

## 새로운 트리아자크라운 이온교환체의 합성과 그의 이온교환 특성

金東運 · 鄭龍淳 · 金昌錫<sup>†</sup> · 崔瑛泳<sup>‡</sup> · 李鎰一<sup>§</sup> · 洪春杓<sup>#</sup>  
충북대학교 자연과학대학 화학과, <sup>†</sup>충북대학교 사범대학 과학교육과  
<sup>‡</sup>목원대학교 이공대학 화학과, <sup>§</sup>진양대학교 이공대학 화학과  
<sup>#</sup>공주대학교 사범대학 화학교육과  
(1994. 12. 12 접수)

## Synthesis of New Triazacrown Ion Exchanger and Its Ion Exchange Characteristics

Dong Won Kim, Yong Soon Chung, Chang Suk Kim<sup>†</sup>, Ki Young Choi<sup>‡</sup>,  
Yong Ill Lee<sup>§</sup>, and Choon Pyo Hong<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>Department of Chemistry, Konyang University, Nonsan 320-800, Korea

<sup>#</sup>Department of Chemistry Education, Kongju University, Kongju 314-701, Korea

(Received December 12, 1995)

**요 약.** 트리아자크라운 화합물, 1,7-dioxo-4,10,13-triazacyclopentadecane trihydrobromide salt( $N_3O_2-3HBr$ )를 합성하였다. 그리고 이 화합물을 Merrifield peptide resin에 결합시켜 새로운 이온교환체를 만들었다. 이 새로운 이온교환체의 이온교환용량은 3.2 meq/g이었다. 그리고 이 이온교환체에 대한 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분포계수를, 여러 농도의 염산 용액 중에서 측정하였다. 또한 여러 염산 농도하에서의 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 이온교환작용을 논의하였다.

**ABSTRACT.** The triazacrown compound, 1,7-dioxo-4,10,13-triazacyclopentadecane trihydrobromide salt ( $N_3O_2-3HBr$ ) was synthesized. And this compound was used to synthesize the new ion exchanger, which combined with Merrifield peptide resin. This new ion exchanger had a capacity of 3.2 meq/g dry resin. And the distribution coefficients of alkali and alkaline earth metal ions on this ion exchanger in the various concentrations of hydrochloric acid were determined. The ion exchange behaviors of alkali and alkaline earth metal ions in the various hydrochloric acid concentrations are, also, discussed.

### 서 론

크라운 화합물들을 pendant group으로 폴리머 사슬의 골격에 결합시켜 이온교환수지를 합성한 예는 Blasius 등<sup>1,2</sup>과 Frère 등<sup>3</sup>에서 찾아볼 수 있다. Frère 등은 아자크라운 에테르와 크립탄드들을 리간드로 하여 새로운 이온교환체를 만들고, 이것을 사용하여 알칼리 및 알칼리 토금속 양이온들을 분

리한 바 있다. 그러나 분리도가 좋지 않았다. 이와 같은 이온교환수지를 만들어 동위원소를 분리하거나,<sup>4,5</sup> 혹은 촉매효과<sup>6</sup>를 연구한 예는 많다. 그리고 Kim 등<sup>7-9</sup>은 피리딘을 포함하는 아자크라운 화합물을 합성하였으며, 이것을 Merrifield 수지에 결합시켜 새로운 이온교환수지를 만들고, 그의 물리화학적 성질들을 알아본 바 있다.

Greene<sup>10</sup>은 18-crown-6가 알칼리 금속 이온들에 대하여 강력한 complexing agent라는 사실을 발견하였다. 그리고 Kutchukov 등<sup>11</sup>은 acrylamide gel에 anchor group으로써 monocyclic 크립탄드인 kriptofix(2,2)를 결합시켜, 이것을 가지고 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 선택성이 어떠한가를 연구하였다. 그들은 특히, 메탄올 중에서의 분포계수가  $K^+ < Li^+ = Na^+ < Mg^{++} < Ca^{++} < Ba^{++}$ 의 순으로 증가한다는 사실을 알았다. 그리고 그들은 이 gel이 분석화학에 있어서 알칼리, 알칼리 토금속, 및 무기 양이온들의 이온교환 현상과 분리의 연구에 중요하다는 사실을 발견하였다. 크라운 화합물들의 금속 이온들에 대한 착물형성과 흡착에 관한 연구는 많다.<sup>12,13</sup> Kyba 등<sup>14</sup>은 macrocyclic polyether들과 그와 유사한 open-chain 화합물들 사이의 host-guest 착물형성에 대한 연구를 하였으며, Cox 등<sup>15</sup>은 알칼리 금속 양이온들과  $Ag^+$  및  $Cu^{++}$  이온들의 cryptate들에 대한 연구를 하였다. 크립탄드들은 특히 전이금속 이온들과 중금속 이온들에 대한 착물형성 능력이 뛰어난 것으로 알려져 있다. 최근에 Izatt 등<sup>16</sup>은, double-armed N-pivot lariat 에테르들과 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 상호작용을 연구한 바 있다. 그들의 연구에 의하면, 착물의 안정도는 이들 에테르들에 도입되는 켈단트팔에 산소나 질소 원자가 포함됨으로써 크게 증가한다. 그리고 착물화에 있어서, 특히  $Cu^{++}$  이온은 lariat 에테르들과 커다란 음의 엔탈피 변화를 나타내는데, 이것은 리간드의 질소 원자와  $Cu^{++}$  이온 사이에 강한 상호작용이 있다는 사실을 나타내는 것이라고 Izatt 등은 말한다.

