Journal of the Korean Chemical Society
1998, *Vol. 42, No. 4*
Printed in the Republic of Korea

Dibenzo-16-crown-5 Lariat Ether와 금속이온과의 착물형성에 관한 연구

曺文煥* · 李相哲 · 趙在勳 · 金應泰 · 李昌煥 · 崔榮雯† · 李種燦†
강원대학교 화학과
†중앙대학교 화학과
(1998. 4. 20 접수)

Thermodynamic Studies on Complexes for Dibenzo-16-crown-5 Sulfur Lariat Ether with Metal Ions

Moon Hwan Cho*, Sang Chul Lee, Jae Hoon Cho, Eung Tae Kim, Chang Hwan Rhee, Young Sup Choi†, and Jong Chan Lee†
Department of Chemistry, Kangwon National University Chuncheon 200-701, Korea
†Department of Chemistry, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea
(Received April 20, 1998)

요 약. 용액열량계를 이용하여, 25 °C 메탄올 용액에서 dibenzo-16-crown-5(DB16C5)의 유도체들과 금속이온과의 착물형성에 관한 열역학적인 파라미터인 log K, ΔH, TΔS를 결정하고, dibenzo-16-crown-5의 유도체들을 운반체로 사용하여 벌크액체막과(bulk liquid membrane, BLM) 지지액체막(supported liquid membrane, SLM) 실험을 통하여 금속이온의 이동현상을 관찰하였다. BLM과 SLM에서 운반체로 DB16C5유도체를 사용했을 때 Ag^+ 이온이 많이 이동되었고 다른 금속이온들은 약간 이동된 것으로 관찰되었다. 액체막을 통한 금속이온의 이동에서 중요한 파라미터로 작용하는 인자는 리간드의 구조, 곁가지의 길이, 주개원자의 수와 종류, 안정도상수, 리간드의 농도 등을 들 수 있다.

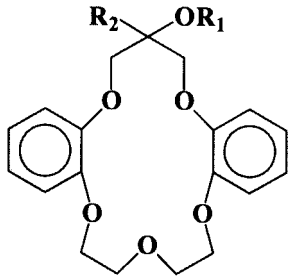
ABSTRACT. The thermodynamic parameters for the interaction of metal ions with dibenzo-16-crown-5 and its derivatives have been determined by solution calorimetry in methanol at 25 °C. Thermodynamic properties of log K, ΔH, and TΔS have been determined for the complexation of metal cations by dibenzo-16-crown-5 and its derivatives. Dibenzo-16-crown-5 and its derivatives have been studied as metal cations carrier in bulk liquid membrane (BLM) and supported liquid membrane (SLM) system. Ag^+ has been much more transported using dibenzo-16-crown-5 derivatives as carriers and several other metal cations have been small transported using carrier in BLM and SLM system. Ligand structure, the length of side arm, donor atom, stability constant, and carrier concentration are also important parameters in the transport of cations.

서 론

크라운 에테르와 크립탄드(Cryptand)와 같은 거대고리 리간드는 주개원자의 개수와 종류, 동공(cavity)의 크기가 특정한 금속이온과 높은 안정도와 선택성을 나타내는 것으로 알려져 있다.[1] 18-Crown-6의 경우에는 용액 안에서 K^+이온과 착물을 잘 형성하는 것으로 알려져 있는데 크라운 에테르의 동공의 크기와 금속이온의 이온반경이 비슷하기 때문이라는 크기개념에 기인한다.[2] 크립탄드의 경우에는 착물형성시 3차원적인 구조를 하므로 18-Crown-6 보다 훨씬 강한 결합을 한다고 알려져 있다.[1] 이처럼 거대고리 리간드를 설계할 때 관심 있는 금속의 이온크기를 고려하여 리간드의 동공크기를 조절해 왔었다. 보통의 크라운 에테르와 금속이온과의 착물형성의 안정도보다 크립탄드의 안정도는 훨씬 커서 착물형성의 가역반응이 일어나지 않아서 액체막 분리에는 운반체로 이용하기가 어려웠다. 크립탄드에 비해 상대적으로 약한 크라운 에테르의 안정도 향상과 크립탄드

