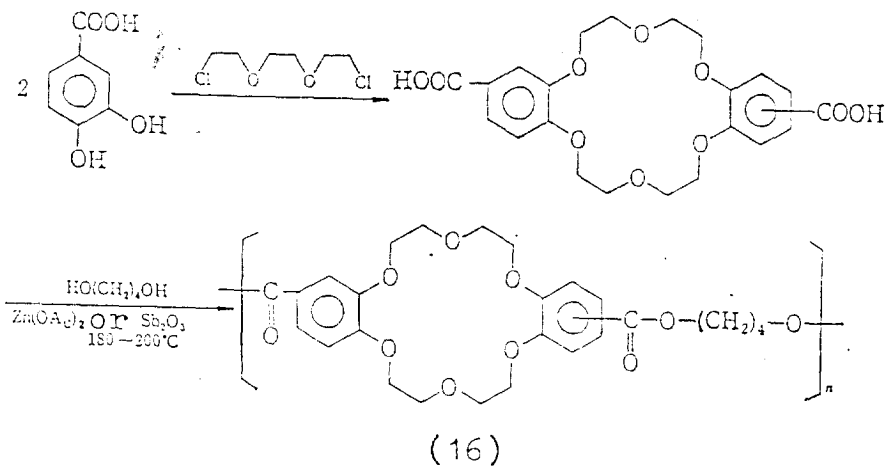
crown polymer (15) ($m=1$)의 錯體形成能은 Na^+ , K^+ , Rb^+ 에 對하여 選擇的이며,

$\text{CH}_3\text{-N}$ 보다 크며, 特히 Na^+ 에 있어서 그 差는 현저하다. 그러나 Cs^+ , Ca^{++}

에 對해서는 錯形成能은 反對이며 또 Table VII에 依하면 錯形成能은 分子量에 依하여 影響되어 지는 것 같다.

(2) Polyester型 Crown Polymer

3,4-dihydroxybenzoic acid와 triethylene glycol에서 dibenzo-18-crown-6의 디카르복시산 誘



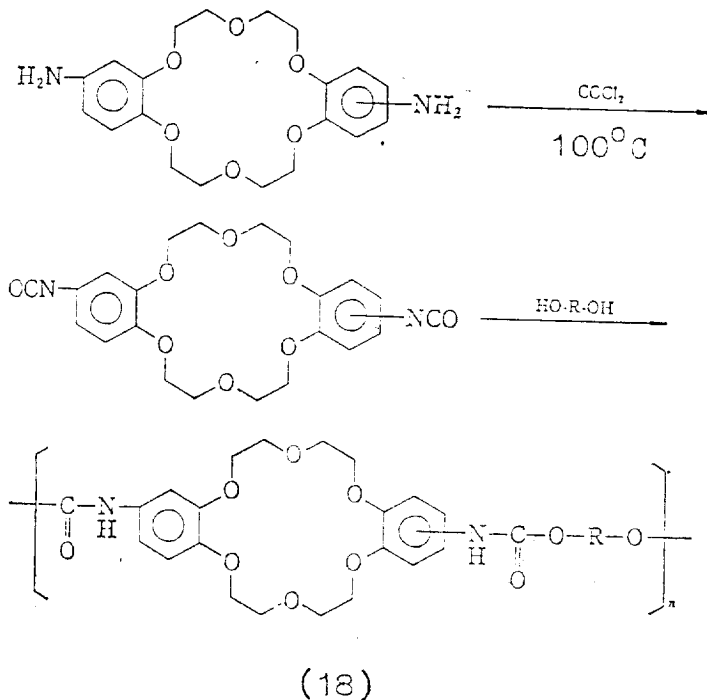
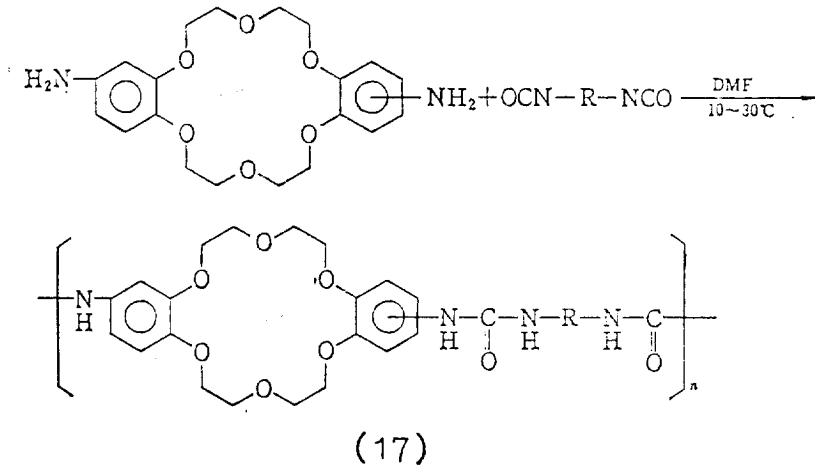
導體를 만들고, diol과 重縮合시켜 (16)과 같은 polyester型 crown polymer⁴⁰를 合成하였다.

