

**Enantiomer의 분리에 이용될 수 있는
Chelate Resin의 개발 (제 2 보)**
**Methylmethacrylate의 함유율이 Styrene-Methylmethacrylate
공중합체의 염화메틸화에 미치는 영향**

김길수[†]·전동원*·박경혜*
이화여자대학교 약학대학[†]·가정대학*
(1988년 4월 29일 접수)

**Development of Optically Active Chelate Resin for Direct Resolution
of Enantiomers (II)**
**Effect of Methylmethacrylate Content on Chloromethylation of
Crosslinked Styrene-Methylmethacrylate Copolymer**

Kil Soo Kim,[†] Dong Won Jeon* and Kyoung Hae Park*
College of Pharmacy[†], College of Home Economics, Ewha Womans University,
Seoul 120-750, Korea*
(Received April 29, 1988)

We examined effects of crosslinking agents, i.e., ethyleneglycol dimethacrylate (EGD) and butanediol dimethacrylate (BDD) containing ester groups on chloromethylation of crosslinked polystyrene resin matrices. It was proved that the ester group in methylmethacrylate (MMA) accelerates the chloromethylation of the divinylbenzene (DVB)-crosslinked styrene-MMA copolymer. As the MMA content increased in the styrene-MMA copolymers, the chloromethylation was enhanced. Complete chloromethylation was obtained at about 25% MMA content.

가교 polystyrene을 염화메틸화시킬 때 용매로서 tetrachloroethane이나 nitrobenzene이 사용되면 divinylbenzene(DVB)가교의 경우 2% 및 5% 가교에 비해서 8% 및 12% 가교에서 $-CH_2Cl$ 기의 도입이 급격히 저하되는 경향을 보여 주었다¹⁾. 그러나 ethyleneglycol dimethacrylate (EGD)와 butanediol dimethacrylate(BDD)가교에서는 2% 및 5% 가교에 비해서 8% 및 12% 가교에서도 $-CH_2Cl$ 기의 도입이 크게 저하되지 않고 일정하게 유지되었다. 8%, 12% 가교에서 DVB 가교와 EGD, BDD 가교사이에서 발생하는 $-CH_2Cl$ 기 도입의 차이를 설명하기 위해서 전보에

서는 EGD, BDD 가교의 경우는 가교제 자체내에 존재하는 ester기의 존재가 $-CH_2Cl$ 기의 도입을 촉진하는 것으로 가정하였으나 과연 polystyrene 고분자 주쇄 내부에 존재하는 가교제의 양에 해당하는 ester기가 $-CH_2Cl$ 기의 도입을 촉진할 것인가 하는 가능성에 대한 확신을 얻지 못하였다. 즉 EGD, BDD 가교제의 사용으로 인하여 polystyrene 주쇄 내부에 존재하는 8~10%에 해당하는 가교제에 포함되어 있는 ester기가 과연 가교도 상승에 의한 염화메틸화 고분자 반응성의 저하를 극복할 수 있을까 하는 의문이 남게 된다.

이 연구에서는 이러한 ester기가 보여줄 수 있는

[†]본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로.

-CH₂Cl기 도입촉진을 증명하기 위해서 DVB 5%와 8% 가교상태에서 styrene과 DVB, methylmethacrylate(MMA)에 대한 MMA의 백분율을 0, 2, 5, 8, 12 및 25%로 변화시켜 DVB 5% 및 8% 가교 polystyrene을 제조하여 염화메칠화시켰다.

실험방법

단량체 및 반응시약의 정제

styrene과 DVB (divinylbenzene), MMA (methylmethacrylate) 등 중합금지제를 함유하는 시약은 5% NaOH 수용액과 증류수로 수회 세척하여 중합금지제를 제거한 다음 감압증류하여 냉장고 속에서 0°C 이하로 보관하면서 사용하였다. BPO (benzoyl peroxide), AIBN (2,2'-azobisbutyronitrile) 등은 methanol 속에서 2회 재결정시켜 사용하였다. 기타 시약은 별도의 정제과정을 거치지 않고 1급 시약을 그대로 사용하였다.

