

이온선택성 크라운 에테르 염료에 관한 연구

姜三祐¹ · 朴鍾民 · 具原會 · 金根載 · 李秀敏 · 張珠琬

한남대학교 이공대학 화학과

(1988. 2. 2 접수)

Studies on Ion-Selective Crown Ether Dyes

Sam-Woo Kang¹, Chong-Min Park, Won-Fae Koo,
Keun-Jae Kim, Soo-Min Lee, and Choo-Hwan Chang

Department of Chemistry, Han Nam University, Dae Jeon 300-791, Korea

(Received February 2, 1988)

요 약. Monobenzo-15-crown-5와 Dibenzo-18-crown-6을 모체로 아조(-N=N-)기가 치환된 두가지 새로운 crown ether dye-I과 crown ether dye-II를 합성하여 스펙트럼을 조사한바 λ_{max} 는 377nm와 383nm에서 나타났고 이 crown ether dye 화합물과 알칼리 금속(Na, K, Cs)과의 착물 스펙트럼에서의 λ_{max} 는 390~400nm의 띠 이동과 세기가 증가함을 보였다. 또한 추출상수값(Kex)은 음이온을 고정한 뒤 추출상수의 크기는 Crown ether dye-I에서는 $K^+ < Cs^+ < Na^+$ 의 순위를 얻었으며 crown ether dye-II에서는 $Cs^+ < Na^+ < K^+$ 의 순서를 얻었다. 이러한 결과는 알칼리 금속의 이온 반지름과 crown ether dye의 동공의 크기 관계와 알칼리 금속 이온의 전하밀도로 설명될 수 있고 또한 음이온의 변화에 따른 추출 상수의 크기는 두가지 crown ether dye에서 똑같이 $Cl^- < Br^- < I^- < picrate$ 의 순위를 얻었다. 이는 음이온의 용매화효과 순서와 일치함을 보여주고 있다. 그리고 각각 합성된 crown ether dye 화합물의 추출계수 비를 구하여 비교 고찰하였고, 알칼리 금속 이온들의 회수율은 약 90%의 양호한 실험값을 얻었다.

ABSTRACT. New crown ether dye-I and dye-II having an azo group(-N=N-) were synthesized from monobenzo-15-crown-5 and dibenzo-18-crown-6. These dyes showed λ_{max} of 377 and 383nm respectively. The complexes of alkali metal ions (Na^+ , K^+ , Cs^+) with dye ligands showed band shift (390~400nm) and intensity increased. For a given anion, the extraction constants are in the order of $K^+ < Cs^+ < Na^+$ for dye-I and $Cs^+ < Na^+ < K^+$ for dye-II. These results show that the selectivity of crown ethers toward the alkali metal ions is dependant on the charge density of cation and the size of crown ether cavity. For a given cation, the order of the extraction constant is $Cl^- < Br^- < I^- < picrate$. This order coincides with the degree of anion solvation effect.

서 론

1967년 크라운류 화합물이 Pedersen¹에 의해 알려진 이후 많은 거대 고리 리간드가 합성되었으며² 이들은 금속 이온과 선택적으로 안정한 착물을 형성함으로써 이를 이용한 연구가 여러 분야

에서 활발히 진행되고 있다. 특히 알칼리 금속과 알칼리 토금속 이온들과 같은 전형 원소와 선택적으로 안정한 착물을 형성하는 것을 이용하여 액체막 전극³, 동위 원소 분리⁴ 및 정량에의 응용⁵ 그리고 무기화학 분야에서는 착물 현상에 대한 안정도와 착물의 구조, 착물 형성의 메카

