

Pendant Benzo-15-Crown-5를 포함한 Poly(crown Ethers)의 합성과 양이온 결합특성

이 종 광 · 김 종 향

경상대학교 화학과

(1990년 10월 24일 접수)

Synthesis and Cation-Binding Properties of Poly(crown Ethers) with Pendant Benzo-15-Crown-5

Chong Kwang Lee and Jong Hyang Kim

Dept. of Chemistry, Gyeongsang National Univ., Jinju 660-701, Korea.

(Received October 24, 1990)

요 약 : Pendant benzo-15-crown-5를 포함한 acryloyl methyl benzo-15-crown-5 단량체는 4'-hydroxy methyl benzo-15-crown-5와 acryloyl chloride를 반응시켜 합성하였다. Acryloyl methyl benzo-15-crown-5의 단독중합체와 acryloyl methyl benzo-15-crown-5와 ethyl acrylate 공중합체는 AIBN을 개시제로 하여 벤젠 또는 메탄올 용매하에서 제조하였다. 중합체의 양이온 결합 효율은 크라운 에테르를 포함한 유기층과 알칼리 과염소산염을 포함한 수용액층으로 부터 추출된 수용액층의 양이온의 농도를 용매추출법으로 측정하였다. 그 결과 pendant 크라운 에테르를 포함한 중합체 즉 poly(crown ether)는 단량체보다 양이온의 추출효과가 뛰어나음을 볼 수가 있었다. 여러가지 크라운착물의 화학양론 조성비를 전도도법으로 측정하였다. 이러한 측정방법으로 고분자주위에 양이온이 결합하는 최대수를 알 수가 있다.

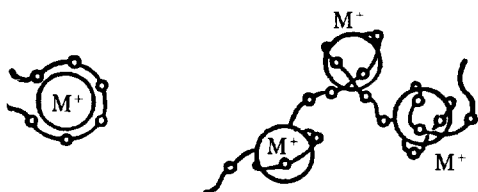
Abstract : Acryloyl methyl benzo-15-crown-5 monomer containing pendant benzo-15-crown-5 was synthesized by reacting 4'-hydroxy methyl benzo-15-crown-5 with acryloyl chloride. The homopolymer of acryloyl methyl benzo-15-crown-5 and its copolymer with ethyl acrylate were prepared in benzene or methanol by using AIBN as an initiator. The cation binding efficiencies of the polymers were evaluated by the extraction of the cation in aqueous phase between aqueous phase and an immiscible organic phase (methylene chloride). The results showed that the polymers containing pendant crown ether moieties, so-called poly(crown ether)s were more effective in the extraction of the cation than the corresponding monomer. The stoichiometries of the various crown complexes were determined from conductance measurements. These measurements also provide information on the maximum number of the cation that can be bound per polymer molecule.

서 론

1967년 Pedersen¹에 의해 크라운 에테르 화합물이 합성되었고, 또한 이러한 화합물이 양이온과 선택적으로 착물을 형성한다는 사실이 발표되면서, 이러한 큰고리 화합물은 알칼리금속이나 알칼리토금속의 이온, 전이 금속의 양이온 및 제 일차암모늄이나 디아조늄 양이온과 같은 유기이온과의 착물을 이룰 수 있다는 사실이 밝혀졌다.^{1,2}

이러한 성질을 이용하여 유기용매에 잘 녹지않는 무기염의 용해도를 증가시켜 반응속도를 크게하거나, 상이동 촉매로 이용되며,³ 또는 생체막에서 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 이온들의 운반에 관한 원리를 이해하기위한 연구,⁴ 이성체의 분리 목적에 대한 연구가 활발히 진행되는 등⁵ 현재 그 응용성은 날로 증가하고 있다.

Christensen과 그의 공동연구자들⁶에 의하면 금속 이온-크라운착물은 이온-이중극자 결합에 의한 것으로, 양이온과 폴리에테르 동공의 상대적 크기, 폴리에테르 고리내의 산소원자의 수, 폴리에테르 고리내의 산소원자들의 대칭적 배열, 산소원자들의 동일 평면성, 폴리에테르 고리의 입체적장애, 양이온의 전하, 산소원자의 염기도, 양이온과 용매간의 상호작용 등과 같은 요인에 의하여 영향을 받는다고 하였다. 특히 이 중에서 착물형성에 가장 큰 영향을 미치는 것은 폴리에테르 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ 안의 동공과 양이온의 상대적크기 즉 이온-동공반경개념(ion-cavity radius concept)으로 양이온과 동공의 상대적 크기의 비가 0.75~0.90일때 최적크기가 되어 안정한 착물이 형성된다고 보고하였다.



Schematic model of cation binding by linear polyether

중합체의 Cation-binding특성들은 중합체분자,^{7,8} 중합체의 tacticity,^{9,10} 사슬 rigidity와 helicity¹¹에서 두 인접한 크라운-에테르 사이에서의 간격과 같은 요소들에 영향을 받는 것으로 알려지고 있다.

Kopolow등¹²은 비닐기를 갖는 benzo-15-crown-5와 benzo-18-crown-6를 합성하여, 이들을 중합한 poly(vinyl benzo-15-crown-5), poly(vinyl benzo-18-crown-6)로 picric acid 금속염의 유기용매 추출시, 이온반경이 큰 K^+ , Rb^+ , Cs^+ 뿐만 아니라 이온반경이 작은 Li^+ , Na^+ 에 대해서도 크라운 중합체가 단량체보다도 추출 능력이 크다고 보고 하였다.

Smid 등¹³은 styrene과 vinyl benzo-15-crown-5의 공중합체를 합성하여 potassium tetraborate염의 존재하에 아세톤에 용해시킨 공중합체를 전해질 전기전도도로 측정한결과, K^+ -salt 농도비가 3:1 일 때 전도도가 최소의 값을 나타내었다. 이 때 형성되는 전해질의 농도는 양이온-크라운 착물의 특성과 크라운 배위자간의 간격이 크고 작음에 따라 달라진다고 보고하였다.

