

피리디노-아자크라운 에테르와 N₃O₂-주개 아자크라운 에테르에 의한 Ag(I)-이온인식

李東根 · 鄭龍錫 · 辛永國*

충북대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 10. 14 접수)

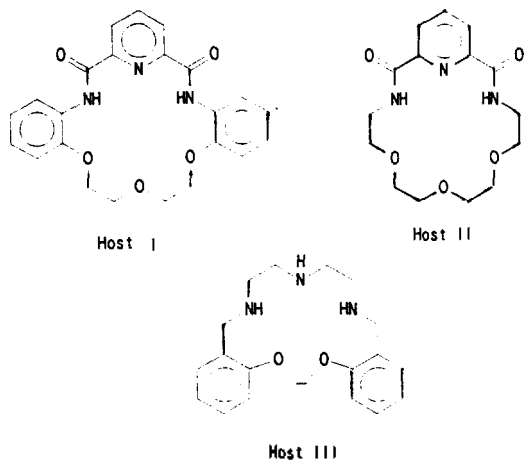
Recognition of Ag(I) Ion by Pyridino-Azacrown Ethers and N₃O₂-Donor Azacrown Ether

Dong Geun Lee, Yongseog Chung, and Young-Kook Shin

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

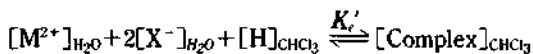
(Received October 14, 1994)

전보에서 피리딜 단위(pyridyl unit)가 포함되어 있는 호스트 I과 호스트 II가 알칼리금속 양이온과 착물을 형성할 때의 안정도 상수와 열역학 파라미터를 구하여 본 결과, 두 호스트간에 배위행동의 차이는 있으나,¹⁻³ 알칼리금속 양이온에 대한 구별 능력은 없음을 알 수 있었다.^{4,5} 그러므로 본 연구에서는 호스트 I과 II이 전이금속이나 중금속 양이온(Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Ag⁺)에 대한 선택성이나 구별 능력을 통상적인 아자크라운 에테르 화합물(Host III)과 비교하여 검증하고, 이 결과를 이온선택성 전극의 운반체로 이용하려는 과정에서 얻은 결과를 우선 보고하려고 한다.



실 험

추출평형상수(K_d) 측정. 근사추출방법을 이용하였다.⁶ 금속이온의 농도가 0.015 M인 수용액과 호스트의 농도가 0.015 M인 클로로포름용액을 각각 5 mL 넣은 시험관을 혼합기를 사용하여 충분히 흔들어 준 후, 25°C의 물중탕에서 두 층이 평형에 도달하게 한다(24시간 이상). 그리고 난 후에 두 층을 원심분리기를 이용하여 깨끗하게 분리한 후에 농도를 각각 측정하였다. 이때의 추출평형상수(K_d')는 다음과 같이 정의한다.



그러나 본 실험에서는 클로로포름층에 호스트가 없을 때의 분배계수 K_d를 구하여 K_d'를 보정하여 (K_d'/K_d=K_e) 호스트 운반체에 의한 금속이온의 추출평형상수(K_e)로 취하였다.

선택계수의 측정. 선택계수(log K_{Ag⁺, J²⁺}^{pot})는 10⁻² M 수용액에서 분리용액법과 Nicolsky-Eisenman 식을 이용하여 측정하였다.⁷

결과 및 고찰

중성 운반체 형태의 이온선택성 전극에서의 막 전위(membrane potential)는 수용액과 접촉한 막 상(me-

Table 1. Extraction equilibrium constants (K_e) and free energy parameters for hosts and metal cations in H₂O-CHCl₃ system at 25 °C