의 구조적인 문제로 인한 금속이온의 운반을 용이하게 하기 위해 최근에는 거대고리 리간드와 금속이온 간의 착물형성이 좀더 선택적이고 금속이온과 리간드 사이의 착물형성 반응이 가역적으로 일어날 수 있게 리간드를 설계하게 되었다.[3] 기존의 동공크기만을 고려했던 리간드에 유연한 결가지(sidearm)를 붙여서 착물형성시 결가지의 주개원자가 착물형성에 참여함으로써 유사 크립탄드를 형성하게 되고 이 결가지의 주개원자, 길이, 유연성을 조절함으로써 특정이온에 대한 선택성을 높일 수 있게 하였다.[4] 이러한 결가지에는 굳고-무른(hard-soft)개념을 이용하여 주개원자를 산소, 황, 질소 등으로 바꾸어 보고 유연한 결가지를 만들기 위해 C-pivot와 P-pivot의 형태로 설계, 액체막을 통한 금속이온의 효과적인 이동을 위해 이온화할 수 있는 수소를 갖는 결가지 등을 설계하여 보고되고 있다.[4,5] 위와 같은 여러 가지 경우를 통해서 기존의 동공의 크기로만 가능했던 착물형성을 크기가 비슷한 다른 금속이온들도 결가지의 성격을 조절함으로써 안정도와 선택성을 높일 수 있게된다.

본 연구에서는 dibenzo-16-crown-5를 모체로 하여 결가지에 무른성질을 갖는 것으로 알려진 주개원자 황을 도입하고, 결가지의 유연성 내지는 길이를 조절하여 벌크액체막[6]과 지지액체막7에서의 금속이온의 분리와 용액 열량계적정법[8]을 이용하여 안정도 상수와 열함량의 변화, 엔트로피의 변화를 측정하여 결가지가 착물형성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 사용한 리간드는 *Fig.* 1과 같다.



리간드 번호	R_1	R_2
1	CH_2SCH_3	H
2	CH_2COSCH_3	H
3	$CH_2CH_2CH_2SCH_3$	H
4	CH_2SCH_3	$C_{10}H_{21}$
5	$CH_2CH_2CH_2SCH_3$	$C_{10}H_{21}$

Fig. 1. Structure of dibenzo-16-crown-5 sulfur lariat ether.

실 험

리간드 합성

***sym*-Methylsulfanylmethoxydibenzo-16-crown-5의 합성 (리간드 1).** 질소 기류하에서 pentane으로 씻은 KH(0.73 g, 6.4 mmol, 35% dispersion in mineral oil)을 100 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 *sym*-(hydroxy)dibenzo-16-crown-5(1.50 g, 4.3 mmol)을 THF 30 mL에 녹여서 syringe pump를 사용 첨가하고 30분 정도 실온에서 교반한 후 $ClCH_2SCH_3$(0.83 g, 8.5 mmol)을 THF 15 mL에 녹여서 syringe pump로 첨가하고 12시간 정도 실온에서 교반한다. 반응이 완결된 후 소량의 H_2O를 첨가하고 THF을 감압하에서 제거하고 잔여물을 dichloromethane에 녹인 후 물(2×15 mL)로 씻고 $MgSO_4$로 건조시킨 뒤 ethyl acetate : hexane(1:2)의 혼합용액을 이용하여 silica gel관 크로마토그래피로 순수하게 분리하여 노란색 고체 0.59 g을 얻었다.

수율: 34%; ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$): δ 2.26(s, 3H), 4.42(m, 13H), 4.99(s, 2H), 6.96(m, 8H).

