

## 알칼리 금속이온들과 DBPDA 이온교환체와의 결합특성

金東潤 · 金昌錫<sup>†</sup> · 崔琪泳<sup>‡</sup> · 全永信<sup>§</sup>

충북대학교 자연과학대학 화학과

<sup>†</sup>충북대학교 사범대학 과학교육과

<sup>‡</sup>목원대학교 화학과

<sup>§</sup>한국원자력연구소 분석화학연구실

(1992. 12. 21 접수)

## Binding Properties of Alkali Metal Ions with DBPDA Ion Exchanger

Dong Won Kim, Chang Suk Kim<sup>†</sup>, Ki Young Choi<sup>‡</sup>, and Young Shin Jeon<sup>§</sup>

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

<sup>†</sup>Department of Chemistry Education, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

<sup>‡</sup>Department of Chemistry, Mokwon University, Daejeon 301-729, Korea

<sup>§</sup>Korea Atomic Energy Research Institute, Analytical Chemistry Department,  
Daejeon 305-606, Korea

(Received December 21, 1992)

**요 약.** 고분자물질을 지지된 아자크라운 에테르(polymer supported azacrown ether: DBPDA ion exchanger)를 합성하고, 이 이온교환체와 Li, Na, 그리고 K의 피크레이트염과의 이온결합능에 대하여 알아보았다. 그리고, DBPDA 이온교환체와 알칼리 피크린산염의 에테르형 용매내에서 알칼리 금속이온들의 결합상수(binding constant:  $K_b$ )를 분광광도법을 통하여 구하였다. 그 결과, 결합상수의 크기는  $Li < Na < K$  순으로 증가하였으며, 리간드와 1:1 착물을 형성한다는 것을 알 수 있었다. 또한 이들의  $K_b$  값들은 용매 및 온도 등과 같은 것들에 의하여 변화하였으며, 그 값들은  $2 \times 10^3 \sim 4 \times 10^4 M^{-1}$  범위내에 있었다. 한편 이들 착물형성 과정에서의 엔탈피 및 엔트로피 변화,  $\Delta H$  및  $\Delta S$ 는  $10 \sim 40^\circ C$  온도 범위내에서 van't Hoff plot으로부터 구했으며, 이들의 값들은 각각,  $-2.71 \sim -3.79$  kcal/mol과  $-16.52 \sim -20.57$  eu 범위내에 있었다.

**ABSTRACT.** Synthesis of polymer-supported azacrown ether ion exchanger, ((4, 5):(13, 14)-dibenzo-6,9,12-trioxa-3,15,21-triazabicyclo[15.3.1]heneicosa-1(21),17,19-triene-2,16-dione: DBPDA ion exchanger), and its ion binding ability to alkali metal ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) picrates were studied. The binding constants ( $K_b$ ) of DBPDA ion exchanger to the alkali metal picrates in ether type solvents were obtained by spectrophotometry. Binding constants of alkali metal ions were in the order to  $Li < Na < K$ , and alkali metal ions were formed 1:1 complexes with ligands of DBPDA ion exchanger. Also,  $K_b$  was found to depend on the variables such as solvent and temperature. The binding constants for the complexes were obtained in the ranges of  $2 \times 10^3 \sim 4 \times 10^4 M^{-1}$ . In order to obtain the enthalpy ( $\Delta H$ ) and entropy changes ( $\Delta S$ ) in the complexation process,  $K_b$  were plotted against the temperature in the ranges of  $10 \sim 40^\circ C$  according to the van't Hoff theory. Enthalpy and entropy changes were found in the ranges of  $-2.71 \sim -3.79$  kcal/mol, and  $-16.52 \sim -20.57$  eu, respectively.