Hosts	Metal (chlorides)	$K_e \times 10^{-2}$	$-\Delta G^\circ$ (kcal/mol)	$-\Delta(\Delta G^\circ)_{\max}$ (kcal/mol)
I	Fe(II)	1.3	2.88	1.6
	Co(II)	2.7	3.32	
	Ni(II)	0.6	2.42	
	Cu(II)	1.0	2.73	
	Zn(II)	1.6	3.0	
	Ag(I) ^a	0.2	1.77	
	Cd(II) ^a	1.5	2.97	
II	Fe(II)	4.8	3.64	2.5
	Co(II)	3.6	3.45	
	Ni(II)	1.1	2.78	
	Cu(II)	1.0	2.74	
	Zn(II)	1.6	2.99	
	Ag(I) ^a	60	5.20	
	Cd(II) ^a	3.6	3.50	
III	Fe(II)	310,000	10.2	7.0 (4.5) ^b
	Co(II)	21	4.53	
	Ni(II)	10	4.10	
	Cu(II)	4.0	3.50	
	Zn(II)	20	4.50	
	Ag(I) ^a	4,600	7.72	
	Cd(II) ^a	2.4	3.25	

^aNitrate, ^b $-\Delta(\Delta G^\circ)_{\max}$ value except for Fe(II).

membrane phase)에 존재하는 운반체에 의한 이온 이동으로 발생하는 것이기 때문에⁵ 단일 용매계(single solvent system)에서 구한 안정도 상수를 이용하여 리간드의 금속 이온에 대한 선택성을 판단하면, 오도된 결과가 나올 수가 있으므로⁹ 두 가지 상계(two phase system, H₂O-CHCl₃)에서 추출평형상수(K_e)를 25 °C 에서 구하였다.⁶ Table 1에서 보는 바와 같이 추출평형상수의 크기는 호스트 I < 호스트 II < 호스트 III의 순위이다. 호스트 I의 경우에는 각 이온에 대한 추출평형상수의 크기가 거의 같으며, 최고와 최저 자유에너지 차이, $-\Delta(\Delta G^\circ)_{\max}$ 가 1.6 kcal/mol로 border line acid인 첫째 계열 전이금속 양이온이나 무른산인 Cd²⁺이나 Ag⁺에 대한 구별 능력이 없다고 할 수 있다. 따라서 호스트 I은 이온선택성 전극의 운반체로는 적당하다고 할 수 없다. 호스트 II의 경우에는 무른산인 Ag⁺에 대한 추출평형상수가 가장

크며, $-\Delta(\Delta G^\circ)_{\max}$ 도 Ag⁺ 때문에 2.5 kcal/mol로 컸으므로, Ag⁺에 대한 구별 능력이 호스트 I보다 크게 증가하였다고 할 수 있다. 호스트 III에서는 Fe³⁺에 대한 추출평형상수가 대단히 크지만, Ag⁺에 대한 추출평형상수도 호스트 II보다는 대단히 크다. Fe²⁺을 제외하더라도 $-\Delta(\Delta G^\circ)_{\max}$ 가 4.5 kcal/mol로 구별 능력이 증가하였다고 할 수 있으나, Fe²⁺에 대한 추출평형상수가 대단히 크므로 Ag⁺에 대한 선택성은 호스트 II에 비하여 더 양호하다고 할 수는 없다. 또한 호스트 II의 추출평형상수의 크기의 순위는 호스트 I과는 다르며, 오히려 호스트 III과 유사하다. 즉 호스트 II와 III에서의 추출평형상수의 크기의 순위는 Fe(II) > Co(II) > Ni(II) > Cu(II) < Zn(II) < Cd(II) << Ag(I)이다. 이러한 결과는 호스트 II는 호스트 I과는 달리 산소 및 질소원자가 모두 주개원자로 작용한다고 알려진 보통의 아자크라운 에테르 계열과 유사한 착화방식이나 이온인식 방식을 나타내기 때문이라고 할 수 있으며,¹⁰ 호스트 II에서 무른산인 Ag⁺ 이온과의 추출평형상수가 특히 큰 사실은 호스트 II가 호스트 I보다는 구조적으로 유연한 (less hard) 염기이기 때문이라고 할 수 있다. 그런데 이러한 추출평형상수의 크기는 금속 양이온의 수화자유에너지($-\Delta G^\circ_{\text{hydr}}$) 크기의 역순위이다.¹¹ 즉 Ag⁺의 추출평형상수가 큰 사실은 Ag⁺의 수화자유에너지가 가장 작으므로 탈수화가 용이한 까닭이며, border line acid인 첫째 계열 전이금속이온 중에서 Fe²⁺의 추출평형상수가 큰 것은 첫째 계열 전이금속 이온중에서 수화자유에너지가 가장 작은 까닭이라고 할 수 있다. 특히 Ag⁺와 같은 무른산에 속하는 Cd²⁺가 border line acid인 첫째 계열 전이 금속 이온들과 크기가 비슷한 추출평형상수를 나타낸 것은, Ag⁺와는 달리 Cd²⁺의 수화자유에너지의 크기가 첫째 계열 전이금속 양이온과 거의 같은 까닭이라고 할 수 있다. 즉 두 가지 상계(two-phase system, H₂O-CHCl₃ system)에서 중성 운반체에 의한 금속이온 선택이나 금속이온 인식 과정에서 탈수화 과정이 대단히 중요한 과정임을 알 수 있다.⁸ 이러한 결과는 호스트 II와 III을 중성 운반체로 사용한 Ag⁺ 이온 선택성 전극을 제조하여 분리용액법(separate solution method)으로 측정된 선택계수(log $K_{Ag^+, j^{2+}}^{\text{pot}}$)와 수화자유에너지간의 관계에서도 확인할 수 있었다.¹¹

