

## Ag(I) 이온 선택성을 갖는 거대고리 리간드: 벤질 치환기를 갖는 질소-산소 주개 거대고리 리간드의 착물 형성과 액체막 이동 현상

金 廷\* · 安泰好 · 李明魯 · 曹文煥<sup>†</sup> · 金始中<sup>††</sup>

서남대학교 이학부 화학과

<sup>†</sup>강원대학교 자연과학대학 화학과

<sup>††</sup>고려대학교 이과대학 화학과

(1998. 11. 20 접수)

## Ag(I) Ion Selective Macrocyclic Ligands: The Complexation and Liquid Membrane Transport Phenomena of Benzylated Nitrogen-Oxygen Donor Macrocyclic Ligands

Jeong Kim\*, Tae-Ho Ahn, Myoungro Lee, Moonhwan Cho<sup>†</sup>, and Si-Joong Kim<sup>††</sup>

Department of Chemistry, Seonam University, Namwon 590-711, Korea

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

<sup>††</sup>Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received November 20, 1998)

**요 약.** 벤질 치환기를 포함하는 질소-산소 혼합 주개 거대고리 리간드와 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) 그리고 Ag(I)와의 상호작용에 관한 연구를 수행하였다. 95% 메탄올 용액에서 각 착물의 안정도 상수를 전위차 측정법을 통해 결정하였으며 또한 이들 거대고리 리간드를 포함하는 액체막을 통하여 금속 이온의 이동을 조사하였다. 그 결과 Cu(II)와 Ag(I) 이온의 경우만 사용한 두 리간드와 안정한 착물을 형성하는 것으로 조사되었으며 액체막 이동 실험에서는 Ag(I) 이온의 선택적 이동이 일어남을 확인하였다.

**ABSTRACT.** An investigation of the interaction of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Ag(I) with two N,N'-dibenzylated nitrogen-oxygen mixed donor macrocyclic ligands, has been carried out. The log K values for the respective complexes in 95% methanol have been determined potentiometrically. Both ligands have formed stable complex with only Cu(II) and Ag(I) ion. Transport measurements in a bulk liquid membrane system exhibited a very high selectivity of Ag(I) ion over the other metal ions used.

### 서 론

거대고리 화합물의 금속 인식 기능은 이 계통의 화합물의 응용에 대한 기초가 되고 있으며 착물의 안정도 상수에 영향을 미치는 요인들도 잘 알려져 있다. 이러한 요인들을 토대로 특정 금속 이온에 대한 선택성을 갖게끔 고안된 새로운 거대고리 화합물들도 끊임없이 합성되고 있다. Lindoy와 공동 연구자들은 일련의 질소-산소 혼합 주개 거대고리 리간드를 합성하여 전이 금속 이온과 후전이 금속 이온의 착물 형성을 조사하여 특정 금속 이온에 대한 선택성을 갖는 거대고리 리간드를 찾고, 그러한 선택

성이 나타나게 되는 원인을 조사하고 있다.<sup>1-7</sup> 그리하여 주개 원자의 종류와 수, 고리 내의 위치 및 고리 크기가 특정 금속 이온의 선택성에 미치는 효과가 규명되고 있으며, 이 결과는 새로운 거대고리 화합물을 고안하는데 유용한 자료로 활용되고 있다. 이 과정에서 질소 주개 원자에 다른 치환기를 도입하여 이차 아민을 삼차 아민으로 전환시키면 착물의 안정도 상수가 감소함이 밝혀졌다.<sup>7</sup> 이 사실은 만약 치환기 중의 일부가 특정 금속 이온과 상호작용을 할 수 있다면 그 거대고리 리간드는 특정 금속 이온에 대한 인식 기능을 갖게 됨을 의미한다. 여러 종류

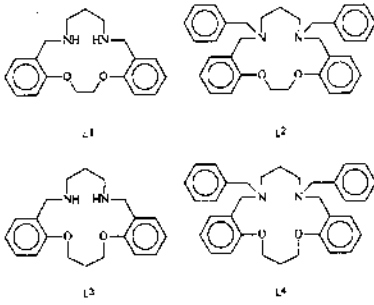


Fig. 1.  $O_2N_2$  and dibenzylated- $O_2N_2$  macrocyclic ligands.

의 치환기 중에서 벤젠 고리를 포함하는 치환기는 벤젠 고리의  $\pi$ -전자와 금속 이온 간의 양이온- $\pi$  상호작용 때문에 특정 금속 이온에 대한 선택성을 나타냄이 보고된 바 있기 때문에<sup>8,9</sup> 특별한 관심을 끈다. 본 연구에서는 거대고리 리간드의 질소 원자에 벤질기를 치환시켜, 이 치환기가 전이 금속 이온 및 후전이 금속 이온과의 착물 형성에 미치는 효과를 알아보고자 하였다.

