

N,N-디메틸포름아미드 용액에서의 알칼리금속이온과 피리디노-아자크라운에테르와의 착물화 반응

金東洵 · 辛永國 · 金昌鎬[†] · 吳濟直[‡] · 全永信* · 金泰承

충북대학교 자연대학 화학과

[†]충북대학교 사범대학 과학교육과

[‡]공주대학교 화학교육과

*한국원자력연구소 화학분석실

(1991. 2. 1 접수)

Complexation of Pyridino-Azacrown Ethers with Alkali Metal Ions in N,N-Dimethylformamide

Dong Won Kim, Young-Kook Shin, Chang Suk Kim[†], Je Jik Oh[‡]

Young Shin Jeon*, and Tae Seung Kim

Department of Chemistry, College of Natural Sciences,
Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

[†]Department of Chemistry Education, College of Education,
Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

[‡]Department of Chemistry Education, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, Analytical Chemistry Department, Daejeon 305-606, Korea

(Received February 1, 1992)

요 약. 알칼리금속이온(Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺)과 아미드기를 포함하는 피리디노아자 크라운 화합물인 DBPDA와 PDA의 착물형성에 대한 안정도상수, *K*를 전기 전도도법을 이용하여 여러 온도에서 측정하였다. 각 온도에서 *K*값은 DBPDA의 경우 Cs⁺>K⁺>Rb⁺>Li⁺>Na⁺의 순서였으며, PDA의 경우는 Cs⁺>K⁺>Rb⁺>Li⁺>Na⁺이었다. 또한 DBPDA가 PDA보다 이들 알칼리 금속 이온에서 더 큰 *K*값을 보여주었다. 넓은 의미를 갖는 "Hole-Size-Selectivity" 원리에 이들 착물은 적용되지 않는 것으로 나타났다. 온도 변화에 따른 *K*값으로부터 ΔH 와 $T\Delta S$ 를 각각 구했으며, 이들 반응들은 엔탈피 기여에 따르는 착물형성반응으로 나타났다. 그러나 PDA의 경우 부분적인 엔트로피 항의 증가도 착물의 형성에 기여함을 알았다.

ABSTRACT. The stability constants, *K* for the complexation of alkali metal cations(Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, and Cs⁺) with both 4,5: 13,14-dibenzo-6,9,12-triaza-bicyclo [15,3,1] heneicosa-1 (21),7,19-trioxo-2,16-dione (DBPDA) and 6,9,12-trioxo-3,15,21-triaza bicyclo [15,3,1] heneicosa-1 (21),17,19-triene-2,16-dione (PDA) in N,N-Dimethylformamide (DMF) were determined conductometrically at various temperatures. At all the experiment temperatures, the *K* value sequences of the alkali metal ions with DBPDA and PDA are Cs⁺>K⁺>Rb⁺>Li⁺>Na⁺ and Cs⁺>K⁺>Rb⁺>Li⁺>Na⁺, respectively. The *K* values for DBPDA are larger those of PDA for alkali metal ions. The widely recounted "hole-size-selectivity" principle is not applicable to these complexation systems. From the *K* values obtained at different temperatures, ΔH and $T\Delta S$ for these complexation reactions were determined. The enthalpy change plays principal important role in the complex formation by DBPDA. However, in the case of PDA, the entropy change also contributes to its complex formation.