니즘 등의 연구가 진행되고 있다^{6,7}. 지금까지 보고된 바에 의하면 금속이온-크라운 착물은 이온-쌍극자 결합에 의한 것으로 착물 형성에 가장 중요한 영향은 폴리에테르 고리 안의 동공과 양이온의 상대적 크기, 즉 이온-동공 반경 개념(ion-cavity radius concept)으로 양이온과 동공의 상대적 크기의 비가 0.75~0.9일 때 최적의 크기가 되어 안정한 착물이 형성된다고 하고 금속이온과 거대 고리 폴리에테르 사이의 이온-쌍극자 상호작용은 금속이온과 용매의 이온-쌍극자 상호작용에 의한 용매화와 흡사한 결합을 하고 있으므로 금속이온 주변의 용매 분위기와 거대 고리 폴리에테르 사이의 경쟁적인 상호작용은 그 매질의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 한편 이런 크라운류 화합물들이 금속 이온들과 안정한 착물을 형성함을 이용하여 알칼리 금속 이온과 알칼리 토금속 이온을 용매 추출에 의해 분리하고자 하는 노력이 진행되어 왔는데 Frensdorff⁸는 크라운류 화합물을 용매 추출제로 하여 알칼리 금속염의 수용액상에서 알칼리 금속염의 유기상으로의 이전은 이들 금속 이온과 이들 화합물에 의해서 형성된 착물의 유기상에서의 용해도가 증가하기 때문이라고 밝히고 dicyclohexyl-18-crown-6(DC18 C6)와 picrate를 음이온으로 사용한 추출계에서 사용된 유기 용매의 극성이 증가할수록 추출율은 증가한다고 보고한 바 있다. McDowell⁹은 di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid를 포함하는 벤젠과 물로 구성된 용매 추출계에서 DC18 C6을 추출제로 사용하여 피크린산칼륨을 추출한 결과 단순한 벤젠-수용액 용매추출계보다 높은 상수를 얻을 수 있으며 추출 평형시간도 크게 단축됨을 보고하였다. Ingman¹⁰은 picrate와, tetraphenylborate, dipicrylaminat 등의 유기 음이온의 변화에 따른 추출율의 연구에서 tetraphenylborate>bipicrylaminat>picrate의 순으로 알칼리 금속 이온의 추출계수를 높여 준다고 보고하였다. Sadakane¹¹은 MnO_4^- , ClO_4^- , I^- , SCN^- 같은 큰 무기음이온이 녹아있는 벤젠용액에서 Dibenzo-18-crown-6으로 K^+ 을 추출한 결과 $MnO_4^- > ClO_4^- > SCN^- > I^-$ 의 순으로 높은 추출 상수를 갖는다고 보고

하였다. Marcus¹²는 DB 18 C6가 녹아있는 m-크레졸 용액으로 K^+ 을 추출하는데 음이온의 추출은 $SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < I^- < NO_3^- < Ac^- < F^-$ 의 순으로 높아 진다고 보고하였다. 이러한 연구로부터 추출율을 크게 하기 위해서는 가능한 사용되는 음이온은 그 크기가 커야 하며, 전하는 작아야 하고분극성은 커야한다는 결론을 얻었다. 또한 1980년대에 와서 거대 고리의 고리에 치환체로 chromogenic group을 붙인 거대 고리 리간드를 합성하여¹³ 분광학적 분석에 대한 응용¹⁴에 관심을 갖게 되었다. H.Nakamura¹⁵는 2종류의 chromogenic crown ether 즉 N-(2-hydroxy-5-nitrobenzyl)-aza-15-crown-5와 N-(2-hydroxy-5-nitrobenzyl)-aza-15-crown-5에서 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ 의 순으로 추출되었고, N-(2-hydroxy-5-crown-6)에서는 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ 의 순으로 추출되었음을 보고하였다. Pacey^{16,17} 역시 chromogenic crown ether를 합성하여 분광학적으로 유기 용매의 금속 이온을 추출 정량하였고, H.Nishida¹⁸는 새로운 chromogenic crown ether를 합성하여 분광학적으로 유기 용매의 Na^+ 을 정량하였음을 보고한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 Dibenzo-18-crown-6에 각각 아조(-N=N-)기가 치환된 2가지 새로운 chromogenic crown ether를 합성하여 몇 가지 알칼리 금속 이온들과의 착물 현상에서 chromogenic group을 이용한 자외선 및 가시광선 스펙트럼을 고찰하고 효과적인 금속 이온을 추출, 정량하였다. 한편 추출 평형에 대한 음이온의 영향을 고찰하기 위하여 picrate, chloride, bromid 및 iodide에 대한 알칼리 금속 이온의 추출 계수값도 구하여 비교 고찰하였다.

실 험

시약, Dibenzo-18-crown-6와 monobenzo-15-crown-5 시약은 Janssen 제를 사용했고, 질산(70%), 에틸렌글리콜 모노메틸에테르는 Junsei 제, 클로로포름과 아세트산은 Duksan 제를 사용하였다. 그리고 촉매인 Pd/c (10%)와 N-N-디메틸아닐린, 플루오르보산은 Janssen 제를 사용하였

다. 또한 염화나트륨(G·R grade, Merck)은 에탄올-에테르 혼합 용액으로 재결정하고, 에테르로 씻은 후 진공건조기에서 말려서 사용하였으며, 요오드화나트륨(G·R grade, Merck)과 요오드화칼륨(G·R grade, BDH)은 물-아세톤 혼합용액으로 재결정하고 아세톤으로 씻은후 진공건조기에 말려서 사용하였으며, 브롬화나트륨(E·P grade, Merck)은 증류수로 재결정하고, 에탄올로 씻은 후 진공건조기에 말려서 사용하였다. 피크린산나트륨은 수산화나트륨 1M 농도와 피크린산 1M 농도를 에탄올성에서 반응시켜 얻었으며 피크린산칼륨은 수산화칼륨 1M 농도와 피크린산 1M 농도를 에탄올성에서 반응시켜 얻어 증류수로 재결정하였다. 이 모든 금속염들은 정제후에 진공건조기에 다시 말린후 사용하였다.