본 연구에서는 트리아자크라운 화합물인, 1,7-dioxo-4,10,13-triazacyclopentadecane trihydrobromide salt( $N_3O_2 \cdot 3HBr$ )를 합성하고, 이것을 Merrifield peptide resin에 결합시켜 새로운  $N_3O_2$  이온교환체를 만들려는 것이다. 그리고 새로 합성한 이 트리아자크라운 양이온교환체( $N_3O_2$  ion exchanger)의 이온교환용량을 측정하고, 여러 염산 농도에서의 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분포계수를 측정하려는 것이다. 또한 새로운  $N_3O_2$  이온교환체에 대한, 여러 염산 농도하에서의 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 이온교환 특성을 알아보려 한다.  $N_3O_2$  이온교환체를 구성하고 있는  $N_3O_2$  리간드의

cavity 크기는, 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 크기와 거의 비슷하거나 약간 크고, 혹은 작거나 하기 때문에, 이들 이온들에 대한 선택성이 있으므로, 이에 관한 연구는 중요하다 할 수 있다. 사실이지, 크라운 에테르들은 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들에 대한 선택성이 매우 훌륭한 것으로 알려져 있다.

## 실험 및 방법

### 기기 및 시약

아자크라운 화합물의 합성에 사용한 시약들과, 분포계수 및  $N_3O_2$  이온교환체의 이온교환용량을 측정하는데 사용한 모든 시약들은 Hayashi, Tedia, Aldrich, Sigma사 및 Junsei 화학 등의 1급, 또는 특급 제품이었다. 또한 실험에 사용한 물은 모두 2차 증류수였다. 금속 이온들의 분석에는 Hitachi사의 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer, Z-2000을 사용하였다. Shaker는 Edmund Buecher사의 제품이었다. 합성한 리간드의 확인에는 Canada, Bomem사의 FTIR Spectrophotometer를 사용하였다. 그리고 또한 <sup>1</sup>H NMR spectrum을 얻기 위하여 Varian T-60 Spectrometer를, mass spectrum을 얻기 위하여 GC-Mass HP 5890 II-VG Trio II를 이용하였다. 또한 원소분석에는 Perkin-Elmer 240A를 사용하였으며, 그 밖에 Thermobalance 및 Differential Calorimeter를 DTG 및 DSC에 이용하였다.

### $N_3O_2 \cdot 3HBr$ 의 합성

$N_3O_2$  리간드는 다음과 같은 방법으로 합성하였다.

**3,9-Dioxo-6-azaundecane-1,11-diol.**<sup>17</sup> 2-(2-aminoethoxy) ethanol 42 g(0.40 mole)과 2-(chloroethoxy) ethanol 50 g(0.40 mole)을 1-butanol 200 mL에 녹이고, 이 용액에 무수 탄산나트륨 42 g(0.40 mole)을 혼합하고, 1시간 30분 동안 가열 환류시킨다. 이 반응물을 냉각한 후, 무기염은 걸러서 버리고, 용매는 5 mmHg 기압하에서 증류하여 제거한다. 이 과정이 끝나면, 약 80 g의 갈색 오일이 얻어진다. 이 혼합물을 1~0.1 mmHg 기압, 150~158 °C하에서 감압 증류하여 분리한다. 생성물 3,9-dioxo-6-azaundecane-1,11-diol 27 g이 얻어지며 수율은 35%이다. <sup>1</sup>H NMR( $CDCl_3$ ): 2.85(t, 4H, HN-CH<sub>2</sub>-); 3.59 및

3.64(t, 8H,  $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ ); 3.72(t, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ).

**1,11-Di(*p*-toluenesulfonyloxy)-6-(*p*-toluenesulfonyl)-3,9-dioxo-6-azaundecane.**<sup>17</sup> 3,9-dioxo-6-azaundecane-1,11-diol 9.65 g(0.05 mole)과 triethylamine 15.2 g(0.15 mole)을 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 에 녹인다. 그리고 toluenesulfonyl chloride 28.5 g(0.15 mole)을 38 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 에 녹인다. Diol 용액을 ice-water bath에서 40분 동안 toluenesulfonyl chloride 용액에 방울 방울 첨가시킨다. 이 반응 혼합물을 16시간 동안 냉장고에 넣어둔다. 이 반응물에 100 mL 증류수를 첨가하고 유기층을 분리하여 차가운 2 M HCl 수용액, 2%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액 및 포화 NaCl 수용액으로 닦고, 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 수분을 제거한다. 그 다음에  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 를 제거하고 40 mL 메탄올을 가하여 이 혼합물을 salt-ice bath( $-10\sim-15^\circ\text{C}$ )에서 1시간 동안 교반한다. 그 다음에 dry ice로 냉각시키고, 부유물은 버린다. 이 흰 점도 있는 물질을 5 mmHg하에서 30분 동안 진공으로 말리면, 26 g의 1,11-di(*p*-toluenesulfonyloxy)-6-(*p*-toluenesulfonyl)-3,9-dioxo-6-azaundecane이 얻어진다.  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 7.8(m, 6H, 2-H of tosyl); 7.3~7.4(m, 6H, 3-H of tosyl); 4.1(m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-OTs}$ ); 3.6(m, 8H,  $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$ ); 3.3(t, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-NTs-CH}_2-$ ); 2.4(s, 9H, methyl).