Methyl 2-(*sym*-Dibenzo-16-crown-5) Oxyethanethioate (리간드 2). 250 mL 둥근바닥 플라스크에 *sym*-dibenzo-16-crown-5-oxyacetic acid(2.20 g, 5.4 mmol)과 Et_3N(1.65 g, 16.3 mmol)을 CH_3CN 100 mL에 녹여서 1시간 정도 실온에서 교반한 후 p-니트로벤젠 설포닐 클로라이드(1.44 g, 6.4 mmol)을 첨가하고 2시간 정도 같은 온도에서 교반한다. 반응의 완결을 TLC로 확인한 후 $CH_3S^-Na^+$(0.57 g, 8.1 mmol)을 첨가하고 10시간 정도 환류시킨다. 반응이 완결되면 CH_3CN을 감압하에서 제거하고 잔여물을 dichloromethane에 녹인 후 물(2×15 mL)로 씻고 $MgSO_4$로 건조시킨 뒤 ethyl acetate : hexane(1:2)의 혼합용매를 이용하여 silica gel관 크로마토그래피로 순수하게 분리하여 노란색 액체 0.30 g을 얻었다.

수율: 12%; ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$): δ 2.31(s, 3H), 3.67-4.75(m, 13H), 5.00(s, 2H), 6.92(m, 8H).

***sym*-3-(Methylsulfanyl)propoxydibenzo-16-crown-5 (리간드 3).** 질소 기류하에서 pentane으로 씻은 KH(0.73 g, 6.4 mmol, 35% dispersion in mineral oil)을 100 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 *sym*-(decyl) hydroxydibenzo-16-crown-5(1.50 g, 4.3 mmol)를 THF 30 mL에 녹여서 syringe pump를 사용 첨가하

고 30분 정도 실온에서 교반한 후 $TsOCH_2CH_2CH_2SCH_3$(1.68 g, 6.5 mmol)을 THF 15 mL에 녹여서 syringe pump로 첨가하고 12시간 정도 실온에서 교반한다. 반응이 완결된 후 소량의 물을 첨가하고 THF을 감압하에서 제거하고 잔여물을 dichloromethane에 녹인 후 물(2×15 mL)로 씻고 $MgSO_4$로 건조시킨 뒤 ethyl acetate : hexane(1:2)의 혼합용매를 이용하여 silica gel관 크로마토그래피로 순수하게 분리하여 노란색 고체 0.56 g을 얻었다.

수율: 45%; ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.75(m, 2H), 2.03(s, 3H), 2.52(t, 2H), 3.72(t, 2H) 3.82-4.13(m, 13H), 6.73-7.24(m, 8H).

***sym*-(Decyl)methylsulfanylmethoxydibenzo-16-crown-5의 합성 (리간드 4).** 질소 기류하에서 pentane으로 씻은 KH(0.47 g, 4.1 mmol, 35% dispersion in mineral oil)을 100 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 *sym*-(decyl)hydroxydibenzo-16-crown-5(1.00 g, 2.05 mmol)를 THF 30 mL에 녹여서 syringe pump를 사용 첨가하고 30분 정도 실온에서 교반한 후 $ClCH_2SCH_3$(0.40 g, 4.1 mmol)을 THF 15 mL에 녹여서 syringe pump로 첨가하고 12시간 정도 실온에서 교반한다. 반응이 완결된 후 소량의 H_2O를 첨가하고 THF을 감압하에서 제거하고 잔여물을 dichloromethane에 녹인 후 물(2×15 mL)로 씻고 $MgSO_4$로 건조시킨 뒤 ethyl acetate : hexane(1:2)의 혼합용매를 이용하여 silica gel관 크로마토그래피로 순수하게 분리하여 노란색 고체 0.40 g을 얻었다.

수율: 36%; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 0.80(t, 3H), 1.12-1.63(m, 18H), 2.26(s, 3H), 3.82-4.44(m, 12H), 4.99(s, 2H), 6.91(m, 8H).

