

고분자 물질로 지지된 크라운 에테르류(I) 합성과 이온 결합성

심 재 후 · 정 광 보 · 정 은 호 · 장 승 현*
동국대학교 공과대학 화학공학과 · *대구대학교 이공대학 화학과
(1987년 10월 30일 접수)

Polymer-Supported Crown Ethers (I). Synthesis and Ion Binding Properties

Jae Hu Shim, Kwang Bo Chung, Eun Ho Chung, and Seung Hyun Chang*

Dept. of Chemical Engineering, Dongguk University, Pil-Dong, Joong-Gu, Seoul 100, Korea

*Dept. of Chemistry, Daegu University, Kyungsan Gun, Kyungpook 632, Korea

(Received October 30, 1987)

요약 : 고분자물질로 지지된 크라운 에테르(polymer-supported crown ether : Ps-CE)류의 합성 방법과 이들의 이온 결합능에 대하여 연구 검토하였다. Ps-CE 제조 과정에서 가장 핵심을 이루는 hydroxymethyl crown ether (Ia 및 IIa) 합성에서 oligoethylene glycol 과 benzyl glycidyl ether 로부터 3단계로 이를 합성할 수 있었고 그 전체 수득률은 약 44 % 이었다. Ia 및 IIa 를 1~2 % cross-linked chloromethylated polystyrene에 그라프트시켜 목적하는 Ps-CE 류를 효율적으로 합성할 수 있었다. 이들 Ps-CE류와 알칼리 피크린산 염의 에테르형 용매내에서의 결합상수 K_b 는 분광 광도법에 의해 측정하였으며 그 결과 Ps-CE와 피크린산염의 착화물은 양이온 지름과 크라운 공동의 크기에 따라 1:1형과 샌드위치 모양에 가까운 형을 이루고 있고 이들의 K_b 값은 가교밀도, 착화물의 양론관계, 용매 및 온도등과 같은 변수의 함수로서 변화된 값을 나타내었으며 그 값은 $10^3 \sim 2 \times 10^5 M^{-1}$ 범위 이었다. 한편 이들 착화물 형성 과정에서의 엔탈피 및 엔트로피 변화, ΔH 및 ΔS 는 $5^\circ \sim 45^\circ C$ 온도 범위내에서의 van't Hoff plot로 부터 구하였으며 이들의 값은 각각 $-5 \sim -10$ Kcal/mol 과 $-2 \sim -15$ eu 이었다.

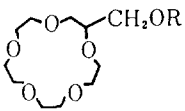
Abstract : Syntheses of polymer-supported crown ethers(Ps-CE) and their ion binding abilities were studied. Hydroxymethyl crown ethers (Ia and IIa) as key intermediates for the preparation of Ps-CE have been synthesized by applying three step process from oligoethylene glycol and benzylglycidyl ether in the over-all yield of around 44 %. Ps-CE were obtained effectively by grafting Ia and IIa to 1-2 % cross-linked chloromethylated polystyrene. The binding constants (K_b) of thus obtained Ps-CE with alkali picrates in ether-type solvents were determined by spectrophotometry. From the results, it was revealed that 1:1 and near sandwich-type complex were the main feature in binding of picrate salts to Ps-CE depending on cation diameter and crown cavity, and that K_b values varied with variables such as cross-linking density, stoichiometry of complexation, solvent and temperature, and indicated the values of $10^3 \sim 2 \times 10^5 M^{-1}$. Enthalpy and entropy changies,

ΔH and ΔS in these complexation process were also obtained from van't Hoff plots of K_b within 5~45°C temperature range, and indicated their values to be -5~-10 Kcal/mol and -2~-15 eu, respectively.

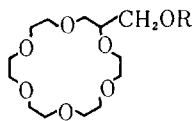
서 론

보통의 crown ether (CE)류는 그 합성 방법이 까다로운 반면에 화학반응에서 상이동 촉매(phase transfer catalyst : PTC)¹로 사용되거나, 금속 이온과의 착화물 생성 과정에서 ligand로 사용될 때 일반적으로 그 회수 조작이 어려워 단 일회 사용으로 그 소임을 다한다. 고분자 물질로 지지된 다공성 고체 불용성인 polymer supported crown ether (Ps-CE)^{2~5}류는 반응후 단순히 여과 분리 조작 과정을 거쳐 반복 사용이 가능하다는 잇점 이외에 화학반응 과정에서의 반응 조건에 따른 화학적 안정도도 onium계 PTC류들 보다 월등히 우수함이 알려져 있다.²

한편, 불균일계 반응에서의 상 이동 촉매이용 연구^{2,5~8}를 위시하여 금속 이온류와의 착화합물 형성작용,^{9,10} liquid membrane 에서 알칼리 금속 및 토금속 이온들의 이동현상,^{11~13} 유기용매내에서 친핵체의 용해도를 증가시켜 결국 반응속도와 수득율을 증가시키는 작용¹⁴등 크라운 화합물의 응용면 연구에 있어 가장 핵심이 되는 문제는 비극성 유기 용매 내에서의 크라운 화합물과 이들 금속이온 또는 염류와의 착화물 형성에서의 정량적 분석이 우선되어야 할 것이다.



I_a, R=H
b, R=CH₂Ph



II_a, R=H
b, R=CH₂Ph

본 연구에서는 Ps-CE류 제조에서 가장 핵심을 이루는 합성 중간체인 기능성 크라운 에테르 I_{a~b} 및 II_{a~b}의 개량된 합성 방법과 이들 I_a 및

II_a를 cross-linked chloromethylated polystyrene 에 그래프트시켜 결국 15-crown-5와 18-crown-6를 함유하는 network polymer인 Ps-CE류를 얻는 합성법 전반에 관해 검토함과 아울러, 얻어진 Ps-CE류를 상이동 촉매로서의 활성도와 금속 이온과의 결합성을 평가하기 위하여 THF 및 dioxane 내에서의 Ps-CE에 대한 sodium 및 potassium picrate의 결합상수 (binding constant: K_b)를 분광 광도법에 의하여 측정하고, swelling 정도와 활성도의 관계, crown unit의 cavity 크기와 이온의 지름과의 상호관계, 결합상수에 미치는 용매효과, 가교밀도 및 온도의존성 등에 관한 종합적인 검토를 가하였다.

실 험

시약 및 기기

Sodium hydride (NaH : 55~60 % dispersion in oil)와 palladium on activated charcoal (Pd-C, 5 % 및 10 % Pd) 및 1,2-bis-(2-chloroethoxy)-ethane은 Fluka AG 제품을 사용하였으며, Merrifield's peptide resin (chloromethylated styrene / divinyl benzene copolymer : 1 %, 2 % cross-linked, 200~400 mesh, approx. 1 meq. Cl/g) 및 pentaethylene glycol 등은 Aldrich Chemical 제품을 사용하였고 tetraethylene glycol (GR), benzyl alcohol (GR), methylene chloride (EP) 및 chlorotrimethylsilane (EP)은 각각 Merk 사의 제품을 사용하였다. Benzyl bromide (GC 99 %), borontrifluoride ethyl ether complex (BF₃ 46.5~49%)등은 Tokyo Kasei Kogyo 제품을 사용하였고, picric acid (EP) 및 potassium lump (EP)는 Kanto Chemical 사의 제품을 사용하였으며, *p*-toluenesulfonyl chloride (EP), *p*-toluenesulfonic acid (EP) 및 1,1,1,3,3,3-hexamethyl

disilazane (GR)은 Chameleon사 제품을, LiAlH_4 와 *n*-hexane (EP)는 Wako Pure Chemical 제품을, HClO_4 (70%)는 Kokusan Chemical의 GR을, epichlorohydrin은 Hayashi Pure Chemical의 EP를 각각 사용하였다.

합성 실험에서 사용한 THF는 Junsei Chemical의 특급 시약을 질소 기류하에서 LiAlH_4 로 처리하여 재 증류한 것을 사용하였으며, 합성시 수시로 사용한 N_2 가스는 시중의 순도 99%의 것을 환원제 용액(sodium hydrosulfite (16 g), NaOH(15 g), sodium anthraquinone-2-sulfonate (0.8 g) 및 H_2O (100 ml) 용액)과 다시 conc. H_2SO_4 및 무수 CaCl_2 관 건조제 층을 통과시켜 완전 O_2 -free, dry 한 상태의 것을 사용하였고, 접촉 수소화에서 사용한 수소가스는 시중의 99.9%의 것을 건조제 관을 통과시켜 사용하였다.