***N,N'*-Ditoluenesulfonylethylene diamine.**<sup>18</sup> 5.0 L three-necked, round-bottomed flask에 1150 g(6.03 mole) *p*-toluenesulfonyl chloride와 3.0 L 피리딘을 넣고,  $50^\circ\text{C}$ 까지 가열 교반한다. 냉각한 후, 이 플라스크에 ethylene diamine 206 g(2.0 mole)을 300 mL 피리딘에 녹인 다음, 이 반응물을  $50\sim 60^\circ\text{C}$ 에서 1시간 30분 동안 유지시킨 후 냉각한다. 2.0 L 증류수를 천천히 붓고, 밤새 교반한 후 ice bath에서 2시간 냉각하고 걸르면 흰 고체가 생긴다. 이것을 95%의 차가운 에탄올로 닦고,  $100^\circ\text{C}$ 에서 진공 건조하여 생성물을 얻었다.

**4,10,13-Tritoluenesulfonyl-1,7-dioxo-4,10,13-triazacyclopentadecane.**<sup>17</sup> 1.0 L three necked flask에 *N,N'*-ditoluenesulfonylethylene diamine 21.3 g(0.05 mole)과 건조한 300 mL DMF를 넣고 맹렬히 젓는다. 이 용액에 4.63 g 수소화나트륨(60% dispersion)을 가하고, 이 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반한다. 38 g의 di-tosyl ester와 250 mL DMF 용

액을  $100\sim 120^\circ\text{C}$ 에서 di- $\text{Na}^+$ 염에 방울 방울 가한다. 첨가가 끝난 후 이 반응 혼합물은 같은 온도에서 6시간 동안 유지시키고, 16시간 동안 실온에서 방치한다. 녹지 않은 물질은 걸러버리고, DMF는 진공 증류한다. 이 잔유물에 280 mL 증류수와 140 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 을 가한 다음, 5% NaOH 수용액, 2 M HCl 수용액 및 포화 NaCl 수용액으로 계속하여 닦고, 24시간 동안 무수황산마그네슘으로 말린다. 그리고, 무기염과 용매를 제거하여 40 g의 옅은 노랑색의 오일을 얻는다. 이 노랑색 오일을 silica gel 60에 넣고 벤젠과 벤젠-에테르 혼합용매로 용리하여 생성물을 얻는다.  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 7.7 및 7.65(d, 6H, 2-H of tosyl); 7.3(m, 6H, 3-H of tosyl); 3.5(m, 12H, 15,2,3,5,6,8- $\text{CH}_2-$  of the cyclopentadecane); 3.4(s, 4H, 11,12- $\text{CH}_2-$  of the cyclopentadecane); 2.42(s, 9H, methyl).  $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 143.7, 137.2, 136.0, 130.1, 127.7, 127.2(aromatic carbons); 72.1 및 71.9( $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$ ); 51.5, 50.8, 48.7( $-\text{CH}_2\text{-NTs-}$ ); 21.8(methyl).

**1,7-Dioxo-4,10,13-triazacyclopentadecane trihydrobromide salt( $\text{N}_3\text{O}_2\cdot 3\text{HBr}$ ).**<sup>17,19</sup> 220 mL HBr 용액(30 wt% HAc)에 tritosyl macrocyclic compound 9 g과 13.2 g 케놀을 넣고, 기름 증탕에서  $40\sim 50^\circ\text{C}$  2시간,  $50\sim 60^\circ\text{C}$  1시간, 그리고  $80\sim 90^\circ\text{C}$  20시간 동안 가열한다. 흰색 침전물을 냉각하여 걸르고, 80 mL 에틸 에테르로 닦는다. 생성물을 물에 다시 녹이고 에틸 에테르로 추출한다. 이 수용액을 Whatman No. 42 거름종이로 여과한 후 농축시킨다. 이 반응물에 에탄올을 가한 후, 6시간 동안 냉장고에 넣어 두면 흰색 고체가 생기는데, 이 흰색 고체를 무수에탄올과 에틸 에테르로 닦는다. 이 반응물을 20시간 동안 실온하, 오산화인 위에서 진공으로 말려서 4.96 g의 1,7-dioxo-4,10,13-triazacyclopentadecane trihydrobromide salt( $\text{N}_3\text{O}_2\cdot 3\text{HBr}$ )를 얻었다.  $^1\text{H NMR}(\text{D}_2\text{O}$ , acetone as internal standard, 2.05 ppm): 3.68~3.8(m, 8H,  $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ ); 3.45(s, 4H,  $-\text{NH-CH-CH-NH-}$ ); 3.2~3.36(m, 8H,  $\text{NH-CH-CH-O-}$ ).  $^{13}\text{C NMR}(\text{D}_2\text{O}$  acetone as internal standard, 29.2 ppm): 64.8 및 63.8( $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$ ); 45.5, 44.4, 41.1( $-\text{CH}_2\text{-O-NH}_2^+-$ ). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_2\text{Br}_3\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ : C, 25.59; H, 5.76; N, 8.96. Found.

C, 25.45; H, 5.53, N, 9.34. 3,9-dioxo-6-azaundecane-1,11-diol 27 g이 얻어지며 수율은 35%이다.  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ): 2.85(t, 4H,  $\text{HN}-\text{CH}_2-$ ); 3.59 및 3.64(t, 8H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ ); 3.72(t, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ).

