DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 32, No. 6, 1988
Printed in the Republic of Korea

고분자 물질로 지지된 크라운 에테르류 (II) 상이동 촉매 효능

沈載厚† · 鄭光輔 · 張勝鉉* · 宋大卿** · 成壎吉**
동국대학교 공과대학 화학공학과
*대구대학교 이공대학 화학과
**동국대학교 이과대학 화학과
(1988. 7.13 접수)

Polymer-Supported Crown Ethers (II). Efficiency for Phase Transfer Catalyst

Jae Hu Shim†, Kwang Bo Chung, Seung Hyun Chang*, Dae Kyung Song, and Yong Kiel Sung****
Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea
**Department of Chemistry, Taegu University, Taegu 703-033, Korea*
***Department of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea*
(Received July 13, 1988)

요 약. 크라운 에테르를 반복 사용 기능의 상이동 촉매(phase transfer catalyst; PTC)로 유도하기 위해 고분자 물질로 지지된 크라운 에테르(polymer-supported crown ether; Ps-CE)류를 합성하고, 이들 Ps-CE(solid phase)를 이용하여 액-고-액 3상 불균일계에서의 1-bromooctane(유기층)의 iodide(수용층) 친핵 치환 반응속도를 측정하고 그 상이동 촉매능을 연구검토하였다. Ps-CE류는 hydroxymethyl기를 지니는 크라운 에테르류를 합성한 후 이를 1~2% cross-linked chloromethylated polystyrene 에그라프트시켜 제조하였다. 3상 불균일계치환반응은 반응기질의 농도에 의존하는 유사 일차반응이었고 반응속도상수(k_{obsd})는 사용한 촉매량에 비례하였으며, 가교밀도, 온도, 용매, 등에 영향을 받음을 알 수 있었다. Ps-CE의 촉매능을 구조적으로 유사한 가용성 크라운 에테르의 촉매능과 비교하였으며, 반응후 단순히 여과분리하고 이를 PTC로서 반복사용하였을때 촉매능의 감소없이 재사용이 가능함을 알 수 있었다. 반응의 활성화 엔탈피 및 엔트로피는 각각 10~20kcal mol^{-1}, 20~55eu.이었고 활성화 자유 에너지는 ~30kcal mol^{-1}이었다.

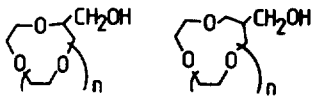
ABSTRACT. Polymer-supported crown ethers (Ps-CE) which can be used for phase-transfer catalyst (PTC) were synthesized for the purpose of allowing reusable function to ordinary crown ethers, and the kinetics of the liquid-solid-liquid triphase-catalyzed nucleophilic displacement reaction of iodide (aqueous phase) on 1-bromooctane (organic phase) using synthesized Ps-CE (solid phase) were studied. Ps-CE were obtained by grafting of hydroxymethyl crown ethers to 1~2% cross-linked chloromethylated polystyrene. All reactions followed a pseudo-first order dependency on the 1-bromooctane concentration and the observed rate constants (k_{obsd}) were linearly related to the molar equivalents of Ps-CE, and were subjected to the influence of cross-linking density of polymer backbone, solvent and the reaction temperature. The catalytic activity of Ps-CE was also compared with that of structurally similar soluble crown ethers, and used Ps-CE were easily reco-

vered after the reaction by simple filtration and could be reused without loss of catalytic activity in the same anionic displacement reaction. Enthalpies and entropies of activation associated with the displacement were 10~20kcal mol^{-1}, 20~55eu. respectively, and the free energy of activation was ~30kcal mol^{-1}.

서 론

상이동 과정[1~2]은 원래 유기용매에 불용인음이온 친핵제 또는 염기를 상이동촉매(PTC)에 의해 가용화시키는 촉매효과에 유래되는 바[3~6] ion pair의 유기용매에 대한 용해도는 이들 PTC-cation 착물의 친유성 용매화에 의존하며 이와 쌍을 이루고 있는 음이온은 양전하 중심으로 부터 상당히 떨어져 있는 상태에 있고 용매화를 일으키지 않고 있으므로 대단히 반응성이 크고 실온 부근에서 여러가지 유용한 반응을 일으킬 수 있다[7~8]. 최근 정밀화학공업에서 그 유용성이 증가되고 있는 상이동 촉매중 고리형 폴리에테르류인 크라운 에테르류의 촉매능이 기타 PTC 들보다 현저하게 우수함이 밝혀지고 있으나[9~10], 그 합성 과정이 까다롭고 가격면에서도 여타 PTC 들보다 고가이며 화학반응 공정에서 그 회수조작이 어려워 단 일회용이란 결함을 지니고 있다. 이와같은 1회용 기능의 크라운 화합물에 반복사용 기능을 부여할 수 있다면 상이동 촉매로서의 유용성은 가일층 될 것이고 실용면에 있어서도 획기적인 것이 될것이다.

본 연구는 크라운 화합물을 1회 사용 기능 PTC 로부터 반복 사용 기능을 지닌 PTC로 유도하기 위해 기능성 크라운 에테르 I[11], II를 다공성 폴리스티렌에고정시켜 고분자 물질로 지지된 크라운 에테르(polymer-supported crown ether; Ps-CE)[12~14]류를 합성하고, 이들 합성된 Ps-CE 류의 H_2O-유기용매의 불균일상계에서의 치환반응속도에 미치는 PTC 효능을 검토하기 위해 1-bromooctane의 할로겐 교환반응의 반응속도를 GLC법에 의해 측정하여, 반응속도에 미치는 polymer network의 가교밀도, 용매 및 온도 영향등을 검토하고, 반복 사용시의 PTC 효능 및 Ps-CE의 crown unit와 구조적으로 유사한 가용성 크라운 에테르와의 촉매능을 비교하고 고체불용성 Ps-CE류의 PTC 활용성에 대해 종합적으로 연구 검토하였다.