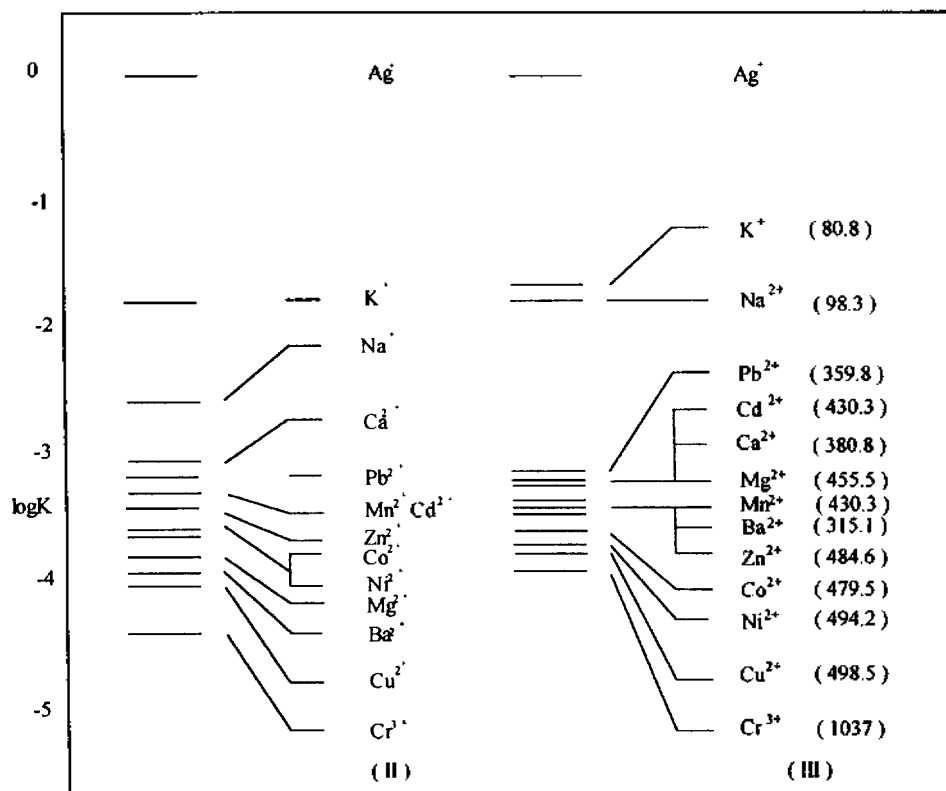


Fig. 1. Selectivity coefficients for Ag⁺ selective electrodes based on host II and host III. The numbers in parentheses are free energy ($-\Delta G^{\circ}_{hyd}$) of hydration for the metal cations (kcal/mol).