**$\text{N}_3\text{O}_2$ -Ion exchanger의 합성.**<sup>9,17,19-21</sup> 건조한 200 mL round bottomed flask에 냉각기를 부착한다. flask에 1,7-dioxo-4,10,13-triazacyclopentadecane trihydrobromide 0.2298 g(0.5 mmole)을 무수 에탄올 5 mL와 혼합하여 현탁시킨 후, KOH 0.115 g(85%, 1.5 mmole)을 가한다. 이것을 상온에서 1시간 동안 교반한 후, 20 mL 벤젠에 용해하여  $\text{N}_3\text{O}_2$ 를 추출해낸다. 추출된 용액에 Merrifield peptide resin 1.1 g (1.5 mmole)을 현탁시킨 벤젠 100 mL와, triethylamine 1.2 mL(0.1 mole)를 가하고, 80 °C에서 72시간 교반한다. 교반이 끝난 후 용매를 제거한 다음 THF와  $\text{CHCl}_3$ 로 세척한 후 건조한다. 이렇게 하여 백색 분말의 N-Merrifield  $\text{N}_3\text{O}_2$  아자크라운 에테르를 얻었다. 확인은 IR로 하였다. Merrifield peptide resin의  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  봉우리는  $690\text{ cm}^{-1}$ 에서 예리하게 나타났지만, 반응 후에는  $-\text{C}-\text{N}$  결합형성으로 이 봉우리가 사라졌음을 알 수 있었다. 또한  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  결합은  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  근처에서 넓게 나타났으며, 그 밖의 IR 스펙트럼으로부터 N-Merrifield  $\text{N}_3\text{O}_2$  아자크라운 에테르가 형성되었음을 확인하였다. 또한 DTG를 조사한 결과 initial 325 °C, final 410 °C 및  $T_{\text{max}}$ , 360 °C로 나타났고, DSC의  $T_1$ 는 113.1 °C와 248.8 °C에서 나타났다.

#### 이온교환용량

새로 합성한  $\text{N}_3\text{O}_2$  아자크라운 양이온교환수지의 이온교환용량은 다음과 같이 측정하였다. 수지 0.2 g을 칭량하여 100 mL들이 폴리에틸렌병에 넣은 다음, 여기에 5% NaCl을 포함하는 50 mL의 0.1 N NaOH 수용액을 넣고, 하룻밤 동안 방치하였다.

그런 다음, 그 중에서 25 mL의 용액을 취하여 이것을 0.1 N HCl로 적정하였다. 이온교환용량은 다음 (1)식에 의하여 구하였다.<sup>22,23</sup>

$$\text{Capacity}(\text{meq/g}) = \frac{(V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}) - (V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}})}{\text{수지의 무게} \times \% \text{ 건조물질} / 100}$$

(1)

여기서  $V_{\text{NaOH}}$ 와  $V_{\text{HCl}}$ 은 NaOH와 HCl의 전체 부피를

mL로 나타낸 것이고,  $N_{\text{NaOH}}$ 와  $N_{\text{HCl}}$ 은 노르말 농도이다. 그리고 % 건조물질은 따로 이온교환수지 0.5 g을 110 °C에서 하루 동안 건조시킨 수지의 무게를 달아서, 역으로 구한 것이다.

#### 분포계수

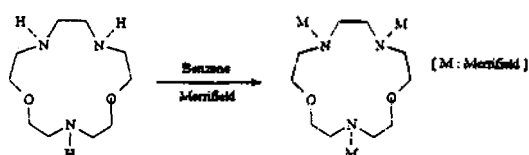
$\text{N}_3\text{O}_2$  아자크라운 이온교환체 0.2 g을 칭량하여 100 mL들이 폴리에틸렌병에 넣고, 여기에 알칼리 및 알칼리 토금속의 0.01 M 염화물 용액 1 mL를 가하였다. 그런 다음, 여기에 각각 다른 여러 농도의 염산 용액 49 mL를 가한 후, 하루 동안 흔들어 주면서 평형에 도달하게 하였다. 상등액을 취한 다음 AA로 각 금속 원소들의 함량을 정량분석하였다. 분포계수는 다음 (2)식을 사용하여 구하였다.<sup>23-25</sup>

$$K_d = \frac{(C_d - C_{eq}) V_{\text{soln}}}{C_{eq} \times M_p} \quad (2)$$

여기에서  $K_d$ 는 분포계수이고,  $C_d$ 와  $C_{eq}$ 는 각각 표준용액과 평형 후의 금속 이온들의 농도이다. 그리고  $M_p$ 와  $V_{\text{soln}}$ 은 각각 이온교환수지의 무게와 전체 용액의 부피로써, 그것을 g과 mL로 나타낸 것이다.

#### 결과 및 고찰

리아자크라운, 1,7-dioxo-4,10,13-triazacyclopentadecane 화합물과 유사한 화합물을 합성하는 방법은 많이 연구되었다.<sup>17-19</sup> 본 연구는 3,9-dioxo-6-azaundecane-1,11-diol의 중간 생성물을 거쳐, 최종 생성물, 1,7-dioxo-4,10,13-triazacyclopentadecane ( $\text{N}_3\text{O}_2$ -3HBr)을 합성하는 방법을 택하였다. 수율이 좋고 많은 양을 간편하게 얻을 수 있었기 때문이었다. 이  $\text{N}_3\text{O}_2$  리간드를 Merrifield peptide resin에 결합시켜 합성한 새로운  $\text{N}_3\text{O}_2$  이온교환수지, [1,7-dioxo-4,10,13-triazacyclopentadecane ion exchanger:  $\text{N}_3\text{O}_2$  ion exchanger]의 구조가 다음에 나타나 있다.