기타 유기 및 무기 시약들은 시약 일급 또는 특급품을, 필요시는 재정제하여 사용하였다.

중간체 및 최종 생성물의 확인을 위한 IR-spectrum은 Nicolet 5-MX FT-IR spectrophotometer를 사용하여 neat 법 또는 KBr -tablet 법으로 측정하였고, NMR-spectrum은 Varian T-60A를 사용하여 TMS를 내부기준물질로 하고 CDCl_3 용액으로 측정하였으며, 굴절률(n_D) 측정에는 Shimadzu Abbe Refractometer를 사용하였다.

Ps-CE에 대한 alkali picrate의 결합상수 측정에는 Shimadzu UV-200 spectrophotometer를 사용하였으며, 이 때의 온도는 Haake A81 Temperature Controller를 사용하여 측정온도의 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 범위 내에서 조절하였고, 합성 중간체 정제시 고 진공하에서의 분자증류는 Sargent-Welch의 Rotary Oil & Oil Diffusion, High Vacuum Pump System (Model 1392)를 사용하여 Kugelrohr Apparatus (Aldrich)에 의해 증류 하였다.

기능성 Crown Ether류의 합성

Benzylglycidyl Ether (BGE)

Mechanical 교반기, 환류냉각기 및 적하 깔대를 장치한 삼구 flask에 benzyl alcohol(162g,

1.5mol)와 촉매로서 5% $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (27.2ml, 0.015 mol)를 넣고 교반하에 80°C 에서 epichlorohydrin (139 g, 1.5 mol)을 2시간에 걸쳐 적하 한 후 같은 온도에서 17시간 동안 교반을 계속 하였다. 반응 혼합물을 5°C 로 냉각시키고 50% NaOH 용액 150 ml 를 1.5시간에 걸쳐 가한 후 같은 온도에서 2시간동안 교반을 계속한 다음, 물을 넣어 두 층으로 분리 시킨후 수용액층을 CH_2Cl_2 로 추출하고 이를 유기층과 합하여 Na_2SO_4 로 건조시키고 Vigreux column을 사용하여 진공 분별 증류하여 172 g (70%)의 목적물 BGE (bp. $82\sim 86^\circ\text{C}$ (0.65 torr), $n_D^{20}=1.5179$; 문헌치¹⁵ bp. 257°C , $n_D^{20}=1.5175$)을 얻었다.

3-Benzoyloxy-1,2-Propanediol

위에서 얻은 BGE 164 g (1 mol)을 flask에 넣고 80°C 로 유지하면서 70% HClO_4 0.85 ml(0.01 mol)을 함유하는 900 ml(50 mol)의 물을 교반하에 약 2시간에 걸쳐 적하하여 가하고, 같은 온도에서 8시간 동안 교반을 계속하였다. 실온으로 방냉후 5% Na_2CO_3 용액으로 중화시키고 rotary evaporator를 사용하여 물을 완전히 제거하고 Vigreux column을 사용하여 분별 진공증류하여 155 g (85%)의 목적물 (b.p $150\sim 157^\circ\text{C}$ (0.9 torr), $n_D^{20}=1.5314$; 문헌치¹⁵ b.p. $142\sim 145^\circ\text{C}$ (0.6torr), $n_D^{20}=1.5314$)을 얻었다.

Tetraethylene Glycol Ditosylate¹⁶

물 200 ml에 NaOH 42 g를 용해시킨 용액과 THF 200 ml에 58.27 g(0.3 mol)의 tetraethylene glycol을 용해시킨 용액을 3구 flask에 넣어 0°C 에서 혼합하고, 여기에 *p*-toluenesulfonyl chloride (125.8 g, 0.66 mol)의 THF(300 ml) 용액을 교반하에 $0^\circ\text{C}\sim 5^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 4시간 동안에 적하하여 가하였다. 적하 완료후 추가로 같은 온도에서 교반을 2시간 계속한 후, 이를 0°C 로 냉각된 10% HCl 수용액 220 ml에 주입하였다. 곧 두 층으로 분리 되었으며 유기층을 분리하고 물층은 benzene으로 추출하여 이를 유기층과 합한 후 물-5% NaHCO_3 -물의 순서로 씻고 CaCl_2 건조

후 rotary evaporator로 충분히 용매를 제거하여 담황갈색 유상물 129.4 g을 얻었다. silica gel를 충전제로한 column chromatography법에 의하여 dichloromethane으로 용출시켜 정제하고 결국 점조한 ditosylate 123.4 g(82 %)를 얻었다.

2-Benzoyloxymethyl-15-Crown-5(2-BM-₁₅C₅)¹⁷

메카니칼 교반기, 환류냉각기 N₂가스 주입장치 및 적하 funnel을 장치한 3구 flask 에 NaH (9.6 g, 0.22 mol)를 *n*-hexane으로 씻어(3×100 ml) 넣고 여기에 400 ml의 THF(질소 기류 중에서 LiAlH₄로 처리 후 증류하여 정제한 것)를 넣어 강하게 교반하여 현탁 시키고 여기에 위에서 얻은 3-benzyloxy-1, 2-propanediol(18.2 g, 0.1 mol)과 tetraethylene glycol ditosylate (50.2 g, 0.1 mol)을 각각 THF 100 ml에 용해 시킨 것을 합하여 교반하에 환류 시키면서 느린 속도로 4.5 시간에 걸쳐 적하 하여 가하였다.

적하 완료후 교반 하에 24시간 환류를 계속 시킨후 생성된 결정체(NaOTs)를 여과하고 rotary evaporator로 용매 THF 를 증발 제거하고 분자 증류(Kugelrohr 장치)하여 11.9g(35%)의 목적물 [bp.155~167°C(0.015 torr); 문헌치^{17,18} 164~166°C(0.02torr), 150°C(0.02torr); NMR 3.70ppm (brs, 21H), 4.58ppm(S, 2H), 7.23ppm (S, 5H)]을 얻었다.

2-Hydroxymethyl-15-Crown-5(2-HM-₁₅C₅)

Okahara 등의 방법¹⁷⁻¹⁹에 준해 수소화 분해하였다. 즉, dioxane 20 ml에 위에서 얻은 2-BM-₁₅C₅(3.4 g, 0.01 mol)을 용해 시켜 반응기에 넣고 Pd-carbon(5%, 0.11g)과 *p*-toluenesulfonic acid (0.052 g)을 넣은 다음 다시 dioxane 20 ml를 추가하여 넣고 50°C에서 5시간동안 교반하면서 H₂ 가스를 도입시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 1차 여과한 다음 10% Na₂CO₃ 용액으로 중화시킨 다음 다시 여과하고 용매를 증발시킨후 Kugelrohr 장치에 의해 증류하여 2.43 g(97%)의 목적물 [bp.118°C(0.02 torr); NMR 3.25 ppm(S, 1H), 3.67 ppm(brs, 21H)]을 얻었다.

Pentaethylene Glycol(PEG)²⁰

KOH(48 g, 0.86 mol)의 ethylene glycol 200 ml 용액을 교반하면서 115°C로 가열하면서 1,2-bis(2-chloroethoxy)-ethane(84 g, 0.43 mol)을 적하 하여 가하고 환류 온도에서 24시간 반응 시키고, 방냉후 여과한 후 고체 여과물을 acetone으로 씻고 (2×50 ml) 감압하에 acetone과 미 반응 ethylene glycol을 회수하고 잔액을 Vigreux column 사용하에 분별 진공 증류하여 51.3 g(50%)의 중간류 분인 목적물 [bp.174~176°C(0.45 torr), n_D²⁰=1.46168; 문헌치^{20,21} 173~174°C(0.6 torr), 184°C(2 torr), n_D²⁰=1.4617]을 얻었다.

Benzyloxymethyl-Hexaethylene Glycol(BM-HEG)

Okahara 등¹⁸의 치환 oligoethylene glycol 제법에 준하여 penta 및 hexaethylene glycol (PEG 및 HEG)의 benzyloxymethyl 유도체를 합성 하였으며 그 대표적인 예로서 BM-HEG는 다음과 같은 방법으로 합성 하였다. dioxane 10 ml와 potassium lump(1.96 g, 0.05 mol)를 반응기에 넣고 교반하에 50°C에서 pentaethylene glycol (PEG) (23.8 g, 0.1 mol)을 느리게 적하하였다.