***sym*-(Decyl)[3-(methylsulfanyl)propoxy]dibenzo-16-crown-5의 합성 (리간드 5).** 질소 기류하에서 pentane으로 씻은 KH(0.36 g, 3.1 mmol, 35% dispersion in mineral oil)을 100 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 *sym*-(decyl)hydroxydibenzo-16-crown-5(1.00 g, 2.05 mmol)을 20 mL의 THF에 녹여서 첨가시키고 1시간 정도 교반한 후 $TsOCH_2CH_2CH_2SCH_3$(1.00 g, 3.07 mmol)을 THF 15 mL에 녹여서 syringe pump로 첨가하고 12시간 정도 실온에서 교반한다. 반응이 완결된 후 소량의 물을 첨가한 후 THF을 감압하에서 제거하고 잔여물을 dichloromethane에 녹인 후 물(2×15 mL)로 씻고 $MgSO_4$로 건조시킨 뒤 ethyl acetate-hexane(1:2)의 혼합용매를 이용하여 silica gel관 크로마토그래피로 순수하게 분리하여 노란색 고체 0.74 g을 얻었다.

수율: 63%; ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$): δ 0.80(t, 3H), 1.12-1.63(m, 18H), 1.75(m, 2H), 2.03(s, 3H), 2.52(t, 2H), 3.72(t, 2H) 3.82-4.13(m, 12H), 6.72-7.23(m, 8H).

용액열량계 적정법. 용액열량계는 TRONAC model 1250으로 온도를 일정하게 유지하기 위한 항온조, 반응이 일어나는 Dewar flask형태의 반응용기, 자동으로 적가액을 적정 시킬 수 있는 자동적정뷰렛 장치, 온도계측장치, 냉각장치로 이루어져 있다. 뷰렛과 반응용기는 일정한 온도(25±0.02 °C)가 유지되는 항온조 내부에 설치되어 있으며 뷰렛과 반응용기가 주위환경과 열적평형 상태를 이루게 되면 뷰렛에서 적가용액이 가해지고 이때 발생하는 온도변화를 반응용기내에 있는 온도감지기로 감지하여 휘스톤 브릿지와 증폭기를 통하여 연결장치(interface)와 연결된 컴퓨터에 데이터가 자동으로 저장된다.[8] 모든 실험은 용액상에서 하는데 용매로는 메탄올(Fisher Scientific, HPLC grade)을 사용하였고 리간드와 금속이온간의 착물형성에 관한 반응열을 측정하기 위하여 적가액과 적정액 사이의 용매만을 적정하여 반응의 묽힘열을 측정하여 보정하였다. 리간드는 메탄올 용매에 녹여 1 mM, 25 mL를 사용하였고 금속염 용액은 금속질산염 $AgNO_3$(Hayashi, G.R.), $Pb(NO_3)_2$ (Shinyo Pure Chem., E.P.), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$(Junsei Chem. E.P.)을 더 이상 정제 없이 메탄올 용매에 녹여 농도를 20 mM로 만들어 사용하였다. 반응열을 측정하여 아래와 같은 식을 이용하여 엔탈피 변화와 안정도 상수를 동시에 결정하여 Gibbs-Helmholtz방정식을 이용하여 엔트로피 변화도 계산할 수 있다.

$$Q_C = \sum_{i=1}^{n} \Delta H_i \Delta n_i \quad (1)$$

$$U(K_i, \Delta H_i) = \sum_{p=1}^{m} (Q_{C,P} - \sum_{i=1}^{n} (\Delta n_{i,P} \Delta H_i))^2 \quad (2)$$

반응물과 생성물 사이의 반응에서 발생한 열량 Q_c, 생성된 착물의 엔탈피 변화 ΔH_i, 생성된 착물의 몰수변화 Δ_i, 반응의 안정도상수 K_i,을 나타내며 컴퓨터 프로그램인 FS101을 이용하여 (2)식을 반복 계산하여 U값을 최소화하는 ΔH와 K를 결정하였다.