이 새로운  $\text{N}_3\text{O}_2$  이온교환체의 이온교환용량은 3.2 meq/g이었다. 강산성 양이온교환수지, Dowex 50W-

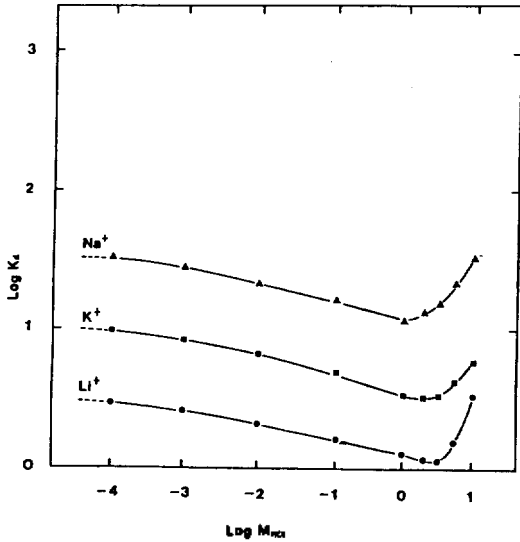


Fig. 1. Plot of  $\log K_d$  for alkali metal ions on  $N_3O_2$  ion exchanger versus hydrochloric acid concentrations.

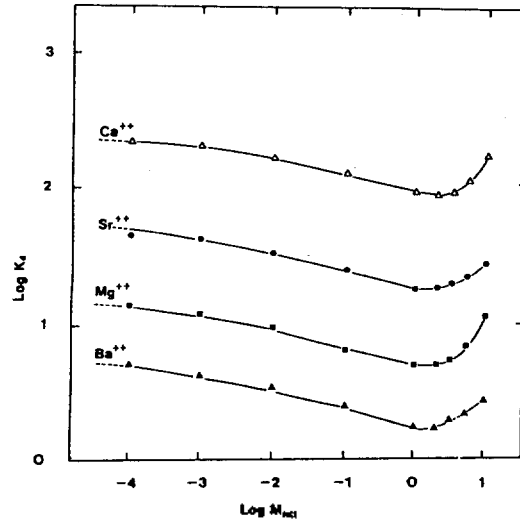


Fig. 2. Plot of  $\log K_d$  for alkaline earth metal ions on  $N_3O_2$  ion exchanger versus hydrochloric acid concentrations.

X8의 이온교환용량, 4.8 meq/g과 비교하여 약간 작은 값을 가지고 있음을 알 수 있다.<sup>26</sup> 그러나 이 값은 강산성 양이온교환체, Wofatit F와 Wofatit P의 이온교환용량 2.9 및 1.9 meq/g에 비하면 거의 같거나, 혹은 더 큰 값이다. 또한 Bio-Rad ZP-1이나, Bio-Rad ZT-1, 혹은 DIAION SK 102의 이온교환용량, 1.5, 0.8 및 0.6 meq/g에 비하면  $N_3O_2$  이온교환수지의 이온교환용량은 매우 큰 값이라 할 수 있다.<sup>26</sup> 새로운  $N_3O_2$  이온교환수지의 열분해 온도는 325~410 °C였고,  $T_{max}$ 는 360 °C였다. 이 온도는  $N_3O_2$  이온교환수지를 합성할 때 매트릭스로 사용한 Merrifield 수지의 분해 온도 320~465 °C 및  $T_{max}$ =375 °C와 거의 같다. 따라서 새로운  $N_3O_2$  이온교환수지는 열에 대하여 안정함을 알 수 있다.<sup>26</sup> Fig. 1과 2에는 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의  $N_3O_2$  이온교환수지에 대한 분포계수를 여러 염산 농도에 대하여 그려 놓았다. 일반적으로 금속 이온의 분포계수는, 이온의 산화수나 용매의 종류, 농도, 이온교환수지의 종류 및 금속 이온들의 이온 반경 등의 영향을 받는다.<sup>27-30</sup>

같은 조건하에서는, 용액의 농도가 묽을수록, 금속 이온의 이온 반경과 전하량이 클수록, 또한 금속 이온의 수화 이온 반경이 작을수록 금속 이온의 분포계수는 크다.<sup>27-30</sup> 또한 counter anion과 착물을 잘 만들고, 양이온의 활동도계수가 감소할수록 금속 이

온의 분포계수는 감소한다. 이것은 양이온의 농도가 감소하고, 이온의 회합이 증가하기 때문이다.<sup>27</sup>

$Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$  및  $Ba^{++}$ 의 Pauling 이온 반경은, 각각 0.6, 0.95, 1.33, 0.65, 0.99, 1.13 및 1.35 Å이다.<sup>31</sup> 그리고 같은 금속 이온에 대하여 수화 이온 반경은, 각각 3.82, 3.58, 3.31, 4.28, 4.12, 4.12 및 4.04 Å이다.<sup>29</sup> Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 알칼리 금속 이온들의 분포계수는  $Li^+ < K^+ < Na^+$  이온의 순서로 증가한다. 그리고 알칼리 토금속 이온들의 분포계수는  $Ba^{++} < Mg^{++} < Sr^{++} < Ca^{++}$ 의 순서로 증가한다는 사실을 Fig. 2를 통하여 알 수 있다. 이와 같은 사실은, 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분포계수가 여러 농도의 염산 농도하에서, 이온 반경이나, 혹은 수화 이온 반경의 영향을 받지 않는다는 것을 나타내는 것이다. 분포계수는 전적으로  $N_3O_2$  리간드와 양이온들의 상대적 크기에 의존한다는 사실을 알 수 있다. 그리고 약 1.0 M 이하의 염산 농도하에서는 염산 농도가 감소할수록 금속 이온의 분포계수는 서서히 증가한다. 이것은 염산 농도가 감소하면 용액속의 수소 이온의 농도가 감소하기 때문에, 화학평형이 금속 이온의  $N_3O_2$  이온교환수지에 대한 흡착의 방향으로 이동되기 때문이다. 그러나 Fig. 1과 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 보통의 염산 농도하에서의 알칼리 금속 이온

