

물아닌 용매에서 Dibenzo-18-Crown-6 화합물과 알칼리토금속이온이 이루는 착물의 안정도상수

金始中 · 高錫魯 · 辛永國*† · 尹昌柱**

고려대학교 이과대학 화학과

*충북대학교 자연과학대학 화학과

**성심여대 화학과

(1982. 12. 15 접수)

Stability Constants of Dibenzo-18-Crown-6 Complexes with Alkaline Earth Metal Ions in Nonaqueous Solvents.

Si-Joong Kim, Seok-Ro Koh, Young-Kook Shin*† and Chang-Ju Yoon**

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

*Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 310, Korea

**Department of Chemistry, Sung Sim College for women, Bucheon 150-71, Korea

(Received December 15, 1982)

요 약. 알칼리토금속이온과 dibenzo-18-crown-6이 디메틸설폭시드, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴용매에서 이루는 착물의 안정도상수를 일정한 이온세기에서 25°C와 35°C에서 전기전도도법으로 각각 구하였다. 안정도상수의 순위는 모든 용매에서 $Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ 이었다. 그 크기는 용매의 염기도에 역으로 비례하였다. 이러한 결과를 이온-공동의 상대적 크기, 용매의 염기도 및 용매화 현상으로 설명하였다.

ABSTRACT. The stability constants for the complexes formed between dibenzo-18-crown-6 compound and alkaline earth metal cations in dimethylsulfoxide, dimethylformamide, and acetonitrile have been obtained by conductometry at 25°C, and 35°C respectively. The stability constants were increased in order of $Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ in any solvent, and the magnitudes were found to be reversely proportional to the solvent basicities. The result could be understood in terms of ion-cavity radius concept, solvent basicity, and solvation of the cations.

1. 서 론

이온-쌍극자 상호 작용으로 이루어지는 알칼리금속이온과 crown 화합물의 착물의 안정도상수의 크기는 금속이온-공동의 상대적 크기¹, crown 화합물의 구조^{2,3}, 음이온, 또는 용매에 대한 금속이온의 선택성 등^{4,5}에 크게 영향을 받는다고 알려져 있다. 금속이온-공동의 상대적

크기를 살펴보면, 공동의 크기와 양이온의 크기가 거의 같을 때 안정도상수는 가장 크며, 이온의 크기가 공동의 크기보다 크면 ligand encapsulation이 일어나서 안정도가 비교적 큰 착물이 형성되며 공동의 크기가 이온의 크기보다 크면 이온쌍형성이 일어나며 안정도상수의 크기는 감소한다고 알려져 있다^{3,6~8}.

한편 안정도상수에 대한 용매효과를 살펴보면

용매의 염기도가 증가하면 안정도상수는 감소하고 염기도가 증가하면 안정도상수는 증가한다고 알려져 있다^{6-8, 11}.

또한 몰아닌 용매에서 일어나는 음이온의 용매화에 대한 자유에너지의 변화는 그 크기가 $I^- > Br^- > Cl^-$ 로 알려져 있으며^{9, 10} 이 사실은 크기가 비교적 큰 요오드화이온의 용매화가 가장 크며, 따라서 착물형성이 촉진됨을 말한다.

그러나 이상과 같은 연구 결과는 몰아닌 용매에서 crown 화합물이 알칼리토금속양이온과 이루는 착물에 관하여는 충분하지 못한 상태이다.

이에 본 연구에서는 crown 화합물로 DBC를 선택하고 용매로는 염기도가 큰 디메틸설폭시드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF)와 염기도가 작은 아세토니트릴(AN)을 선택하여 전기전도도법에 의하여 안정도상수를 구하고 알칼리 금속계와 비교하여 이에 영향을 주는 요인과 정보를 얻고자한다.

2. 실험

시 약. Dibenzo-18-crown-6(DBC)은 Pedersen의 방법을 택하여 다음과 같이 합성하였다¹. 650ml의 부탄올에 0.2몰의 카테콜과 수산화나트륨 0.4몰을 넣고 질소를 통과시키면서 100°C에서 5시간 환류시킨 후 bis-(2-chloroethyl-ether) 0.1몰 부탄올용액 20ml을 서서히 가한 후 16시간 환류시켰다. 이 용액에 진한 염산 2ml와 물 500ml을 넣고 잘 저은후 석출된 염화나트륨을 제거하고 용매인 부탄올을 증발시켜서 고체 결정을 얻었다. 이렇게 합성한 DBC는 티오시안산칼륨을 포화시킨 메탄올용액에 녹이고 물을 가한 후 물층에 석출된 DBC를 벤젠으로 2번 재결정하고 아세톤으로 씻었다. 이를 진공 건조기에서 3시간 말린 후 진공데시케이터에 보관 사용하였다. IR 흡수띠와 NMR 봉우리는 문헌치¹²와 다음과 같이 일치하였다.