그러므로 본 연구에서는 pendant crown moieties를 포함하고 있는 새로운 benzo-15-crown-5의 유도체인 acryloyl methyl benzo-15-crown-5를 합성하였으며, 이들을 단독 중합시킨 poly(acryloyl methyl benzo-15-crown-5) 중합체와 ethyl acrylate와 acryloyl methyl benzo-15-crown-5를 공중합시킨 공중합체(공중합 공급조성; 크라운 에테르 함유량 6, 15-mole%)들에 대한 크라운-양이온 착물형성비를 전기전도도법을 이용하여 정성적으로 추론하였다. 또한 염을 포함한 수용액층과 크라운 에테르를 포함하는 유기층으로부터 수용액층의 알칼리금속 과염소산염을 추출하여 지금까지 연구되어 있지 않은 acryloyl methyl benzo-15-crown-5의 유도체들에 대한 cation-binding 특성을 고찰하였다.

실 험

시 약

3,4-Dihydroxy benzaldehyde, acryloyl chloride,

테트라에틸렌 글리콜은 Aldrich제를 사용하였다. NaClO_4 , KClO_4 는 특급시약(Merck)을 증류수로 2~3회 재결정한 후, 120°C 에서 3시간 이상 진공 건조하여 사용하였다.

메탄올과 클로로포름등의 특급시약은 분자체(molecular sieve)를 넣어 보관 사용하였으며, 그의 시약들은 정제하지않고 사용하였다. 증류수는 ToYo Aquarius GS100 자동 탈 이온수 제조기에서 정제된 것을 사용하였다.

관 크로마토그래피용 alumium oxide(activated neutral)은 Aldrich사 150 mesh($58\text{\AA}$)을 사용하였다. comonomer로 사용한 ethyl acrylate는 감압 증류하여¹⁴ 중합금지제를 제거한 다음 사용하였다.

개시제로 사용한 azobisisobutyronitrile(AIBN)은 Merck제로써, 클로로포름으로 재결정하여 사용하였다.

기 기

적외선 스펙트럼은 Hitachi 270-50 적외선 흡수 분광기, NMR 스펙트럼은 Bruker AW 80, 녹는점 측정은 Fischer-John Apparatus를 사용하여 측정하였으며, 온도계 보정은 하지않았다.

용액의 전기전도도는 Solea-Taussel CD 810 디지털 전기전도도계를 이용하여 유효숫자 네자리 까지의 비전도도값을 직접얻었다. 전도도측정셀로는 0.01M KCl 수용액으로 보정한 0.7400 cm^{-1} 의 동회사 제품을 사용하였다. 측정주파수는 AC 1KHz를 사용하였으며, 시료용기는 이중순환형으로 냉온조절기가 부착된 항온수조에 연결하여 시료용액의 온도가 $25^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$ 의 전도도값을 측정하였으며, 이때 적정액은 자석젓개로 일정한 속도로 저어주었다. Water bath는 동양과학사 model 3518($-20 \pm 0.1 \sim 100.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$)를 사용하였다. 용액속의 이온의 농도는 Perkin-Elmer model 2380 (Na^+ , K^+)의 atomic absorption spectrophotometer 및 Waters의 ion chromatography (Rb^+ , Cs^+)으로 측정하였다.

합 성

과염소산염의 합성 : RbClO_4 , CsClO_4 는 각각

RbCl 및 CsCl 를 수용액에 용해시킨후, 같은 당량의 HClO_4 를 서서히 첨가하여 생성된 침전을 증류수로 2~3회 재결정하여 $110 \sim 130^\circ\text{C}$ 에서 2시간 진공건조하여 사용하였다.

1, 11-Dichloro-3, 6, 9-Trioxaundecane의 합성 :

삼구플라스크에 벤젠(232ml), 피리딘(46ml, 0.57 mole), 테트라에틸렌글리콜(50g, 0.25mole)를 혼합하여, 반응온도를 86°C 까지 올리고 다시 78°C 로 내린 후 티오닐 클로라이드(42ml, 0.57mole)를 한 방울씩 3시간동안 떨어뜨린다음, 16시간동안 환류시켰다. 온도를 실온까지 내린후 물과 진한염산을 희석하여 15분동안 한방울씩 떨어뜨린 다음, 이 용액을 분액여두에 옮겨 층을 분리하였다. 상층액을 회전식 감압증발기를 사용하여 제거할 때 연한 노란색의 액체 생성물을 얻었다. 수득율은 90% (문헌치 92%)¹였다.

4'-Formyl Benzo-15-Crown-5의 합성¹⁵ :

삼구플라스크에 3,4-dihydroxy benzaldehyde(6.9g, 0.05mole)를 n-부탄올(250ml)에 30분간 질소가스를 통과시키면서 녹인 후, 수산화나트륨(4.1g, 0.1 mole)과 물(6.1ml)의 혼합물을 첨가시켰다. 혼합물의 반응온도를 $102 \sim 105^\circ\text{C}$ 로 유지시키면서 1, 11-dichloro-3, 6, 9-trioxaundecane (11.55g, 0.05mole)을 한방울씩 15분동안 떨어뜨린 다음, 24시간동안 환류시켰다. 온도를 실온까지 내리고, 진한염산으로 산성화 시킨 후, 여과시켜 그 여과액을 회전식감압증발기로 농축시킨후 메탄올로 농축액을 씻어준 다음 다시 여과시켰다. 여과액을 회전식감압증발기로 농축시킨 후 다시 클로로포름으로 씻어준후 여과시킨다음 여과액의 용매를 제거하였다. 생성된 오일상을 뜨거운 헵탄으로 추출한 다음, 추출물을 에틸에테르로 재결정하여 흰색의 생성물을 얻었다. 수득율은 25% (문헌치 40%)¹⁵이며, 녹는점은 $77 \sim 78^\circ\text{C}$ (문헌치 $78 \sim 79^\circ\text{C}$)¹⁵였다.

IR(KBr, cm^{-1}) : 3150~3050(Arom., C-H), 2930~2850(Aliph., C-H), 2900~2700(Alde., C-H), 1690(C=O), 1140(C-O).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 3.6~4.4(m, 16, $-\text{CH}_2-$),

6.95~7.5(m, 3, -CH-), 10(s, 1, -CHO)

4'-Hydroxy Methyl Benzo-15-Crown-5의 합성¹⁶

: 4'-formyl benzo-15-crown-5(10g, 0.03mole), 에탄올(250ml), NaBH₄(1.5g, 0.04mole)를 혼합하여 실온에서 24시간 반응시킨 후, 25% acetic acid으로 중화시키고, 그 혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 추출물에 무수황산나트륨을 넣어서 수분을 제거시키고 클로로포름 용매를 회전식감압 증발기로 날려보낸후, 생성된 잔류오일상을 에틸에테르로 재결정하여 생성물을 얻었다. 수득율은 50%이다.