Styrene-MMA 가교 폴리스티렌의 합성

Macroporous Type Styrene-MMA 가교 공중합체의 합성 -DVB 가교 styrene-MMA 공중합체의 합성에서는 styrene과 MMA의 혼합체에 대하여 가교제인 DVB가 첨가되었다.

Macroporous Type Styrene-MMA 가교 공중합체의 염화메칠화 -DVB 가교 styrene-MMA 공중합체의 염화메칠화에서는 반응온도를 40°C, 50°C 및 환류온도를 변화시켜 가면서 styrene-MMA copolymer(공중합체 주쇄 1개로부터 계산될 수 있는 가상의 평균분자량)/methylal/chlorosulfonic acid=1/8/20(mole ratio)으로 고정하고 용매로서는 dichloroethane이 사용되었다. resin 0.5g에 대하여 용매인 dichloroethane 10 ml가 첨가되었다.

염화메칠화 Styrene-MMA 가교 공중합체의 염소함량 측정

염화메칠화가 완결된 styrene-MMA 공중합체에 도입된 염소함량은 산소플라스크연소법에 준하였는데 대략 4~5mg의 시료를 취하여 연소플라스크 내에서 연소시킨 다음 질산제이수용액으로

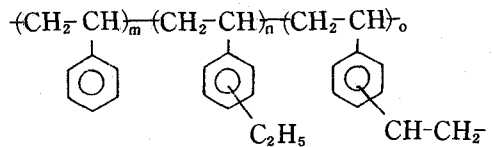
적정하여 정량하였다.

1ml of mercuric nitrate soln=0.1773mg of Cl

실험결과 및 고찰

前報¹⁾에서 언급되었던 polystyrene resin matrix의 내부에 존재하는 ester기가 -CH₂Cl기의 도입을 용이하게 하리라는 가정을 정량적으로 증명하기 위해서 DVB 5% 및 8% 가교 styrene-MMA 공중합체를 염화메칠화시킨 결과를 Table I 및 II에 각각 정리하였다.

styrene-MMA 공중합체를 염화메칠화시킴으로써 polystyrene 분자쇄 내부에 존재하는 ester기가 고분자 반응성에 미치는 작용 뿐만 아니라 또한 가지의 중요한 현상을 증명할 수 있다. 시판 DVB로 가교된 polystyrene은 다음과 같은 분자 구조를 지니게 된다.



시판 DVB는 DVB 50%, ethylstyrene 50%를 함유하기 때문에 시판 DVB를 가교제로 사용하면 DVB 가교 polystyrene은 위에 제시된 바와 같이 ethylstyrene 단위가 고분자 주쇄에 포함된다. 가교 polystyrene의 염화메칠화에서는 치환기를 지니고 있는 benzene ring에는 -CH₂Cl기가 도입되지 않는 것으로 알려져 있는데²⁻⁵⁾ DVB 가교 styrene-MMA 공중합체를 염화메칠화시킴으로써 이러한 사실을 간접적으로 증명할 수 있다. styrene-MMA 공중합체의 경우는 고분자 주쇄 내부에 존재하는 MMA 단위가 증가할수록 styrene의 단위는 감소되어 가기 때문에 -CH₂Cl기가 도입될 수 있는 styrene 단위가 지니는 benzene ring의 분율은 감소되어 resin matrix 내부에 도입되는 염소함량만을 본다면 오히려 감소될 수 밖에 없다. 결국 styrene-MMA 공중합체의 염화메칠화에서는 resin matrix 내부에 도입된 염소함량만으로 -CH₂Cl기의 도입을 따지는 것

Table I—Chlorine Content (x), Substitution Ratio to All Monomer (Styrene, DVB, MMA) Unit (y) and Substitution Ratio to Only Styrene Unit Benzene Ring (z) in Macroporous Type DVB 5% Crosslinked Styrene-MMA Copolymer in Dichloroethane.