들이나 알칼리 토금속 이온들의 분포계수에 대한 직선의 기울기, 즉  $d\log K_d/d\log M_{HCl}$ 의 값이 한결같이 약  $-0.1$ 임을 알 수 있다. 이것은  $N_3O_2$  이온교환수지가 작용기를 가지고 있지 않으며, 다만 흡착이 주로 crown ether의 hydrophilic cavity의 크기와, 결합 원자의 크기 및 전하에 의하여 이루어진다는 것을 나타내는 것이다.<sup>32</sup> 염산 농도의 변화에 대하여 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분포계수의 변화가 그리 크지 않다는 것은, 이것을 잘 반영하고 있는 것이다. 그러나 작용기를 가지고 있는 Dowex 50W-X8<sup>26</sup>에 대한 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분포계수는 매우 다른 변화를 보여준다. Dowex 50W-X8과 AG 50W-X8은 다같이 술폰화된 폴리스틸렌계 수지이며, 작용기는  $SO_3H$ 이다.<sup>26,27</sup> 보통의 염산 농도 ( $0.1 \sim 1.0 M$ ) 하에서의 금속 이온들의 분포계수와 염산 농도 사이에서는 직선 관계가 성립된다. 그리고 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의, 이들 이온교환수지에 대한 분포계수와 염산 농도 사이의 직선의 기울기,  $d\log K_d/d\log M_{HCl}$ 의 값은, 각각  $-1$  및  $-2$ 였다.<sup>27,33,34</sup> 이것은, 작용기를 가지고 있는 이들 Dowex 50W-X8 및 AG 50W-X8 등의 이온교환체가 보통의 염산 농도하에서는 알칼리 금속 이온들에 대해서는 이상적인 1:1 교환이 이루어지고 있음을 의미하고, 알칼리 토금속 이온들에 대해서는 1:2 교환이 이루어지고 있다는 것을 뜻하는 것이다.<sup>30</sup> 그러므로 이런 조건 아래서는, 보통의 염산 농도하에서 염산의 농도가 10배 묽어지면, 알칼리 금속 이온들의 분포계수는 10배 증가하고, 알칼리 토금속 이온들의 분포계수는 100배 증가한다. 그것은 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들에 대한 직선의 기울기가 각각  $-1$ 과  $-2$ 이기 때문이다. 이와 같은 사실은 Strelow,<sup>27</sup> Whitney,<sup>33</sup> Bobleter<sup>34</sup> 및 Kim 등<sup>35</sup>의 연구 결과에서 발견할 수 있다.

그러나 염산 농도가  $1.0 M$ 보다 크게 되면, 오히려 금속 이온들의 분포계수는 증가한다. 이것은 염산 농도가 증가하게 되면, 물의 활동도가 감소하게 되고, 이에 따라 금속 이온들의 수화작용이 불완전하게 되기 때문이다.<sup>27,33,34</sup> 그리고 또한 이온교환체의 외부 용액 농도가 증가함에 따라, 이온교환체는 외부 용액에 존재하는 음이온들을 투과가능하게 하고, 그 결과 과잉의 전해질들을 들어가게 하는 때문이다.<sup>33,34</sup>

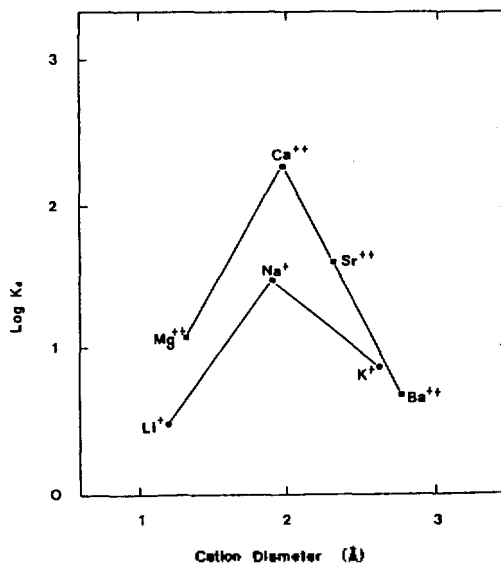


Fig. 3. Plot of  $\log K_d$  versus cation diameter. Ion exchanger;  $N_3O_2$  ion exchanger, Solvent;  $1.0 \times 10^{-4} M$  hydrochloric acid, Temperature;  $25^\circ C$ , ●; Alkali metal ions, ■; Alkaline earth metal ions.

이 경우 이온교환수지는 마치 Donnan membrane<sup>36</sup>처럼 행동하는 것이다. 그리고 마지막 효과는 착물의 형성이다. 염산 농도가 증가함에 따라 양이온-음이온간의 상호작용이 증가하고, 그 결과 양이온-음이온 착물 형성에 의하여 이온교환 거동이 변화하고 분화하게 된다.<sup>33,34</sup> Fig. 3에는,  $1.0 \times 10^{-4} M$  염산 농도하에서의, 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 크기에 대한 금속 이온들의  $\log K_d$ 를 나타내었다.