IR(neat, cm⁻¹): 3300~3500(-OH), 2930~2850(Aliph., C-H), 1140(C-O).

¹H-NMR(CDCl₃, δ): 3.6~4.4(m, 16, -CH₂-), 7.2~6.9(m, 3, -CH-), 4.9(q, 1, -CO-CH₂), 2.64(s, 1, -OH).

Acryloyl Methyl Benzo-15-Crown-5의 합성: 4'-hydroxy methyl benzo-15-crown-5(2g, 0.0067 mole), dry THF(25ml), 트리에틸아민(1g, 0.01 mole)을 혼합하여 THF(25ml)에 acryloyl chloride(1g, 0.01mole) 희석액을 한방울씩 30분간 떨어뜨린 후, 실온에서 2시간 반응시킨다음 35~40℃에서 1시간 가열 반응시켰다. 온도를 실온으로 내린 후 걸러서 염을 제거하고 여액을 회전식감압증발기를 사용하여 용매를 제거하면 오일상이 생성되며, 이것을 클로로포름에 다시 녹인후 염을 제거를 위해 물로 씻었다. 클로로포름층에 포함된 수분을 무수황산나트륨으로 제거하고 용액을 회전식감압증발기로 제거한후, 생성된 오일상을 에틸에테르-에틸알코올(95:5, v/v)을 용리액으로 사용하여 알루미늄옥사이드 칼럼으로 분리하여 백색 결정의 Acryloyl methyl benzo-15-crown-5(AMB 15-crown-5)를 얻었다. 수득율은 10%이며, 녹는점은 58~60℃였다.

IR(KBr, cm⁻¹): 3150~3050(Arom., C-H), 3000~2850(Aliph., C-H), 1730(C=O), 1640(C=C of vinyl), 1140(C-O).

¹H-NMR(CDCl₃, δ): 6.9~7.5, (m, 3, -CH-), 6.4~5.6(m, 3H of vinyl), 5.0(q, 1, -CO-CH₂), 3.6~4.4(m, 16, -CH₂-).

중 합

Poly(Acryloyl Methyl Benzo-15-Crown-5)의 중합: 일정량의 acryloyl methyl benzo-15-crown-5를 벤젠용매(10ml)에서 단량체의 0.02mole%에 해당하는 AIBN을 가하여 70 ± 0.1℃에서 24시간 중합시켰다. 중합정지를 위해 얼음물에서 냉각시키고, 중합관내의 중합물에 단독중합체의 침전제인 *n*-헥산을 충분히 가하여 침전 시킨다음, 중합체를 원심분리기(RPM: 3000)로 분리하고, 그 침전물을 다시 녹여 재침전시켜 원심분리하는 과정을 반복하였다. 이와 같이 하여 얻은 생성물을 진공건조기에서 건조시켜 사용하였다. 이 때 중합체의 전환율은 55%이며, 수평균 분자량은 약 1.2×10⁴이었다.

Acryloyl Methyl Benzo-15-Crown-5와 Ethyl Acrylate의 공중합: Acryloyl methyl benzo-15-crown-5(0.2244g)와 ethyl acrylate(1g)를 메탄올용매(10ml)에서 단량체의 0.02 mole%에 해당하는 AIBN을 가하여 60 ± 0.1℃에서 24시간 공중합시켰다. 중합정지를 위해 얼음물에서 냉각시킨 다음, 중합관내의 중합물을 공중합체의 침전제인 에틸에테르와 헥산(1:1 v/v) 혼합용매를 사용하여 생성물을 침전시켰다. 미 반응된 단량체를 제거하기 위해 침전된 중합체를 원심분리기(RPM: 3000)로 분리한 다음, 다시 메탄올에 녹여 재침전시켜 원심분리하는 과정을 반복하였다. 이와 같이하여 얻은 공중합체 I(공중합 공급조성: 크라운 에테르함유량-6mole%)을 진공건조기에서 건조시켜 사용하였다. 또한 acryloyl methyl benzo-15-crown-5(0.6204g)와 ethyl acrylate(1g)를 메탄올 용매(10ml)에서 단량체의 0.02mole%에 해당하는 AIBN을 가하여 60 ± 0.1℃에서 24시간동안 공중합시켜 공중합체 II(공중합 공급조성: 크라운 에테르 함유량 -15mole%)를 얻었다. 분리 및 정제방법은 위와같은 방법으로 하였다.

추출(Extraction)

크라운 에테르(5×10⁻⁴M)를 포함한 메틸렌 클로라이드의 유기층과 알칼리 금속 과염소산염을 포함한 수용액층사이에서 과염소산염을 추출하기위하여,

두 상(phase)에서 같은양(10ml)을 취하여 25 ± 0.1 °C에서 1시간동안 일정하게 흔들어 준 후, 상분리를 하기위해 30분간 원심분리한 후, 수용액층의 이온의 농도를 원자 흡수 분광기(Na^+ , K^+) 및 이온크로마토그래피(Rb^+ , Cs^+)로 측정하였다.¹⁷

수용액층에서 분리해낸 이온의 농도 수율, f는 아래의 식으로 부터 계산하였다.

$$f = \frac{[\text{Co}] - [\text{C}]}{[\text{Co}]} \times 100 \quad (1)$$

[Co], [C]는 수용액층에서 추출전, 후의 과염소산염의 농도이다.

당량전도도 측정

일정농도(10^{-4}M)의 일가양이온 과염소산염 용액 25.0ml에 같은 농도의 염 및 거대고리의 혼합용액을 마이크로뷰렛으로 단계적으로 적가하여 25 ± 0.01 °C에서 전도도를 측정하였다. 리간드용액의 적가부피에 대한 측정 전기전도값을 "DATA FILE"로 만들어 계산프로그램 "LAMDA"를 이용하여 [crown]/[salt]에 대한 당량전도도, λ_{eq} 를 각각 계산하였다.