본 연구에서는 벤질 치환기를 포함하는 질소-산소 주개 거대고리 리간드인  $L^2$ 와  $L^4$ 를 합성하고, 이들과 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) 및 Ag(I) 이온간의 착물 형성에 대한 안정도 상수를 전위차 적정법으로 조사하여 치환기 도입에 따른 Cu(II)와 Ag(I) 이온에 대한 선택성을 확인하였다. 또한 이들 거대고리 리간드를 포함하는 액체막을 통하여 금속 이온의 이동을 조사하여 Ag(I) 이온의 선택적 이동이 일어남도 확인하였다. 본 연구에서 사용한 거대고리 리간드는 Fig. 1과 같다.

## 실 험

**리간드 합성.** 리간드의 합성은 문헌의 방법에 의해 합성하였다.<sup>10</sup>

**전위차 적정.** 모든 전위차 적정은  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 95% 메탄올 용액에서 Denver Instrument Co. model 25 pH/Ion meter를 사용하여 행하였다. 전극은 같은 회사의 DI-620-530 combination electrode를 사용하였으며, 전이 금속 이온(Co(II), Ni(II), Cu(II))에 대해서는 0.1 M tetramethylammonium chloride를, 후전이 금속 이온에 대해서는 0.1 M 질산 나트륨을 지지 전해질로 사용하였다. 염기는 tetramethylammonium

hydroxide를 사용하였으며, Fisher 사의 Burette/Dispenser Model 395를 이용하여 적가하였다. 리간드의 초기 농도는  $1.00 \times 10^{-3}$  M로 하였으며 금속 이온의 농도는  $5.00 \times 10^{-4}$  M로 조절하였다. 이때 산의 초기 농도는  $2.4 \times 10^{-3}$  M로 조절하여 리간드를 완전히 양성자화 시켰다. 초기 부피는 40 mL을 취하였고 질소 분위기를 유지하며 0.1010 M의 염기를 0.020 mL씩 적가하면서 용액의 mV값을 측정하였다.  $\text{pH}_x$  값을 측정된 전극의 전위( $E_x$ )와 완충 용액에서의 전극 전위( $E_s$ ) 값을 이용하여 다음 식으로부터 구하였다. 완충 용액은 옥살산 수소 암모늄 0.01 M (0.120 g)과 옥살산 0.01 M(0.126 g)을 각각 100 mL 씩 섞어 제조하였다.

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{(E_x - E_s)}{59.17}$$

각 상수의 계산은 A. E. Martell<sup>11</sup>의 BEST 프로그램을 이용하여 계산하였다. 각 양성자화 상수나 안정도 상수는 2~5회 이상의 적정 곡선으로부터 계산한 평균값으로 나타내었다.

**액체막 이동.** 액체막 이동 실험은  $25^\circ\text{C}$ 에서 직경이 18 mm인 Schulman bridge 개념<sup>12</sup>에 의해 제조된 액체막 장치로 행하였다. 이 장치에서 유기 액체막은 1.0 mmol의 거대고리 리간드를 녹인 3.0 mL의 클로로포름으로 이루어져 있고, source phase는 0.10 M의 질산염 수용액 0.8 mL, 그리고 receiving phase는 5.0 mL의 탈이온수를 사용하였다. 유기층은 Hurst Synchronous motor와 Teflon으로 코팅된 13 mm의 자석 컵 막대를 사용하여 120 rpm의 속도로 24시간 동안 저어주었다. 금속 이온의 이동된 양은 receiving phase의 금속 이온의 농도를 원자 흡수 분광법으로 측정하였다.

## 결과 및 고찰

**양성자화 상수.** 리간드의 양성자화 상수는 리간드의 염기도에 대한 척도가 되며, 금속 이온과의 착물 형성 반응에 대한 안정도 상수에 큰 영향을 미친다. 이전의 연구에서 우리는 거대고리 리간드의 양성자화 상수는 질소 원자 주위의 입체 장애가 존재하거나 고리의 유연성이 감소함에 따라 감소함을 보고한 바 있다.<sup>13</sup> Table 1은 본 연구에서 결정된 벤질 치환기를 포함하는 리간드인  $L^2$ 와  $L^4$ 의 양성자화 상

Table 1. Protonation constant data for the L<sup>1</sup>-L<sup>4</sup> in 95% methanol solution at 25 °C

	Protonation Constant			
	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	L <sup>3</sup>	L <sup>4</sup>
log K <sub>H1</sub>	9.9 <sup>a</sup>	8.9	10.0 <sup>a</sup>	9.0
log K <sub>H2</sub>	6.8 <sup>a</sup>	5.4	6.8 <sup>a</sup>	5.3

<sup>a</sup>Values from ref. 14.