이 때 금속 칼륨은 용해 하면서 금속빛을 띄게 되고 전체 용액은 점차 검은 갈색으로 변하였다. 금속칼륨이 완전히 용해된 후 위에서 얻은 benzyl glycidyl ether(8.2 g, 0.05 mol)을 넣고 12시간 동안 교반하에 환류시켜 반응을 완료 시키고 실온으로 방냉한 다음 반응 혼합물을 진한 염산 4.4ml로 중화시킨 후 여과하여 생성된 결정체(KCl)를 제거하였다. 감압하에 용매를 증발시키고, 과잉의 PEG를 유출시킨 다음 점성이 높은 갈색 유상물을 Kugelrohr 장치에 의해 증류하여 14 g(70%)의 목적물 [bp.195~208°C(0.025~0.03 torr)]을 얻었다.

2-Benzoyloxymethyl-18-Crown-6 (2-BM₁₈C₆)

Dioxane 175 ml와 미세한 KOH 분말(7.82 g, 0.139 mol)의 현탁액에 위에서 얻은 BM-HEG (14 g, 0.0348 mol)과 *p*-toluenesulfonyl chloride (6.6 g, 0.0348 mol)을 dioxane 100 ml에 용해시킨

용액을 65°C(oil bath 온도)에서 9시간에 걸쳐 적하하고, 같은 온도에서 14시간동안 계속 교반시켜 반응을 완료시키고, 실온으로 방냉하여 침전물(KOTs)을 여과하고 CH₂Cl₂로 두번 세척하였다. 용매를 증발시킨 후 황갈색 잔사물을 Kugelrohr 장치로 증류하여 8.82g(66%)의 목적물(bp.173~180°C(0.015torr) ; 문헌치¹⁹ bp.190~195°C(0.03 torr)) 을 얻었다.

2-Hydroxymethyl-18-Crown-6(2-HM-18C₆)

Pd-C 촉매에 의한 상압하에서의 catalytic hydrogenolysis를 아래 두가지 방법을 적용하여 비교 검토하였다.

a) Absolute ethyl alcohol 80 ml 와 위에서 얻은 2-BM-18C₆(2.15g, 5.6mmol)와 10% Pd-C 80mg 을 반응기에 넣고 실온(25°C)에서 H₂가스를 48 시간 교반하에 도입시켰다. 여과후 용매를 증발하고 Kugelrohr 장치에 의해 증류하여 (bp.118°C(0.015torr))1.12g(80%)의 2-HM-18C₆을 얻었다.

b) Dioxane 20 ml에 2-BM-18C₆(9.97 g, 0.026 mol)을 반응기에 넣고 Pd-C(10% Pd, 300 mg)와 *p*-toluene-sulfonic acid (200 mg)을 넣은 다음 dioxane 20 ml를 추가한 다음, 50°C에서 6시간 동안 교반하에 H₂가스를 도입시켰다. 반응혼합물을 실온으로 냉각한다음 여과하고 용매를 증발시킨후, 증류하여 7.27 g(95%)의 목적물(bp.135°C(0.03torr), Kugelrohr : NMR 3.22 ppm(S, 1H), 3.68 ppm(brs, 25H))을 얻었다.

Polymer Supported Crown Ether(Ps-CE)류의 합성 HM-CE와 Chloromethylated Cross-Linked Polystyrene (CMPS)의 Graft

Hydroxyl 기를 지니는 기능성 crown ether류를 다공성 polystyrene에 graft시켜 목적하는 Ps-CE류를 제조하는데는 몇가지 방법^{4,22,23}이 알려져 있으나 본 연구에서 실시한 대표적인 제법은 다음과 같다.

2-Hydroxymethyl-15-Crown-5의 Grafting

위에서 합성한 2-hydroxymethyl-15-crown-5 (3.23 g, 12.9mmol)를 THF(LiAlH₄로 처리한 정

제품) 100 ml에 용해시켜 3구 flask에 넣고, 다시 NaH(0.9 g, 20.5 mmol)을 *n*-hexane으로 세척(3×50 ml)하여 THF 100 ml와 같이 추가하여 넣고 질소기류중 25°C에서 1시간 교반한 후 여기에 1% cross-linked CMPS 5 g을 추가하고 24시간 질소기류중에서 환류시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 방냉하고 25 ml의 메탄올을 가하여 여과한다. 다음 THF(5×50 ml), THF-H₂O(1:1, 3×50 ml), H₂O(2×100 ml) 및 THF (100 ml)로서 순차적으로 씻고 진공 건조기에 의해 감압하에 건조(75°C / 100 torr에서 50시간, 70°C / 1 torr에서 8시간 건조)시켜 5.46 g의 1P₁₅C₅를 얻었다.

반응물의 물비, 반응조건, 후처리 과정등 위와 같은 방법으로 합성하여 15-crown-5 함유 2% cross-linked network polymer인 2P₁₅C₅를 위시하여 18-crown-6 함유 1% 및 2% cross-linked network polymer 1P₁₈C₆ 및 2P₁₈C₆들을 각각 합성하였다.

Ps-CE 류의 이온 결합 상수(K_b) 측정

a) Alkali Picrate의 제조²⁴

Picric acid 수용액을 alkali carbonate (Na₂CO₃ 및 K₂CO₃)수용액으로 교반하여 가운 하면서 서서히 중화시킨 다음 냉각하여 crude picrate를 얻었으며, 이를 여과한 다음 sodium picrate 일 경우에는 물과 에탄올의 1:3 혼합물로 부터 재결정하였으며, potassium picrate는 4차 증류수로 재결정 한 연후에 8시간 동안 감압 건조(90°C, 200 mmHg)한 다음 암실에 보관하여 사용하였다.

b) Binding Constant의 측정

THF 또는 dioxane 의 alkali picrate(sodium 및 potassium picrate)용액에 미리 팽윤시킨 소량의 Ps-CE (2~6mg)을 반응기에 넣고 온도를 ±0.1°C이내로 고정시킨 다음 평형에 도달 될때 까지 교반하였다. 이때 평형에 도달하는데 필요한 시간은 용매에 의존하며 일반적으로 20~45분 정도 소요되었다. 용액중에 Ps-CE와 결합한 bound picrate와 결합하지 않고 남아있는 free picrate가 평형에 도달하면 일정시간 정지한 연후에 free

picrate의 흡광도를 UV-spectrophotometer로 측정 한 다음 농도로 환산하였다. 이 경우 THF 내에서의 Na-picrate와 K-picrate의 λ_{max} 는 각각 351 nm($\epsilon_{max}=16,500$) 및 357 nm($\epsilon_{max}=16,800$)임이 알려져 있으며^{25,26} dioxane내에서는 각각 347 nm($\epsilon_{max}=14,400$) 및 349 nm($\epsilon_{max}=14,600$)임이 알려져 있다.³ 측정 한 picrate 용액을 반응기로 되돌린 후 소량의 진한 picrate stock 용액으로 전체 picrate 용액의 농도를 증가시켜 평형마다 free picrate의 농도를 측정하였다.

일반적으로 사용한 picrate의 농도는 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ M 범위이며 Ps-CE가 반응기 표면에 침착되는 것을 최소한으로 줄이기 위해 반응기를 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane 과 chlorotrimethylsilane 의 각 1% n-hexane 용액으로 처리하여 사용하였다.

결과 및 고찰

기능성 중간체 및 최종생성물

2-Hydroxymethyl Crown Ether(2-HM-CE) 류

Benzyl alcohol과 epichlorohydrin을 Lewis산인 BF₃-etherate 존재하에 반응시킨 연후에 강한 알카리 작용으로 benzylglycidyl ether(BGE)를 70%의 높은 수득률로 얻을 수 있었으며, 이로부터 두 가지 경로를 통해 목적하는 2-HM-CE류를

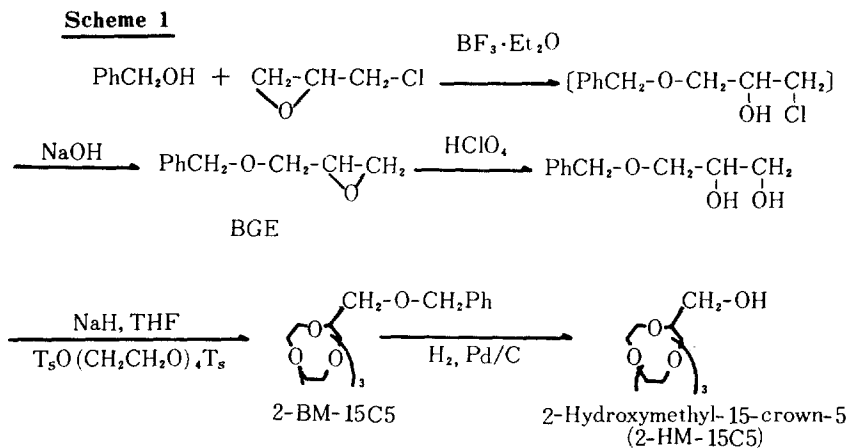
합성하였다. BGE로부터 3-benzyloxy-1,2-propanediol 을 거쳐 여기에 oligoethylene glycol ditosylate 를 작용시켜 2-benzyloxymethyl-CE (2-BM-CE) 류를 유도하고 이를 접촉 수소화하는 경로(Scheme 1, over-all yield 약 29%)와 BGE로부터 BM-OEG를 거쳐 이를 intramolecular cyclization에 의해 2-BM-CE를 유도하고 결국 이로부터 2-HM-CE류를 합성하는 경로(Scheme 2, over-all yield 약 44%)에서 합성법의 난이성과 수득률 면에서 볼 때 후자인 Scheme 2의 방법이 유리함을 알 수 있다.