벌크 액체막. 벌크 액체막[6]은 세부분으로 구성되어 있는데 리간드가 녹아 있는 유기용매층에 의해서 두 개의 수용액층으로 나누어져 있다. 두 개의 수용액층은 유기용매층 위에 있는 유리관에 의해 나누어져 있어서 유기층과 수용액층은 서로 섞이지 않고 층사이에 얇은 액체막이 만들어진다. 두 개의 수용액층은 금속이온이 포함되어 있는 금속이온 수용액층과 금속이온이 이동해 갈 수용액층으로 나누어진다. 이와 같은 cell은 세부적으로 3.0 mL의 유기층부분, 0.8 mL의 금속이온 수용액층, 5.0 mL의 수용액층으로 나누어지고 두 수용액층은 유리관(i.d.=8 mm)으로 분리되고 이 두층은 유기층과 접촉하게 된다. 유기층은 리간드를 물로 포화시킨 클로로포름(Matsunoen Chem. Ltd., G.R.)을 용매로 사용하여 1 mM로 만들어 사용하였고 금속이온 수용액은 금속질산염 $AgNO_3$(Hayashi Pure Chem., Co., G.R.), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$(Junsei Chem. E.P.), $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Junsei Chem., E.P.), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(Hayashi Pure Chem., Co., G.R.), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(Hayashi Pure Chem., Co., G.R.), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(Hayashi Pure Chem., Co., G.R.), $Pb(NO_3)_2$(Shinyo Pure Chem., Co., E.P.)을 초순수수를 사용하여 용액의 농도를 각각 0.1 M 되게 만들었다. 이 cell에 내용물을 넣고 바닥에는 자석젓개를 넣고 Hurst Synchronous Motor를 사용하여 120 rpm의 속도로 25±1 °C로 항온 유지되는 항온조안에서 24시간동안 교반 시킨후 수용액층으로부터 약 3 mL를 취해서 각 금속이온의 농도를 원자흡수분광광도계(Perkin Elmer model 2380)로 측정하였다.

지지 액체막. 지지 액체막은 금속이온이 들어있는 금속이온 수용액층, 리간드와 지지체가 들어 있는 지지액체막층, 그리고 금속이온이 이동되어질 수용액층의 세 부분으로 구성되어 있다. 지지액체막층은 면적이 19.6 cm^2이고 지지체는 Celgard 2400 (Celanese Separation Products. Co.)으로 다공성은 38%, 유효동공의 크기는 0.02 μm인 것을 사용하였다. 금속염 용액은 금속질산염 $AgNO_3$(Hayashi, G. R.), $Pb(NO_3)_2$(Shinyo Pure Chem., E.P.), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$(Junsei Chem. E.P.)을 더 이상 정제 없이 0.1 M을 제조하였다. 액체막의 용매로는 NPOE(o-nitrophenyl octyl ether, Aldrich)를 사용했고 용매의 선택은 리간드를 잘 용해시키며 수용액층과 잘 섞이지 않고 안정해야 되기 때문에 매우 제한적이다.[9] 이 용매에 리간드를 1 mM로 만들고 이 용액에 지지체를 약 30분 동안 담가둔후 사용하였다. 금속이온을 포함한 수용액층과 receiving phase의 수용액층은 모터(Hurst Synchronous Motor)를 이용하여 유리젓개로 600 rpm의 속도로 저어주었다. 24시간 후에 receiving phase 수용액층에서 약 5 mL를 취해서 원자흡수분광광도계(Perkin Elmer model 2380)로 농도를 측정하였다. 모든 실험은 3회 반복하여 평균값으로 보고하였다. 지지액체막 실험에서의 모든 조건 즉, 리간드의 농도, 금속이온의 농도, 시간, 용매 등은 예비실험을 통하여 최적조건을 결정하였다.