Crown ether dye-I의 합성. 이 합성 과정은 Yamashita¹⁹ 등에 의해 발표된 Crown ether dyes의 합성 방법에 따랐다.

(1) 4'-Nitrobenzo-15-Crown-5의 합성

Monobenzo-15-crown-5 10g (0.037 mole)을 140ml의 클로로포름과 120ml의 아세트산에 녹인 혼합물에 40ml의 질산(70%)을 30분 동안 서서히 적하시켰다. 이 혼합물을 25°C에서 24시간 동안 교반시킨후 탄산나트륨 수용액을 첨가하여 중성화 시킨다음 클로로포름 층을 분리하였다. 수용액 층을 클로로포름으로 여러번 추출하고 무수황산마그네슘으로 수분을 제거하여 클로로포름을 증발시킬후 에탄올로 두번 재결정하여 60°C 진공건조기에서 건조하였다.

수득율; 8.2g(69%), mp; 82~84°C

IR(KBr disc); 1600cm⁻¹(aromatic nuclei), 1520, 1330cm⁻¹(NO₂), 1130cm⁻¹(C-O-C)

원소분석; C₁₄H₁₉NO₇, 이론치; C 53.67%, H 6.11%, N 4.47%. 측정치; C 53.75%, H 6.03%, N 4.45%

(2) 4'-Aminobenzo-15-crown-5의 합성

4'-Nitrobenzo-15-crown-5 8g을(0.025mole)을 460ml의 톨렌글리콜모노메틸에테르에 녹이고 이 혼합물에 촉매 Pd/c(10%) 0.9g을 첨가한 다음 히드라진 수화물 46ml을 서서히 적하하였다.

이 혼합물을 30분동안 환류시킬후 촉매를 완전히 여과하고 용매를 제거하였다. 물 140ml를 첨가하고 클로로포름으로 추출하여 무수황산마그네슘으로 건조시킨 다음 용매를 증류하였다. 이 물질을 석유에테르에 녹여 불순물을 제거하고 이소프로필 알코올로 정제한 다음 이 용액을 -10°C로 유지하여 4'-Aminobenzo-15-crown-5의 침전물을 얻었다.

수득율; 4.5g(64%), mp; 72~75°C

IR(KBr Disc); 3500~3200cm⁻¹(NH₂), 1600cm⁻¹(aromatic nuclei), 1130cm⁻¹(C-O-C)

원소분석; C₁₄H₂₁NO₅ 이론치; C 59.35%, H 7.47%, N 4.94%, 측정치; C 59.61%, H 7.39%, N 4.87%

(3) Crown ether dye-I의 합성

4-Aminobenzo-15-crown-5 2.3g(0.008 mole)에 과량의 플루오르 붕산염을 첨가하고 냉각고 안에 24시간 동안 방치하여 결정의 4'-Aminobenzo-15-crown-5의 염을 얻었다. 1M 염산용액 10.6ml에 염 2g을 첨가하고 이 혼합물에 물 4ml에 녹인 NaNO₂ 용액을 3~5°C에서 첨가한 뒤 격렬히 교반시켜 디아조화 시킬후 초산 1ml에 N,N-디메틸 아닐린 0.7g(0.0054mole)을 첨가하여 1시간동안 교반시켰다. 이 혼합물에 NaOH 용액을 첨가하여 알칼리 용액으로 만들어 침전물을 얻고 메탄올로 정제하여 crown ether dye-I을 얻었다.

수득율1.3g(57%), mp; 110°C~120°C

IR(KBr Disc); 3050cm⁻¹(aromatic C-H), 3000~2800cm⁻¹(alkane C-H), 1600cm⁻¹(aromatic C=C), 1300~1360cm⁻¹(C-N) 1130cm⁻¹(C-O-C)

원소분석; C₂₂H₂₉N₃O₆ 이론치; C 63.60%, H 7.03%, N 10.11% 측정치; C 63.20%, H 7.10%, N 10.15%

Crown ether dye-II의 합성. 모든 과정은 Crown ether dye-I의 합성에서와 같은 방법으로 합성하였다.

(1) cis-4,4'-Dinitrodibenzo-18-crown-6의 합성

수득율; 14g(56%), mp; 200~230°C

IR (KBr Disc) ; 1620cm⁻¹(aromatic nuclei), 1520~1330cm⁻¹(NO₂), 1130cm⁻¹(C-O-C)

원소분석 ; C₂₀H₂₂N₂O₆. 이론치 ; C 53.28%, H 4.90%, N 6.27%, 측정치 ; C 53.41%, H 5.08%, N 6.29%.