I II

실 험

시약 및 기기. 3-Chloro-2-chloromethyl-1-propene과 potassium hydride (35wt% dispersion in mineral oil) 및 borane-methylsulfide complex (10.0M in BH_3, BMS)는 Aldrich Chemical 제품을 사용하였고, *n*-dodecane (GC 99%) 및 sodium iodide (EP)는 Merck사의 제품을 사용하였다. Potassium iodide (EP)는 Kanto Chemical 사의 제품을, 1-bromooctane(GC 99%)은 Tokyo Kasei Kogyo 제품을 각각 사용하였으며, Merrifield's peptide resin 등과 같은 여타의 시약들은 제1보[11]에서와 같은 것들을 사용하였고, 기타 유기 및 무기 시약들은 시약 일급 또는 특급품을, 필요시는 재정제하여 사용하였다. 합성중간체 및 생성물의 확인에 사용된 IR 및 NMR을 위시하여, 고 진공에서의 분자증류는 제1보[11]에서와 동일한 장치 및 방법에 의하였으며, 반응속도 상수 측정에서 사용한 GLC는 Varian 3700 flame ionization instrument(2m×0.125 in. 3% SE-30 on chromosorb W, 80~100mesh, program temp. 100~140°C)을, 또한 교반속도측정에는stroboscope(Uchida)를 사용하였고 반응온도는 Haake A 81 Temperature Controller를 사용하여 측정온도의 ±0.1°C 범위내에서 조절하였다.

Hydroxymethyl Crown Ether(HM-CE)류의 합성. 고체불용성 Ps-CE를 제조하기 위한 가장 핵심이 되는 기능성중간체인 I 및 II 중 2-hydroxymethyl-18-crown-6 (I; *n*=4)는 제1보[11]와

같은 방법으로 benzylglycidyl ether (BGE)로부터 benzyloxymethyl pentaethylene glycol을 거쳐 이를 intramolecular cyclization에 의해 유도되는 benzyloxymethyl-18-crown-6를 접촉 수소화하여 합성하였다.

3-Methylene-16-Crown-5 (3-M-$_{16}C_5$). Tomoi 등[15]의 방법에 준하였으며, sodium hydride (NaH 7.2g, 0.3mol, 55% oil dispersion 물로서 13.1g)를 *n*-hexane으로 씻어 (3×75m*l*) 3구 flask에 넣어 THF 200m*l*로 현탁시키고, 여기에 tetraethylene glycol (19.5g, 0.1mol)과 3-chloro-2-chloromethyl-1-propene (12.5g, 0.1 mol)을 각각 100m*l*의 THF에 용해 시킨것을 교반하에 환류온도에서 48시간에 걸쳐 아주 서서히 적하하여 가하였다.

적하 완료후 환류온도에서 교반하에 24시간 반응을 지속시킨 다음 용매인 THF를 rotary evaporator로 증발 회수하고, 물 100m*l*로 결정체를 용해시킨 후 6N-HCl로 중화한 다음 $CHCl_3$로 추출(3×50m*l*)하고 $CHCl_3$ 증발후 Kugelrohr 장치에 의해 증류하여 3.8g(56.1%)의 목적물 [bp. 115~125°C(0.016~0.02 torr), 문헌치[15] 115~120°C(5~8×10^{-3}torr); NMR 3.73ppm(16H, *s*), 4.18ppm (4H, *s*), 5.20ppm(2H, *s*)]을 얻었다.

3-Hydroxymethyl-16-Crown-5(3-HM-$_{16}C_5$). 3-M-$_{16}C_5$로부터 hydroboration-oxidation[16~17]에 의해 유도하였다. 3-M-$_{16}C_5$ (4.44g, 0.018mol)의 THF 9m*l* 용액에 10M·BMS 1.8m*l* (0.018 mol)의 THF 2.77m*l* 용액을 주사기와 긴주사 바늘을 사용하여 질소기류중 교반하에 0°C에서 2간에 걸쳐 적하하여 가하고 다시 25°C에서 3시간 반응시킨후 0°C로 냉각하고 물 1.5m*l*를 가하여 미반응 BMS를 분해시킨 연후에 3N-NaOH 6m*l*, THF 6m*l*, 에탄올 1.8m*l* 및 30% H_2O_2 6m*l*를 차례로 적하하여 가하고 다시 가온하에 55°C에서 2시간 교반하여 산화반응을 완료하였다.

유기층을 분리하고 물층을 K_2CO_3로 포화시켜 생성되는 유기층을 위유기층과 합한후 $MgSO_4$로 건조시키고 rotary evaporator로 용매를 증발시켜 crude 생성물 4.5g(95%)을 얻었으며, 이를 Kugelrohr 장치로 증류하여 3.1g(65%)의 3-HM-$_{16}C_5$ [bp. 126~130°C (0.039 torr), 문헌치[15] oil; IR 3,400cm^{-1} (OH), 1,100~1,200cm^{-1} (C—O—C); NMR 2.15 ppm (1H, *m*), 3.10 ppm (1H, *s*), 3.64 ppm (16H, *s*), 3.71ppm (6H, *s*)]을 얻었다.