Table 1과 Fig. 1에서 보는 바와 같이 추출평형상수와 선택계수의 크기의 순위는 다같이 $Co(II) > Ni(II) > Cu(II) < Zn(II) < Cd(II)$ 이며,¹² 이 순위는 수화자유에너지 크기의 순위 $Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II)$ 와 반대이다. 이와 같이 금속이온 선택이나 인식 과정에서 수화에너지가 대단히 중요한 요인으로 작용하는 현상은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 호스트 II와 호스트 III을 중성 운반체로 사용한 Ag⁺-선택성 전극에 의한 알칼리금속이나 알칼리토금속 양이온 등 ($K^+, Na^+, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Cr^{3+}$)에 대한 선택계수의 측정 결과에서도 알 수 있었다. 위에서 사용한 Ag⁺ 이온 선택성 전극의 제조, 감응성 및 pH 효과와 선택성 등에 대한 자세한 논의는 추후에 보고할 예정이다.

인 용 문 헌

1. Kim, D. W.; Shin, Y.-K.; Oh, J. J.; Yang, J. H.

Bull. Korean Chem. Soc. **1991**, *12*, 5910.
 2. Kim, D. W.; Shin, Y.-K.; Kim, C. S.; Oh, J. J.; Jeon, Y. S.; Kim, T. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1992**, *36*, 669.
 3. Nam, K. Y.; Kim, D. W.; Shin, Y.-K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, *13*, 355.
 4. Inoue, Y.; Liu, Y.; Hakushi, T. In *Cation Binding by Macrocycles*; Inoue, Y.; Gokel, G. W., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1990; Chap. 1, p 70.
 5. Adam, K. R.; Dancey, K. P.; Leong, A. J.; Lindoy, L. F.; McCool, B. J.; McPartlin, M.; Tasker, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8471.
 6. Newcomb, M.; Timko, J. M.; Walba, D. M.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6392.
 7. Cosofret, V. V.; Buck, R. P. *Analyst (London)* **1984**, *109*, 1321.
 8. Cinai, S.; Eisenman, G.; Sahazo, G. *J. Membrane Bio.* **1969**, *1*, 1.
 9. Izatt, R. M.; Bruening, R. L.; Bruening, M. L.; Lind, H. G.; Christensen, J. J. *Anal. Chem.* **1989**.

- 61, 1140.
10. Adam, K. R.; Leong, A. J.; Lindoy, L. F.; Lip, H. C.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4645.
11. 수화자유에너지($-\Delta G^\circ_{w-g}$)는 Fe(II), 456.4 kcal/mol; Co(II), 479.4 kcal/mol; Ni(II), 494.2 kcal/mol; Cu(II), 498.7 kcal/mol; Zn(II), 484.6 kcal/mol; Cd(II), 430.5 kcal/mol; Ag(I), 114.5 kcal/mol이다. 실험에서 사용한 첫째계열 전이금속 양이온의 Pauling 이온 반지름은 0.72~0.76 Å로 거의 같으나 Ag(I)와 Cd(II)의 이온 반지름은 각각 1.26 Å과 0.96 Å이다. Friedman, H. L.; Krishnan, C. V. in *Water, a Comprehensive Treatise*, Franks, F., Ed.; Prentice-Hall: New York, 1973; Vol. 3, Chap. 1, p 54~58.
12. Fe(II)에 대한 선택계수는 전위차 측정시에 침전이 형성되어 구할 수 없었으며, 따라서 논의에서 제외하였다.