일반적으로, 당량전도도를 이온세기나 전해질 농도변화에 의해 측정한 후 Fuoss-Onsager식¹⁸으로 부터 한계당량전도도, 이온쌍회합상수 등을 구하여 이온의 이동도에 미치는 이온-용매 및 이온-이온 상호작용의 영향을 고찰하는것이 상례이다. 그러나 본 실험에서는 전해질의 묽은 농도를 일정하게 유지 하였으므로 이온-이온 상호작용에 의한 영향을 고려하지 않아도 된다고 본다. 따라서 크라운 에테르와 일가양이온 과염소산염의 용액은 일정한 이온세기에서 공통 음이온을 갖는 혼합 전해질 용액으로 볼 수 있다.

또한 리간드의 농도 변화에 의한 용액의 점성도 변화는 당량전도도에 약간 영향을 줄 수 있으나, 본 실험에서는 농도를 묽게 ($2.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 이하)¹⁹하여 이 영향을 무시하였다.

리간드인 크라운 에테르와 일가양이온 과염소산사에 1:1 조성의 착물이 형성된다고 가정한다면 이 반응은 일반적으로 식(2)와 같이 쓸 수 있다.



$$\alpha [\text{M}]_0 \quad [\text{L}]_0 - (1-\alpha)[\text{M}]_0 \quad (1-\alpha)[\text{M}]_0$$

α 는 평형상태에서 착물을 이루지 않은 양이온의 분율이다.

한편 전해질 용액에서 직접 측정되는 전기전도도, k는 다음의 식(3)와 같다.

$$k = B \sum C_i \lambda_i Z_i \quad (3)$$

C_i , λ_i 및 Z_i 는 각기 i 화학종의 농도, 당량전도도 및 전하이며, B는 전도도 측정 셀의 크기 및 기하구조에 의해 결정되는 상수이다. 그러므로, 식(2)의 반응이 일어나는 용액의 측정 전기전도도, k는 다음과 같다.

$$k = k_{\text{MClO}_4} + k_{\text{MLClO}_4} \quad (4)$$

k_{MClO_4} , k_{MLClO_4} 는 각각 일가양이온 과염소산염 및 염의 착물에 대한 전기전도도이다. 또한, 각 화학종의 당량전도도, λ_{eq} 는 다음과 같다.

$$\lambda_{\text{MClO}_4} = \frac{k_{\text{MClO}_4}}{[\text{M}^+]_e} = \frac{k_{\text{MLClO}_4}}{\alpha [\text{M}^+]_0} \quad (5)$$

$$\lambda_{\text{MClO}_4} = \frac{k_{\text{MClO}_4}}{[\text{ML}^+]_e} = \frac{k_{\text{MLClO}_4}}{(1-\alpha)[\text{M}^+]_0} \quad (6)$$

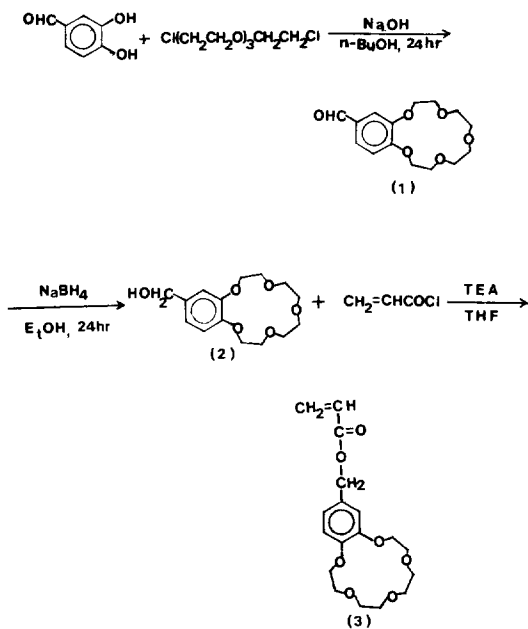
식(4)에 식(5) 및 식(6)의 결과를 대입하여 용액의 당량전도도, λ_{eq} 를 구하면 식(7)과 같이된다.

$$\lambda_{\text{eq}} = \frac{k}{[\text{M}]_0} = \alpha \lambda_{\text{MClO}_4} + (1-\alpha) \lambda_{\text{MLClO}_4} \quad (7)$$

결과 및 고찰

Acryloyl Methyl Benzo-15-Crown-5의 합성
합성경로는 scheme 1과 같다.

3,4-Dihydroxy benzaldehyde와 1,11-dichloro-3,6,9-trioxaundecane을 *n*-부탄올에서 102~105°C로 반응시켜 4'-formyl benzo-15-crown-5를 합성하여 25% 수율을 얻었다. 생성물의 구조는 IR 및 NMR 분광기로 확인하여 Fig. 1A와 Fig. 2A에 나



Scheme I

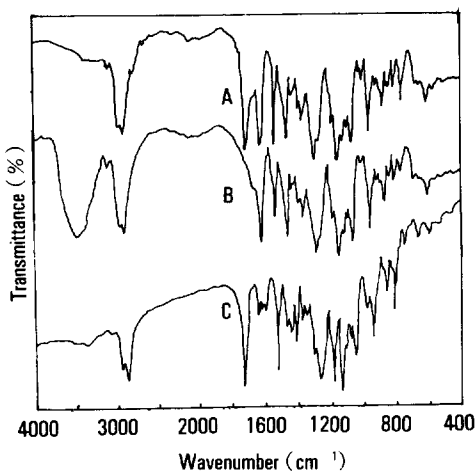


Fig. 1. IR spectra of crown ethers : (A) 4'-formyl benzo-15-crown-5, (B) 4'-hydroxy methyl benzo-15-crown-5, (C) acryloyl methyl benzo-15-crown-5.