3-Hydroxymethyl-16-crwn-5의 Grafting. 제1보[11]의 2-hydroxymethyl-15-crown-5와 chloromethylated cross-linked polystyrene(CMPS)의 그라프팅 방법에 준하여 Ps-CE류를 제조하였으며, 16-crown-5 함유 1% cross-linked network polymer인 경우는 다음과 같다. sodium hydride (0.98g, 20.5m mol, 50% oil dispersion)을 *n*-hexane으로 세척 (3×50m*l*)하여 THF 150m*l*에 현탁시킨 것을 3구 플라스크에 넣고 여기에 3-HM-$_{16}C_5$ (3.4g, 12.90m mol)을 THF 50m*l*에 용해시켜 넣고 질소기류중 실온에서 1시간 교반한 후 1% cross-linked CMPS 5g을 추가하여 가하고 질소기류하에 24시간 환류시켰다. 반응혼합물을 실온으로 방냉한 후 에탄올 25m*l*를 가하여 여과한 다음 THF (5×50m*l*), THF-H_2O (1 : 1, 3×50m*l*), H_2O (2×100m*l*) 및 THF (50m*l*)로써 순차적으로 씻고 감압하에 정량이 될때까지 진공 건조 (75°C/ 55~70torr에서 50여 시간, 70°C/1 torr에서 8시간)시켜 5.26g의 $_1P_{16}C_5$를 얻었으며, 같은 방법에 의해 2% cross-linked CMPS으로부터 $_2P_{16}C_5$를 얻었다.

본 PTC 활성도 검토 실험에 사용한 Ps-CE는 위에서 얻은 $_1P_{16}C_5$, $_2P_{16}C_5$와 제1보[11]에서의 18-crown-6 함유 1%, 2% cross-linked network polymer인 $_1P_{18}C_6$, $_2P_{18}C_6$ 등 총 4종을 사용하였다.

액-고-액 불균일상계에서의 친핵 치환반응의 속도 상수(k_{obsd}) 측정. 본 연구실에서 합성한 Ps-CE류의 불균일 상계 친핵 치환 반응에서의 PTC 촉매능을 검토하기 위해 치환반응 속도를 유기용매에 용해시킨 1-bromooctane에 NaI 또는 KI 수용액을 작용시키고 시간경과에 따른 기질의 농도변화를 GLC법[18~20]에 의해 측정하였다. 비교반법에 의한 그 대표적인 방법은 다음

과 같다. 28.94mg의 $_1P_{18}C_6$를 약 20m*l* 용 culture tube (corning No. 9826형)에 넣고, 여기에 포화 potassium iodide 용액 2.5m*l*와 toluene 3m*l* 및 내부 표준물질로서 *n*-dodecane 75μl를 추가하여 넣고 screw cap에 의해 tube를 봉하고 90 ±0.1°C로 유지되는 oil bath에 수직으로 하여 고정시켜 20시간 이상 정치하여 고체촉매를 팽윤시켜 conditioning하였다. 반응 기질로서 1-bromooctane 50μl를 micro-syringe를 사용하여 주의깊게 유기층에 가하고 초기의 일정한 유도기간(induction period) 경과후 일정시간 간격으로 1μl의 시료를 유기층으로 부터 취하여 GLC 분석법에 의해 기질의 농도(C_A)를 측정하였다. ln (C_A/C_{A0}) 값을 시간에 대해 plot하고 그 기울기를 최소자승법에 의해 계산하여 pseudo-first-order 속도 상수값(k_{obsd})을 구하였다. 위 실험의 경우 사용한 촉매량의 [crown unit]/[substrate]은 약 0.1에 해당하며, $_1P_{16}C_5$와 같은 16-crown-5를 지니는 Ps-CE 경우는 친핵제로서 sodium iodide를 사용하였다.

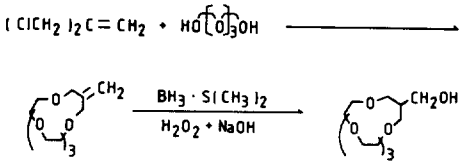
한편, 교반법은 동일한 반응 조건하에 teflon-coated stirring bar를 사용하여 교반속도 1500±50 rpm에서 수행하였다.

결과 및 고찰

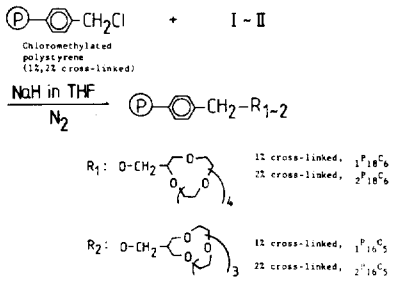
기능성중간체 및 최종 생성물

3-Hydroxymethyl-16-Crown-5. 3-Chloro-2-chloromethyl-1-propene(CCP)으로부터 NaH 존재하에 tetraethylene glycol (TEG)을 작용시켜 56%의 수득률로 3-methylene-16-crown-5를 합성하였고, 이로부터 hydroboration-oxidation 과정을 통해 65%의 수득률로 3-hydroxymethyl-16-crown-5를 얻을 수 있었다. (*Scheme* 1) 이 경우 NaH의 THF 현탁액에 CCP 및 TEG의 THF 용액을 아주 느린 속도로 적하시켜야 하는 점 (0.1mol 경우 48시간이상 소요)과 hydroboration에서 3-methylene CE와 borane-methylsulfide(BMS)를 당량 사용하여만 한다는 점이 특이하였다.