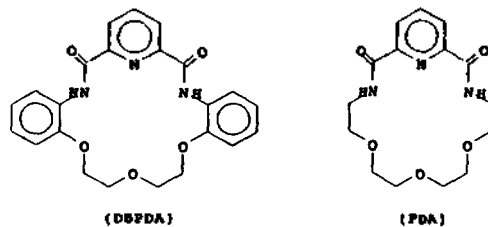
서 론

다양한 crown ether 화합물이 합성되면서 이러한 화합물과 금속이온과의 착물형성에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 거대고리 화합물의 리간드는 산소 또는 질소 등으로 다양하게 구성될 수 있으며, 이들 원자의 구성에 따라 금속이온과의 착물형성에 대한 안정도상수(stability constant)가 서로 다르게 될 것이다. 최근 산소와 질소 원자가 모두 포함된 아자크라운(azacrown) 화합물의 착물화반응에 대한 관심이 증대되고 있다. 특히 Kim 등²과 Lamb 등³이 아미드가 포함된 아자크라운에 대한 알칼리금속과의 착물형성 특성을 보고한 바 있는데, 그들은 착물형성에 크라운화합물의 고리에 결합한 아미드의 카르보닐산소와 고리에 있는 질소원자가 리간드로서 다양하게 기여할 수 있음을 언급하였다. 그러나 아미드가 포함된 아자크라운에 관한 착물화반응에 대한 연구는 아직 활발하게 진행되고 있지 않다. 금속이온과 리간드와의 착물형성에 대한 안정도상수 및 열역학적 값은 다양한 방법으로 결정할 수 있다. 안정도상수를 결정하는 방법으로는 열량적정법^{4,5} 전위차법⁶ 전기전도도법^{7,8} 및 플라로그래피법⁹ 등이 이용되고 있는데, Evans 등⁷의 여러 연구에서¹⁰ 전기전도도법으로 안정도상수를 결정하는 방법에 대한 유용성이 언급된 바 있다. 그들은 DC-18-crown-6, DB-18-crown-6 등의 크라운에테르 화합물을 이용하여 매우 묽은 반응물의 농도에서 알칼리금속이온에 대한 안정도상수를, 1:1 착물을 형성한다고 가정한 후 전기전도도법으로 결정하였는데, 이러한 안정도상수의 측정방법은 아자크라운 화합물의 착물형성에 대하여 유용하게 이용될 수 있다. 본 연구에서는 아미드기를 포함하는 피리디노아자크라운 화합물인 DBPDA와 PDA를 합성하여^{2,11} 알칼리금속이온에 대한 이 화합물의 착물화반응의 특성을 전기전도도법으로 조사하고 온도 변화에 따른 착물의 안정도상수값을 이용하여 이에 대한 열역학적 값을 구하고자 하였다.

실험 및 방법

기기 및 시약. 전기전도도 측정은 TACUSSEL (type CD 78)을 사용했고, 이때 사용된 Cell은 TA-

CUSSEL CMO₂/88G이며, Cell 상수는 2.03이었다. 전도도 보정은 YSI3161의 1000 mho/cm($\pm 0.25\%$) 25°C를 이용하였다. Water Jacket의 50 ml 용기에 수분 및 공기의 혼입을 방지하기 위해 고순도 아르곤가스를 미량 흘려 주었다. 온도의 조절을 위해 HAAKE A 80 Water Bath를 사용했다. DBPDA와 PDA는 이미 보고된 바와 같은 방법으로 합성하여^{2,11} 사용하였으며, 이들의 구조는 다음과 같다.



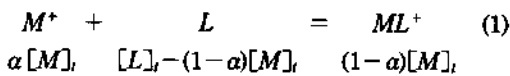
리튬, 나트륨, 세슘의 과염소산염은 Aldrich사 제품으로 탈염수로 재결정하였다. 과염소산칼륨은 Merck사 제품(99.5%)으로 정제하지 않고 사용하였다. 과염소산투비륨은 염화투비륨(Strem chemicals)의 수용액에 같은 당량의 과염소산(Aldrich)용액을 첨가하여 얻었고, 1:1 메탄올-물 혼합용액으로 재결정하였다. 모든 과염소산염들은 사용하기 전에 140°C, 3 mmHg에서 24시간 동안 건조하여 사용하였다. 용매로 사용한 N,N-dimethylformamide (Merck사 시약)은 두번번에 걸쳐 감압 재증류한 70% 정도의 것을 받아 molecular sieve 4A (Aldrich사 시약)을 깨끗이 씻어 건조한 후 증류한 DMF 용액에 넣어 48시간 방치한 후 사용하였다.

이때 정제된 DMF의 비전도도(specific conductance)는 $6 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이었다.

전도도 측정. 알칼리금속이온들과 아자크라운과의 착물에 대한 안정도상수는 다음과 같이 얻었다.¹² 알칼리금속의 과염소산염($5 \times 10^{-4} M$, 10 ml)의 DMF 용액을 Cell에 넣은 다음, 용액의 전기전도도를 측정하고, 아자크라운에테르의 전체 농도를 전체 알칼리금속이온 농도의 4-5배까지 리간드($1 \sim 2 \times 10^{-2} M$)의 DMF 용액으로 마이크로뷰렛을 이용하여 일정량씩 첨가하여 전도도를 측정했으며, 온도는 5, 15 및 25°C에서 각각 측정하였다.