타내었다. IR 스펙트럼에서는 $3150\sim3050\text{cm}^{-1}$ 에서 벤젠고리의 피크, 1140cm^{-1} 부근에서 $-\text{CO}-$ 를 확인할 수 있었으며, NMR 스펙트럼에서는 $\delta 3.6\sim4.4$ 사이에서 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 의 피크와 $\delta 6.95\sim$

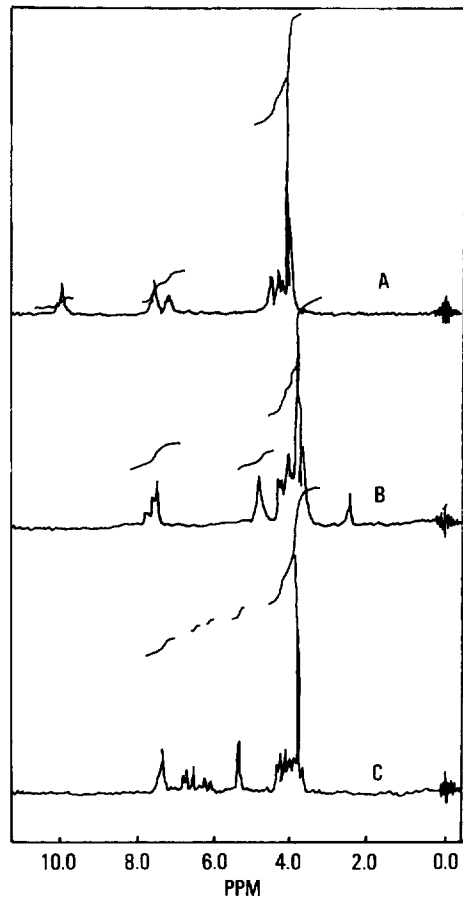


Fig. 2. NMR spectra of crown ethers : (A) 4'-formyl benzo-15-crown-5, (B) 4'-hydroxy methyl benzo-15-crown-5, (C) acryloyl methyl benzo-15-crown-5.

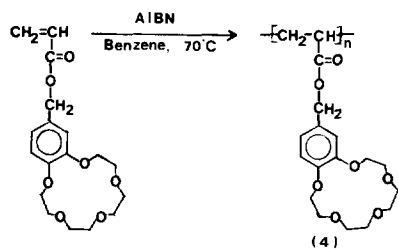
7.5 사이에서 벤젠고리의 피크 및 $\delta 10$ 부근에서 $-\text{CHO}$ 를 확인할 수 있었다.

4'-formyl benzo-15-crown-5와 환원제인 NaBH_4 를 에탄올 용매에서 24시간 반응시켜 4'-hydroxy methyl benzo-15-crown-5를 합성하여 50% 수율을 얻었다. 생성물의 구조는 IR 및 NMR 분광기로 확인하여 Fig. 1B와 Fig. 2B에 나타내었다. IR 스펙트럼에서는 $3300\sim3500\text{cm}^{-1}$ 에서 $-\text{OH}$ 피크를 확인할 수 있으며, NMR스펙트럼에서는 $\delta 10$ 부근의 $-\text{CHO}$ 피크가 사라지고, 새로운 $\delta 2.7$ $-\text{OH}$ 피크가 나타남을 확인할 수가 있었다.

4'-hydroxy methyl benzo-15-crown-5와 acryloyl

chloride를 축합반응시켜 acryloyl methyl benzo-15-crown-5를 합성하여 흰색의 결정을 얻었다. 생성물의 구조는 IR 및 NMR 분광기로 확인하여 Fig. 1C와 Fig. 2C에 나타내었다. IR 스펙트럼에서는 3300~3600cm⁻¹에서 -OH피크가 사라지고 1630cm⁻¹에서는 비닐기를 확인할 수 있는 피크를 볼 수가 있었으며, NMR스펙트럼에서는 δ 6.4~5.6에서 CH₂=CH-의 3개의 피크로써 확인하였다.

Acryloyl Methyl Benzo-15-Crown-5의 중합
중합경로는 Scheme II와 같다.



Scheme II

Acryloyl methyl benzo-15-crown-5를 AIBN 개시제로 중합시켜 poly(acryloyl methyl benzo-15-crown-5)를 얻었다. 단독중합체의 구조는 IR분광기로 확인하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 IR 스펙트럼에서는 1630cm⁻¹ 부근에서 비닐기의 흡수피크가 사라지고 없음을 볼 수가 있었다.

NaClO₄에 의한 크라운 에테르의 당량전도도 변화

Fig. 4는 NaClO₄염에 의한 크라운에테르의 당량전도도 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 4에 나타난 결과를 보면 단량체의 경우 [crown]/[salt]가 1 : 1의 화학양론 조성비를 가지는 데, 이것은 대부분 Benzo-15-crown-5에서 [crown]/[salt]가 1 : 1 착물 형성비를 나타내는 것과 같은 현상을 보였다.

일반적으로 일가 양이온에 대한 리간드의 몰비를 증가시키면 양이온의 농도는 감소하는 대신 착이온의 농도가 증가하여 용액의 당량전도도는 대부분 감소한다. 그러나 Frensdorff²⁰는 메탄올에서 10⁻³M의

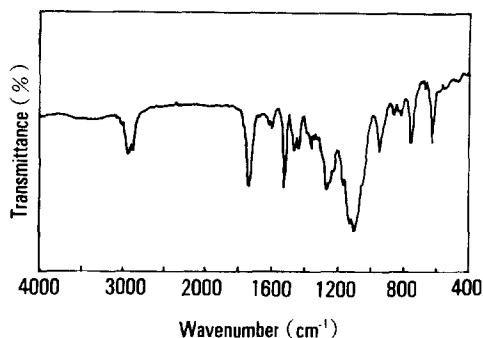


Fig. 3. IR spectrum of poly(acryloyl methyl benzo-15-crown-5) (KBr).

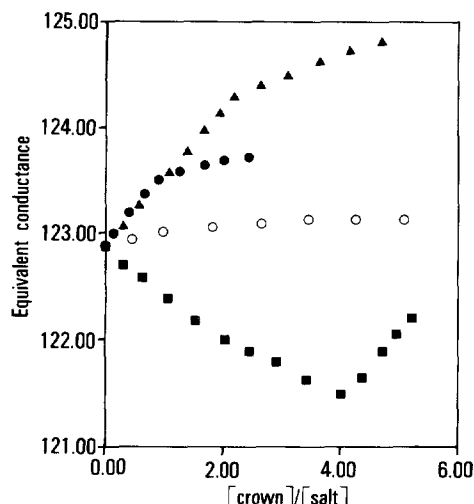


Fig. 4. Plot of equivalent conductance vs. the ratio of [crown]/[salt] in MeOH-CHCl₃ (90 : 10, v/v) at 25°C for NaClO₄ with (●) monomer ; (■) polymer ; (▲) copolymer I (monomer feed composition : AMB 15-crown-5, 6mole %) ; (○) copolymer-II (monomer feed composition : AMB 15-crown-5, 15mole %). [Salt] = 1 × 10⁻⁴M.