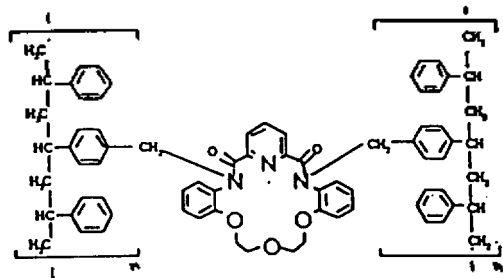
서 론

로 다양하게 구성될 수 있으며, 이들 원자의 구성에 따라 금속 이온과의 착물형성에 대한 안정도상수  
저대고리화합물의 리간드는 산소 또는 질소 등으로

(stability constant)가 서로 다르게 될 것이다. 최근 산소와 질소 원자가 모두 포함된 아자크라운(azacrown) 화합물의 착물화반응에 대한 관심이 증대되고 있다. 특히 Kim 등<sup>2</sup>과 Lamb 등<sup>3</sup>이 아미드가 포함된 아자크라운에 대한 알칼리 금속과의 착물형성 특성을 보고한 바 있는데, 그들은 착물형성에 크라운 화합물의 고리에 결합한 아미드의 카르보닐 산소와 고리에 있는 질소 원자가 리간드로서 다양하게 기여할 수 있음을 언급하였다.

보통의 크라운 에테르류는 그 합성방법이 쉽지 않고, 화학반응에서 이들 거대고리 리간드들을 이용하는 데 있어 일반적으로 회수조작이 까다로워, 단 한번 사용으로 그치고 만다. 그러나, 고분자물질로 지지된 거대고리 리간드들은<sup>4-7</sup> 화학반응 후 간단한 분리조작으로 재생하여 연속 사용할 수 있다는 장점이 있으며, 반응조건에 따라 화학적 안정도도 우수함이 알려져 있다<sup>8</sup>.

본 연구실에서는 이미 새로운 거대고리화합물인 디벤조 피리디노-트리아자크라운에테르{(4,5)-(13,14)-dibenzo-6,9,12-trioxa-3,15,21-triazazabicyclo[3.1.1]heneicosa-1(21),17,19-triene-2,16-dione : DBPDA}를 합성하여, 알칼리금속 원소에 대한 안정도 상수를 구한 바 있다<sup>8</sup>. 그러므로 본 연구에서는 이것을 리간드로 사용하여, Merrifield's resin에 공중합시켜 새로운 이온교환체를 만들려고 하는 것이다. 그리고 tetrahydrofuran(THF), dioxane 내에서 알칼리 피크레이트염을 이용하여 알칼리 금속양이온(Li, Na, K)에 대한 결합상수를 분광광도법에 의해 구하고, 결합상수에 영향을 미칠 것으로 예상되는 용매효과, swelling 효과, 양이온의 이온반경에 따른 효과 및 온도의존성 등에 관한 여러 영향들을 알아보고자 한다. 아래에 새로 합성한 DBPDA 이온교환체의 구조를 나타내었다.



## 실 험

**기기 및 시약.** 원소분석에는 Perkin-Elmer, Model 240C, Elemental Analyzer를 사용했고, DBPDA 이온교환체에 대한 alkali picrate의 결합상수 측정은 Safas, model. 170, UV-Spectrophotometer를 사용하여 구하였다. 온도조절을 위해서는 HAAKE A80, Water Bath를 이용하였다. 그리고 IR과 thermogravimetric analysis는, Jasco 210A Spectrometer와 Perkin-Elmer 7 Thermal Analysis System을 사용하여 측정하였다. 또한, 원소분석은 Perkin-Elmer model 240C Elemental Analyzer를 사용하였다. Picric salt를 얻기 위해 사용한 시약은 LiOH, NaOH, KOH 및 picric acid 였으며, 모두 Merck 제품이었다. THF는 Merck사 제품을, dioxane은 일본의 Shinyo 제품을 구하여 용매로 사용하였다. 또한 리간드로 사용한 피리디노-트리아자크라운(DBPDA)은 이미 보고된 바와 같이 합성하여 사용했다<sup>8</sup>. Merrifield 수지는 Sigma Chemical Company 제품을 구하여 사용하였다.

**DBPDA 이온교환체의 합성.** 기능성 crown ether를 다공성 polystyrene에 graft 시키는 방법은 몇 가지가 있는데<sup>6,10,11</sup>, 본 연구에서 수행한 방법은 아래와 같다. 500 ml 3구 둥근 flask에 냉각장치와 2개의 분액깔대기를 부착하고, 이중 하나의 분액깔대기에 2 ml triethylamine과 0.839 g(2 mmol)의 DBPDA를 용해시킨 250 ml의 dry benzene 용액을 넣고, 다른 한쪽의 분액깔대기에는 2.94 g(4 mmol)의 Merrifield resin과 50 ml dry benzene을 넣은 다음 두 개의 깔대기 cock를 열고 천천히 섞으면서 질소가류 하에서 80°C로 72시간 동안 교반하면서, 환류시켰다. 반응혼합물을 방냉하고 여과한 후 triethylamine hydrochloride를 제거하기 위해 물로 씻고, 남은 벤젠층은 진공건조시켰다. 여기서 얻은 잔류물을 벤젠용액으로부터 재결정하여 옅은 노란색의 polymer supported pyridino triazacrown ether (DBPDA ion exchanger)을 얻었다.