4. 重附加型 Crown Polymer

diaminodibenz crown ether와 tolylenediisocyanate(TDI), diphenylmethanediisocyanate(MDI), hexamethylenediisocyanate(HMDI) 등의 diisocyanate와를 反應시키며는 다음과 같은 重附加에 依

하여 crown環을 主鎖中에 갖는 (17)과 같은 polyurea를 얻을 수 있다.

diaminodibenz crown ether를 o-dichlorobenzene에 懸濁시켜 100°C에서 phosgene을 注入하며는 容易하게 反應하여 diisocyanate가 된다. 이 crown diisocyanate와 多價 alcohol, 二鹽基酸 diamine 등과 重附加하여 polymer가 된다. 特히 다음과 같이 polypropyreneglycol와 重附加시킨 po-

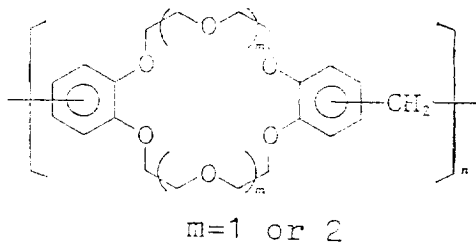


lyurethane (18)은 普通的 polyurethane과 같이 軟質 및 硬質의 것을 만들 수가 있다.

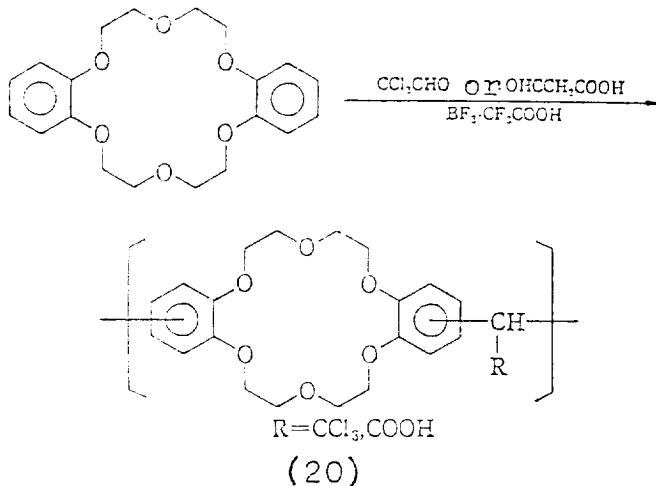
5. 附加縮合型 Crown Polymer

Blasius等^{43,44}은 dibenzo-18-crown-6 및 dibenz-24-crown-8을 phenol과의 共存下에서, 또는 單獨으로 HCOOH를 溶媒로 하여 formaldehyde와 附加縮合시켜 다음(19)와 같은 三次元的 網目構造를 갖는 熱硬化性樹脂를 얻었다.

이 polymer는 새로운 型的 ion 交換樹脂이며 alkali 金屬, alkali 土金屬 ion 및 ammonium ion 을 물-methanol 또는 methanol 溶液에서 捕捉한다. cation의 交換容量이나, 樹脂에의 分配係數는 對 anion의 種類나 溶媒에 依하여 相異하나 18-crown環을 갖는 polymer(m=1)는 K⁺, Cs⁺에 對하여, 24-crown環을 갖는 polymer(m=2)는 Rb⁺, Cs⁺에 對하여 커다란 選擇性을 보이고 他의 cation과의 分離를 可能케 한다.



(19)



Davydova等⁴⁵도 dibenzo-18-crown-6과 formaldehyde와를 chloroform 中에서 黃酸을 觸媒로 하여 附加縮合시켜 gel狀의 polymer를 얻었다. 이것 亦是網目構造를 갖는 것으로 생각되어진다.

dibenzo-18-crown-6와 chloral 또는 glutaric acid와를 BF₃를 含有하는 CF₃COOH 中에서 附加縮合시켜 다음 (20)과 같은 polymer를 合成하였다.⁴⁶