(2) *cis*-4·4'-Diaminodibenzo-18-crown-6의 합성

수득율 ; 4g(74%), mp ; 178~180°C

IR(KBr Disc) ; 3500~3200cm⁻¹(NH₂) 1620cm⁻¹(aromatic nuclei), 1130cm⁻¹(C-O-C)

원소분석 ; C₂₀H₂₆N₂O₆. 이론치 ; C 61.47%, H 6.66%, N 7.17% 측정치 ; C 61.21%, H 6.83%, N 7.64%

(3) Crown ether dye-II의 합성

수득율 ; 1.6g(55%), mp ; 165~180°C

IR(KBr Disc) ; 1620cm⁻¹(aromatic nuclei) 1630~1300cm⁻¹(C-N), 1130~1000cm⁻¹(C-O-C)

원소분석 ; C₃₆H₄₂N₆O₆ 이론치 ; C 65.98%, H 6.4%, N 12.84%. 측정치 ; C 65.76%, H 6.54%, N 12.68%.

기구 및 측정방법. 합성한 crown ether dye 화합물의 확인을 위하여 사용한 IR 스펙트럼은 Shimadzu IR-435 분광광도계로 기록하였고 원소분석은 Perkin-Elmer Model 140 CHN Analyser로, Arthur. Thomas 4358-R 80 Vacuum Rotary Evaporator, mp. 는 Thomas Hoover Capillary Melting Point 장치를 사용하였다.

본 실험에서 crown ether dyes의 스펙트럼과 알칼리 금속착물 스펙트럼의 차이동의 큰 차이를 나타내지 않아 uv-visible spectrophotometer에 의한 정량이 불가능 하였으므로 모든 알칼리 금속 이온의 농도는 Varian AA-475 spectrophotometer를 이용하여 정량하였다. 또한 알칼리 금속염(NaI, NaBr, NaCl, KPi, KI, KBr, KCl, CsI)들의 농도는 1×10⁻³M로 유지시켰으며 유기 용매인 니트로 벤젠에서의 crown ether dye 화합물의 농도는 1×10⁻³~1×10⁻⁴M의 범위에서 변화시켰다. 알칼리 금속염의 수용액과 crown ether dye 화합물의 니트로벤젠 용액의 부피를 각각 15ml씩 취하여 250ml 삼각플라스크에

넣고, 마개를 하여 25°C±0.1°C의 항온중탕기(Hirayama MFG, GJ0939)에서 rpm150~200으로 유지한 다음 3시간동안 추출하였다. 1시간 방치한 다음 거름 종이에 의하여 니트로벤젠층만을 거르고, 수용액층의 칼륨, 나트륨, 세슘농도를 정량하였다.

결과 및 고찰

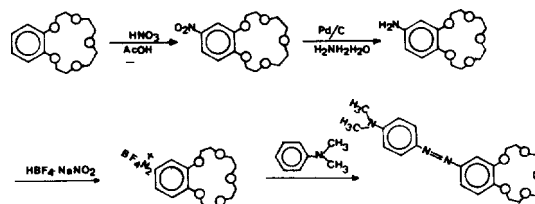
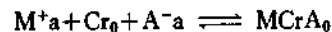
Crown ether dye의 합성. Yamashita¹⁹ 등이 합성한 crown ether dye의 회드록실기 대신에 본 연구에서는 디메틸 아미노기를 도입한 crown ether dye-I과 crown ether dye-II를 같은 방법으로 합성하였으며 합성과정을 Scheme 1, 2에 요약하였다.

Crown ether dyes와 알칼리 금속착물과의 스펙트럼. 새로이 합성한 crown ether dye-I과 crown ether dye-II의 스펙트럼과 알칼리 금속착물의 스펙트럼을 Fig. 1에 나타냈다.

이 때 crown ether dye-I과 crown ether dye-II는 각각 377nm, 383nm에서 λ_{max}가 일어났으며 착물의 λ_{max}는 390nm~400nm의 띠 이동을 보였다.

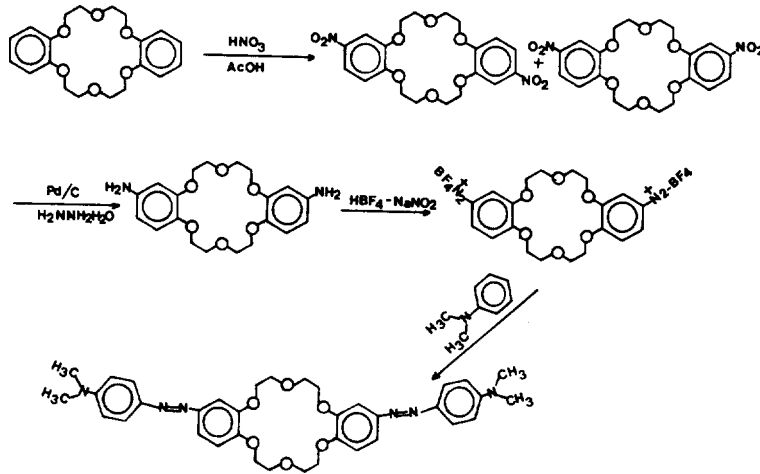
free dye의 스펙트럼과 그들의 금속 착물의 스펙트럼이 큰 차가 없었기 때문에 분광광도법으로 알칼리 금속 이온의 정량은 불가능하였다.