Ps-CE 류. 기능성 합성중간체인 HM-CE를 NaH로 처리하여 그 sodium alkoxide로 유도하



Scheme 1



Scheme 2

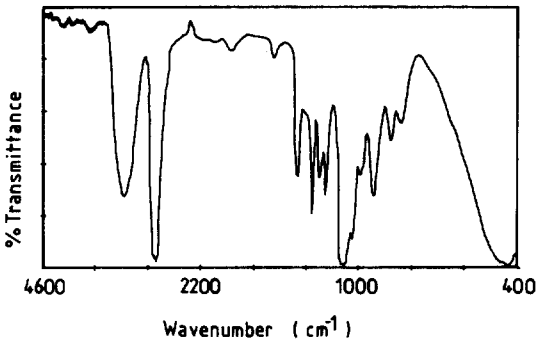


Fig. 1. IR-spectrum of 3-hydroxymethyl-16-crown-5.

고 1~2% cross-linked CMPS (1m eq. Cl/g)과 THF 내에서 질소 기류하에서 24시간 환류시켜 그라프트시켰으며 이때 CMPS 내의 염소함량 1당량에 대해 HM-CE를 2.5~3당량으로 과잉하게 사용하고 그라프트 완료후 과잉의 HM-CE를 회수하였으며 약 90% 정도의 수득률로 Ps-CE 류를 합성할 수 있었다. (*Scheme* 2)

중간체와 최종 생성물의 IR 및 NMR. Ps-CE 류의 합성에서 중간체 확인을 위한 IR- 및 NMR-spectrum을 *Fig.* 1~2에 나타내었다.

3-Methylene-16-crown-5의 경우 *Fig.* 2A의 NMR-spectrum에서 3.73ppm 부근에 singlet로 보이는 16개의 H(CH_2CH_2)와 4.18ppm에 singlet

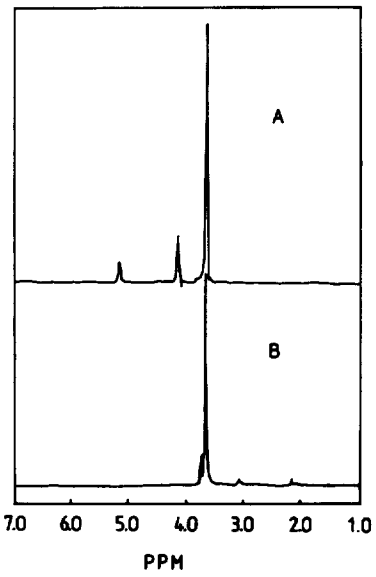


Fig. 2. NMR-spectra of 3-methylene-16-crown-5 (A) and 3-hydroxymethyl-16-crown-5 (B).

의 4H($OCH_2C=$)와 5.20ppm에 singlet의 2H ($CH_2=$)를 확인할 수 있었다.

3-Hydroxymethyl-16-crown-5의 경우 IR-spectrum (*Fig.* 1)에서 3,400cm^{-1} 부근의 강한 peak는 OH에, 또한 1,100~1,200cm^{-1}의 폭넓은 peak는 C—O—C 신축진동에 기인된다고 하겠으며, NMR-spectrum(*Fig.* 2B)에서는 2.15 ppm 부근에 multiplet의 1H (CH), 3.10ppm에 singlet의 1H(OH)와 3.64ppm에 singlet의 16 H(CH_2CH_2) 및 3.71ppm에 singlet의 6 H(OCH_2CH)를 각각 확인할 수 있었다.

한편, 1 % 및 2 % cross-linked CMPS에 그라프트된 crown ether (*Fig.* 3, 4B)는 그라프트되기 전의 CMPS의 IR-spectra (*Fig.* 3, 4A)와 비교하여 볼때 1,260cm^{-1}에 있었던 H—C—Cl의 굽힘 진동은 거의 없어지고, 그 대신 1,100 cm^{-1} 부근에 C—O—C 신축 진동이 나타남을 알 수 있고 이로부터 이들이 그라프트되었다는 것을 확인할 수 있었다[11].

액-고-액 불균일 상계에서의 친핵치환 반응. 액-고-액 3상 불균일 계에서의 친핵 치환 반응 (1)의 반응 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있

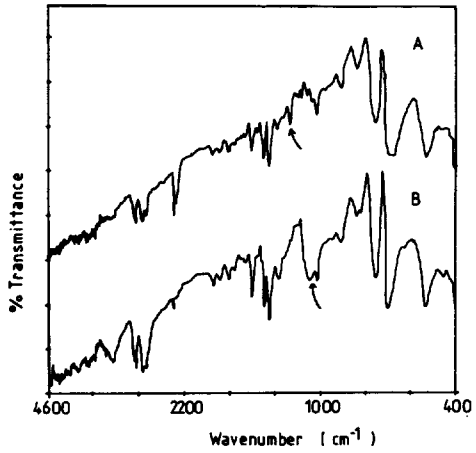


Fig. 3. IR-spectra of 1% cross-linked CMPS(A) and $_1P_{16}C_5$ (B).

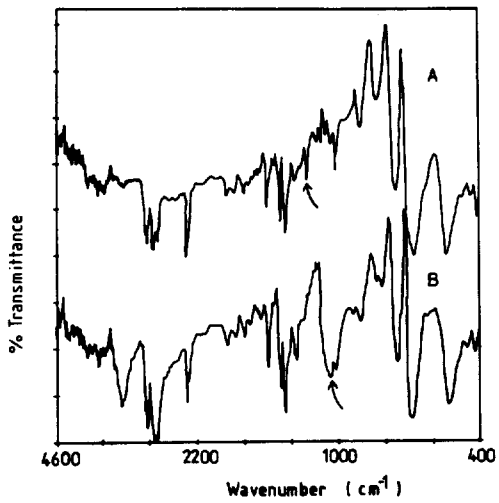


Fig. 4. IR-spectra of 2% cross-linked CMPS(A) and $_2P_{16}C_5$(B).