KCl을 *perhydro*-Dibenzo-18-crown-6로 적가한 결과, 당량전도도는 큰 감소를 보인 반면 같은 조건에서 용매를 클로로포름과 메탄올 혼합용액 (90 : 10, V/V)을 사용하였을 때 당량전도도는 증가하였다고 하였다. 이는 메탄올에서 KCl은 완전해리 되어 K⁺ 이온과 리간드 사이에 착물이 형성되나, 클로로포름과 메탄올 혼합용액에서는 KCl의 많은 부분이 해리되지 않은 채 적가된 리간드에 의해 해리가 촉진됨

으로써 당량전도도가 증가한다고 하였다. 당량전도도의 증가 현상은 약전해질 이온쌍 해리와는 무관하며, 단지 양이온의 용매화권과 양이온-리간드의 착물권의 경쟁적인 크기의 결과로 설명할 수가 있다.

중합체의 경우에는 당량전도도가 단량체보다 훨씬 크게 감소하며 당량전도도가 최소값을 나타내면서 $[\text{crown}]/[\text{salt}]$ 가 4:1의 화학양론 조성비를 보이고 있으며, $[\text{crown}]/[\text{salt}]$ 가 4:1이상에서는 오히려 당량전도도가 증가함을 볼 수 있다. 이러한 이유들을 Smid¹³은 중합체 사슬의 크라운 moiety와 음이온이 polycation에 결합하여 착물을 형성함으로써 결합한 양이온의 느린 움직임으로 당량전도도의 변화폭이 단량체의 당량전도도보다 크게 감소함을 볼 수 있으며 그리고 거시적인 점성도(macroscopic viscosity)가 증가하기 때문에 조금씩 당량전도도가 증가한다고 밝히고 있다.

공중합체 I(공중합 공급조성; 크라운에테르 함유량-6 mole%)에서는 $[\text{crown}]/[\text{salt}]$ 가 2:1의 화학양론 조성비를 보여준다. 이것은 리간드와 이온 사이에 sandwich type와 cooperative action에 의한 착물형성으로 추측된다.

공중합체 II(공중합 공급조성; 크라운에테르 함유량-15mole%)에서는 $[\text{crown}]/[\text{salt}]$ 가 화학양론 조성비를 보이지 않고 있다. 이러한 이유로서는 리간드-리간드간의 반발력과 리간드-리간드간의 이중극자-이중극자 인력등에 의하여 이온과 리간드간의 착물형성이 어렵기 때문이라고 생각된다.

KClO₄에 의한 크라운 에테르의 당량전도도 변화

Fig. 5는 KClO₄염에 의한 크라운에테르의 당량전도도 변화를 나타낸 것이다.

일반적으로 Benzo-15-crown-5에서는 sandwich type의 2:1의 화학양론 조성비를 나타내는 것으로 알려져 있으나, 이 그림에서는 단량체의 경우 2:1 착물 형성비를 보이지않고, 당량전도도는 계속 감소하였다. 일반적으로 2:1 착물형성비는 이온반경이 리간드의 동공크기보다 클 경우에 나타나는 경우로서, Shim²¹이 Koltz equation²²으로 부터 구한 화학양론 조성비는 K⁺의 경우 1.2~1.7로서 이론치보

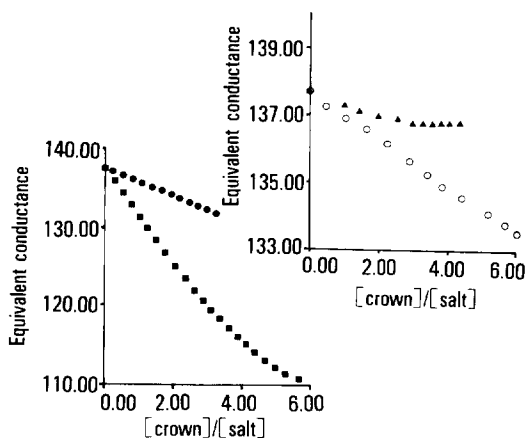


Fig. 5. Plot of equivalent conductance vs. the ratio of $[\text{crown}]/[\text{salt}]$ in MeOH-CHCl₃ (90:10, v/v) at 25°C for KClO₄ with (●) monomer; (■) polymer; (▲) copolymer I (monomer feed composition; AMB 15-crown-5, 6mole%); (○) copolymer-II (monomer feed composition; AMB 15-crown-5, 15mole%). $[\text{Salt}] = 1 \times 10^{-4} \text{M}$.

다 작은값을 갖는다고 하였다. 그러므로 본 실험에서 이용한 전도도법으로는 정확한 착물형성비를 구하기 어려운 것으로 생각이 된다.

중합체에서도 역시 단량체와 마찬가지로 당량전도도는 계속감소하며 더욱이 단량체보다도 큰폭으로 감소를 나타내고 있음을 볼 수 있다. 중합체에서는 sharp break point를 볼 수 없는데, 이러한 이유로서 Kimura²³은 크라운 에테르 착물의 분율이 증가할 때 입체장애와 정전기적반발력이 증가하여 sharp break point를 관찰 할 수 없다고 보고하였다.

또한, 공중합체 I에서는 $[\text{crown}]/[\text{salt}]$ 가 3:1의 화학양론 조성비를 보이는 sharp break point가 나타나는데, 이러한 sharp break point 착물 형성비는 중합체보다 리간드-리간드 사이에서의 반발력 및 입체적장애 감소 그리고 상호작용에 의하여 착물이 형성된 것이라고 본다. Smid¹³은 poly(vinyl benzo-18-crown-6)-20 mole%에서 K⁺의 양론비가 리간드-리간드 사이에서의 반발력 및 입체적장애 감소로, 중합체에서는 볼 수 없는 1:1 착물형성비를 보인다고 밝히고 있음과 일치함을 알 수 있다.

공중합체 II에서는 $[\text{crown}]/[\text{salt}]$ 이 화학양론 조성비를 보이지 않고 중합체와 같은 양상으로 일정하게 감소함을 보이고 있다.

RbClO₄에 의한 크라운 에테르의 당량전도도 변화

Fig. 6은 RbClO₄염에 의한 크라운 에테르의 당량전도도 변화를 나타낸 것이다.

단량체의 경우 $[\text{crown}]/[\text{salt}]$ 가 2 : 1의 화학양론 조성비를 가지는 것으로 나타났다. 이것은 Benzo-15-crown-5에서의 Rb⁺가 2 : 1 착물형성비를 나타내는 결과와 일치하였다.