추출계수 측정. 수용액층의 알칼리 금속 이온을 유기용매인 니트로 벤젠에 녹아있는 crown ether dye 화합물로의 추출은 이온쌍 형태로 얻을 수 있다. 이 추출계에서의 추출 평형식은 다음과 같다.



Crown Ether Dyes-I

Scheme 1



Crown Ether Dyes-II

Scheme 2

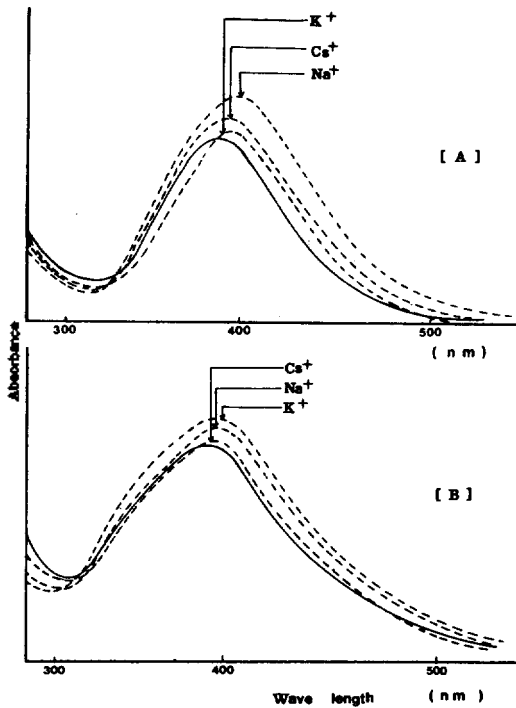


Fig. 1. Absorption of spectra of crown ether dyes and their metal ion complexes. Solvent: Nitrobenzene. A: Crown ether dye-I, B: Crown ether dye-II.

위의 평형식에서 추출계수는 식 (1)과 같이 표시할 수 있다.

$$K_{ex} = \frac{[MCrA]_0}{[M^+]_a [Cr]_0 [A^-]_a} \quad (1)$$

$[M^+]_a$; 수용액중의 금속이온 농도

$[A^-]_a$; 수용액중의 음이온 농도

$[Cr]_0$; 유기용매중의 Crown ether dye의 농도

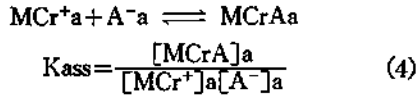
그러면 각 단계별 평형 관계식을 보면 다음과 같다.

$$Cr_a \rightleftharpoons Cr_o \quad D_c = \frac{[Cr]_{0o}}{[Cr]_a} \quad (2)$$

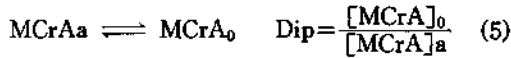
관계식 (2)는 유리 crown ether dye가 수용액과 유기용매 층에 분배된 분배계수 (D_c)를 나타낸다. 금속 이온이 수용액 층으로 분배된 crown ether dye에 의하여 착물이 형성되었을 때의 관계식은 다음과 같다.

$$M^+a + Cr_a \rightleftharpoons MCr^+a \quad K_s = \frac{[MCr^+]_a}{[M^+]_a [Cr]_a} \quad (3)$$

관계식 (3)은 수용액에서의 Cr-알칼리금속 이온의 안정도 상수식과 같다. 그러면 이 알칼리 금속 착물이 그 counter ion인 음이온과 이온쌍을 만드는 평형 관계식은 식 (4)와 같다.



이렇게 형성된 이온쌍의 유기 용매층으로 분배되는 관계식은 식 (5)와 같다.



한편 질량균형의 법칙에 따라 금속이온 crown ether dye, 음이온의 총농도(T; 총농도)는 다음과 같다.

$$T_M = [\text{M}^+]_a + [\text{MCr}^+]_a + [\text{MCrA}]_a + [\text{MCrA}]_0 \quad (6)$$

$$T_{Cr} = [\text{Cr}]_a + [\text{Cr}]_0 + [\text{MCr}^+]_0 + [\text{MCrA}]_a + [\text{MCrA}]_0 \quad (7)$$

$$T_A = [\text{A}^-]_a + [\text{MCrA}]_a + [\text{MCrA}]_0 \quad (8)$$

여기에서 식 (2), (3), (5)와 식 (6)을 연관지어 정리하면 관계식 (9)가 된다.