이 경우 중간체 BM-OEG는 두가지 이성체가 생성되나 다음 단계인 분자내 고리화 반응에서 생성되는 2-BM-CE는 동일한 것임을 알 수 있다.

Scheme 1의 수득률이 낮은 근본 이유는 3-benzyloxy-1,2-propanediol로부터 2-BM-CE 생성 과정에서 수득률이 현저하게 낮아지기 때문임이 분명하다. 최종단계인 Pd-C촉매에 의한 접촉 수소화 실험에서 보는 바와같이 조촉매로 p-toluenesulfonic acid를 사용하면 반응시간도 단축되고 수득률도 현저하게 높아짐을 알 수 있다.

Ps-CE 류

합성한 기능성 합성 중간체인 hydroxymethyl crown ether(HM-CE)류를 NaH로 처리하여 그 sodium alkoxide로 유도하고 1~2% cross-linked



chloromethylated polystyrene (CMPS; 1 m eq. cl/g)과 THF내에서 질소기류하에서 24시간 환류시켜 graft 시켰으며, 이때 CMPS 내의 염소함량 1당량에 대해 HM-CE를 2.58~3당량으로 과잉하게 사용하고 graft 완료후 과잉의 HM-CE를 회수 하였으며 약 90% 전후의 수득률로 목적하는 Ps-CE류를 합성 할 수 있었다.

이 과정에서 결국 15-crown-5($_{15}C_5$)와 18-crown-6($_{18}C_6$)를 지나는 1% 및 2% cross-linked network polymer인 4종의 Ps-CE(Scheme 3)를 합성하였다.

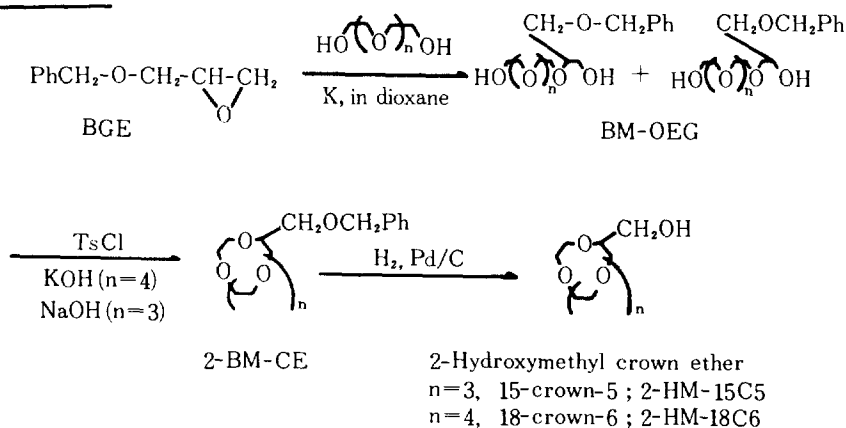
중간체와 최종 생성물의 IR 및 NMR 고분자로 지지된 crown ether 류의 합성에서

중간체의 확인을 위한 IR 및 NMR-spectrum을 Fig.1~2에 나타내었다.

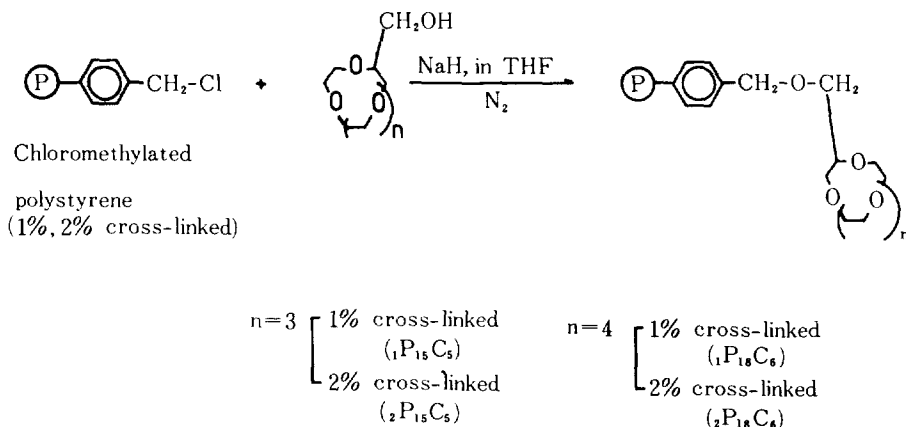
2-benzyloxymethyl-15-crown-5 경우 Fig.1A의 IR-spectrum에서 $1,100\text{ cm}^{-1}$ 부근에 강한 C-O-C의 신축진동과 $2,900\text{ cm}^{-1}$ 부근에 ν_{CH_2} 의 강한 peak를 확인할 수 있고 Fig.2A의 NMR-spectrum에서 3.7 ppm 부근에 singlet-multiplet로 보이는 21개의 H와 4.58 ppm에 singlet의 2H와 7.23 ppm에 singlet의 5H를 확인할 수 있다.

2-hydroxymethyl-15-crown-5의 경우 IR-spectrum (Fig.1B)에서 $3,300\sim 3,400\text{ cm}^{-1}$ 부근의 강한 peak는 ν_{OH} 에, 또한 $1,100\text{ cm}^{-1}$ 부근의 폭넓은 peak는 C-O-C의 신축진동에 기인된다고 하겠으

Scheme 2



Scheme 3



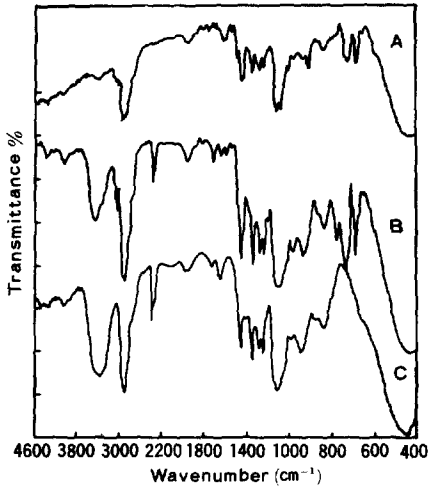


Fig. 1. IR-spectra of crown ethers.
 A : 2-benzyloxymethyl-15-crown-5
 B : 2-hydroxymethyl-15-crown-5
 C : 2-hydroxymethyl-18-crown-6

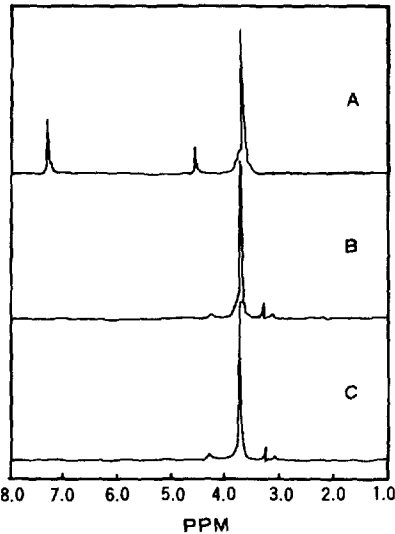


Fig. 2. NMR-spectra of crown ethers.
 A : 2-benzyloxymethyl-15-crown-5
 B : 2-hydroxymethyl-15-crown-5
 C : 2-hydroxymethyl-18-crown-6

며, NMR-spectrum(Fig. 2B)에서는 3.25 ppm 부근에 1H와 3.67 ppm 부근에 21H를 각각 확인할 수 있다.