이의 확인은 IR(KBr) spectrum에서  $-CH_2-Cl(690\text{ cm}^{-1})$  피크의 강도가 약화되었음을 통하여 가능하였다. 이것은  $-CH_2-Cl$ 과  $-NH$  groups 사이에 결합이 이루어졌음을 의미하는 때문이다. DBPDA 이온교환체의 degradation temperature는 369~476°C였

고,  $T_{max}$ 는 399°C였다. 이것은 Merrifield resin의 320~465°C 및  $T_{max}=375^\circ\text{C}$ 에 비하여 약간 높은 온도이다. 또한 원소분석 결과는 C: 82.2(81.3%), H: 6.9(7.0%), O: 7.3(7.9%), N: 3.8(3.5%)였으며, 괄호 속의 값은 원소분석에 의하여 발견된 값이다.

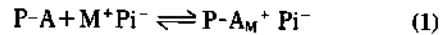
#### DBPDA 이온교환체의 이온 결합상수 측정

**Alkali Picrate의 제조**<sup>12</sup>, LiOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  및  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 의 알칼리 금속염들의 수용액에 각각 picric acid 수용액을 첨가하면서 교반하였다. 이렇게 중화시킨 다음, crude picrate 염들을 여과한 후 물로부터 재결정하여 다시 여과하였다. 그리고 24시간 동안 진공전조(30 mmHg, 80°C)하여 냉암소에 두고 사용했다.

**Binding Constant의 측정.** DBPDA 이온교환체 10 mg을 polyethylene vial에 넣고 온도를 25°C로 일정하게 한 후 각각 알칼리 피크레이트 stock solution을 넣고 평형에 도달될 때까지 교반하였다. 이때 평형에 도달하는데 필요한 시간은 용매에 의존하며, 일반적으로 30분이면 충분하였다. 용액중의 DBPDA 이온교환체와 결합한 알칼리 피크레이트 및 결합하지 않고 남아 있는 free picrate 금속염이 평형에 도달한 후 일정시간 정치한다. 그런 다음 free picrate 염의 농도를 UV-Spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. 이 경우, THF 내에서의 Li, Na, K picrate의  $\lambda_{max}$ 는 각각 333 nm( $\epsilon_{max}=15,300$ ), 351 nm( $\epsilon_{max}=16,500$ ), 및 357 nm( $\epsilon_{max}=16,800$ )이고<sup>13,14</sup>, dioxane에서는 Na와 K에 대하여 각각 347 nm( $\epsilon_{max}=14,400$ ), 349 nm( $\epsilon_{max}=14,600$ ) 임이 알려져 있다<sup>5</sup>. 측정된 피크레이트 용액을 다시 반응기로 되돌려 넣고, 진한 모액의 피크레이트 용액을 넣어 평형마다 free picrate 농도를 측정했다. 여기서 사용된 picrate의 농도는 일반적으로  $10^{-5}$ ~ $10^{-4}$  M 범위내에 있었다.

#### 결과 및 고찰

**DBPDA 이온교환체의 이온결합 특성.** DBPDA 이온교환체에 대한 alkali metal picrate의 결합상수 ( $K_b$ )는 다음과 같은 과정을 통하여 구할 수 있다. 다음과 같이, DBPDA 이온교환체와 metal picrate가 반응하였다고 생각하자. 그러면 아래와 같은 식이 성립할 것이다.