다.

$$n\text{-}C_8H_{17}Br(org) + MI(aq) \xrightarrow[\text{catalyst(Ps-CE)}]{\text{solid phase}} n\text{-}C_8H_{17}I\,(org) + MBr(aq)$$

M=Na or K (1)

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_{obsd}\, C_A^{1.0}$$

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -k_{obsd}t \quad (2)$$

여기서, C_{A0} 및 C_A는 n-$C_8H_{17}Br$의 초기 및 시간 t에서의 농도로서 초기의 일정한 유도기간 (induction period) 경과후 GLC 분석법에 의해 기질의 농도 C_A를 측정하고, 식 (2)에 따라 $\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)$ 값을 시간 t에 대해 plot하여 그 기울기로부터 k_{obsd}를 구할 수 있다.

반응 속도 상수. 액-고-액 3상 불균일 계에서의 1-bromooctane의 iodide 교환반응 (1)에서 반응 기질의 농도 변화를 GLC법에 의해 측정하고 식 (2)에 따라 $\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)$를 시간에 대해 plot하여 대표적으로 *Fig.* 5에 나타내었으며, 좋은 선형 관계임을 알 수 있고 이로부터 Ps-CE류의 k_{obsd} (즉, 기울기)을 비교해 보면, $_2P_{18}C_6 > {}_1P_{18}C_6 > {}_2P_{16}C_5 > {}_1P_{16}C_5$의 순으로 그 값이 감소하고 있고 일반적으로 polymer network의 가교 밀도가 큰 2% cross-linked Ps-CE쪽이 큰 속도 상수 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

용매 효과. 액-고-액 3상 불균일 계에서의 친핵 치환 반응 (1)에서 유기층의 용매를 n-heptane, toluene 및 chlorobenzene으로 변화시켰을 때의 반응속도 상수 측정 결과를 *Table* 1에 나타내었다. 동일 용매내에서는 $_1P_{16}C_5 < {}_2P_{16}C_5 < {}_1P_{18}C_6 < {}_2P_{18}C_6$의 순으로 그 값이 커지고 있음을 알 수 있고, 반응속도가 느린 $_1P_{16}C_5$와 $_2P_{16}C_5$의 경우는 용매의 극성과 반응 속도와는 직접적인 어떠한 관계는 없는 것으로 나타났으나, 반응 속도가 빠른 $_1P_{18}C_6$와 $_2P_{18}C_6$의 경우는 대체를 용매의 극성이 커질수록 k_{obsd} 값이 커짐을 알 수 있었다. (*Fig.* 6)

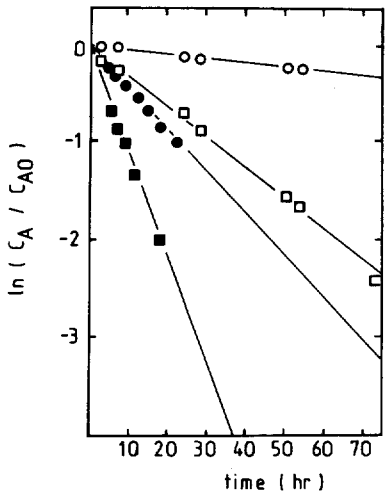


Fig. 5. Plots of $\ln(C_A/C_{A0})$ vs. time for the reaction 1 in toluene at 90°C, catalyzed by $_1P_{16}C_5$; ○, $_2P_{16}C_5$; □, $_1P_{18}C_6$; ● $_2P_{18}C_6$; ■ ([Cr unit]/[sub]=0.1).

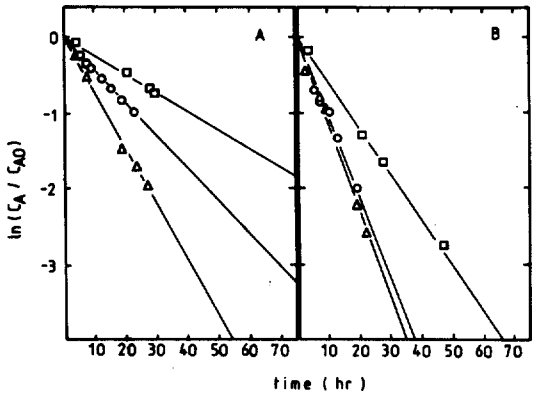


Fig. 6. Plots of $\ln(C_A/C_{A0})$ vs. time for the reaction 1 catalyzed by Ps-CE in various reaction medium at 90°C, ([Cr unit]/[sub]=0.1). □; in n-heptane ○; in toluene △; in chlorobenzene (A) $_1P_{18}C_6$ (B) $_2P_{18}C_6$.

Table 1. Influence of solvent on the observed pseudo-first-order rate constants (k_{obsd}) for the reaction 1 in the presence of Ps-CE[a]

	$k_{obsd}\times10^6$, s^{-1}		
	solvent[b]		
catalyst	n-heptane	toluene	chlorobenzene
$_1P_{16}C_5$	3.13	1.23	2.55
$_2P_{16}C_5$	5.60	8.74	4.48
$_1P_{18}C_6$	6.90	12.40	20.79
$_2P_{18}C_6$	16.88	31.49	31.73

[a] unstirred process at 90°C. [b] catalyst amount; [crown unit]/[substrate]=0.1.