결과 및 고찰

용액열량계적정법에서는 곁가지에 있는 주개원자를 황으로 치환하여 길이를 조절한 리간드 1과 리간드 2를 적정액으로 사용하여 각 금속이온으로 적가하여 계산한 결과 *Table* 1과 같은 열역학적인 파라미터를 결정할 수 있었다. 리간드 1의 경우는 예상했던 것과 마찬가지로 곁가지에 있는 황원자의 영향으로 Ag^+이온의 안정도 상수와 열함량 변화가 전반적으로 큰값을 나타내었다. 상대적으로 리간드 2의 경우에는 곁가지에 황원자가 존재함에도 불구하고 Ag^+이온에 대한 안정도 상수와 열함량변화가 작은 것은 dibenzo-16-crown-5 고리에 금속이온이 착물을 형성할 때 곁가지의 주개원자가 착물형성에 참여하면서 유사 크립탄드 형태를 유지하게 되는데 이때 곁가지의 길이도 중요하지만 리간드 2의 경우에 중간에 있는 카르보닐이 은이온과의 착물에 방해하는 것 같다. 리간드 3의 경우 곁가지의 길이가 가장 길며 안정도 상수도 리간드 1의 경우와 거의 같으며 열함량의 변화가 가장 크게 나타나고 있다. 곁가지에 수소원자 대신 $C_{10}H_{21}$기를 도입한 리간드 5는 리간드 3보다 안정도 상수가 약간 크게 나타나는데 이는 곁가지에 있는 $C_{10}H_{21}$기가 황원자와 은이온의 착물형성에 유리하게 작용하는 것으로 생각된다. Gibbs-Helmholtz 방정식을 이용하여 반응의 TΔS를 계산하여 ΔH와 비교해 Ag^+이온의 경우 열함량 변화가 주도적이라고 할 수 있다. 다른 금속이온의 경우 열량의 변화가 너무 작아서 안정도 상수를 결정할 수 없었다.

벌크 액체막에서 단일금속이온의 이동현상은

Table 1. Thermodynamic parameters for dibenzo-16-crown-5 ether complexes

	Ligand 1				Ligand 2			
	logK	[b]ΔG	[b]ΔH	[b]TΔS	logK	ΔG	ΔH	TΔS
Ag^{+}	3.16	−5.73	−4.53	−1.25	2.68	−1.63	−4.09	2.46
Cu^{2+}	a	a	a	a	a	a	a	a
Pb^{2+}	a	a	a	a	a	a	a	a

	Ligand 3				Ligand 5			
	logK	ΔG	ΔH	TΔS	logK	ΔG	ΔH	TΔS
Ag^{+}	3.24	−4.42	−22.44	−18.02	3.56	−4.86	−12.42	−7.56
Cu^{2+}	a	a	a	a	a	a	a	a
Pb^{2+}	a	a	a	a	a	a	a	a

Condition: titrant (0.02 M $[M^{n+}(NO_3)_n]$ in MeOH); titrate (1 mM ligand in MeOH); a: The heat of reaction is so small that logK and ΔH can not be determined; b: unit : kcal/mole.

Table 2. The flux values for single transport in BLM

source phase	[a]Flux value: $\times 10^{-8}$ mol/m^2·sec				
	Ligand 1	Ligand 2	Ligand 3	Ligand 4	Ligand 5
Ag^{+}	2.14	0.30	170.34	32.39	21.14
Cd^{2+}	0	0	0	0	0
Pb^{2+}	0	0	0	0	0
Cu^{2+}	0	0	0	0	0
Co^{2+}	0	0	0	0	0
Ni^{2+}	0	0	0	0	0
Zn^{2+}	0	0.10	0	0	0

