

p-hydroxyphenylglycine의 金屬錯體와 실리콘化合物과의 縮重合

尹 龜 植 · 金 在 成

工業化學科

(1980. 11. 17 접수)

〈要 約〉

主鎖에 金屬이온을 가지면 일반적으로 熱的 安定性이 좋은 樹脂가 된다.

二官能성을 가진 bis-(N-(*p*-hydroxyphenyl)glycino)-copper(II)를 diphenyl 및 dimethoxysilane과 각각 *p*-톨루엔술폰산을 촉매로 dimethylsulfoxide(DMSO)중에서 축합시켰다.

또한 合成된 縮合물을 赤外線分光法으로 확인하였다.

Polycondensation of *N*-(*p*-hydroxyphenyl) glycine metal chelate with silicon compounds

Yoon, Koo Sik · Kim, Jae Seong

Dept. of Industrial Chemistry

(Received November 17, 1980)

〈Abstract〉

Thermal stability is increased by introducing chelate ring in polymers. Polymers with chelate ring in backbone were synthesized by condensation of bis-(N-(*p*-hydroxyphenyl) glycino)-copper(II) with diphenyldiethoxysilane and dimethyldiethoxysilane in dimethylsulfoxide (DMSO).

Condensation was confirmed by the infrared absorption spectrum.

I. 序 論

킬레이트環이 生成될 수 있는 作用基를 가진 樹脂에 金屬이온을 作用시켜 킬레이트環을 導入하면 一般적으로 樹脂의 熱安定性이 增加되고 또한 킬레이트環을 含有함으로써 分子 全體의 構造의 規則性이 나타나는 것이 알려져 있다.

이러한 目的으로 1958년에 bis-(2-hydroxyethylglycino)-nickel(II)과 無水프탈산으로부터 主鎖에 金屬이온을 갖고 있는 새로운 킬레이트 樹脂가 合成되었고,¹⁾ 그뒤 azoresorcinol 및 azomethine의 錯體高分子가 각각 合成되어 置換基에 따른 熱的 安定性에 關하여 檢討되었다.²⁾

近年에 와서 티로신 및 라이신의 금속錯體와 diacyl chloride와의 界面縮重合이 報告되었다.^{3),4),5),6)}

또한 diphenyl 및 dimethylsilane과 2개의 관능

기를 가진 bis-(diacetylcarbinol)-beryllium 및 bis-(3-aminoacetylacetonato)-beryllium과의 縮合은 報告된 바 있으나⁷⁾ N-(*p*-hydroxyphenyl)-glycine錯體와의 反應은 알려져 있지 않다. 그러므로 본 연구에서는 bis-(N-(*p*-hydroxyphenyl)glycino)-copper(II)와 diphenyl 및 dimethylsilane과의 縮合反應이 시도되었다.

II. 實 驗

1. 試 藥

N-(*p*-hydroxyphenyl) glycine과 dimethyl 및 diphenyldichlorosilane은 東京化成의 一級試藥을, 無水에탄올은 西獨의 Merck제 特級試藥을 그대로 使用하였으며 *p*-톨루엔술폰산과 금속나트륨은 각각 林純試藥의 特級 및 一級을 使用하였다.

2. Bis-(N-(p-hydroxyphenyl) glycin)-copper(II)의 합성⁴⁾

0.1N HCl 300ml에 N-(p-hydroxyphenyl)glycine 5.0g(0.036mol)을 넣고 加熱溶解한 후 40°C 까지 冷却시킨 다음 여기에 물 50ml에 초산구리 3.6g(0.018mol)을 溶解시킨 溶液을 가하였다. 그리고 KOH溶液을 가하여 pH가 4.0~4.5가 되도록 조절하면 沈澱이 生成된다. 이 沈澱을 여과한 후 아세톤으로 洗滌하니 건조로색의 結晶이 얻어졌다. mp 178—180(dec); 수율 4.6g(65%); ir 3,450(broad), 3,250(broad), 1,620, 1,520, 1,440, 1,390, 1,320, 1,300, 1,260, 1,020, 980, 920, 830cm⁻¹.