IR(Jasco, Model D.S. 701G):

$$\nu_{\text{aromatic-o-aliphatic}} \equiv 1240 \text{cm}^{-1},$$

$$\nu_{\text{aliphatic-o-aliphatic}} \equiv 1130 \text{cm}^{-1}$$

NMR(Varian, Model EU 360A, 60MHz):

$$H(\text{aromatic}) \equiv 6.92 \text{ppm},$$

$$H(\text{ring}) \equiv 4.11 \text{ppm},$$

$$\text{봉우리 면적비} = 1:2$$

녹는점 ; 162~165°C(분헌치 164°C)¹²

디메틸설폭시드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF) 및 아세토니트릴(AN)의 유기용매는 각각 일반적인 정제법¹⁵에 의하여 정제하여 사용하였다. BaI_2 (G. R. E. Merck)는 그대로 사용하였고, SrI_2 (E. P. Kanto)는 따뜻한 물에 포화시킨 후 냉각시켜(0°C 이하) 결정을 얻은 후 감압건조기에서 3시간 이상 건조시켜(120°C) 사용하였다. $SrBr_2$ 는 물에서 재결정시킨 후 감압건조기에서 3시간 이상 건조시켜(150°C) 사용하였다. CaI_2 (G. R. E. Merck)는 오산화인이 든 진공데시케이터에 보관하여 그대로 사용하였다.

기 구. 전기전도도 측정장치는 본 연구실에서 조립한 장치를 사용하였다¹³. 셀(YSI 3402, Pyrex 7740)은 2%의 염화백금(IV)산과 0.02%의 초산납(II)을 가한 수용액을 전해질로, 직류 3V의 전압과 0.35A의 전류로 백금극을 입힌 1cm×1cm의 백금전극을 사용하였다. 셀상수는 6~9×10⁻⁶ohm⁻¹cm⁻¹의 비전도도를 나타낸 증류수를 사용한 0.10M 염화칼륨용액에서 0.1032cm⁻¹(25°C)이었다. 용액의 밀도는 10ml pycnometer(Silver brand, West Germany)를, 점도는 Ubbelohde 점도계(Scientific Instrument MFG Co., Japan)를 사용하였으며 모든 측정은 glove box 안의 항온조에서 열적평형에 도달시킨 후 실시하였다.

안정도상수. 안정도상수의 측정은 Shchori 등¹⁴이 제안한 전기전도도법에 의한 방법을 이용하였다. 즉 안정도상수(K)는 식 (1)로 나타낼 수 있다.

$$(A_A - A) / [DBC]_e = K(A - A_B) \quad (1)$$

여기서 A_A 는 DBC의 농도가 0일 때의 금속이온의 당량전도도이고, A_B 는 착물을 형성한 금속이온의 당량전도도이다. $[DBC]_e$ 는 DBC의 평형농도인데 처음 농도에서 착물을 형성한 농도의 값을 뺀 값으로 다음 식에 의하여 계산된다.

$$[DBC]_e = (DBC)_0 - [M^{n+}] \frac{(A_A - A)}{(A_A - A_B)}$$

여기서 용액의 당량전도도인 Λ 는 DBC의 첨가에 따른 보정값으로 주어진다.

$$\Lambda = 10^3 K(1 + \alpha [\text{DBC}]_0) / [M^{n+}]$$

여기서 K 는 k/R 로 셀상수(k)와 저항(R)으로부터 구한다. α 는 점도보정인자로 DBC의 농도 변화에 의한 상대점도로 부터 구한 환산비 점도이다.

3. 결과 및 고찰

일정한 이온세기 ($10^{-3}M$)와 알칼리토금속의 요오드화염의 DMSO 용액에 DBC를 소량씩 가할 때 당량전도도가 변화하는 모양을 Fig. 1에 나타내었다. 이와 같은 모양의 변화는 실험한 모든 용액에서 유사하게 나타났다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 Λ_A 값은 (DBC)가 0일 때의 당량전도도이고, Λ_B 는 (DBC)가 무한대일 때의 당량전도도, 즉 일정한 당량전도도를 나타내는 값들을 외삽한 선의 당량전도도이므로 식 (1)에 의하여 $(\Lambda_A - \Lambda) / [\text{DBC}]_0$ 대 Λ 의 그래프를 Fig. 2와 같이 그리고, 직선의 기울기로부터 안정도상수를 구하여 Table 1에 실었다¹⁶.