또한 2-hydroxymethyl-18-crown-6의 NMR-

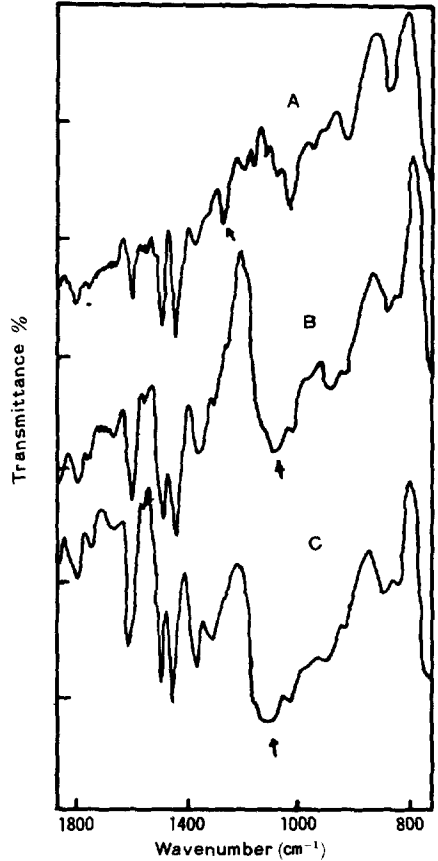


Fig. 3. IR-spectra of Ps-CE(KBr-tablet).
 A : 1 % cross-linked CMPS
 (without crown ether)
 B : $1P_{15}C_5$ C : $1P_{18}C_6$

spectrum(Fig. 2C)에서는 3.68 ppm과 3.22 ppm에서 각각 25H와 1H를 확인할 수 있다.

한편 1% 및 2% cross-linked chloromethylated polystyrene에 graft된 crown ether(Fig. 3 B, C 및 Fig. 4 B, C)는 graft되기 전의 chloromethylated polystyrene의 IR-spectra (Fig. 3 A 및 Fig. 4 A)와 비교하여 볼 때 $1,260\text{ cm}^{-1}$ 에 있었던 H-C-Cl의 bending vibration은 거의 없어지고 그 대신 $1,100\text{ cm}^{-1}$ 부근에 강한 C-O-C의 stretching vibration이 나타남을 알 수 있고 이로부터 이들을 확인할 수 있었다.²²

Ps-CE류의 이온 결합 특성

Metal picrate에 대한 Ps-CE 류의 결합상수

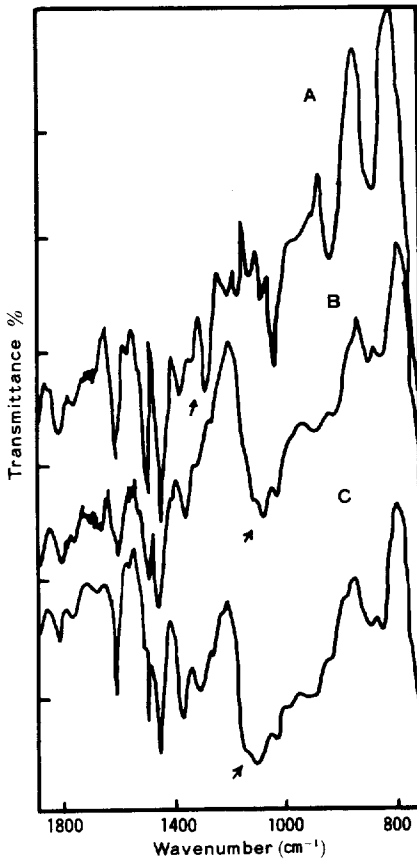
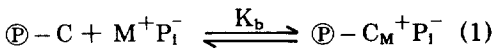


Fig. 4. IR-spectra of Ps-CE(KBr-tablet).
 A : 2% cross-linked CMPS
 (without crown ether)
 B : $2P_{15}C_5$
 C : $2P_{18}C_6$

(K_b)는 다음과 같이 하여 구하였다.



여기서 $\textcircled{P}-C$ 와 $\textcircled{P}-C_M^+P_i^-$ 는 각각 free Ps-CE 및 picrate와 결합한 Ps-CE를 나타내고 $M^+P_i^-$ 는 용액중에 남아 있는 free picrate (A)를 가리키며 그 농도는 UV-spectrophotometer에 의해 측정할 수 있다. 식(1)에서 전체 Ps-CE의 농도를 $\textcircled{P}-C_t$ 로 하고, alkali picrate와 착물을 형성하는 Ps-CE ligand의 수를 $1/n$ 로 가정하면 (2)식이 성립되며 bound picrate 농도는 (3)식으로부터 구할 수 있다.

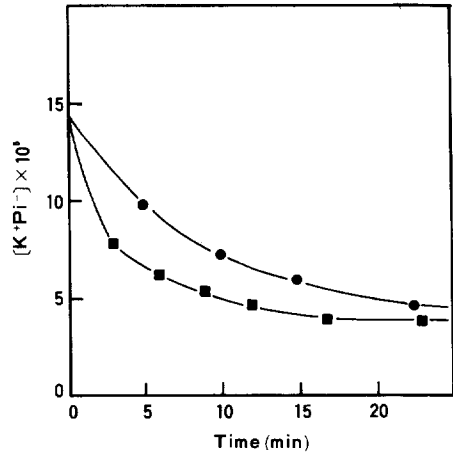


Fig. 5. Uptake of potassium picrate in nonswollen (●) and preswollen (■) $1P_{18}C_6$ in THF at 25°C.

$$\textcircled{P}-C_t = \textcircled{P}-C + [\textcircled{P}-C_M^+P_i^-] \cdot \frac{1}{n} \quad (2)$$

$$[\text{Bound picrate}] = [M^+P_i^-]_{\text{total}} - [M^+P_i^-]_{\text{free}} \quad (3)$$

식(1)~(3)으로부터 유도되는 식(4)의 Koltz식^{4,27}으로부터 Ps-CE의 picrate salt에 대한 결합상수를 구할 수 있다.

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{n} + \frac{1}{n \cdot K_b \cdot A} \quad (4)$$

여기에서 $1/r$ 은 $(\textcircled{P}-C_t) / (\textcircled{P}-C_M^+P_i^-)$ 이며 $1/r$ 을 $1/A$ 에 대해 plot하면 그 절편이 $1/n$ (즉, 결합한 Ps-CE ligand 수)이고 기울기로부터 K_b 를 구할 수 있다.

Ps-CE의 팽윤과 Picrate의 평형

Ps-CE에 결합되는 picrate와 용액중에 남아 있는 picrate가 평형에 도달하는데 필요한 시간은 Ps-CE에 의한 양이온의 uptake rate로부터 결정되며, 축매를 팽윤(swelling)시키면 평형에 이르는 속도가 빠른 것으로 나타났다(Fig.5).

일반적으로 Ps-CE를 미리 충분히 팽윤시킬 경우 THF에서는 약 20분 dioxane내에서는 약

45분 소요되어 평형에 도달하였다.

양이온 효과와 착물의 양론관계

Ps-CE류에 대한 alkali picrate의 결합상수를 식(4)에 따라 $1/r$ 대 $1/A$ 로 plot하여 Fig.6~Fig.10에 나타내었으며 좋은 선형관계임을 알 수 있다.

일반적으로 15-crown-5 및 18-crown-6의 Ps-CE와 sodium picrate의 경우는 $1/n \approx 1$ 인 intercept를 지나는 직선을 얻었으며 이로부터 Ps-CE와 Na-picrate와의 complex는 1:1의 조성임을 알 수 있다. 그러나 15-crown-5의 Ps-CE와 potassium picrate의 경우는 Fig. 6의 1, Fig.7의 2, Fig.8의 3, 4에서 보듯이 intercept가 1.2~1.7을 지나는 것으로 보아 cation의 직경이 crown cavity의 직경보다 클 때 일어나는 sandwich-type complex가 형성함을 암시하는 것으로 생각되며 이때 intercept $1/n$ 가 2보다 작게 나타나는 것은 2:1 complex와 1:1 complex가 서로 경쟁적으로 일어나기 때문이라 생각된다.

한편, Fig.6과 식(4)에서 명백함과 같이 15-crown-

5의 Ps-CE는 K-picrate와의 K_b 값이 Na-picrate와의 값보다 큼을 알 수 있다.