3. Diphenyldiethoxysilane의 합성⁸⁾

둥근플라스크에 金屬나트륨 4.6g(0.2mole)을 넣고 무수에탄을 15ml를 가한 후 完全히 녹을 때까지 교반하였다. 여기에 冷却下에서 diphenyldichlorosilane 25.3g(0.1mol)을 한방울씩 떨어뜨리면서 약 10분간에 걸쳐 가한다음 30분동안 더 교반하였다. 反應物중에 생긴 소금을 여과한후 여분의 에탄올을 감압하에서 증류하여 제거하였다. bp 112—115°C/20mmHg(lit. 296°C¹⁰⁾); 수율 23.4g(86%).

4. Dimethyldiethoxysilane의 합성

Diphenyldiethoxysilane의 합성방법과 같으나 이때 生成된 dimethyldiethoxysilane은 감압하지 않고 증류하였다. bp 113—114°C(lit. 113.5°C⁹⁾); 수율 21g(75%).

5. Diphenyldiethoxysilane 및 dimethyldiethoxysilane의 bis-(N-(p-hydroxyphenyl) glycin)-copper(II)와의 縮合^{11),12)}

Diphenyldiethoxysilane 1.85g(0.0076mol)과 bis-(N-(p-hydroxyphenyl)glycino)-copper(II) 3g(0.0076mol)을 DMSO 50ml에 녹인다음 건조된 p-톨루엔술폰산-수화물(오산화인위에서 건조시킨)을 소량 가하여서 80°C로 5時間동안 反應시켰다. 이 反應液에 과량의 메탄올을 가하여 析出된 固體를 아세톤으로 세척하여 검은색의 錯體樹脂를 얻었다. mp > 350°C; 수율 3.3g(76%)

이 物質은 통상의 溶媒에는 녹지 않지만 DMSO에는 溶解하고 N,N-dimethylformamide(DMF)에는 소량 녹는다.

III. 結果 및 考察

N-(p-hydroxyphenyl)glycine과 Cu²⁺이온으로부터 bis-(N-(p-hydroxyphenyl)glycino)-copper(II)의 反應式은 다음과 같이 표시 될수 있다.

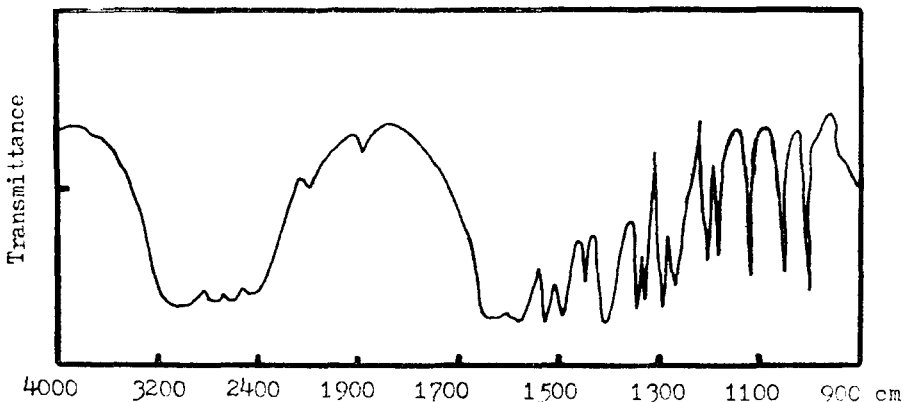
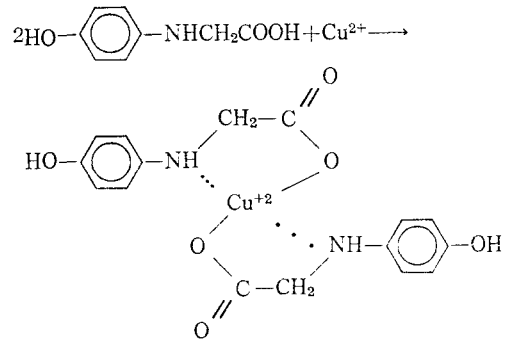


Fig.1. IR spectrum of the N-(p-hydroxyphenyl)glycine.