결과 및 고찰

양이온이 리간드와 배위결합을 하면 그의 이온이 동도(ionic mobility)가 달라지게 된다. 따라서 크라운에테르를 첨가하면 이온용액의 전기전도도가 변하며, 이러한 변화는 금속이온과 리간드에 의해 형성되는 착물의 양에 의존하게 될 것이다¹⁴. 매우 묽은 실험적 조건 하에서 많은 크라운에테르들이 알칼리 금속 이온들과 1:1 착물을 형성한다고 보고된¹⁵ 바와 같이 측정된 당량전도도값, Λ 를 전체 금속이온농도 대 전체 리간드농도비에 대해 도시했을 때 직선이 얻어지는 것으로 보아 알칼리금속이온과 1:1 착물을 형성한다고 가정할 수 있으며, 착물형성에 대한 평형반응식은 다음과 같다.



여기서 M^+ , L 그리고 α 는 알칼리금속양이온, 크라운에테르 및 해리된 알칼리금속이온의 분율이다. 따라서 착물의 안정도상수, K 는 다음과 같이 정의된다.

$$K = [ML^+]/[M^+][L] = (1-\alpha)/\alpha[L] \quad (2)$$

측정된 전기전도도, κ 는 다음과 같다.

$$\kappa = \kappa_{M^+} + \kappa_{ML^+} \quad (3)$$

여기서 κ_{M^+} 는 알칼리금속이온의 전기전도도이고 κ_{ML^+} 는 알칼리금속이온과 크라운착물의 전기전도도이다. Λ 는 다음과 같다.

$$\Lambda_{M^+} = \kappa_{M^+}/[M^+] = \kappa_{M^+}/\alpha[M]_i \quad (4)$$

$$\Lambda_{ML^+} = \kappa_{ML^+}/[ML^+] = \kappa_{ML^+}/(1-\alpha)[M]_i \quad (5)$$

여기서 Λ_{M^+} 는 알칼리금속염의 당량전기전도도이고, Λ_{ML^+} 는 크라운에테르의 알칼리금속염 착물의 당량전기전도도이다. (4)식과 (5)식의 결과처럼, (3)식도 다음과 같이 변형될 수 있다.

$$\Lambda = \kappa/[M]_i = \alpha \Lambda_{M^+} + (1-\alpha) \Lambda_{ML^+} \quad (6)$$

이 식에서의 당량전도도는 각 이온에 의해 나타난 전도도의 평균값임을 의미한다. 크라운화합물의 농도는 $1.1 \times 10^{-3} M$ 로 낮게 유지됨으로 점도변화는 무시할 수 있고, 전해질 농도가 일정하게 유지되기 때문에 내부이온효과로부터 야기되는 주요 보정은

하지 않았다. 그러므로 크라운용액은 일정한 이온 강도하에서 common anion과 혼합된 전해질 용액으로 간주할 수 있다. Common anion의 이동에 대한 서로 다른 활동도를 가진 여러 양이온들의 영향때문에 두번째 수정이 필요한데, Kell과 Gorden은 KCl-LiCl 혼합물의 측정에서 실험적인 오차에 비교해 볼 때, 이러한 수정은 거의 무시할 정도로 작다고 지적했다¹⁴. (6)식의 결과처럼 (2)식은 다음과 같이 바뀌 쓸 수 있다.

$$K = (\Lambda_{M^+} - \Lambda)/(\Lambda - \Lambda_{ML^+}) [L] \quad (7)$$

여기서 $[L] = [L]_i - [L]_i(\Lambda_{M^+} - \Lambda)/(\Lambda_{ML^+} - \Lambda)$ 이다. K 값은 $[M]$ 에 대한 $[L]$ 의 값이 무한대로 클 때 Λ_{ML^+} 의 값은 Λ 값으로부터 계산된다. 실제의 K 값과 Λ_{ML^+} 값은 Marquardt Algorithm을 사용해서 nonlinear least-square analysis로 계산된다¹⁵.