중합체에서는 KClO₄와 같이 sharp break point를 볼 수 없으며 단량체 보다 훨씬 큰폭으로 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상은 리간드-리간드, 리간드-이온사이의 입체적장애와 정전기적 반발력으로 이온의 이동도가 매우 느리게 움직이기 때문이라고 추측된다.

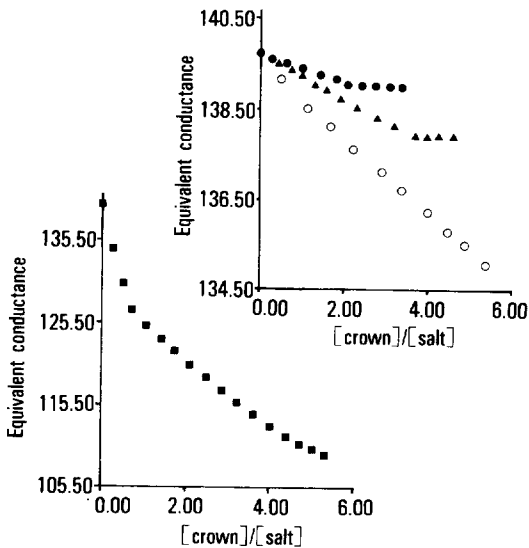


Fig. 6. Plot of equivalent conductance vs. the ratio of $[\text{crown}]/[\text{salt}]$ in MeOH-CHCl₃(90 : 10, v/v) at 25°C for RbClO₄ with (●) monomer; (■) polymer; (▲) copolymer I (monomer feed composition : AMB 15-crown-5, 6mole %) ; (○) copolymer-II (monomer feed composition : AMB 15-crown-5, 15mole %). $[\text{Salt}] = 1 \times 10^{-4}\text{M}$.

공중합체 I에서는 $[\text{crown}]/[\text{salt}]$ 가 4 : 1의 화학양론 조성비를 보이고 있다. 이와같이 공중합체 I에서 sharp break point가 나타나고 있는것은 중합체보다 입체적 장애와 정전기적 반발력이 감소하기 때문이라고 생각한다.

공중합체 II에서는 $[\text{crown}]/[\text{salt}]$ 가 화학양론 조성비를 나타내지 않고 중합체와 같은 양상으로 계속 감소함을 볼 수 있다.

CsClO₄에 의한 크라운 에테르의 당량전도도 변화

Fig. 7은 CsClO₄염에 의한 크라운 에테르의 당량전도도 변화를 나타낸 것이다.

단량체에서는 $[\text{crown}]/[\text{salt}]$ 가 2 : 1의 화학양론 조성비를 가지는 것으로 Benzo-15-crown-5에서와 같이 sandwich type의 2 : 1 착물형성비를 보이고 있다.

중합체에서는 단량체보다 감소하는 폭이 크며,

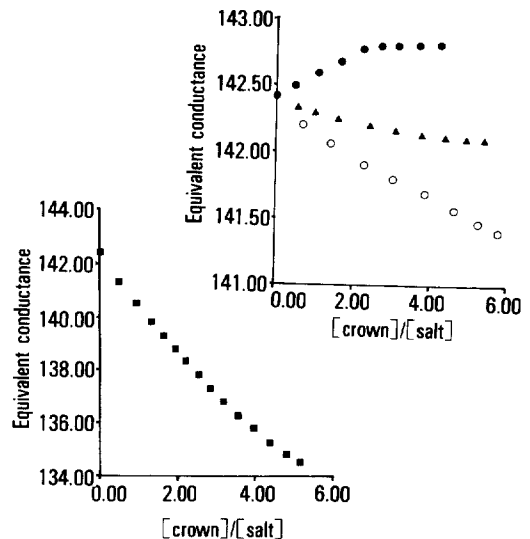
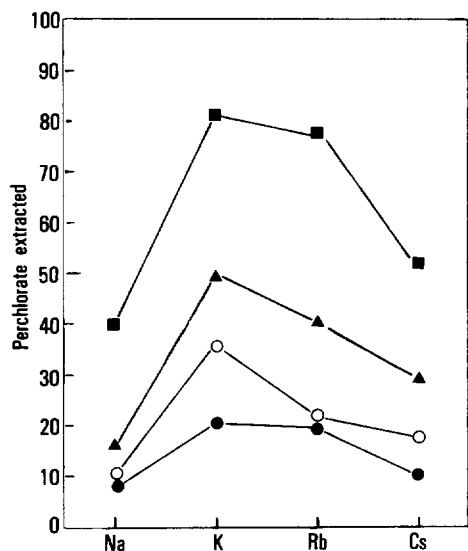


Fig. 7. Plot of equivalent conductance vs. the ratio of $[\text{crown}]/[\text{salt}]$ in MeOH-CHCl₃(90 : 10, v/v) at 25°C for CsClO₄ with (●) monomer; (■) polymer; (▲) copolymer I (monomer feed composition : AMB 15-crown-5, 6mole %) ; (○) copolymer-II (monomer feed composition : AMB 15-crown-5, 15mole %). $[\text{Salt}] = 1 \times 10^{-4}\text{M}$.

Table 1. Extraction of Alkali Metal Perchlorate by Monomer, Polymer, Copolymer I, II into the Methylene Chloride Phase

Crown	Extraction Yield(%) of the Perchlorate of			
	Na	K	Rb	Cs
Monomer	8.5	20.5	20.0	10.7
Homo polymer	40.0	80.0	78.5	51.7
Copolymer I	16.0	58.8	40.0	29.0
Copolymer II	9.4	35.2	21.1	17.5


Fig. 8. Selective extraction of perchlorate by (●) monomer ; (■) polymer ; (▲) copolymer I ; (○) copolymer II.

Cs^+ 역시 K^+ , Rb^+ 같이 sharp break point를 나타내지 않고 있지만, 감소폭은 K^+ , Rb^+ 보다 작음을 볼 수 있다.

공중합체 I에서는 $[\text{crown}]/[\text{salt}]$ 가 화학양론 조성비를 보이지 않고 중합체와 같이 sharp break point를 나타내지 않지만 변화 폭은 매우 적다. Cs^+ 은 K^+ , Rb^+ 보다 이온반경이 크기 때문에 K^+ , Rb^+ 와는 다른 양상을 보이는 것으로 생각이 된다.