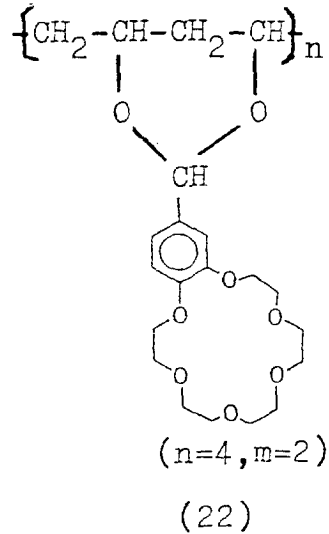
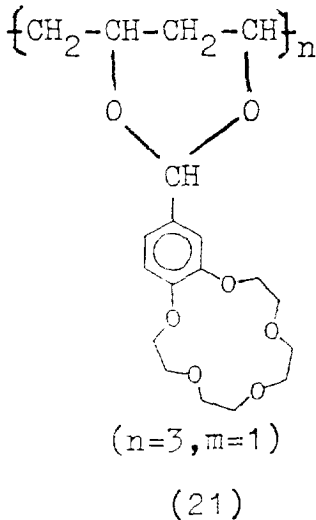
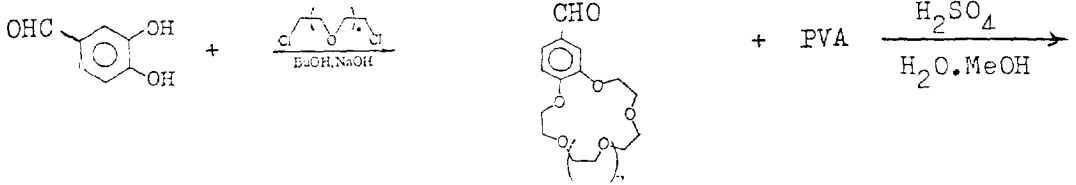
이와 같은 附加縮合系 crown polymer는 合成이 容易하고, 比較的 安價이며 三次元的 構造를 갖는 polymer이므로, 耐溶劑性, 耐藥品性이 클 것으로 생각되어지며, ion 選擇捕捉 分離나 有機合成觸媒等の 用途分野의 實用化가 期待되어진다.

6. Acetal化에 依한 Crown Polymer

crown polymer는 以上과 같이 vinyl 重合, 重縮合, 附加縮合 高分子反應⁴⁷等에 依하는 合成方法이 報告되어 있으나, 어느 것이나 數段階의 反應工程을 必要로 하여 容易한 方法은 아니다.

우리^{48,49}는 4'-formylbenzo-15-crown-5, 4'-formylbenzo-18-crown-6과 polyvinylalcohol과 의 acetal 反應에 依하여 crown polymer를 三段階로 다음 (21), (22)와 같이 合成할 수 있었다.

이 polymer와 PVA를 混合하여 cast하여 film을 만들 수 있으며 이때 混合比 및 架橋條件을 變更



시켜 여러가지 特性을 갖는 film을 調製할 수 있다. 이들의 鹽透過는 crown ether에 結合한 cation의 不動化를 생각하여 擴散에 寄與하는 cation, anion의 有效濃度를 使用하여 Nernst-Plank의 式을 基本으로 하여 說明할 수 있었다.

7. 結 語

crown polymer에 對하여 概說하였으나, 그 研究例는 crown ether에 比하여 아주 적으며, 앞으로 이 方面의 研究가 더욱 活發해질 것으로 생각된다. 低分子 crown ether가 相當히 많은 毒性을 가지고 있다^{2, 50, 51, 52}고 하나, 그 高分子化에 依하여 毒性輕減이라는 利點도 있고⁵³, 또 이들을 製膜하여 膜系의 分子의 透過舉動의 原理를 올바르게 認識하여 高度의 選擇性을 갖는 機能性基를 導入하여 目的에 合當하게 機能시키려는 選擇透過膜의 實現도 곧 可能해질 것이다. 今後의 crown polymer의 化學의 發展에 期待한다.

引 用 文 獻

1. C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495 (1967).
2. C.J. Pedersen, *ibid.*, **89**, 7017(1967).
3. C.J. Pedersen, *ibid.*, **92**, 386(1970).
4. C.J. Pedersen, *ibid.*, **92**, 391(1970).
5. C.J. Pedersen, *J. Org. Chem.*, **36**, 254(1971).
6. C.J. Pedersen, *ibid.*, **36**, 1690(1971).
7. C.J. Pedersen, *Aldrichimica Acta.*, **4**, 1(1971).
8. J.J. Christensen, J.O. Hill and R.M. Izatt, *Science*, **174**, 459(1971).
9. C.J. Pedersen and H.K. Frensdorff, *Angew. Chem.*, **84**, 16(1972).
10. C.J. Pedersen and H.K. Frensdorff, *Angew. Chem., intern. Ed.*, **11**, 16(1972).
11. J.M. Lehn, "Structure and Bonding", Vol. 16, p. 1, Springer Verlag(1973).