Reaction time (hr)	MMA content (%)																																															
	0						2						5						8						12						25						25 ^{a)}						25 ^{b)}					
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z						
0.5	—	—	—	12.06	44.22	49.23	9.37	33.81	33.74	15.58	64.01	71.74	12.32	49.78	56.06	14.53	69.79	80.14	—	—	—	—	—	—	14.70	70.83	81.32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
1	12.35	44.71	49.68	13.30	49.78	55.42	12.14	45.09	51.15	12.89	50.60	56.71	11.21	44.48	50.10	14.93	72.20	82.90	12.25	56.65	65.04	14.44	69.26	79.53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
2	10.72	37.80	42.00	12.39	45.68	50.85	13.63	52.69	58.85	12.56	49.04	54.95	12.93	52.77	59.43	15.13	73.43	84.31	13.30	62.58	71.58	16.78	83.82	96.24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	12.73	46.38	51.53	14.40	54.90	61.12	10.44	38.31	42.78	11.73	45.18	50.63	10.42	40.82	45.98	14.56	69.98	80.36	16.15	79.78	91.60	16.27	80.54	92.47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	14.27	53.34	59.27	9.15	32.03	35.66	9.40	33.93	37.89	11.20	42.77	47.93	11.30	44.90	50.57	13.38	63.04	72.37	16.92	84.72	97.28	13.68	64.78	74.37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	13.50	49.82	55.35	11.98	43.87	48.84	10.97	40.60	45.35	11.24	42.95	45.19	9.72	37.66	42.42	15.46	75.46	86.64	16.04	79.08	90.80	14.19	67.77	77.81	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	8.98	31.35	34.90	9.40	33.93	37.89	10.85	41.20	43.34	12.53	50.80	57.21	9.90	44.08	50.61	17.28	87.05	99.96	10.63	47.88	54.98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	—	—	—	9.89	30.99	34.50	9.99	36.40	40.65	12.22	47.44	53.18	12.01	48.27	54.37	10.25	45.89	52.70	16.06	79.21	90.95	11.29	51.40	59.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	12.76	46.51	51.68	7.64	26.13	29.09	11.04	40.90	45.68	11.50	44.13	49.46	8.59	32.70	36.30	13.80	65.51	75.21	14.52	69.74	80.07	11.88	54.60	62.70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	12.02	43.28	48.09	10.78	38.72	43.17	11.83	44.39	49.58	8.73	32.06	35.93	8.56	32.57	36.69	11.90	54.71	62.81	14.93	72.21	82.09	9.80	43.57	50.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

^{a)} Reacted at 50°C. ^{b)} Reacted at refluxing temperature.

Table II—Chlorine Content (x), Substitution Ratio to All Monomer (Styrene, DVB, MMA) Unit (y), and Substitution Ratio to Only Styrene Unit Benzene Ring (z) in Macroporous Type DVB 8% Crosslinked Styrene-MMA Copolymer in Dichloroethane.