Table 1에서 보는 바와 같이 안정도상수의 크기는 실험한 모든 용매에서 $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ 의 순위이었다. 본 연구에서 용액의 이온세기는 일정하게 유지하였으므로 이러한 순위는 알칼리토

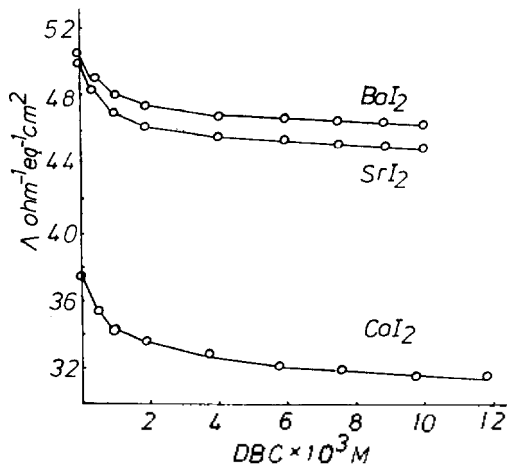


Fig. 1. Plots of Λ vs. (DBC) for BaI_2 , SrI_2 and CaI_2 in dimethylsulfoxide at 25°C.

금속이온의 크기와 DBC의 공동의 크기의 상대적인 비에 의하여 결정되었다고 할 수 있다. DBC 분자에 있어서 벤젠고리와 산소원자는 착물형성시에 동일평면성이 유지되므로 착물형성시 DBC의 공동의 크기는 2.5~2.8Å을 유지할 것이며, 이 크기와 거의 같은 크기의 금속이온이 가장 큰 안정도 상수를 나타낼 것이라고 생각할 수 있다¹⁷.

따라서 이온지름¹⁸이 $\text{Ca}^{2+} = 1.98\text{Å}$, $\text{Sr}^{2+} = 2.26\text{Å}$, $\text{Ba}^{2+} = 2.70\text{Å}$ 이므로 안정도는 Ba^{2+} 이 Sr^{2+} 나 Ca^{2+} 보다 크게 나타났다고 할 수 있다. 즉 알칼리토금속이온-DBC계에서 이들이 DMSO, DMF, AN과 같은 비양성자성 극성용매에서 이루는 착물의 안정도 상수의 크기는 다른 어떤 요인보다도 이온-공동의 크기의 비의 요인이 크게 작용한 것으로 생각된다.

일반적으로 crown 화합물은 금속양이온뿐만 아니라 이온쌍과도 착물을 형성한다고 알려져 있다. 그러나 양이온과 crown 화합물이 착물을 형성하는데 미치는 음이온의 효과는 용액의 농도를 작게하여 일차적으로 극소화시킬 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서와 같이 묽은 농도 ($10^{-3}M$)에서의 결과에는 음이온의 효과는 그렇게 크게 나타나지 않을 것으로 생각할 수 있다¹⁹.

Table 1에는 양이온을 스트론튬으로 고정하고, 음이온은 요오드화이온, 브롬화이온, 염화이온으로 변화시켜 가면서 안정도 상수를 DMF 용액에서 구하여 실었다.

극성이며 비양성자성인 물아닌 용매에서 음이

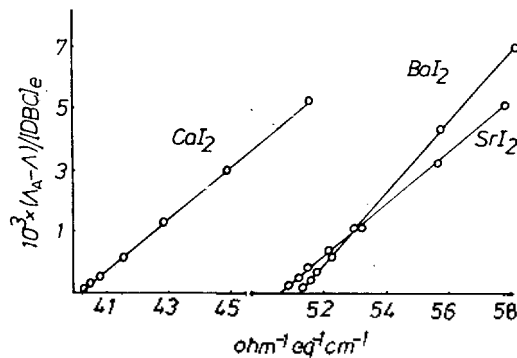


Fig. 2. Plots of $(\Lambda_A - \Lambda) / [\text{DBC}]_0$ vs. Λ for CaI_2 , SrI_2 and BaI_2 in dimethylsulfoxide at 25°C.

Table 1. Stability constants(Log K) of he DBC-salts complexes in dimethylsulfoxide, dimethylformamide, and acetonitrile at 25°C.