12. M.R. Truter, *ibid.*, p. 71(1973).
13. W. Simon, W.E. Morf and P. Ch. Meier, *ibid.*, p. 113(1973).
14. R.H. Izatt, D.J. Eatough and J.J. Christensen, *ibid.*, p. 161(1973).
15. F. Vögtle and P. Neuman, *Chem.-Ztg.*, **97**, 600 (1973).
16. J.J. Christensen, D.J. Eatough and R.H. Izatt, *Chem. Revs.*, **74**, 351(1974).
17. C. Kappenstein, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, **89** (1974).
18. Y.A. Ovchinnikov, V.T. Iyanov and A.M. Shkrob, "Membrane-Active Complexones", B.B.A. Library, Vol. 12(1974).
19. D.J. Cram and J.M. Cram, *Science*, **183**, 803 (1974).
20. J.H. Fendler and E.J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York(1975).
21. 田伏岩夫, 化学, **30**, 212(1975).
22. 田伏岩夫, 有機合成化学, **33**, 37(1975).
23. 古賀憲司, *ibid.*, **33**, 163(1975).
24. 平岡道夫, クラウン化合物, 65(1979).
25. J. Smid, B.El Haj, T. Majewicz, A. Nonni and R. Sinta, *Org-Prep. Proced. Int.*, **8**, 193(1976).
26. S. Kopolow, T.E. Hogen Esch and J. Smid, *Macromolecules*, **6**, 133(1973).
27. S. Kopolow, T.E. Hogen Esch and J. Smid, *Macromolecules*, **4**, 359(1971).
28. S. Kopolow, Z. Machacek, U. Takaki and J. Smid, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A7**, 1015(1973).
29. J. Smid, S.C. Shah, L. Wong and J. Hurley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 5932(1975).
30. M. Bourgoïn, K.H. Wong, J.Y. Hui and J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 3462(1975).
31. K.H. Wong, K. Yagi and J. Smid, *J. Membrane Biol.*, **18**, 379(1974).
32. 木村恵一, 前田拓己, 庄野利之, 日化第36回春季年會, 2Q34(1977).
33. 木村恵一, 庄野利之, 分役化学會第26回年會, 1F 17(1977).
34. K. Kikukawa, K. Nagira and T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 2207(1977).
35. W.M. Feigenbaum and R.H. Michel, *J. Polymer Sci., A-1*, 817(1971).
36. E. Shchori and J. Jagur-Grodzinski, *J. Appl. Polymer Sci.* **20**, 1665(1976).
37. E. Shchori and J. Jagur-Grodzinski, *ibid.*, **20**, 773(1976).
38. R. McKinney, *Separation & Purification Methods*, **1**, 31(1972).
39. S. Bormann, J. Brossas, E. Fanta, P. Gramain, M. Kirch and J.M. Lehn, *Tetrahedron*, **31**, 2791(1975).
40. 松下電工, 特開昭, 49-68, 585
41. 岡村博道, 加藤石生, 青山進, 平岡道夫(日本曹達), 特開昭 52-109, 593
42. 平岡道夫, クラウン化合物 —その特性と應用—, 講談社, p. 293(1979).
43. E. Blasius and K.-P. Janzen, *Chem.-Ing.-Techn.*, **47**, 594(1975).
44. E. Blasius, W. Adrian, K.-P. Janzen and G. Klautke, *J. Chromatogr.*, **96**, 89(1974).
45. S.P. Davydova, V.A. Baravanov, N.V. Apymova and N.A. Plate, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim.*, **6**, 1441(1975).
46. G.E., U.S. Patent 3, 824, 215(1974).
47. K. Kimura, H. Tamura, T. Maeda and T. Shono, *Polym. Bull.*, **1**, 403(1979).
48. 牧野等, 日本高分子學會豫稿集, **30**(2), 358 (1981).
49. 金在汶等, 日本高分子學會豫稿集, **31**(3), 440(1982).
50. C.J. Pedersen, *Org. Synth.*, **52**, 66(1972).
51. B.K. J. Leong, C & EN, Jan. 27, p.5(1975).
52. B.K. J. Leong, T.O.T. T'So & M.B. Chenoneth, *Toxicology and Applied Pharmacology*, **27**, 342(1974).
53. 小田良平, 庄野利之, 田伏岩夫, クラウンエーテルの化学, 化学同人, p. 109(1978).