용매효과와 가교밀도

Ps-CE에 대한 picrate salt의 결합상수는 Fig.6~Fig.10 및 Table 1~4에서 보듯이 반응매체로 사용되는 용매와 polymer matrix의 가교밀도에 영향을 받는 것으로 나타났다. 2%의 가교밀도보다 1%의 가교밀도를 갖는 Ps-CE의 결합상수 값이 다소 큰 것으로 나타났으며 착물형성시 평형에 도달하는데 영향을 주는 용매의 swelling power는 dielectric constant(ϵ)가 증가함에 따라 즉, 용매의 polarity가 클수록 빨리 평형에 도달하였으며, 결합상수 K_b 값은 THF($\epsilon=7.4$)보다는 dioxane ($\epsilon=2.2$) 일때가 더 크게 나타났고 Na-cation 보다 K-cation의 경우에 더 용매영향을 많이 받는 것으로 나타났다.

결합상수의 온도의존성 및 열역학적 고찰

Ps-CE와 alkali picrate의 착물형성시 5~45°C 온도 범위에서의 K_b 값을 최소자승법으로 구하

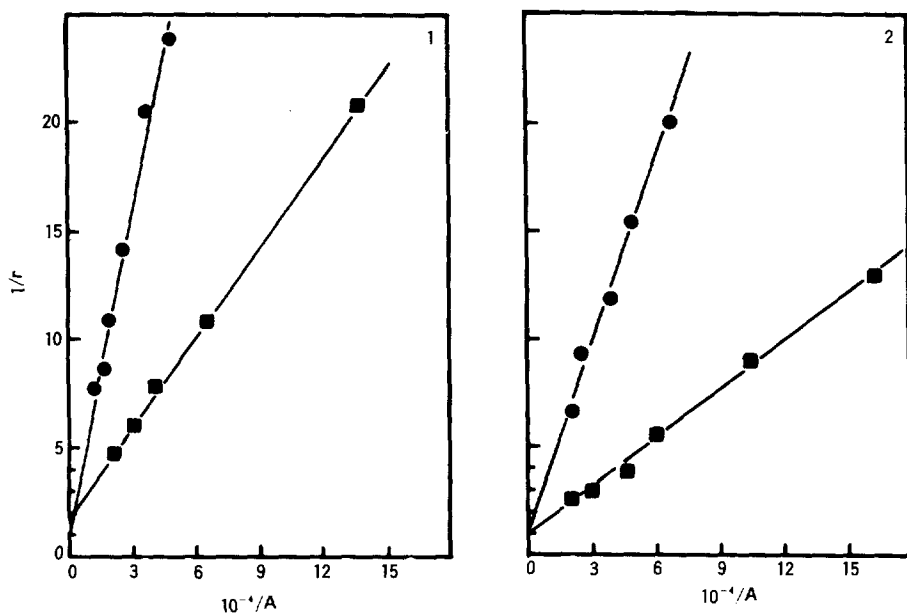


Fig. 6. Binding of alkali picrate to Ps-CE in THF at 25°C (■ : K⁺ ● : Na⁺)

(1) $2P_{15}C_5$ (2) $2P_{18}C_6$

고분자 물질로 지지된 크라운 에테르류(I) 합성과 이온결합성

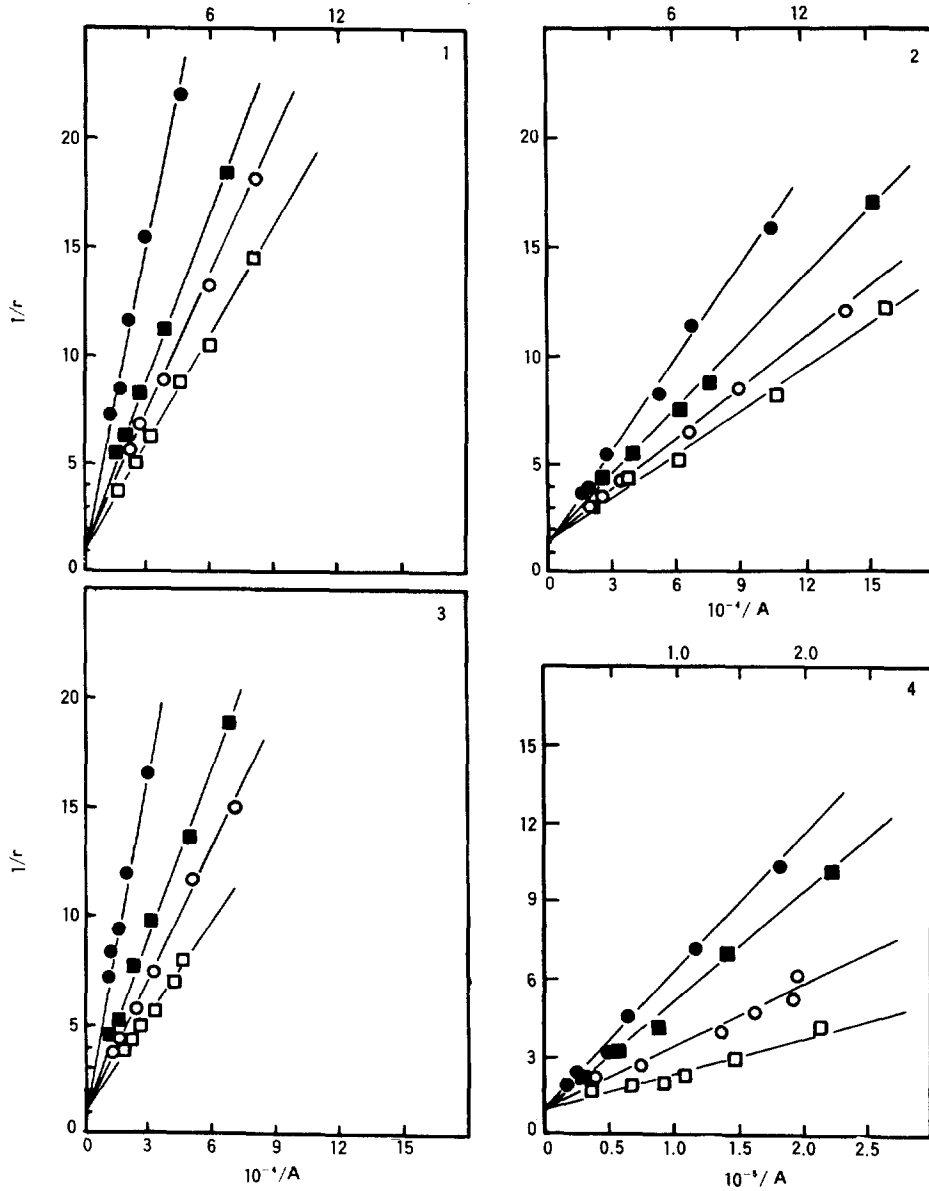


Fig. 7. Binding of alkali picrate to Ps-CE in THF

(□ : 5°C ○ : 15°C ■ : 25°C ● : 35°C).

(1) Na-picrate to $1P_{15}C_5$ (3) Na-picrate to $2P_{18}C_6$

(2) K-picrate to $1P_{15}C_5$ (4) K-picrate to $1P_{18}C_6$

여 Table 1~4에 정리하였으며, 이를 van't Hoff plot하여 Fig.11~13에 나타내었다. 일반적으로 온도가 낮을수록 alkali picrate에 대한 K_b 값은 커졌으며 sodium picrate보다 potassium picrate의 경우에 더 증가되었고, dioxane을 용매로 사

용한 경우에 그 증가도는 현저함을 알 수 있다.