Izatt 등<sup>37</sup>은 크라운 에테르와 무기염들 사이의 착물화 반응에서의 안정도 상수를 구하고, 그 값을 금속 이온의 크기에 대하여 도시하였다. 그 결과 크라운 에테르의 cavity 크기와 금속 이온의 크기가 아주 비슷할 때 큰 안정도 상수값을 갖는다는 것을 발견하였다. Pedersen<sup>38</sup>에 의하면, 금속 이온들과 크라운 에테르들 사이에 이루어지는 착물의 안정도에 미치는 요인들은 다음과 같다. 크라운 에테르의 cavity 크기와 양이온들의 상대적인 크기가 아주 꼭 맞을 때 그들의 착물들은 안정하다. 크라운 에테르 중의 산소 주계 원자들의 수가 많을수록, 그리고 산소 주계 원자들이 크라운 에테르 분자의 평면 위에 배열해 있을 때, 그들의 착물은 안정하다. 또한 산소

주계 원자들의 배열이 대칭을 이룰수록, 혹은 그들의 basicity가 증가할수록 금속 이온들은 강하게 흡착하여 착물을 이룬다. 그리고 이 밖에도, polyether ring의 입체장애가 작을수록, 양이온의 용매화가 작을수록, 또한 양이온의 전하가 증가할수록 착물의 안정도는 증가한다.<sup>38</sup> N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 이온교환수지의 cavity 크기는 15-crown-5와 거의 같은 크기를 가질 것이고, 15-crown-5의 cavity 크기는 1.7~2.2 Å이다.<sup>38</sup>

Figs. 1, 2 및 3을 통하여 알 수 있는 바와 같이, 알칼리 금속 이온들의 N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 이온교환수지에 대한 염산용액 중에서의 분포계수는, Li<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup>의 순서로, 알칼리 토금속 이온들에 대해서는 Ba<sup>++</sup> < Mg<sup>++</sup> < Sr<sup>++</sup> < Ca<sup>++</sup>의 순서로 증가한다. 이와 같은 사실은 Pedersen<sup>38</sup>의 관점과 일치한다. 그리고 분포계수가 Dowex 50w-X8 이온교환수지에서처럼, 이온의 선택성에 따르지 않고, Li<sup>+</sup> < Ba<sup>++</sup> < K<sup>+</sup> < Mg<sup>++</sup> < Na<sup>+</sup> < Sr<sup>++</sup> < Ca<sup>++</sup>의 순서로 증가한다는 것은, Ca<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup> 및 Na<sup>+</sup> 이온의 크기가 N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 리간드의 cavity 크기와 거의 같거나, 혹은 비슷하다는 사실로 설명할 수 있다.<sup>38</sup> 만약 이온의 선택성<sup>38</sup>의 순서와 같이 분포계수가 증가한다면, 그 순서는 Li<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Mg<sup>++</sup> < Ca<sup>++</sup> < Sr<sup>++</sup> < Ba<sup>++</sup>이 되어야 할 것이다. 실제로 Dowex 50w-X8 수지에서는 위와 같은 순서로 분포계수가 증가한다.<sup>27,33~35</sup> Li<sup>+</sup> 이온의 분포계수가 가장 작은 것은 이온의 크기가 상대적으로 작고, 따라서 큰 전하밀도에 의하여 수화가 크기 때문이라 여겨진다.<sup>38</sup> 반대로 Ba<sup>++</sup> 이온의 분포계수가 작은 까닭은, N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 리간드의 크기에 비하여 Ba<sup>++</sup> 이온의 크기가 상대적으로 너무 크기 때문일 것이다.<sup>38</sup> Christensen 등<sup>32</sup>은 cavity 지름에 대한 양이온의 지름의 비가 0.75에서 0.9 사이에 있을 때, cyclic polyether dicyclohexyl-18-crown-6와 여러 금속 이온들 사이의 안정도 상수값이 가장 크다는 것을 발견하였다.

금속 이온들의 이온교환수지에 대한 흡착은, 용매의 농도, 금속 이온들의 이온반경 및 수화 이온반경,<sup>27~30,38</sup> counter anion과의 착물형성, 및 금속 양이온들의 활동도<sup>27,34</sup> 이온교환수지의 cavity 크기 및 성질<sup>27,32,34,37,38</sup> 등 여러 인자에 의하여 영향을 받는다. 같은 전하를 가지고 있는 이온들은 이온 반경이 증가할수록 분포계수가 증가한다.<sup>38</sup> 이와 같은 현상은

같은 전하를 가질 때 이온의 크기가 증가하면 선택성이 증가하는 사실과 일치한다.<sup>28,29</sup> 그리고 선택성은 이온의 전하의 증가에 비례하여 증가한다.<sup>28</sup>

Fig. 3을 보면, N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 크라운의 cavity 크기와 비슷하거나, 같은 크기를 가진 Ca<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup> 및 Na<sup>+</sup> 이온의 분포계수가 다른 금속이온들에 비하여 상대적으로 크다는 사실을 알 수 있다. 그리고 같은 크기를 가진 양이온들의 분포계수는, 알칼리 금속 이온들에 비하여 토금속 이온들의 분포계수가 크다는 것도 알게 된다.<sup>38</sup> 일반적으로 알칼리 토금속 이온들의 분포계수가 알칼리 금속 이온들의 분포계수보다 크다. Li<sup>+</sup> < Mg<sup>++</sup>, 및 Na<sup>+</sup> < Ca<sup>++</sup>이라는 사실은 이를 잘 반증하고 있다. 이와 같은 사실은 Christensen 등의 이론으로 설명할 수 있을 것이다.<sup>32</sup> 그들에 의하면, cavity 지름에 대한 양이온의 크기의 비가 같을 경우는, 2가 이온의 경우가 1가 이온의 경우에 비하여 결합상수의 값이 크다. 2가 이온이 1가 이온에 비하여 더 선택적으로 착물을 이룬다. 그것은 cyclic polyether complex내의 metal-oxygen bond가 주로 이온성이지만, 금속 이온의 전하가 증가할수록 공유결합성이 증가하기 때문이다. 또한 공유결합이 증가할수록 착물화 반응에 있어서의 엔탈피 변화는 더 큰 음의 값을 갖는다. 그리고 큰 음의 엔탈피 변화의 값을 갖는다는 것은 안정한 착물을 이룬다는 것을 말한다.