Condition: source phase (aqueous solution of transition metal nitrate, 0.8 mL) 0.1 M $M^{n+}(NO_3)_n$; membrane phase (carrier 1.0 mM in $CHCl_3$, 3 mL); receiving phase (deionized water, 5.0 mL); a: unit: $\times 10^{-8}$ mol/m$^{2\cdot sec}$

Table 2와 같은 결과를 나타냈는데 Ag^{+}이온의 이동이 현저하게 많이 되는데 반하여 다른 금속이온의 이동은 거의 없었다. 은이온의 이동량은 리간드3의 경우가 170.3으로 다른 리간드보다 현저하게 많이 되었다. 리간드 1과 2보다 착물의 안정도 상수도 크게 나타나는데 기인하는 것으로 생각되며 리간드 5는 리간드 3 보다 안정도 상수가 약간 큰 반면 Ag^{+} 이온의 이동량이 적은 것으로 보아 리간드 5의 경우에는 곁 가지의 $C_{10}H_{21}$기가 운반체로서의 역할을 방해하는것 같다. *Table* 3은 경쟁이동의 결과를 나타낸 것인데 은이온의 경우 다른 금속에 대해 높은 선택성을 나타내었다. 이성분계의 경쟁이동도 조사한 모

Table 3. The flux values for ligands by competitive transport in BLM

source phase	[a]Flux value: $\times 10^{-8}$ mol/m^2·sec				
	Ligand 1	Ligand 2	Ligand 3	Ligand 4	Ligand 5
Ag^{+}/Cd^{2+}	3.96/0	0.56/0	158.57/0	33.75/0	27.19/0
Ag^{+}/Pb^{2+}	2.71/0	0.76/0	205.65/0	36.6 /0	34.51/0
Ag^{+}/Cu^{2+}	3.47/0	0.80/0	194.59/0	72.26/0	51.32/0
Ag^{+}/Co^{2+}	1.79/0	1.02/0	158.87/0	50.29/0	43.88/0
Ag^{+}/Ni^{2+}	9.86/0	0.60/0	125.28/0	40.76/0	32.57/0
Ag^{+}/Zn^{+}	7.58/0	0.55/0	197.44/0	69.89/0	44.95/0

Condition: source phase (aqueous solution of transition metal nitrate, 0.8 mL) 0.1 M $M^{n+}(NO_3)_n$; membrane phase (carrier 1.0 mM in $CHCl_3$, 3 mL); receiving phase (deionized water, 5.0 mL); a: unit: $\times 10^{-8}$ mol/m^2·sec

Table 4. The flux values for single transport in SLM

source phase	[a]Flux value ($\times 10^{-5}$ mol/m^2·hour)			
	Ligand 1	Ligand 3	Ligand 4	Ligand 5
Ag^+	0	1.11	18.87	7.61
Pb^{2+}	0	0	0	0
Cu^{2+}	0	0	0	0

Condition: source phase (aqueous solution of transition metal nitrate 200 mL) $[M^{n+}(NO_3)_n]$=0.1 M; membrane phase (carrier 1.0 mM in NPOE); receiving phase (deionized water, 200 mL); a: unit: $\times 10^{-5}$ mol/m^2·hour

든 전이금속이온보다 은이온의 이동량이 현저하게 많았으며 단일이동의 경우와 같은 현상을 나타내었다. 리간드 1과 4의 경우 친유성기인 $C_{10}H_{21}$기가 붙은 리간드 4가 1보다 10배 이상의 이동량을 보였다. 하지만 리간드 3과 5의 경우 친유성기인 $C_{10}H_{21}$기가 붙은 리간드 5는 리간드 3보다 적은 이동량을 나타내었다. 이것으로 보아 친유성인 $C_{10}H_{21}$기가 Ag^+이온의 이동에서 리간드에 따라 다른 영향을 미치는 것을 이 실험을 통하여 알 수 있었다. 벌크액체막에서는 라간드 3이 Ag^+이온을 운반하는데 가장 우수한 운반체로 작용하고 있다.