$$[\text{M}^+]_a = \frac{T_M - [\text{MCrA}]_0(1 + 1/\text{Dip})}{1 + (K_s/D_c)[\text{Cr}]_0} \quad (9)$$

또 식 (2), (6), (7)을 정리하면 관계식 (10)을 얻을 수 있다.

$$[\text{Cr}]_0 = \frac{[\text{M}^+]_a - T_M + T_{Cr}}{1 + 1/D_c} \quad (10)$$

한편, 식 (8)에서 식 (11)로 정리할 수 있다.

$$[\text{A}^-]_a = T_A - [\text{MCrA}]_0(1 + 1/\text{Dip}) \quad (11)$$

그러면 관계식 (1), (9), (10), (11)을 연관지어 정리하면 실험적으로 알 수 있는 값, 즉 T_M , T_{Cr} , T_A , D_c , $[\text{MCrA}]_0$ 와 미지의 변수인 K_{ex} 와 Dip 로 표현된다. 그런데 식 (9), (10), (11)을 연관지어 보면 다음식 (12)를 얻을 수 있다.

$$[\text{MCrA}]_0 = \frac{K_{\text{ex}}(T_M)^2 \cdot T_{Cr}}{1 + 1/D_c} \quad (12)$$

본 연구에서 물과 섞이지 않고 알칼리 금속염에 대하여 극히 난용성 용매인 니트로 벤젠에 crown ether dye-I과 II를 녹여 수용액 층으로부터 알칼리 금속 이온을 추출하여 추출계수 값을 구하기 위하여 식 (12)에 따르는 $[\text{MCrA}]_0$

Table 1. Extraction constant for extraction of alkali metal salts with crown ether dye in nitrobenzene

Ligand	Salt	Kex	log Kex
Crown ether dye-I	NaPi	298,000	5.47
	NaI	229,000	5.36
	NaBr	186,000	5.27
	NaCl	162,000	5.21
	KPi	75,900	4.88
	KI	60,300	4.77
	KBr	50,100	4.70
	KCl	44,700	4.65
	CsI	101,000	5.00
Crown ether dye-II	NaPi	224,000	5.35
	NaI	174,000	5.24
	NaBr	141,000	5.15
	NaCl	123,000	5.09
	KPi	575,000	5.76
	KI	447,000	5.65
	KBr	363,000	5.56
	KCl	317,000	5.50
	CsI	163,000	5.21

Table 2. Cation ionic diameter of alkali metal ion and cavity diameter of Crown ether(Å)

Cation	Diameter (Å)	Crown ether	Hole diameter (Å)
Na ⁺	1.94	Benzo-15-crown-5	1.7~2.2
K ⁺	2.66	Dibenzo-18-crown-6	2.6~3.2
Cs ⁺	3.36		

vs T_{Cr} 그래프를 Fig. 2, 3에 보였으며 그 기울기로부터 구한 추출 계수값(K_{ex})을 Table 1에 보였다.

주어진 요오드화 음이온에 대하여 추출 계수값($\log K_{\text{ex}}$)을 보면 crown ether dye-I과는 Na^+ (5.47) > Cs^+ (5.00) > K^+ (4.77)의 순위를 보여주었는데 R. M. Izatt²²는 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 용매계에서 Monobenzo-15-Crown-5에 대한 알칼리 금속들의 안정도상수($\log \beta$)를 측정된 결과 Na^+ (1.99) > Cs^+ (1.70) > K^+ (1.5)과 같이 순위가 일치하였다. 한편 Crown ether dye-II의 추출상수는 K^+ (5.65) > Na^+ (5.24) > Cs^+ (5.21) 순위로 나타났는데 dye-II의 모체인 Dibenzo-18-crown-6의

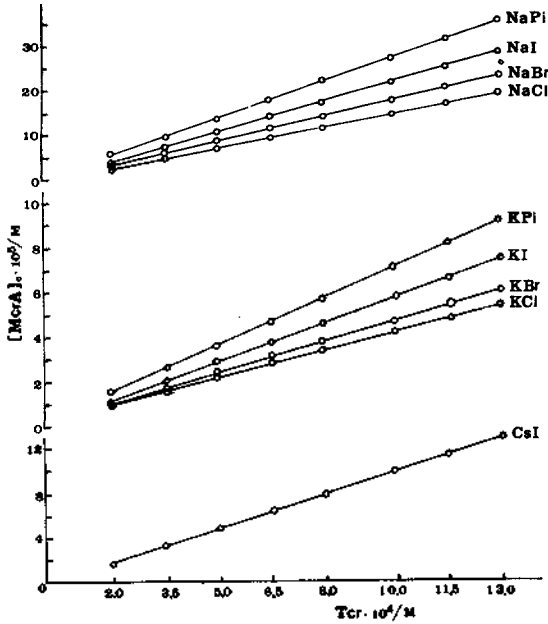


Fig. 2. Extraction of alkali metal salts into nitrobenzene by crown ether dye-I.