가용성 크라운 에테르류와의 촉매능 비교. Ps-CE류의 PTC로서의 촉매능을 합성 중간체인 유기용매에 가용성인 기능성 크라운 에테르류와 비교하여 *Fig.* 7에 나타내었다. $_1P_{18}C_6$ 합성 중간체인 가용성 2-benzyloxymethyl-18-cro-

wn-6 (2-BM-$_{18}C_6$)가 고체인 $_1P_{18}C_6$보다 기울기의 절대값이 커지고 있으며, 반대로 수산기를 지니는 2-hydroxymethyl-18-crown-6(2-HM-$_{18}C_6$)는 그 값이 작음을 알 수 있다. 이들 반응 속도 상수값(k_{obsd})은 각각 2-BM-$_{18}C_6$ (20.11), 2-HM-$_{18}C_6$ (0.49) 및 $_1P_{18}C_6$ (12.40)으로서 (*Table* 2), 2-HM-$_{18}C_6$의 PTC 능이 작은 이유는 수산기를 지니고 있기 때문에 불균일 상계에서 유기층과 수용액층 양쪽에 모두 가용성이므로 유기층에만 존재하는 반응 기질인 1-bromooctane과의 효율적인 접촉이 어렵기 때문이리라 생각된다.

재 사용시의 촉매능 비교. Ps-CE류의 재 사용에 따르는 촉매능의 변화를 비교하여 *Fig.* 8 및 *Table* 2에 나타내었다. 이들 그림과 표에서 $_2P_{18}C_6$와 $_2P_{16}C_5$는 치환 반응 완료후 단순히 여과 분리하고 세척하여 재사용 하여도 본래의 PTC 효능을 거의 그대로 지니고 있음을 알 수 있었고, 촉매독 영향의 감소를 위한 sodium thiosulfate 처리 여부는 별로 효과가 없는 것으로 나타났다.

따라서, 본 실험에서 합성한 고체 Ps-CE류가 반복 사용 기능의 PTC로서 효과적으로 사용될 수 있음을 알 수 있었고, 현재 PTC 효능의 현저한 상실없이 몇 회까지 반복 사용이 가능한가에 관하여 연구가 진행중이다.

반응 속도에 미치는 촉매량 효과. Ps-CE류의

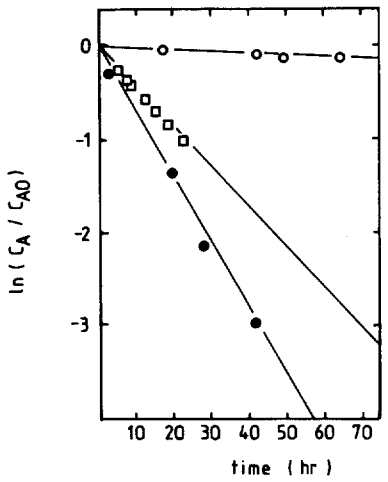


Fig. 7. Plots of $\ln(C_A/C_{A0})$ vs. time for the reaction 1 in toluene at 90°C, to compare the PTC activity of Ps-CE with soluble funtionalized crown ethers. (○ ; 2-HM-$_{18}C_6$, ● ; 2-BM-$_{18}C_6$, □ ; $_1P_{18}C_6$).

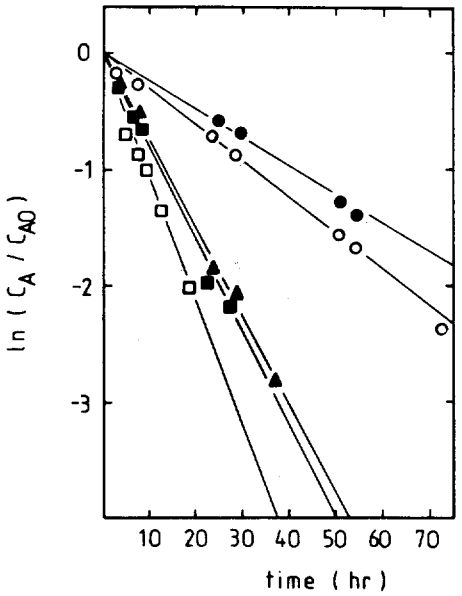


Fig. 8. Plots of $\ln(C_A/C_{A0})$ vs. time for the reaction 1 in toluene at 90°C to evaluate the PTC activities of reused catalysts. ([Cr unit]/[sub]=0.1) ○ ; fresh $_2P_{16}C_5$, ● ; reused $_2P_{16}C_5$ (treated with sodium thiosulfate), □ ; fresh $_2P_{18}C_6$, ▲ ; reused $_2P_{18}C_6$ (not treated with sodium thiosulfate), ■ ; reused $_2P_{18}C_6$ (treated with sodium thiosulfate).

Table 2. Rate constants (k_{obsd}) of reused catalyst and soluble functionalized crown ethers comparing with those of Ps-CE[a]

reagent[b]	catalyst	$k_{obsd}\times10^6$, s^{-1}
KI	$_2P_{18}C_6$	31.49
KI	$_2P_{18}C_6$[c]	22.04
KI	$_2P_{18}C_6$[d]	20.97
NaI	$_2P_{16}C_5$	8.74
NaI	$_2P_{16}C_5$[d]	7.38
KI	$_1P_{18}C_6$	12.40
KI	2-HM-$_{18}C_6$	0.49
KI	2-BM-$_{18}C_6$	20.11

[a] for reaction 1, [crown unit]/[substrate]=0.1, in toluene at 90°C. [b] saturated aq. solution. [c] reused catalyst (not treated with sodium thiosulfate). [d] reused (treated with sodium thiosulfate).