Enthalpy 변화 ΔH 는 Fig.11~13의 기울기로부터 구하였고, entropy 변화는 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T} + R \ln K_b$

로부터 계산하여 각각을 Table 5~6에 정리하

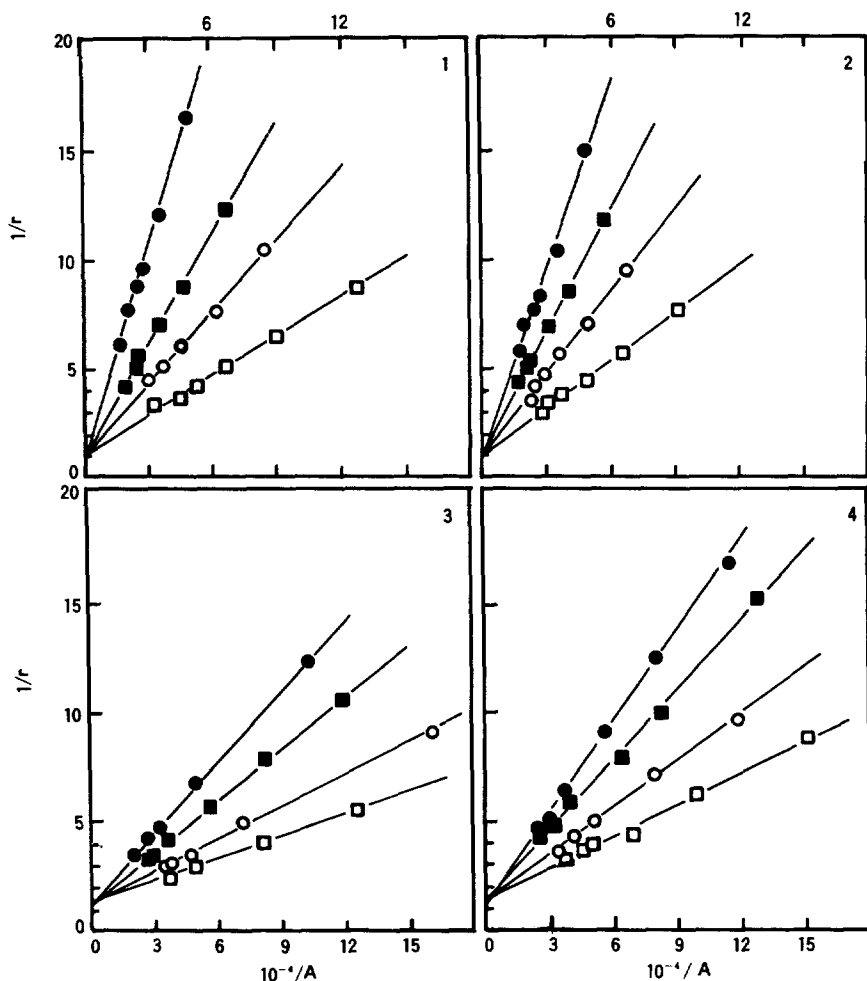


Fig. 8. Binding of alkali picrate to Ps-CE in dioxane

(□ : 15°C, ○ : 25°C ■ : 35°C ● : 45°C).

(1) Na-picrate to $1P_{15}C_5$ (3) K-picrate to $1P_{15}C_5$

(2) Na-picrate to $2P_{15}C_5$ (4) K-picrate to $2P_{15}C_5$

Table 1. Binding Constants, K_b , of Sodium Picrate to $1P_{15}C_5$ and $2P_{15}C_5$ in Ether-Type Solvents

Temp(°C)	$K_b \times 10^{-3}, M^{-1}$			
	$1P_{15}C_5$		$2P_{15}C_5$	
	THF	Dioxane	THF	Dioxane
5	5.97			
15	4.71	16.81		14.08
25	3.93	9.03	2.09	7.81
35	2.14	6.05		5.27
45		3.18		3.53

Table 2. Binding Constants, K_b , of Potassium Picrate to $1P_{15}C_5$ and $2P_{15}C_5$ in Ether-Type Solvents

Temp(°C)	$K_b \times 10^{-3}, M^{-1}$			
	$1P_{15}C_5$		$2P_{15}C_5$	
	THF	Dioxane	THF	Dioxane
5	21.49			
15	18.82	38.83		30.95
25	14.88	25.10	11.79	19.89
35	8.30	15.39		13.93
45		11.81		9.26

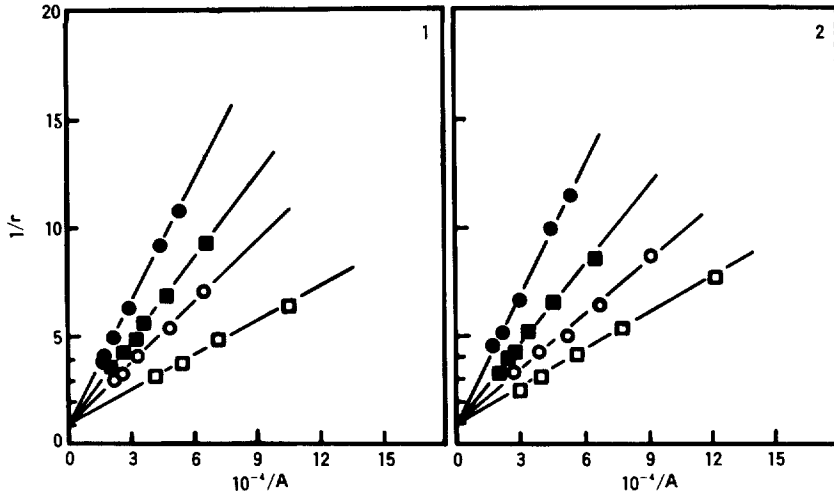


Fig. 9. Binding of alkali picrate to Ps-CE in dioxane
(□ : 15°C ○ : 25°C ■ : 35°C ● : 45°C).

(1) Na-picrate to $1P_{18}C_6$ (2) Na-picrate to $2P_{18}C_6$

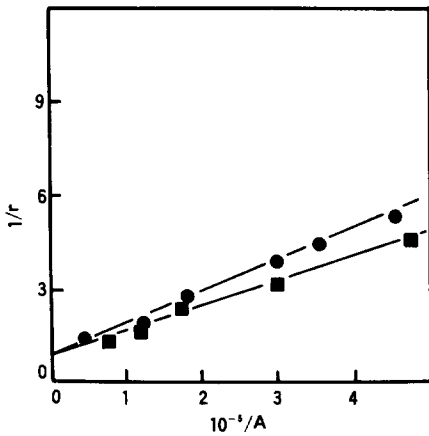


Fig. 10. Binding of potassium picrate to $1P_{18}C_6$ (■) and to $2P_{18}C_6$ (●) in dioxane at 25°C.

Table 3. Binding Constants, K_b , of Sodium Picrate to $1P_{18}C_6$ and $2P_{18}C_6$ in Ether-Type Solvents

Temp(°C)	$K_b \times 10^{-3}, M^{-1}$			
	$1P_{18}C_6$		$2P_{18}C_6$	
	THF	Dioxane	THF	Dioxane
5	6.74			
15	4.87	18.94		17.42
25	3.88	10.57	3.54	12.19
35	1.99	7.84		8.34
45		5.43		5.10

Table 4. Binding Constants, K_b , of Potassium Picrate to $1P_{18}C_6$ and $2P_{18}C_6$ in Ether-Type Solvents

Temp(°C)	$K_b \times 10^{-3}, M^{-1}$			
	$1P_{18}C_6$		$2P_{18}C_6$	
	THF	Dioxane	THF	Dioxane
5	69.06			
15	43.50			
25	23.82	121.36	13.30	100.06
35	19.30			
45				

Table 5. Enthalpy and Entropy Changes of Sodium Picrate Complexing to Ps-CE in Ether-Type Solvents

Network Polymer	$-\Delta H, Kcal/mol$		$-\Delta S, eu, at 25^\circ C$	
	THF	Dioxane	THF	Dioxane
$1P_{15}C_5$	5.50	9.86	1.99	14.98
$2P_{15}C_5$		8.29		10.01
$1P_{18}C_6$	6.57	7.39	5.61	6.39
$2P_{18}C_6$		7.38		6.06

였다. Ps-CE에 대한 alkali picrate의 착물형성은 발열 반응으로서 ΔH 값은 $-5 \sim -10 Kcal/mol$ 범위임을 알 수 있고, ΔS 의 값은 $-2 \sim -14 eu$ 범위이며 이는 계의 무질서도가 감소하는 것을 의미

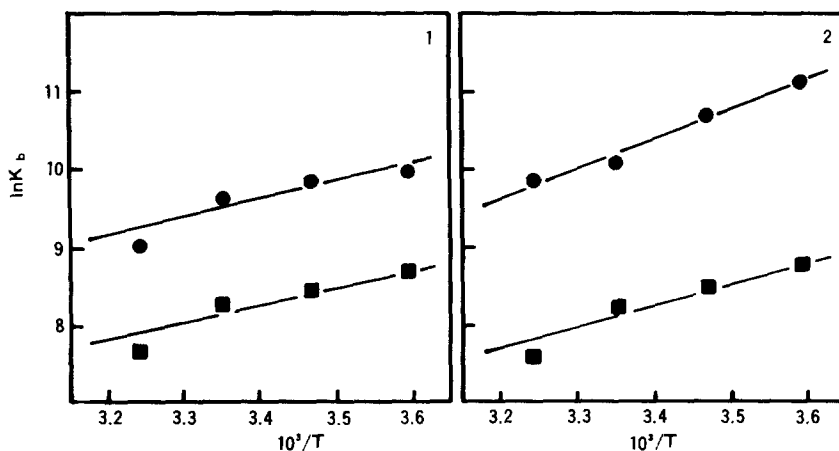


Fig. 11. Temperature dependence of the binding constants of alkali picrate to Ps-CE in THF (■ : Na⁺, ● : K⁺). (1) ₁P₁₅C₅ (2) ₁P₁₈C₆