본 연구에서의 전도도 측정은 여러 온도에서 DBPDA 및 PDA를 리간드로 하여 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘의 과염소산염의 DMF용액에서 수행하였다. 크라운에테르를 과염소산염에 첨가하면 즉시 착물을 형성함으로 일정한 값의 전도도를 유지하였다. 각 온도에 대한 DBPDA와 과염소산세슘의 DMF용액에서의 Λ 대 $[L]_i/[M]_i$ 의 관계를 Fig. 1에 나타내었으며, PDA에 대해서는 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 리간드 농도가 증가함에 따라 Λ 가 감소하여 착물이 형성됨을 알 수 있었다. 다른 알칼리금속의 과염소산염에 대한 결과는 도시하지 않았으며, 실험값으로부터 (7)식을 이용하여 같은 방법으로 K 값을 구하였다¹⁵. 25°C에서 DBPDA에 의한 실험결과는 Kim 등²의 실험결과와 거의 같은 값이 얻어졌다. 알칼리금속이온과 DBPDA와의 착물형성에 대한 안정도상수값의 순서는 $Cs^+ > K^+ > Rb^+ > Li^+ > Na^+$ 임을 보여주었는데, PDA의 경우도 $Cs^+ > K^+ > Rb^+ > Li^+ > Na^+$ 의 순서였다(Table 1). 그러나 루비듐과 칼륨은 거의 유사한 값으로 두 크라운화합물의 알칼리금속에 대한 착물형성의 경향은 유사한 것으로 보여진다. 이러한 경향은 일반적으로 예상되는 cavity-이온반경비율의 효과와는 다른 결과로서, 특히 세슘이온의 상대적으로 큰 안정도상수의 값은 크라운화합물의 구조에서 고리의 밖으로 향하고 있는 카르보닐 산소와의 상호작용에 기인하는

Table 1. Log K , ΔH , and $T\Delta S$ values for the complexation of alkali metal ions both DBPDA and PDA in DMF

Azacrown	Cation	log K (at 25°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	$T\Delta S$ (kJ·mol ⁻¹)
DBPDA ^a	Li ⁺	2.32±0.03	-13.7	-0.5
	Na ⁺	2.03±0.03	-13.8	-2.2
	K ⁺	2.51±0.02	-18.6	-4.3
	Rb ⁺	2.42±0.03	-15.7	-1.9
	Cs ⁺	2.71±0.05	-27.0	-11.5
PDA	Li ⁺	1.83±0.01	-8.8	1.6
	Na ⁺	1.74±0.04	-10.0	-0.1
	K ⁺	1.98±0.02	-8.2	3.1
	Rb ⁺	2.03±0.03	-8.1	3.5
	Cs ⁺	2.61±0.03	-14.8	-0.1

^aRef. 2.

것으로 여겨진다¹⁶. 이것은 원자반경이 가장 큰 세슘에 대하여 가장 효과적일 것이다. 한편 리튬이온의 경우 가장 작은 안정도값이 예상되는데 오히려 칼륨이온보다 다소 큰 값을 보여주었다. 크라운화합물을 이루고 있는 피리딘, 아미드 또는 벤젠고리의 구조가 큰 공명구조를 형성하여 질소 리간드 쪽의 평면구조를 강화시켜 주며, 다른 쪽에 포함된 산소 원자들이 질소와 구분되는 공간을 형성하게 된다. 이때 보다 Hard한 리튬이온이 산소쪽으로 치우쳐 고리와 효과적으로 상호작용할 수 있을 것이다. 따라서 DBPDA나 PDA는 일반적인 크라운에테르의 리간드보다 복잡한 결합자리를 가지고 있다할 것이다.

또한 DBPDA 착물의 K 값은 각 온도에서 PDA보다 모두 큰 값을 보여주었다. PDA에 비해 DBPDA는 두개의 벤젠고리를 갖고 있으며, 이것은 전자의 비편재화에 의한 아자크라운고리의 평면구조를 PDA보다 더욱 강화시켜 줄 것이다. 그리고 이러한 구조적 차이는 두 아자크라운 화합물의 안정도상수에 영향을 주는 요인이 된다. 그러나 이러한 구조의 차이가 어떻게 영향을 미칠 것인가에 대한 결론은 분명치 않다. 반면에 전자를 잡아당기는 성질을 가지는 벤젠고리의 존재는 리간드와 양이온과의 친화력을 감소시키게 되는데, 이러한 효과와는 달리 실험에서 얻은 안정도상수값은 반대의 결과를 보여주었다. 이러한 안정도상수값에 대한 실험결과는 착

물형성에 대한 열역학적 결과로부터 부분적으로 설명할 수 있을 것이다.