Solvent	DMSO(29.8) ^a			DMF(26.6) ^a			AN(14.1) ^a		
	CaI ₂	SrI ₂	BaI ₂	CaI ₂	SrI ₂	BaI ₂	CaI ₂	SrI ₂	BaI ₂
log K	1.76	2.83	3.20	2.17	3.17	3.38	2.30	3.36	3.50
log K				SrI ₂	SrBr ₂	SrCl ₂			
				3.17	3.16	3.08			

^a donicity(donor number)

온은 크기가 클수록 편극화 현상이 잘 일어나고^{9,10} 따라서 용매화는 I⁻>Br⁻>Cl⁻의 순위가 되므로 양이온과 음이온 사이의 이온쌍 형성이나 정전기적 상호작용은 Cl⁻>Br⁻>I⁻의 순위가 될 것이다. 그러므로 양이온이 착물을 이루는 경향성은 I⁻>Br⁻>Cl⁻의 순위가 되어 요오드화염이 형성하는 crown 착물의 안정도 상수가 가장 크다고 생각된다.

Crown화합물이 양이온과 이루는 착물의 안정도 상수의 크기는 용매에 따라 크게 달라진다. Table 1에서 보는 바와 같이 그 크기는 DMSO > DMF > AN임을 알 수 있다. 이 결과는 알칼리금속양이온이 위와 같은 비양성자성 극성용매에서 나타낸 결과와 동일하다^{3,7,8}. 즉 일정한 양이온에 대한 극성용매의 용매화의 정도가 안정도 상수의 크기에 크게 영향을 미친다고 할 수 있다. 그런데 이들 용매의 염기도를 나타내는 donor number는 DMSO가 29.8, DMF가 26.6, AN이 14이므로¹¹, donor number가 큰 DMSO는 다른 두 용매보다 금속양이온과 용매화를 크게 일으켜서 용매화된 양이온과 DBC와의 착물은 보다 불안정할 것으로 생각된다. 따라서 crown 착물의 안정도 상수의 순위는 donor number의 크기의 순위와 반대순위인 DMSO < DMF < AN이 된다고 생각할 수 있다.

이상과 같은 연구 결과를 요약하여 보면 알칼리토금속양이온이 DBC와 물아닌 용매에서 착물을 이룰 때 i) DBC의 공동의 크기와 거의 같은 Ba²⁺가 가장 안정한 착물을 형성하며 ii) 음이온의 효과는 I⁻>Br⁻>Cl⁻의 순위로 안정도상수가 증가하였으며, iii) 안정도 상수의 크기는 용매의 염기도의 순위인 DMSO < DMF < AN 임

을 알 수 있었다.

끝으로 본 연구는 1981년도 한국과학재단의 연구비의 일부로 이루어졌으며 이에 감사를 드린다.

인 용 문 헌

1. C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2495, 7017(1976).
2. K. H. Pannell, D. C. Hambrick and G. S. Lewandos, *J. Organomet. Chem.*, **27**, 21 (1975).
3. I. J. Burden, A. C. Coxon, J. F. Stodart and C. M. Wheatley, *J. C. S. Perkin*, 1220 (1977).
4. M. R. Truter and C. J. Pedersen, *Endeavor*, **30**, 142 (1971).
5. K. H. Wong, G. Konizer and J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 666(1970).
6. C. J. Harris, *Saturated Heterocyclic Chem.*, **4**, 229 (1977).
7. R. M. Izatt, B. L. Haymore, L. D. Hansen, N. K. Dalley, A. G. Avodt, and J. J. Christensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 7626 (1976).
8. D. F. Evans, S. L. Wellington, J. A. Nadis and E. L. Cussler, *J. Solution Chem.*, **1**, 499 (1972).
9. C. M. Criss and E. Luska, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2966 (1968).
10. A. J. Parker, *Chem. Rev.*, **69**, 1 (1969).
11. V. Gutmann, *Chimia*, **31**, 1 (1977).
12. J. J. Christensen, D. J. Eatough, and R. M. Izatt, *Chem. Rev.*, **74**, 351 (1974).
13. S. Kim, J. Chang, J. Kim, and S. Kang, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 237 (1979).
14. E. Shehori, S. Kopolow, and J. Smid, *J. Polym. Sci.*, **14**, 2033 (1976).

15. J. A. Riddick and W. B. Bunger "Organic solvent, Physical Properties and Methods of Purification", 3rd Ed., Vol. II, P. 527-877. Wiley Interscience, N. Y. (1970),
16. Other experimental data can be found in the thesis for M.S. by Mr. S. Koh at Graduate School, Korea University (Aug. 1981).
17. M.R. Truter, *Nature*, **225**, 176 (1970).
18. Pauling's ionic radii.
19. F. De Jong and D. N. Reinhoudt, "Stability and Reactivity of Crown Ether Complexes," Academic Press, 1980.