Reaction time (hr)	MMA content (%)																																									
	0						2						5						8						12						25						25 ^{b)}					
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z						
0.5	13.76	51.77	61.63	9.18	32.60	38.93	12.37	47.40	56.90	12.95	49.68	59.96	14.61	61.79	75.16	13.84	65.48	82.12	14.43	68.96	86.48	12.49	57.78	72.46																		
1	13.74	51.68	61.52	9.20	32.68	39.03	13.70	53.66	64.43	15.32	63.29	76.40	16.45	71.82	87.36	14.63	70.15	87.97	15.62	76.19	95.54	14.40	68.78	86.25																		
2	14.11	53.40	63.57	9.44	33.66	40.20	10.53	39.16	47.02	14.40	58.47	70.69	13.23	54.66	66.49	14.96	72.15	90.47	14.76	70.94	88.95	13.99	66.36	83.22																		
4	13.68	51.40	61.19	8.83	31.18	37.24	9.84	36.20	43.46	12.24	48.02	57.96	13.16	54.30	66.06	15.68	73.05	91.60	15.48	75.33	94.46	12.19	56.12	70.37																		
6	14.17	53.68	63.91	12.22	45.56	54.41	13.80	54.05	65.01	11.46	44.39	53.58	11.79	47.56	57.87	13.99	66.37	83.22	14.33	68.37	85.73	9.00	39.38	49.38																		
8	10.36	36.87	43.89	13.57	51.73	61.78	16.59	68.30	82.00	11.34	43.84	52.92	11.55	46.42	56.47	13.28	62.25	78.06	15.64	76.32	95.70	5.11	21.08	26.43																		
11	14.05	53.12	63.24	12.26	45.73	54.62	12.88	54.78	65.76	11.44	44.30	53.47	13.85	57.82	70.33	10.14	45.16	56.64	15.45	75.14	94.22	8.06	34.76	43.59																		
24	13.74	51.68	61.52	9.03	31.99	38.21	12.42	44.50	57.18	9.61	36.14	43.63	9.19	35.58	43.27	9.53	42.04	52.72	13.89	65.77	82.48	8.11	35.00	43.89																		
28	8.00	27.44	32.67	8.65	30.46	36.38	12.55	48.23	57.90	10.78	39.08	47.16	12.40	50.53	61.47	12.54	58.06	72.81	13.79	65.19	81.75	7.76	33.31	41.76																		
32	8.06	27.67	32.94	9.71	34.76	41.52	11.59	43.84	52.64	11.34	43.84	52.92	12.73	63.45	63.45	12.09	55.57	69.68	13.42	63.05	79.06	11.73	53.60	67.21																		

^{a)} Reacted at 50°C. ^{b)} Reacted at refluxing temperature.

은 의미가 없고 styrene-MMA 공중합체 내부에 존재하면서 $-CH_2Cl$ 기의 도입이 가능한 styrene 단위만에 대한 치환율을 따져야만 의미가 부여된다. Table II 및 III에는 styrene-MMA 공중합체에 대해서 도입된 염소함량(x)과 고분자 주쇄 내부에 존재하는 전체 benzene ring(가교제로 사용된 DVB, ethylstyrene, styrene 단위로부터 기인되는 전체적인 benzene ring)에 대한 $-CH_2Cl$ 기의 치환율(y), styrene 단위만의 $-CH_2Cl$ 기의 치환율(z)을 각각 제시하였다.

Table I에서 보면 MMA가 첨가되지 않은 DVB 5% 가교 polystyrene에서는 반응개시후 6시간만에 최대 z값이 59.27에 도달된다. 가교 polystyrene 주쇄 내부에 MMA 단위가 증가될수록 최대 z값이 서서히 증가하고 있어서(MMA 2%에서 $z=61.12$, MMA 5%에서 $z=58.85$, MMA 8%에서 $z=71.74$, MMA 12%에서 $z=56.06$, MMA 25%에서 $z=84.31$) 가교 polystyrene 주쇄 내부에 존재하는 ester기가 $-CH_2Cl$ 기의 도입을 용이하게 함이 판명된다. 40°C의 반응에서 MMA가 25% 함유된 경우는 반응개시 2시간 후에 최대 z값이 84.31에 도달되어 가교 polystyrene 주쇄 내부에 존재하는 styrene 단위의 거의 대부분에 $-CH_2Cl$ 기가 도입되었음을 알 수 있다. 반응온도를 50°C로 상승시키면 MMA 25% 함유 가교 polystyrene에서 최대 z값이 96.96에 달하게 되어 가교 polystyrene 주쇄 내부에 존재하는 styrene 단위의 전부가 치환되었음을 확인할 수 있다. 반응온도를 환류상태로 상승시켜도 최대 z값이 96.24 정도를 유지하면서 100을 넘지 않기 때문에 styrene 단위만에 $-CH_2Cl$ 기가 도입되며 가교 styrene-MMA 공중합체 내부에 존재하는 ethylstyrene 단위나 DVB 단위에는 $-CH_2Cl$ 기가 도입되지 않음이 간접적으로 증명된다.