위의 식에서 P-A와  $\text{P-A}_\text{M}^+\text{Pi}^-$ 는 각각 free DBPDA 이온교환체 및 picrate와 결합한 DBPDA 이온교환체를 나타내고,  $\text{M}^+\text{Pi}^-$ 는 용액 중에 남아 있는 free picrate(A)를 가리킨다. 그리고 그 농도는 UV-Spectrophotometer에 의하여 측정할 수 있다. 식 (1)에서 전체 DBPDA 이온교환체의 농도를 P-A<sub>t</sub>로 하고, 알칼리 피크레이트와 착물을 형성하는 DBPDA 이온교환체 ligand 수를 1/n로 가정하면, (2) 식이 성립되며 결합한 피크레이트 농도는 (3)식으로부터 구할 수 있다.

$$\text{P-A}_\text{t} = \text{P-A} + [\text{P-A}_\text{M}^+\text{Pi}^-] \quad (2)$$

$$[\text{B.P.}] = [\text{M}^+\text{Pi}^-]_{\text{total}} - [\text{M}^+\text{Pi}^-]_{\text{free}} \quad (3)$$

식 (1)~(3)으로부터 얻어지는 다음의 Klotz 식<sup>6,15</sup>으로부터 DBPDA 이온교환체의 picrate 염에 대한 결합상수를 구할 수 있다. 여기서 B.P.는 binding picrate의 농도를 나타낸다.

$$1/r = 1/n + 1/n \cdot K_b \cdot A \quad (4)$$

여기서  $1/r$ 은  $[\text{P-A}_\text{t}]/[\text{P-A}_\text{M}^+\text{Pi}^-]$ 이며,  $1/r$ 을  $1/A$ 에 대하여 plot하면, 그 절편이  $1/n$ , 즉 결합한 DBPDA 이온교환체 리간드 수가 되고, 기울기로부터  $K_b$ 를 구할 수 있다. 여기서 A는 free picrate의 농도를 가리킨다.

DBPDA 이온교환체에 결합하는 picrate와 용액 중에 남아 있는 picrate가 평형에 도달하는데 필요한 시간은 DBPDA 이온교환체에 의한 양이온의 uptake rate로부터 결정되며, 이온교환수지를 팽윤시키면 평형에 이르는 속도가 빠른 것으로 나타났다. 일반적으로 DBPDA 이온교환체를 미리 팽윤시킬 경우, THF에서는 약 30분, dioxane에서는 약 50분 지나면 평형에 도달하였다.

DBPDA 이온교환체에 대한 알칼리 피크레이트의 결합상수를 식 (4)에 따라 구하였다. 그리고  $1/r$  대  $1/A$ 를 plot하여 Fig. 1에 나타내었다. 좋은 선형관계임을 알 수 있고, 또한 절편이 1을 지나는 것으로 보아, 1:1 착물을 이룬다는 것을 알 수 있다. 이는 원소분석 결과에서 보인 0.91 mmol/g(N 기준), 0.98 mmol/g(O 기준) 보다 약간 큰 값을 보였지만, 거의

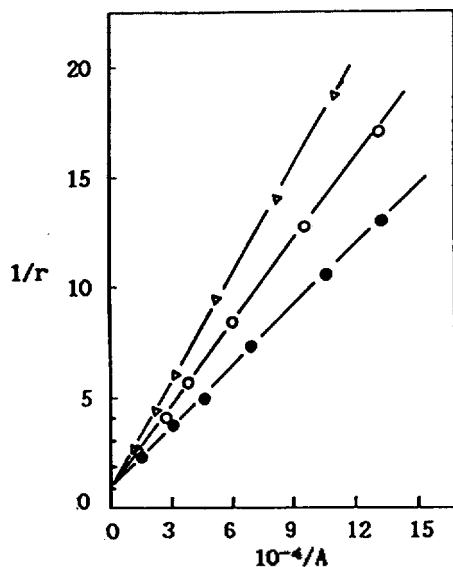


Fig. 1. Binding of alkali picrates to DBPDA ion exchanger in THF at 25°C.  $\Delta$ , Li;  $\circ$ , Na;  $\bullet$ , K.

Table 1. Binding constants,  $K_b$  of alkali picrates to DBPDA ion exchanger in ether type solvents

Temp. (°C)	$K_b \times 10^{-3}, M^{-1}$					
	Li		Na		K	
	THF	Dioxan	THF	Dioxane	THF	Dioxane
10	5.45	15.43	18.21	19.82	29.65	40.09
20	4.06	10.12	14.72	15.25	20.58	31.26
30	3.25	7.08	8.09	9.97	15.02	24.76
40	2.38	5.32	6.52	7.26	9.24	16.92

일치하는 값이다. 착물형성시 평형에 도달하는데 영향을 주는, 용매의 swelling power는 dielectric constant( $\epsilon$ )가 증가함에 따라, 즉 용매의 polarity가 클수록 증가하였다. 즉 polarity가 클수록 평형에 도달하는 시간이 감소하였다. 결합상수,  $K_b$ 값은 THF ( $\epsilon=7.4$ ) 보다는 dioxane( $\epsilon=2.2$ )일 때가 더 크게 나타났고, Li<Na<K 순으로 증가하였고, 용매 영향을 많이 받은 것으로 나타났다.