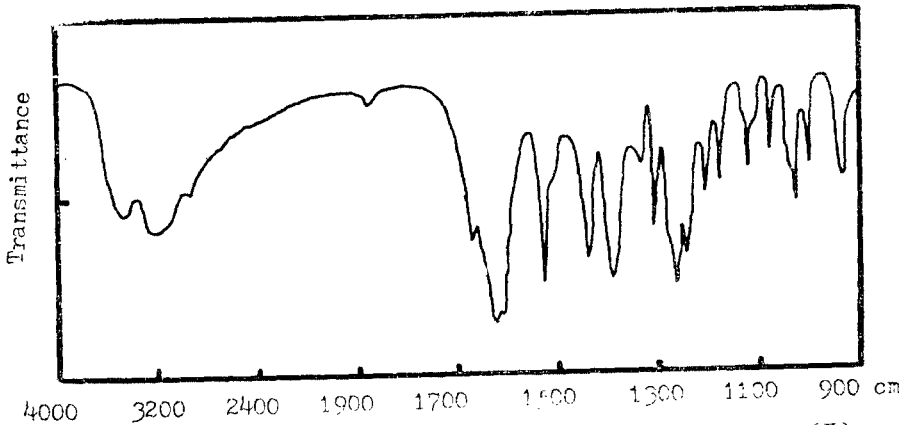


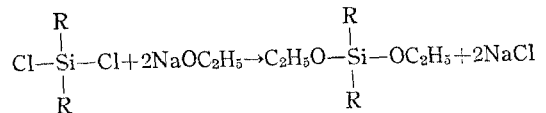
Fig. 2. IR spectrum of the bis-(N-(p-hydroxyphenyl)glycino)-copper(II).

出發物質인 N-(p-hydroxyphenyl)glycine은 240°C에서 녹으나 여기서 생긴 反應生成物은 180°C에서 分解하였다. 또한 赤外線分光스펙트럼으로부터 N-(p-hydroxyphenyl)glycine은 2,900~2,500cm⁻¹에서 >NH₂⁺基에 의한 넓은 띠가 나타났으나 錯體에서는 나타나지 않았다.¹³⁾ 이러한 사실로부터 bis-(N-(p-hydroxyphenyl)glycino)-copper(II)가 合成되었는 것을 알수 있다.

N-(P-hydroxyphenyl)glycine과 bis-(N-(p-hydroxyphenyl)glycino)-copper(II)의 赤外線分光스펙트럼을 각각 Fig.1 및 Fig.2에 나타내었다.

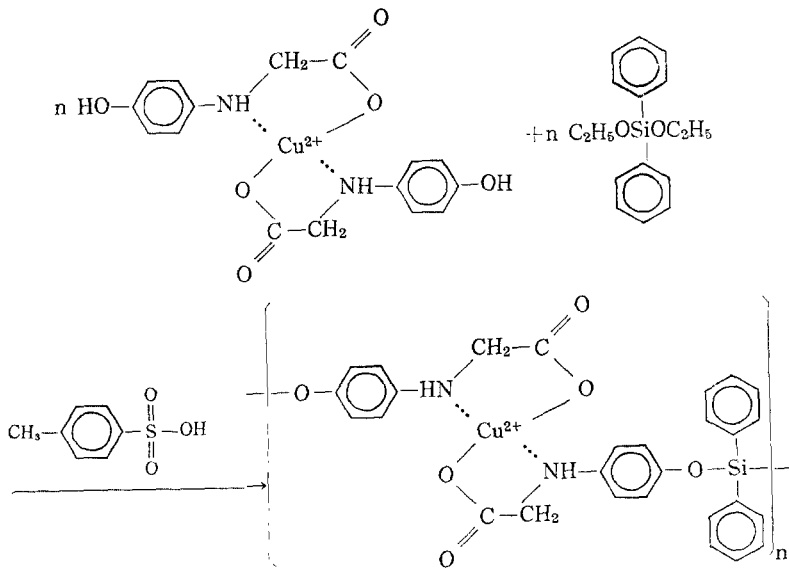
Diphenyldichlorosilane 및 dimethyldichlorosilane은 직접 錯體의 para 位置의 水酸基와 反應할

수 있으나 錯體를 녹일 수 있는 DMSO와 反應하기 때문에 ethoxy基를 導入시켜서 反應을 시켜야 하였다. Sodiummethoxide는 silane과 反應하여 diphenyl 및 dimethyldiethoxysilane이 다음과 같이 生成된다.