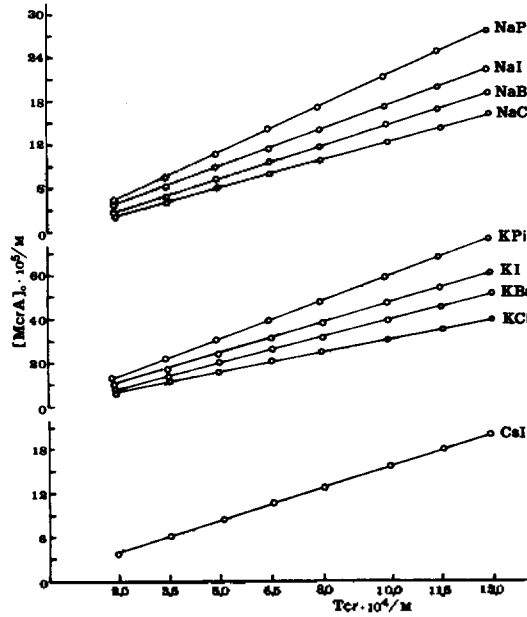


Fig. 3. Extraction of alkali metal salts into nitrobenzene by crown ether dye-II.

알칼리금속에 대한 추출상수¹¹는 벤젠 용매계에서 $K^+(4.65) > Cs^+(3.07) > Na^+(2.21)$ 순위로서 dye-II에 대한 Na^+ 와 Cs^+ 의 추출상수 순위가 서로 바뀌었다. 이는 용매에 기인한다고 보여지는데 Matsuura²³ 등은 DMSO 및 DMF 용매계에서는 안정도상수가 $K^+ > Cs^+ > Na^+$ 였으나 propylene carbonate계에서는 $K^+ > Na^+ > Cs^+$ 순위로서 본연구와 일치하였다. 또한 추출상수의 크기는 실험조건이 달라 직접 비교는 어려우나 본연구에서 합성한 crown ether dye가 모체인 crown ether에 비해 크게 나타남을 알 수 있다. crown ether dye-II에서의 추출 순위는 양이온의 크기와 crown ether dye의 공동의 상대적 크기 즉 이온 동공 반경개념으로 설명될 수 있다. 참고로 각 crown ether의 공동의 크기와 알칼리 금속 이온의 크기를 Table 2에 실었다. Table 2에서 보듯이 Dye-I의 모체인 monobenzo-15-crown-5에서 최적크기 개념만으로 생각한다면 crown ether dye-I의 추출율은 $Na^+ > K^+ > Cs^+$ 의 순위가 되어야 하나 본 실험에서는 $Na^+ > Cs^+ > K^+$ 의 추출율에 순위를 얻었다. 이 추출율 순위는 양이온에 대한 용매, crown ether dye

음이온의 상호작용을 고찰하여 보아야 할 것이다. E·Shohori²⁰에 의하면 Dibenzo-30-crown-10과 알칼리 금속 이온과의 안정도 순위가 $K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+$ 으로 주어짐을 보고하고 이는 단순히 optimum size 개념의 경향과 일치하지 않음은 각 양이온들의 편극화 능력때문이라고 하였다.

본 연구에서 Na^+ 은 중간 정도의 전하밀도를 가지며 Na^+ 의 이온 반경과 monobenzo-15-crown-5의 동공의 상대적 크기의 비가 최적의 크기이므로 가장 높은 추출율을 보였다. 순수한 니트로벤젠에서 crown ether-양이온을 고정시킨 뒤의 음이온에 따른 추출계수값은 $picrate^- > I^- > Br^- > Cl^-$ 의 순위를 얻었다. 즉 M^+ -crown 착물 형성에 따른 음이온의 용매화 효과의 순위와 일치하는 결과로 음이온의 수화에너지가 작을수록 니트로벤젠으로의 추출이 잘됨을 보여주고 있으며 음이온의 용매화가 추출정도에 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 다시 말하면 수화된 양이온이 용매층으로 이동될 때 수화된 물을 다 벗겨 버리지 못하고 폴리에테르 고리의 산소들에 수직되는 방향으로 이온쌍 형성을 하기 위해

Table 3. Ratio of extraction constant(Kex) of alkali metal ion for Crown ether dye-I and Crown ether dye-II

Ligand	Cation	Counter ion	Ratio of Kex		
			K:Na	K:Cs	Na:Cs
Crown ether dye-I	Na ⁺ >Cs ⁺ >K ⁺	picrate>I ⁻ >Br ⁻ >Cl ⁻	3.80	1.67	2.27
Crown ether dye-II	K ⁺ >Na ⁺ >Cs ⁺	picrate>I ⁻ >Br ⁻ >Cl ⁻	2.57	2.74	1.67

Table 4. The determination of alkali metal ions

Metal	Recovery(%)	
	Crown ether dye-I	Crown ether dye-II
Na ⁺	91.8	93.6
K ⁺	97.3	81.4
Cs ⁺	90.7	86.4

Concentration of Ligand; $1 \times 10^{-3}M$. Concentration of Metal; 10ppm. Anion; I⁻.