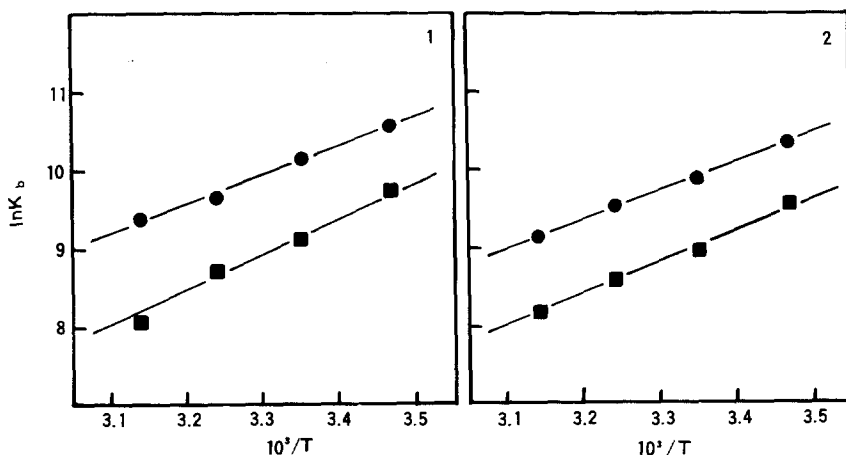


Fig. 12. Temperature dependence of the binding constants of alkali picrate to Ps-CE in dioxane (■ : Na⁺, ● : K⁺). (1) ₁P₁₅C₅ (2) ₂P₁₅C₅

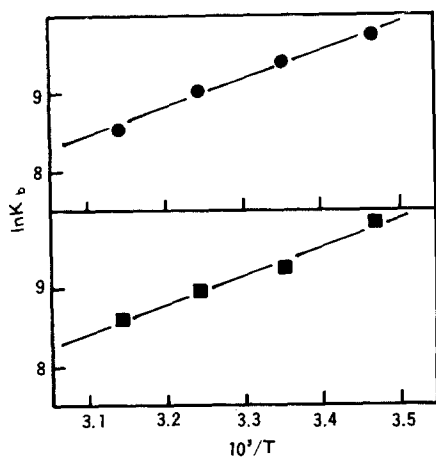


Fig. 13. Temperature dependence of the binding constants of sodium picrate to ₁P₁₈C₆ (■) and to ₂P₁₈C₆ (●).

Table 6. Enthalpy and Entropy Changes of Potassium Picrate Complexing to P_s-CE in Ether-Type Solvents

Network Polymer	-ΔH, Kcal/mol		-ΔS, eu, at 25°C	
	THF	Dioxane	THF	Dioxane
₁ P ₁₅ C ₅	5.20	7.41		4.73
₂ P ₁₅ C ₅		7.25		4.65
₁ P ₁₈ C ₆	7.56		5.35	

한다고 하겠다.

결 론

고분자 물질로 지지된 크라운 에테르(Ps-CE) 류의 합성 방법과 알칼리 피크린 산 염의 결합상 수 측정으로 부터 다음의 결론을 얻었다.

(1) Ps-CE를 제조하기 위한 기능성 중간체 hydroxymethyl crown ether류는 benzylglycidyl ether로부터 oligoethylene glycol의 benzyloxymethyl 유도체를 유도하고 이를 intramolecular cyclization 하는 방법이 합성법상의 난이성과 수득률 면에서 유리 하였으며, 이를 1~2 % cross-linked chloromethylated polystyrene에 graft시켜 Ps-CE류를 효율적으로 합성할 수 있었다.

(2) Ps-CE와 알칼리 피크린산염의 착화물은 양이온 지름과 크라운 공동의 크기에 의존하여 1:1형 또는 sandwich형에 가까운형을 이루게 되며 이들의 결합상수 K_b 는 용매, 가교밀도, 착화물의 양론관계 및 온도등에 영향을 받아 그 값은 $10^3 \sim 2 \times 10^5 M^{-1}$ 범위로 변하였으며, THF 내에서 보다는 dioxane 내에서의 K_b 값이 컸고, 2% 가교밀도의 polymer matrix 보다는 1% 쪽이, 또한 온도가 낮을수록 결합상수는 큰 값을 나타내었다.

(3) 결합상수의 온도 의존성 및 열역학적 검토에서 본 착화물 형성 과정은 발열 반응으로서 그 ΔH 값은 $-5 \sim -10 \text{ Kcal/mol}$ 범위에었고, ΔS 값은 $-2 \sim -14 \text{ eu}$ 로서 이는 계의 무질서도가 감소 하는 것임을 알 수 있었다.

감 사 : 본 연구는 한국과학재단 연구비 지원에 의하여 이루어진 것이며, 이에 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. E. V. Dehmlow and S. S. Dehmlow, "Phase Transfer Catalysis", 2nd rev. ed. Verlag Chemie,

Weinheim, Daerfield Beach, Florida Basel, 1983.
 2. P. L. Anelli, B. Czech, F. Montanari, and S. Quici, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 861(1984).
 3. R. Sinta, P.S. Rose, and J. Smid, *ibid*, **105**, 4337(1983).
 4. R. Sinta, B. Lamb, and J. Smid, *Macromolecules*, **16**, 1382(1983).
 5. K. Fukunishi, B. Czech, and S. L. Regen, *J. Org. Chem.*, **46**, 1218(1981).
 6. J. E. Gordon and R. E. Kutina, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3903(1977).
 7. W. P. Weber and G. W. Gokel, *J. Chem. Ed.*, **55**, 429(1978).
 8. G. W. Gokel and W. P. Weber, *J. Chem. Ed.*, **55**, 350(1978).
 9. Y. Takeda, H. Yano, M. Ishibashi, and H. Isozumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 72(1980).
 10. Y. Takeda and H. Yano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1720(1980).
 11. Y. Kobuke, K. Hanji, K. Horiguchi, M. Asada, Y. Nakayama, and J. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7414(1976).
 12. J. D. Lamb, J. J. Christensen, J. L. Oscarson, B. L. Nielsen, B. W. Asy, and R. M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6820(1980).
 13. J. D. Lamb, J. J. Christensen, S. R. Izatt, K. Bedke, M. S. Astin, and R. M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3399(1980).
 14. D. J. San and H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4024(1972).
 15. V. Ulbrich, J. Makes, and M. Juresek, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **29**, 1466(1964); *Chem. Abstr.*, **1964**, 3049.
 16. M. Ouchi, Y. Inoue, T. Kanzaki, and T. Hakushi, *J. Org. Chem.*, **49**, 1408(1984).
 17. Y. Nakatsuji, T. Nakamura, M. Okahara, D. Misong, and W. Gokel, *J. Org. Chem.*,

- 48, 1237(1983).
18. I. Ikeda, S. Yamamura, Y. Nakatsuji, and M. Okahara, *J. Org. Chem.*, **45**, 5355(1980).
19. T. Miyazaki, S. Yanagida, A. Itoh and M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2005(1982).
20. M. Newcomb, S. S. Moore, and D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6405(1977).
21. Aldrich, "Catalog Handbook of Fine Chemicals", p1042(1986~1987).
22. K. Fukunishi, B. Czech, and S. L. Regen, *J. Org. Chem.*, **46**, 1218(1981).
23. F. Montanari and P. Tundo, *J. Org. Chem.*, **47**, 1298(1982).
24. A. Sadakane, T. Iwachido, and K. Toei, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 60(1975).
25. K. H. Wong, M. Bourgoïn, and J. Smid, *J. C. S. Chem. Comm.*, 715(1974).
26. M. Bourgoïn, K. H. Wong, J. Y. Hui, and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3462(1975).
27. I. M. Klotz, F. M. Walker, and R. B. Pivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1486(1946).