단 R; Ph, Me

Bis-(N-(p-hydroxyphenyl)glycino)-copper(II)와 diphenyl 및 dimethyldiethoxysilane의 縮合은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 $1,320\text{cm}^{-1}$ 와 $1,200\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 N-(p-hydroxyphenyl)glycine과 그것의錯體의 para 위치의 水酸基의 흡수띠가 縮合物에서는 나타나지 않았다. 그러므로 縮合이 일어났다고 사료된다. 또한 主鎖에 屈曲性單位인 錯體가 형성되므로 分子連鎖의 回轉이 힘들어져서 熱的인 性質이 좋아 질것

이 예상되며 實際 350°C 까지 加熱하여도 아무런 변화가 나타나지 않았다. 이 縮合物의 赤外線分光스펙트럼을 Fig.3에 나타내었다. Dimethyldiethoxysilane과 N-(p-hydroxyphenyl)glycine의 銅錯體의 경우에도 같은 결과가 얻어졌다.

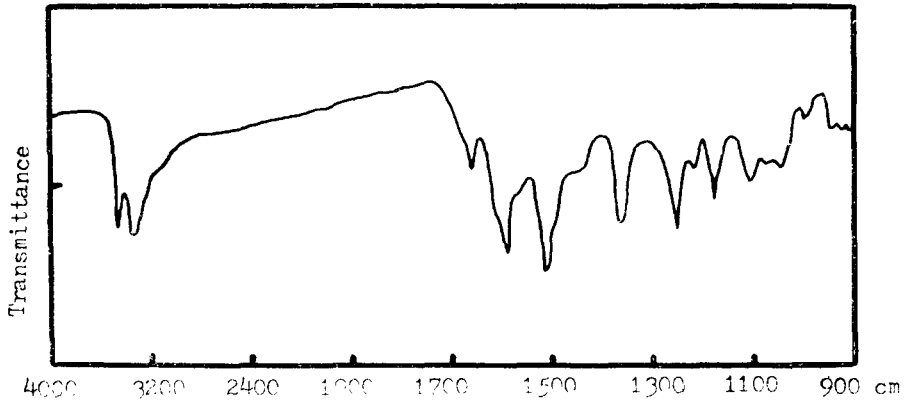


Fig. 3. IR spectrum of the polymer from bis-(N-(p-hydroxyphenyl)glycino)-copper(II) and diphenyldiethoxysilane.

참 고 문 헌

1. J. C. Bailar, K. V. Martin, M. L. Judd, and J. A. McLean, Jr., WADC Tech. Rept., No. 57-391, Pt. II (1958).
2. R. M. Klein and J. C. Bailar, Jr., Inorg. Chem., 2, 1190(1963).
3. I. O. Hartwell, J. C. Bailar, Jr., J. Am. Chem. Soc., 92, 1284(1970).
4. 北條舒正, 鈴木彰, 白井江芳, 漆戸邦夫, 内田慎治, 福家駿吉, 織學誌, 22, 316(1966).
5. 漆戸邦夫, 土屋智明, 北條舒正, 色材, 43, 594 (1970).
6. Idem, ibid, 44, 466(1971).
7. L. V. Interrante and J. C. Bailar, Jr., Inorg. Chem. 3, 1339(1964).
8. W. Noll, "Chemistry and Technology of

- Silicones," Academic Press, N. Y. 1968, p. 81.
9. Idem, ibid, p. 85.
10. H. K. Lichtenwalner and M. M. Sprung, in "Encyclopedia of Polymer Science", H. F. Mark, N. G. Gaylord, and N. F. Bikales, Eds., Wiley-Interscience, N. Y. Vol. 12 1970, p. 483.
11. R. H. Krieble and C. A. Burkhard, J. Am. Chem. Soc., 69, 2689(1947).
12. M. M. Sprung, J. Org. Chem. 23, 58 (1958).
13. G. F. D'Alelio, E. T. Hofman, and J. R. Zeman, J. Macromol. Sci.-Chem., A2(5), 959(1969).
14. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules," John Wiley and Sons, Inc., N. Y. 1975, p. 124.