DBPDA 이온교환체와 알칼리 피크레이트와의 착물 형성은 10~40°C 온도 범위에서의  $K_b$ 값을 최소자승법으로 구하여 Table 1에 정리하였으며, 또한 이를 van't Hoff 방법으로 plot하여 Fig. 2~4에 나타내었다. 일반적으로 온도가 낮을 수록 알칼리 피

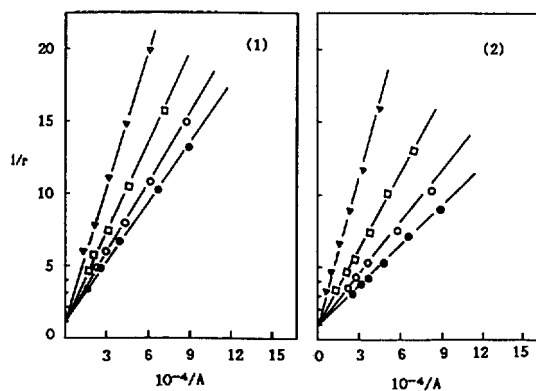


Fig. 2. Binding of Li-picrates to DBPDA ion exchanger in THF (1) and dioxane (2).  $\bullet$ , 10°C;  $\circ$ , 20°C;  $\square$ , 30°C;  $\Delta$ , 40°C.

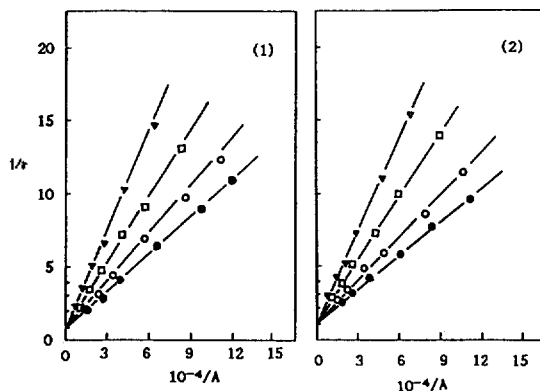


Fig. 3. Binding of Na-picrates to DBPDA ion exchanger in THF (1) and dioxane (2).  $\bullet$ , 10°C;  $\circ$ , 20°C;  $\square$ , 30°C;  $\Delta$ , 40°C.

크레이트에 대한  $K_b$ 값은 커졌으며, Li<Na<K picrate 순으로  $K_b$ 값이 증가하였다. 또한 THF에서 보다는 dioxane 용매에서 더 큰  $K_b$ 값을 보였다. 엔탈피 변화,  $\Delta H$ 는 Fig. 5의 기울기로부터 구하였으며, 여기서 착물형성 반응의 엔탈피는 모두 음의 값을 보여주었고, 엔탈피 의존도가 그다지 크지 않음을 보여주고 있다. 그리고 엔트로피 주도형 반응을 알 수 있었다. 결합상수가 큰 Na와 K가, Li 보다는 큰 엔탈피 값을 보여주었다.

엔트로피 변화는  $\Delta S = \Delta H/T + R \ln K_b$  식으로부터 얻었으며 이를 Table 2에 나타냈다.  $\Delta H$ 값은 -2.71 ~ -3.79 kcal/mol 범위내에 있으며, 이와 같은 사실은 DBPDA 이온교환체와 알칼리 피크레이트의

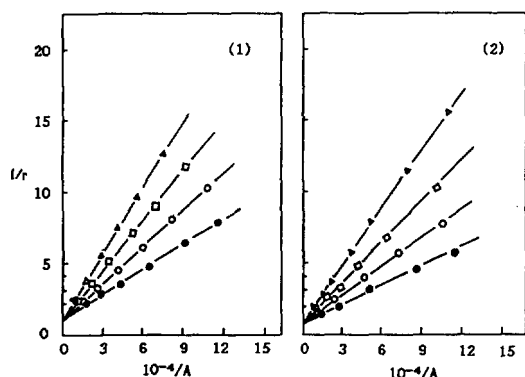


Fig. 4. Binding of K-picrates to DBPDA ion exchanger in THF (1) and dioxane (2). ●, 10°C; ○, 20°C; □, 30°C; △, 40°C.