여러 온도에서 측정된 K 값으로부터 착물형성에 대한 열역학적인 값, 즉 ΔH 및 $T\Delta S$ 가 결정되고 이들 결과를 Table 1에 나타내었다. 여기서 대부분 착물형성반응의 엔탈피는 큰 음의 값을 보여 주어 전체반응의 자유에너지의 값이 음의 값을 갖게 함으로 이 반응이 엔탈피의 의존도가 크다는 것을 알 수 있다. 특히 안정도상수의 값이 가장 큰 세슘에 대하여 가장 큰 음의 엔탈피값이 나타났다. PDA에 대한 ΔH 는 DBPDA 보다 작은 음의 값을 갖는데, 이것은 안정도상수의 값에 대한 결과와 일치하는 것이다. 그러나 같은 아자크라운 화합물에 대한 안정도상수값의 순서는 작은 엔탈피값의 차이를 보여주는 경우에 엔트로피에 의해 결정되기도 한다. 리튬의 경우 나트륨보다 음의 엔탈피 값이 작았는데, 이러한 엔탈피의 감소는 상대적으로 큰 엔트로피 값에 의해 전체적인 안정도상수값의 크기가 나트륨보다 큰 값을 갖는다. 리튬에 대한 엔트로피값의 변화는 착물형성의 구조와 무관하지 않을 것이다. 즉 거대고리 내부의 산소원자쪽에 치우쳐 결합하는 것은 다른 금속이온보다 더 작은 엔트로피의 변화를 가져오게 할 것이다.

한편 DBPDA의 경우 $T\Delta S$ 항의 값이 모두 음의 값을 보여 주어 일반적인 착물의 형성반응, 즉 엔트로피가 감소하는 반응임을 보여 주었다. 반면에 PDA의 경우 $T\Delta S$ 항의 값이 양의 값을 갖거나 아주 작은 음의 값으로 나타났는데, 이러한 결과는 일반적인 착물화반응과는 다른 것이다. 왜냐하면 리간드와 금속의결합은 대부분 엔트로피의 감소를 의미하기 때문이다. 여기서 엔트로피의 증가는 리간드 및 금속이온과 용매와의 상호작용에서 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 벤젠고리가 없는 PDA가 극성이 큰 DMF용매와 더 크게 상호작용하여 착물화반응에 용매가 크게 영향을 미칠 것이다. 착물화반응에 대한 엔트로피값에 용매화 반응의 결과가 영향을 미쳐 엔트로피를 증가시킬 수 있다. 따라서 PDA의 경우는 엔탈피뿐만 아니라 엔트로피도 부분적으로 착물형성에 기여하게 된다. 이것은 크라운 화합물과 금속이온과의 착화물반응은 이들의 배위 결합 이외에 용매에 의한 열역학적 효과를 고려해야

함을 보여주는 결과이다.

다양한 용매에서의 아자크라운화합물의 금속이온에 대한 착물화반응에 대한 연구는 크라운화합물의 금속이온에 대한 착물화반응 메커니즘의 규명에 기여하게 될 것이다.

본 연구는 1990년도 교육부 기초과학연구 학술연구 조성비로 이루어졌으며, 이에 대하여 감사한다.

인 용 문 헌

1. G. W. Gokel and S. H. Korzeniowski, "Macrocyclic Polyether Syntheses", Springer Verlin, Berlin, 1982.
2. D. W. Kim, Y. K. Shin, J. J. Oh, and J. H. Yang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **12**(6), 591-592 (1991).
3. J. d. Lamb, R. M. Izatt, C. S. Swain, J. S. Bradshaw, and J. J. Christensene, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 476 (1980).
4. J. J. Christensene, J. Ruckman, D. J. Etough, and M. R. Izatt, *Thermochim Acta*, **3**, 203 (1972).
5. D. J. Eatough, J.J. Christensene and R.M. Izatt, *ibid.*, **3**, 219 (1972).
6. H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 600 (1971).
7. D. F. Evans, *J. Solution Chem.*, **1**, 499 (1972).
8. Y. Makeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2040 (1982).
9. J. Massaux, J. F. Dexeux and G. Duyckarts, *J. C. S. Dalton*, 865 (1980).
10. E. Shchori and J. J. Grozinski, *Isr. J. Chem.*, **11**, 243 (1973).
11. E. Weber and F. Vögtle, *Chem. Ber.*, **109**, 1803 (1976).
12. J. E. Lind wolenik and R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1557 (1959).
13. Takeda, H. Yano, M. Ishibashi and H. Isosumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 72 (1980).
14. C. J. Pedersen and H. X. Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **11**, 156 (1972).
15. R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, and J. J. Christensen, *Chem. Rev.*, **85**, 271 (1985).
16. J. L. Kuester and J. H. Mize, "Optimization Technique With Fortran", McGraw-Hill, New York (1973).
17. G.R. Newkome and T. Kawato, *Tetrahedron Letters*, **47**, 4643 (1978).