공중합체 II에서는 앞의 K^+ , Rb^+ 와 같이 중합체와 같은 양상으로 감소함을 볼 수 있지만 변화폭은 매우 적다.

추 출

식(1)를 이용하여 계산한 수용액층에서 분리해 낸 이온의 농도수율의 결과를 Table 1과 Fig. 8에 나타내었다.

Table 1에 나타난 결과를 보면 모든 경우에서 중합체가 단량체보다 약 4~5배 정도의 추출효과가 큰을 알 수 있었다. 이러한 이유로는 리간드-리간드 간의 상호작용에 의하여 중합체가 단량체보다 추출효과가 뛰어난 것으로 생각된다. 전체적으로 양이온 선택성의 크기는 $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$ 순서였다.

Fig. 8에서 볼 때 공중합체 II가 공중합체 I인 공중합체보다 추출효과가 떨어짐을 알 수 있다. 이와 유사한 결과를 K. Yagi등⁷이 보고하였는데, 그 결과에서도 공중합체에서는 크라운에테르 함유량이 많을수록 단량체와 유사한 선택적 현상을 보인다고 하였다.

결과적으로 볼 때 양이온 추출효과는, 단독중합체 또는 공중합체의 경우가 단량체보다 우수하다는 것을 알 수 있다.

결 론

일정농도의 알칼리금속이온 과염소산염의 당량전도도를 메탄올과 클로로포름 혼합용액에서 단량체, 중합체, 공중합체 I, II 등의 거대고리화합물을 단계적으로 첨가하여 화학양론 조성비를 정성적으로 구하였다.

당량전도도의 변화를 부터 이들 용액의 특성을 이온-용매, 착이온-용매 및 이온-리간드 상호작용 등과 추출에 대해 고찰함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 단량체의 경우 $[\text{crown}]/[\text{salt}]$ 의 화학양론 조성비가 NaClO_4 에서는 1 : 1, KClO_4 에서는 1 : 1과 2 : 1의 경쟁반응, RbClO_4 에서 2 : 1, CsClO_4 에서 2 : 1로 일반적인 Benzo-15-crown-5에서와 같은 경향성을 보여 주었다.

2. 중합체에서는 단량체보다 당량전도도 값이 크게 감소하였으며, NaClO_4 를 제외하고는 sharp break point를 나타내지 않았다. 이것은 리간드-리간드

간의 반발력과 입체장애로 인하여, 이온의 움직임이 느리게 행동하는 것으로 생각이 된다.

3. 공중합체 I에서는 [crown]/[salt]의 화학양론 조성비가 NaClO_4 에서는 2 : 1, KClO_4 에서 3 : 1, RbClO_4 에서 4 : 1을 보이고 있다. 이것은 리간드-리간드 간의 반발력 감소, 입체장애 감소로 인하여 sharp break point가 나타나며, 또한, 이러한 화학양론 조성비는 이온 반경의 크기에 의해서 생긴 결과라고 본다.

4. 공중합체 II에서는 [crown]/[salt]의 화학양론 조성비는 보이지 않았으며, Na^+ 이온 이외에는 중합체에서처럼 당량전도도가 감소하는 경향을 보였는데, 이것은 이온반경이 리간드 동공보다 큰 이온들의 경우에는 단독중합체와 같이 리간드-리간드 간의 반발력과 입체장애등과 같은 요인들에 의하여 계속 감소함을 보이고 있다.

5. 수용액중에서 분리해 낸 이온의 농도 수율을 비교할 때, 중합체가 단량체 보다 추출효과가 뛰어나았으며 공중합체에서는 크라운 에테르 함유량이 많을수록 단량체와 유사한 선택적 거동을 보여주었다.

본 연구는 문교부에서 지원된 기초과학육성 연구비 (1989년)로 수행되었으며 이에 감사하는 바이다.

참 고 문 헌

1. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
2. R. M. Izatt and J. J. Christensen, *Synthetic Multidentate Macrocyclic Comp.*, Acad., Press. New York, N. Y. 1979.
3. D. J. San and H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4024 (1972).
4. J. D. Lamb, J. J. Christensen, J. L. Oscarson, B. L. Nielson, B. W. Asay and R. M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6820 (1980).
5. D. J. Cram and J. M. Cram, *Science*, **183**, 803 (1972).
6. J. J. Christensen, D. J. Eatough and R. M. Izatt, *Chem. Rev.*, **74**, 351 (1974).
7. K. Yagi, J. A. Ruiz and M. C. Sanchez, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **1**, 263, (1980).
8. K. H. Wong, K. Yagi and J. Smid, *J. Membrane. Boil.*, **18**, 379 (1974).
9. K. Kimura, T. Maeda, and T. Shono, *Makromol. chem.*, **182**, 1579 (1981).
10. K. Kimura, H. Tamura, T. Maeda and T. Shono, *Poly. Bull.*, **1**, 403 (1979).
11. J. Anzai, A. Ueno, Y. Suzuki and T. Osa, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **3**, 55 (1982).
12. S. Kopolow, T. E. Hogen Esch and J. Smid, *Macromol.*, **6**, 133 (1973).
13. S. C. Shah, S. Kopolow and J. Smid, *J. Polym. Soc. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2023 (1976).
14. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, *Purification of laboratory chemical*. 3rd, p175, Pergamon press, Australia, 1988.
15. J. Smid, B. El Haj, T. Majewicz, A. Nonai and R. Sinta, *Org. Prep. Proc. Int.*, **8**, 193 (1976).
16. A. J. Varma, T. Majewicz and J. Smid, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1573 (1979).
17. M. Shirai, T. Orikata and M. Tanaka, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**, 463 (1985).
18. R. M. Fuoss and F. Accasina, *Electrolytic Conductance Interscience*, 1959.
19. Y. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3133 (1981).
20. 1) C. J. Pedersen and H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **11**, 16 (1972).
2) H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4684 (1971).
21. J. H. Shim, K. B. Chung, E. H. Chung and S. H. Chang, *Polymer(korea)*, **12**, 1 (1988).
22. 1) R. Sinta, J. D. Lamb, and J. Smid, *Macromol.*, **16**, 1382 (1983).
2) I. M. Koltz, F. M. Walker and R. B. Divan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1486 (1946).
23. K. Kimura, T. Maeda and T. Shono, *Talanta*, **26**, 945 (1979).