지지액체막 실험결과는 *Table* 4와 같다. 용액열량적정이나 벌크액체막에서 Ag^+이온과 착물이 잘 형성되는 리간드 1을 이용하여 이동실험을 실시하였는데 금속이온이 이동되지 않았다. 그래서 리간드 4와 같이 리간드 곁가지에 친유성기를 도입함으로써 Ag^+이동이 다른 금속에 비하여 현저하게 이동되었다. 이러한 사실로부터 지지액체막에 용매로 사용되는 NPOE는 어느 정도의 친유성을 갖는 리간드가 적당하다는 것을 알 수 있었다. 벌크액체막에서 Ag^+이온이 가장 많이 이동된 리간드 3은 약간만 이동되었으며 리간드 5가 3보다 7배 이상 은이온의 이동이 많이 되었다. 리간드 4와 5는 곁가지에 $C_{10}H_{21}$의 친유성기를 가지고 있어서 친유성기가 없는 리간드 1과 3보다 지지액체막에서 우수한 운반체로 작용하는 것 같다. Pb^{2+}이온 및 Cu^{2+}이온의 이동이 되지 않아서 리간드 4는 지지액체막에서 은이온을 분리하는데 좋은 운반체로 작용할 것이다.

결 론

Dibenzo-16-crown-5를 모체로 하여 곁가지를 갖는 유도체들과 금속이온과의 착물형성 반응에서 고리내의 동공의 크기와 금속이온의 이온반경이 비슷하고, 동공내의 주개원자의 종류와 수, 곁가지의 주개원자의 종류와 길이가 상당히 중요한 요인으로 작용하게 된다. 곁가지의 주개원자가 황인 경우에는 Ag^+이온에 대해 착물을 잘 형성하게 되었다. 특히 곁가지에 있는 황원자의 위치가 착물형성에 중요한 요인으로 작용하고 있다. 용액 안에서 착물을 형성할 때 반응의 안정도상수는 열함량의 변화와 엔트로피 변화의 두가지 요인에 의하여 결정이 되어지는데 은이온의 경우에는 열함량변화가 주도적이었다.

벌크액체막을 통한 금속이온의 이동실험에서 운반체로 리간드 3을 이용할 때 은이온의 이동량이 현저하게 많았고 선택성도 뛰어났다. 지지액체막에서는 리간드 4가 은이온의 이동에 뛰어난 운반체로 작용하였다. 현대산업사회에서 은이온의 이용이 증가하는 추세로 은이온의 회수, 분리, 농축하거나 순수하게 하는데 액체막법을 통한 운반체로 리간드 3과 4을 이용할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구비(94-0501-10-01-3)와 교육부 학술연구조성비(RSRI-97-3440) 지원에 의하여 연구되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Gokel, G. W.; *Crown ethers and Cryptands*, The Royal Society of Chemistry, 1991.
2. Glendening, Eric D.; David Feller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6052.
3. Inoue, Y.; Hakushi, T.; Liu, Y.; Tong, L. H.; *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 5441.
4. Liu, Y.; Li, Y.; Zhang, L.; Chen, Y.; Ouchi, M.; Inoue, Y.; *J. Chem. Research (M)*, 1996; 1147.
5. Araki, T.; Tsukube, H.; *Liquid Membranes; Chemical Applications*, CRC Press, 1990.
6. Cho, M. H.; Lee, S. C.; Yang, S. C.; Shin, S. S.; Kim, K.; *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **1996**, *17(12)*, 1109.
7. Cho, M. H.; Shin, S. C.; *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **1995**, *16(1)*, 33.
8. Eatough, D. J., Christensen, J. J., Izatt, R. M., *Experiments in Thermometric Titrimetry and Titration Calorimetry*, Brigham Young Univ. Press, 1974, 1st ed.
9. Dansei, P. R.; Yinger, L. R.; Rickert, P. G.; *J. Membrane Sci.*, **1987**, *31*, 117.