Table II에서도 MMA가 첨가되지 않은 DVB 8% 가교 polystyrene에서는 반응개시 6시간만에 최대 z값이 63.91에 도달되나 MMA의 함유량이 증가될수록 최대 z값이 확실히 증가되어 MMA 8% 함유에서 $z=76.40$, MMA 12% 함유에서 $z=87.36$, MMA 25% 함유에서 $z=91.60$ 에 달하게 되어 styrene-MMA 공중합체 내부에 존재

하는 MMA 단위는 $-CH_2Cl$ 기의 도입을 용이하게 함을 알 수 있다. 반응온도를 50°C로 상승시키면 최대 z값이 95.54, 환류온도에서는 최대 z값이 86.25로서 100을 넘지 않기 때문에 주로 styrene 단위만에 $-CH_2Cl$ 기가 도입됨이 확인된다.

Table I 및 II에서 공통적으로 발견되는 현상으로서 MMA가 25% 함유되는 경우 환류온도보다는 오히려 50°C 반응에서 z값이 크게 나타나고 있어서 반응온도의 상승이 염화메틸화를 오히려 불리하게 하는 것처럼 보이지만 환류온도에서는 시간이 경과함에 따라서 염소함량이 저하하기 때문에 자동가교가 수반됨이 분명하다. 결국 환류온도에서는 자동가교의 수반이 촉진되기 때문에 최대 z값이 50°C 반응에 비해서 조금 낮아지는 것으로 보인다.

MMA 첨가 가교 polystyrene의 염화메틸화에 있어서 또 다른 특징은 MMA의 첨가량이 증가될수록 최대 z값에 도달되는 시간이 단축된다는 점이다. 이는 ester기의 존재가 $-CH_2Cl$ 기의 도입속도를 촉진시키며 대개 MMA가 8% 이상 첨가되어야만 MMA가 첨가되지 않은 polystyrene resin matrix에 비해서 최대 z값이 월등히 상승되기 때문에 polystyrene 주쇄 내부에 MMA가 8% 이상 첨가되어야만 ester기의 효과가 발현되는 것으로 결론 지을 수 있다.

결론

DVB 가교 styrene-MMA 공중합체에 포함되어 있는 ester기가 염화메틸화에 미치는 영향을 조사하기 위해서 MMA의 함량을 0%에서 25%까지 변화시켜 제조한 styrene-MMA 공중합체를 염화메틸화시켜 다음의 결론을 얻었다.

- 1) styrene과 공중합된 MMA는 가교 styrene-MMA 공중합체의 염화메틸화를 촉진시키는데 대략 MMA가 8% 이상 첨가되어야만 그 효과가 뚜렷이 발현된다.
- 2) MMA의 함유량이 증가될수록 염화메틸화속도가 상승되는데 8% 이상 함유되면 반응개시후 대략 2시간 이내에 최대치환율에 도달된다.
- 3) 염화메틸화 온도가 50°C에 도달되면 공중합

체를 이루는 styrene 단위의 거의 100%에 염화메
철기가 도입된다.

4) 환류온도에서 염화메철화시키면 자동가교가
수반되기 때문에 오히려 도입되는 염소함량이 저
하된다.

감사의 말씀

이 논문은 1987년도 한국학술진흥재단의 연구비
보조에 의한 것임을 밝히며 이에 감사드리는 바이
다.

문헌

- 1) Submitted to *J. Kor. Pharm. Sci.* (1988)
- 2) D.W. Jeon and H.J. Lee, *J. Kor. Soc. Tex. Eng. Chem.*, **24**(6), 67(1987)
- 3) D.W. Jeon and H.J. Lee, *ibid.*, **24**(6), 83(1987)
- 4) D.W. Jeon, *ibid.*, **23**(2), 32(1986)
- 5) J.A. Greig and D.C. Sherington, *Eur. Polym. J.*, **15**(2), 867(1979)