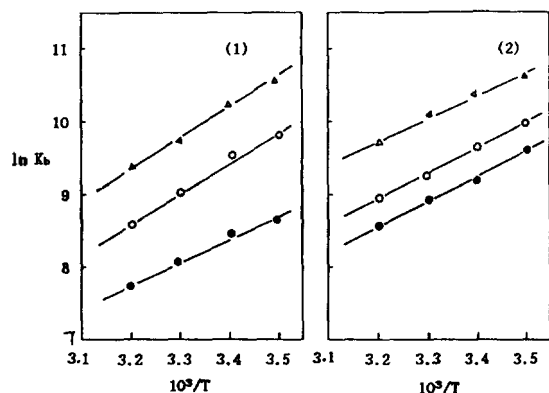


Fig. 5.  $\ln K_b$  vs.  $T^{-1}$  plots for reaction of DBPDA ion exchanger with alkali picrates in THF (1) and dioxane (2). ●, Li, ○, Na, △, K.

착물형성 반응이 발열반응임을 나타내는 것이다. 또한  $\Delta S$ 의 값은  $-16.52 \sim -20.57$  eu 범위내에 있으며, 이는 계의 무질서도가 감소하는 것을 의미하는 것이다. 따라서, 이와 같은 사실은 DBPDA 이온교환체와 alkali metal ion들이 서로 결합하여 complex를 이룰 때, 계의 안정도와 질서가 증가한다는 것을 나타내는 것이다. 그리고 이것은 새로 만든 DBPDA 이온교환체가 alkali metal에 대한 좋은 이온교환능과 흡착능을 가지고 있음을 알려주는 것이다.

본 연구는 1991년도 교육부 기초과학연구소 학술연구 조성비로 이루어졌으며, 이에 대하여 감사

Table 2. Enthalpy and entropy changes of alkali picrates to DBPDA ion exchanger in ether type solvents

Alkali Picrates	$-\Delta H$ (kcal/mol)		$-\Delta S$ (eu) at 25°C	
	THF	Dioxane	THF	Dioxane
Li	2.71	3.53	16.52	18.33
Na	3.69	3.42	19.08	19.14
K	3.79	3.50	19.44	20.57

한다.

### 인용문헌

1. G. W. Cokel and S. H. Korzeniowski, *Macrocyclic Polyether Syntheses*, Springer Verlag, Berlin, 1982.
2. D. W. Kim, Y. K. Shin, J. J. Oh, and J. H. Yang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **12**, 591 (1991).
3. J. D. Lamb, R. M. Izzat, C. S. Swain, J. S. Bradshaw, and J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 476 (1980).
4. P. L. Anelli, B. Czech, F. Montanari, and S. Quici, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 861 (1984).
5. R. Sinta, P. S. Rose, and J. Smid, *ibid.*, **105**, 4337 (1983).
6. R. Sinta, B. Lamb, and J. Smid, *Macromolecules*, **16**, 1382 (1983).
7. K. Funkunish, B. Czech, and S. L. Regen, *J. Org. Chem.*, **46**, 1218 (1981).
8. D. W. Kim, Y. K. Shin, C. S. Kim, J. J. Oh, Y. S. Jeon, and T. S. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **36**, 669 (1992).
9. D. W. Kim, Y. K. Shin, J. J. Oh, C. S. Kim, J. H. Yang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **12**, 591 (1991).
10. K. Fuknishi, B. Czech, and S. L. Regen, *J. Org. Chem.*, **46**, 1218 (1981).
11. F. Montanari and P. Tundo, *J. Org. Chem.*, **47**, 1298 (1982).
12. A. Sadakane, T. Iwachido, and K. Toei, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 60 (1975).
13. K. H. Wong, M. Bourgoin, and J. Smid, *J.C.S., Chem. Comm.*, 715 (1974).
14. M. Bourgoin, K. H. Wong, J. Y. Hui, and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3462 (1975).
15. I. M. Klotz, F. M. Walker, and R. B. Pivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1486 (1946).