결합이 된다고 가정하면 음이온의 역할이 유기 용매 분자들의 역할보다 매우 중요하게 된다. 그러므로 음이온에 대한 용매화가 이온쌍으로의 추출에 매우 중요한 역할을 하였다고 본다.

M. Jawaid²¹에 의하면 디클로로메탄 용액에 dicyclohexyl-18-crown-6를 녹여 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토금속 이온을 추출하는데 니트로페놀류, 피크린산과 디피크릴아민을 양이온에 대한 음이온으로 사용한 결과 bulky한 음이온일수록 소수성으로 추출 정도를 보여 준다고 보고하고, K⁺ 이온에 대하여 디니트로페놀, 피크린산, 디피크릴아민의 결과를 보고 하고 있는데 이들의 결과와 잘 일치하였다.

추출계수의 비로부터 알칼리 금속 이온의 분리 고찰. 고정된 요오드화 음이온에 대한 각 리간드간의 추출계수의 비를 Table 3에 나타냈다. Na⁺/K⁺의 분리를 위한 추출 계수의 비는 crown ether dye-I에서 3.80으로 가장 높았으며 K⁺/Cs⁺의 추출계수 비는 crown ether dye-II에서 2.74로 제일 큰 값을 얻었다. 즉 추출 계수를 크게하기 위하여 donor number가 4.4인 니트로벤젠을 유기 용매로 사용한 결과 추출계수를 크게시킨 결과는 얻었으나 각 금속들의 상호분리는 기대에 미치지 못하는 결과를 얻었다.

따라서 알칼리 금속의 혼합용액에서의 상호 선택적 분리는 어려웠으나 각각의 금속의 추출은 Table 4에 표시한 바와 같이 대략 90%의 만족할만한 결과를 얻었다. 추출의 효율을 높이기 위해서는 적절한 용매 선택, 또는 음이온, pH 변화 등의 여러 인자들을 잘 선택함으로써 향상시킬 수 있다고 생각되며, 이들에 대한 연구가 더욱 요구된다.

이 논문은 1986년도 문교부 학부설연구소 지원 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

인 용 문 헌

1. C. J. Persen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
2. J. J. Christensen, D. J. Eatough and R. M. Izatt, *Chem. Rev.*, **74**, 351 (1974).
3. P. R. Danesi, H. Meider-Gorican, R. Chiarizia and G. Scibona, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1479 (1975).
4. B. E. Jepson and R. Dewitt, *ibid.*, **38**, 1175 (1976).
5. J. W. Mitchell and D. L. Shanks, *Anal. Chem.*, **47**, 642 (1975).
6. E. Mei, J. L. Dye and A. I. Popov, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1677 (1977).
7. E. Mei, J. L. Dye and A. I. Popov, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5308 (1977).
8. H. K. Frensdoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4684 (1971).
9. W. F. Kinard and W. J. Mcpowell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2947 (1981).
10. M. Jawaid and F. Ingman, *Talanta*, **25**, 91 (1978).
11. T. Twachido, A. Sadakane and K. Toei, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 629 (1978).

12. Y. Marcus and L.E. Asher, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1246 (1978).
13. Lohr, H.G. and Vogtle, F., *Acc. Chem. Res.*, **18**, 65 (1985).
14. M. Shiga, H. Nishida, H. Nakamura and M. Takagi, *Bunseki Kagaku.*, **32**, E293-E300 (1983).
15. H. Nakamura, H. Sakka, M. Takagi and K. Ueno, *Chemistry Letters.*, 1305-1306 (1981).
16. G.E. Pacey and B.P. Bubnis., *Anal. Letters.*, **13**, 1085 (1980).
17. G. E. Pacey, Y. P. Wu and B. P. Bubnis, *Analyst.*, **106**, 636 (1981).
18. H. Nakamura, H. Nishida, M. Takagi and K. Ueno, *Bunseki Kagaku.*, **31**, E131-E134 (1982).
19. Y. Yamashita, H. Nakamura, M. Takagi and K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1550 (1980).
20. E. Shohori, J.J. Grodzinsky, Z. Luz and M. Shporer, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7133 (1971).
21. M. Jawaid and F. Ingman, *Talanta.*, **25**, 91 (1978).
22. R. M. Izatt, R. E. Terry, D. P. Nelson, Y. Chan, D. J. Eatough, J. S. Bradshaw, L. D. Hansen, and J. J. Christensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 7626 (1976).
23. Niro Matsuura, Kisaburo Umemoto, Yasuyuki Takeda, and Atsuko Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1246 (1976).