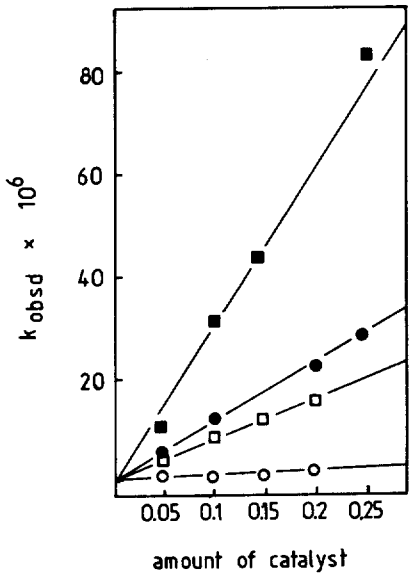


Fig. 9. Plots of 10^6 k_{obsd} vs. amount of catalyst ○ ; $_1P_{16}C_5$, □ ; $_2P_{16}C_5$, ● ; $_1P_{18}C_6$, and ■ ; $_2P_{18}C_6$ used for the reaction 1 in toluene at 90°C.

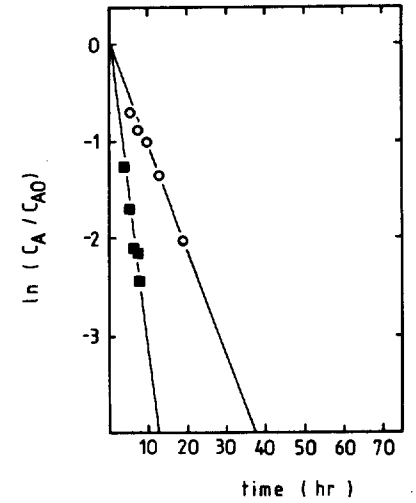


Fig. 10. Plots of ln (C_A/C_{A0}) vs. time for the reaction 1 in toluene at 90°C, catalyzed by $_2P_{18}C_6$, ([Cr unit]/[sub]=0.1), stirred (■) and unstirred (○) process.

양을 달리하고 실험하여 반응 (1)의 반응 속도에 미치는 촉매량 효과를 비교하여 *Fig.* 9 및 *Table* 3에 나타내었다.

일률적으로 촉매량이 증가함에 따라 반응속도는 증가하고 있으며 그 경향은 16-crown-5 보다

Table 3. Influence of catalyst amount on the observed pseudo-first order rate constants (k_{obsd}) for the reaction 1 in the presence of Ps-CE[a]

catalyst	$k_{obsd}\times10^6$, s^{-1}				
	catalyst amount, [crown unit]/[substrate]				
	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
$_1P_{16}C_5$	1.20	1.23	1.38	2.29	
$_2P_{16}C_5$	4.09	8.74	12.91	15.33	
$_1P_{18}C_6$	5.93	12.40		22.45	30.90
$_2P_{18}C_6$	10.41	31.49	44.61		84.09

[a] in toluene at 90°C.

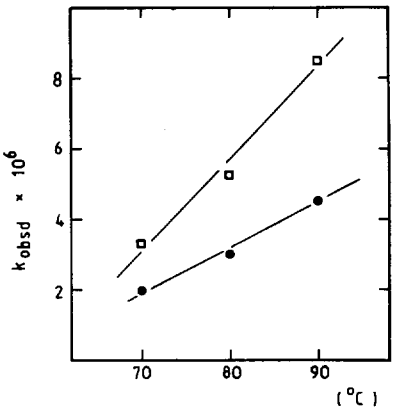


Fig. 11. Plots of 10^6 k_{obsd} vs. reaction temperature in toluene by stirred method. ● ; $_1P_{16}C_5$, □ ; $_2P_{16}C_5$.

는 18-crown-6의 crown unit를 지니는 쪽이, 또한 1%보다 2% cross-linked network polymer 쪽이 현저함을 알 수 있었다.

속도 상수의 온도의존성 및 열역학적 고찰. 본 반응 속도 측정 실험에서의 3상 불균일 계에서의 반응은 본질적으로 복잡성을 내포하고 있으며 교반에 따르는 유체역학적 문제와 관련한 가일층의 복잡성을[21,22] 배제하기 위해 비교반법을 적용하였으나, 이를 교반법과 비교한 결과를 *Fig.* 10에 나타내었다. 다른 반응 조건은 동일하게 하고 교반여부만을 달리하였을때 교반을 하는 쪽의 기울기의 절대값이 큼을 알 수 있으며 $_2P_{18}C_6$ 경우 반응속도 상수값($k_{obsd}\times10^6$)은 *Fig.* 10으로부터 교반법(110.69), 비교반법(31.49)이었다. Ps-CE류의 3상계 치환반응 (1)에

Table 4. Rate constants and activation parameters[a]

catalyst	temp. °C	$k_{obsd}\times10^6$ s^{-1}	Ea	$\Delta H^{\neq}$ Kcal mol^{-1}	$\Delta S^{\neq}$ eu	$\Delta G^{\neq b}$ Kcal mol^{-1}
$_1P_{16}C_5$	70	2.00	10.28	9.56	57.03	30.27
	80	2.91				
	90	4.57				
$_2P_{16}C_5$	70	3.40	11.46	10.74	52.53	29.82
	80	5.12				
	90	8.53				
$_1P_{18}C_6$	70	15.80	19.46	18.74	26.19	28.25
	80	46.20				
	90	74.92				
$_2P_{18}C_6$	70	19.29	21.70	20.98	19.25	27.97
	80	65.09				
	90	110.69				

[a] stirred process for the reaction 1 in toluene catalyzed by Ps-CE with the amount of [crown unit]/[substrate]=0.1. [b] at 90°C.