본 연구는 1994년도 교육부 기초과학연구소 학술연구 조성비(BSRI-94-3435)로 이루어졌으며, 이에 대하여 감사한다.

### 인 용 문 헌

1. Blasius, E.; Adrian, W.; Janzen, K. P.; Klautke, G. *J. Chromatogr.* **1974**, *96*, 89.
2. Blasius, E.; Janzen, K. P.; Nguyen, V. B.; Nguyen-tien, T.; Rausch, R.; Stockemer, J.; Toussiant, A. *Talanta* **1980**, *27*, 127.
3. Frère, Y.; Gramain, P. *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 2163.
4. Heumann, K. G.; Schiefer, H. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 406.
5. Kim, D. W.; Jeon, Y. S.; Eom, T. Y.; Suh, M. Y.; Lee, C. H. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* **1991**,

- 150, 417.
6. Montanari, F.; Tendo, P. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2125.
  7. Kim, D. W.; Shin, Y. K.; Oh, J. J.; Kim, C. S.; Yang, J. H. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *12*, 591.
  8. Kim, D. W.; Eom, T. Y.; Song, B. C.; Kim, T. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *35*, 753.
  9. Kim, D. W.; Kim, C. S.; Choi, K. Y.; Kim, T. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1992**, *36*, 955.
  10. Greene, R. N. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *18*, 1793.
  11. Kutchukov, P.; Ricard, A.; Quivoron, C. *Europ. Polymer J.* **1980**, *16*, 753.
  12. Tummeler, B.; Maass, G.; Weber, E.; Wehner, W.; Vögtle, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4683.
  13. Bradshaw, J. S.; Baxter, S. L.; Lamb, J. D.; Izatt, R. M.; Christensen, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1821.
  14. Kyba, E. P.; Helgeson, R. C.; Madan, K.; Gokel, G. W.; Tarnowski, T. L.; Moore, S. S.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2564.
  15. Cox, B. G.; Garcia-Rosas, J.; Schneider, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1384.
  16. Izatt, R. M.; Zhang, X.; An, H.; Zhu, C. Y.; Bradshaw, J. S. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1007.
  17. Sun, Y.; Martell, A. E.; Welch, M. J. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 8863.
  18. Graf, E.; Lehn, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5022.
  19. Delgado, R.; Sun, Y.; Motekaitis, R. J.; Martell, A. E. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3320.
  20. Chen, D.; Squattrio, P. J.; Martell, A. E.; Chearfield, A. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4366.
  21. Tsukube, H.; Adachi, H.; Morosawa, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* **1989**, 89.
  22. Dorfner, K. *Ionenaustauscher, Dritte Aufl.*; Walter de Gruyter: 1970; p 47.
  23. Kim, D. W. *Dissertation*, Univ. Innsbruck 1975.
  24. Kim, D. W.; Kim, K. S.; Lee, N. K. *J. Kor. Chem. Soc.* **1985**, *29*, 164.
  25. Kim, D. W.; Kim, K. S.; Kim, H. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1986**, *30*, 69.
  26. Dorfner, K. *Ionenaustauscher, Dritte Aufl.*; Walter de Gruyter: 1970; pp 292-297.
  27. Strelow, F. E. W. *Anal. Chem.* **1960**, *32*, 1185.
  28. Dorfner, K. *Ionenaustauscher, Dritte Aufl.*; Walter de Gruyter: 1970; pp 50-54.
  29. Nightingale, R. E. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1381.
  30. Nelson, F.; Michelson, D. C.; Phillips, H. O.; Kraus, K. A. *J. Chromatogr.* **1965**, *20*, 107.
  31. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd Ed.; Interscience Pub. John Wiley & Sons: 1972; p 52.
  32. Christensen, J. J.; Hill, J. O.; Izatt, R. M. *Science*, **1971**, *174*, 459.
  33. Whitney, D. C.; Diamond, R. M. *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1284.
  34. Bobleter, O.; Dincler, G.; Sabau, C. *Ber. Bunsen-Gesell.* **1970**, *74*, 1050.
  35. Kim, D. W.; Kim, C. S.; Choi, K. Y.; Jeon, Y. S.; Jeong, Y. K.; Yoon, Y. H.; Hong, C. P. *Anal. Sci. Technol.* **1993**, *6*, 463.
  36. Donnan, F. G. *Chem. Rev.* **1924**, *1*, 73.
  37. Izatt, R. M.; Terry, D. E.; Haymore, B. L.; Hansen, L. D.; Dalley, N. K.; Avondet, A. G.; Christensen, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7620.
  38. Hiraoka, M. *Crown Compounds in Organic Chemistry 12*; Elsevier Scientific Pub. Comp.: 1982; pp 73-74.