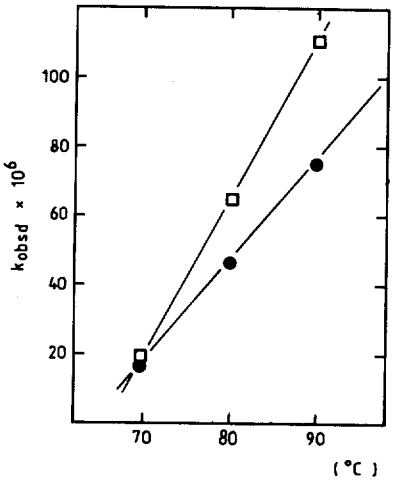


Fig. 12. Plots of 10^6 k_{obsd} vs. reaction temperature. in toluene by stirred method. ● ; $_1P_{18}C_6$, □ ; $_2P_{18}C_6$.

서 교반법에 의한 촉매능의 온도 의존성(*Fig.* 11~12)은 일반적으로 온도가 높을 수록 k_{obsd} 값은 증가했으며 18-crown-6 unit를 지니는 polymer 쪽이 그 증가도가 현저함을 알 수 있었고, 이들 반응 속도 상수 값으로부터 Arrhenius polt하여 활성화에너지, Ea를 얻고, 이로부터 $\Delta H^{\neq}$, $\Delta G^{\neq}$ 및 $\Delta S^{\neq}$를 상법에 의해 구하여 *Table* 4에 나타내었으며, 본 치환 반응의 활성화 자유에너지는 ~30 Kcal mol^{-1} 정도임을 알 수 있었다.

결 론

고분자 물질로 지지된 크라운 에테르(Ps-CE)류의 합성법과 액-고-액 3상 불균일계에서의 고체 Ps-CE 류를 PTC로 이용한 1-bromooctane의 iodide 친핵 치환 반응의 반응 속도 상수 측정으로부터 다음의 결론을 얻었다.

(1) 기능성중간체인 hydroxymethyl crown ether를 1~2% cross-linked chloromethylated polystyrene에 그라프트시켜 재 사용이 가능한 Ps-CE 류를 합성할 수 있었다.

(2) 액-고-액 3상 불균일 계에서의 치환반응은 유사 1차반응이고, 그 반응속도는 촉매량에 정비례하였으며, polymer network의 가교밀도, 용매의극성, 반응 온도등에 영향을 받아, 가교밀도가 클수록, 일반적으로 용매의 극성이 클수록, 반응온도가 높을수록 반응 속도 상수는 큰 값을 나타내었다.

(3) 반응의 열역학적 파라미터인 활성화 엔탈피 및 엔트로피는 각각 10~20Kcal mol^{-1}, 20~55eu.이었고 활성화 자유에너지는 약 30Kcal mol^{-1}이었다.

감 사

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

인 용 문 헌

1. C.M. Starks and C. Liotta, "Phase Transfer Catalysis: Principles and Technique", Academic Press, London and New York, 1978.
2. E.V. Dehmolow and S.S. Dehmlow, "Phase Transfer Catalysis", 2nd rev. ed. Verlag Chemie, Weiheim, Daerfield Beach, Florida Basel, 1983.
3. G.W. Gokel and W.P. Weber, *J. Chem. Ed.*, **55**, 350 (1978).
4. S.L. Regen, *J. Org. Chem.*, **42**, 875 (1977).
5. A.W. Herriott and D. Picker, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2345 (1975).
6. W.P. Weber and G.W.·Gokel, *J. Chem. Ed.*, **55**, 429 (1978).
7. D.J. San and H.E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4024 (1972).
8. C.L. Liotta, E. Grisdale, and H.P. Hopkins, *Tetrahedron Lett.*, 4205 (1975).
9. H. Molinari, F. Montanari, S. Quici, and P. Tundo, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3920 (1979).
10. P.L. Anelli, B. Czech, F. Montanari, and S. Quici, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 861 (1984).
11. J.H. Shim, K.B. Chung, E.H. Chung, and S.H. Chang, *Polymer (Korea)*, **12**, 63 (1988).
12. R. Sinta, P.S. Rose, and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4337 (1983).
13. R. Sinta, B. Lamb, and J. Smid, *Macromolecules*, **16**, 1382 (1983).
14. P.L. Anelli, B. Czech, F. Montanari, and S. Quici, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 861 (1984).
15. M. Tomoi, O. Abe, M. Ikeda, K. Kihara, and Kakiuchi, *Tetrahedron Lett*, 3031 (1978).
16. G. Zweifel, H.C. Brown, Org. React., **13**, 1 (L963); H.C. Brown, "Organic Syntheses via Boranes", John Wiley & Sons, New York, (1975).
17. C.F. Lane, *J. Org. Chem.*, **39**, 1437 (1974).
18. S.L. Regen and J.J. Besse, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4059 (1979).
19. Y. Kimura and S.L. Regen, *J. Org. Chem.*, **48**, 195 (1983).
20. S.L. Regen, J.J. Besse, and J. McLick, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 116 (1979).
21. B.G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall: Englewood Cliffs. N.J., 1962
22. S.L. Regen and L. Dulak, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 623(1977).