수를 같은 구조의 벤질기를 포함하지 않는 리간드인 L<sup>1</sup>과 L<sup>3</sup>에 대한 문헌값과 비교하여 나타낸 것이다.

Table 1을 보면 L<sup>2</sup>와 L<sup>4</sup>의 양성자화 상수는 거의 같은 값을 가지며 L<sup>1</sup>과 L<sup>3</sup>에 비해 감소하였다. 이는 벤질 치환기가 도입됨에 따라 양성자화가 일어날 때 입체적인 장애가 존재하기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다. 따라서 벤질 치환기의 도입은 리간드의 염기도를 감소시킬 수 있었다.

**착물의 안정도 상수.** Table 2는 L<sup>1</sup>-L<sup>4</sup>의 전이 금속 이온 및 후전이 금속 이온 착물에 대한 안정도 상수를 나타낸 것이다. Table 2를 보면 벤질 치환기를 갖는 리간드인 L<sup>2</sup>와 L<sup>4</sup> 착물의 안정도 상수는 벤질 치환기가 없는 L<sup>1</sup>과 L<sup>3</sup> 착물에 비해 안정도 상수가 크게 감소하며, Cu(II)와 Ag(I) 이온을 제외한 다른 이온과는 안정한 착물을 형성하지 못함을 알 수 있다. 이전의 연구에서도 삼차 아민을 포함하는 거대고리 리간드 착물의 안정도 상수는 이차 아민을 갖는 리간드에 비해 크게 감소하였다.<sup>7</sup> 질소 주개 원자에 벤질 치환기를 도입하면 삼차 아민이 되므로 벤질 치환기를 갖는 리간드 착물의 안정도 상수가 감소하는 현상은 이전의 결과와 일치하는 것이다. 그럼에도 불구하고 L<sup>2</sup>와 L<sup>4</sup>는 Cu(II) 이온과는 여전히

Table 2. Stability constant data for the ML<sup>2+</sup> of transition and post transition metal ions with L<sup>1</sup>-L<sup>4</sup> in 95% methanol solution at 25 °C

	Stability Constant (log K <sub>ML</sub> )			
	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	L <sup>3</sup>	L <sup>4</sup>
Co(II)	< 3.6 <sup>a</sup>	< 3.0	4.1 <sup>a</sup>	< 3.0
Ni(II)	4.8 <sup>a</sup>	< 3.0	5.0 <sup>a</sup>	< 3.0
Cu(II)	7.3 <sup>a</sup>	5.2	7.1 <sup>a</sup>	4.8
Zn(II)	4.1 <sup>a</sup>	< 3.0	4.3 <sup>a</sup>	< 3.0
Cd(II)	-	< 3.0	-	< 3.0
Pb(II)	-	4.2	-	< 3.0
Ag(I)	-	4.0	-	4.1

<sup>a</sup>Values from ref. 14.

안정한 착물을 형성하는 것으로 나타났다.

한편 Ag(I) 착물의 경우에는 L<sup>1</sup>과 L<sup>3</sup>와의 착물 형성에 대한 자료가 없어서 치환기 효과를 판단할 수 없지만 Cu(II) 이온을 제외한 다른 이온들보다는 더 안정한 착물을 형성하는 것으로 나타났다. 여기에는 리간드의 "preorganization" 효과가 관련되는 것 같다. 즉, 크기가 큰 금속 이온과 거대고리 리간드간의 착물 형성에서 리간드 고리의 유연성을 감소시키는 작용기가 존재하고 이 작용기가 금속 이온에 대해 전자 주개로서의 역할을 할 수 있는 공간적 위치에 자리하게 되면 착물의 안정도는 증가하게 된다. Ungaro<sup>8</sup> 등은 1,3-alternate calix[4]arane의 Cs(I) 착물에 관한 연구에서 이 리간드의 세습 이온에 대한 선택성에 가장 중요한 요인은 벤젠기와 Cs(I) 이온간의 양이온-π 상호작용임을 규명하였다. 또한 K.S. Jeong<sup>9</sup> 등도 벤젠기를 포함하는 거대고리 리간드의 알칼리 금속 착물에 관한 연구에서 양이온-π 상호작용이 착물 형성에 영향을 미침을 보고하였다. 그러므로 L<sup>2</sup>와 L<sup>4</sup>의 Ag(I) 착물에서도 벤질 치환기 내의 벤젠 π전자와 Ag(I) 이온간의 상호작용이 존재할 것임을 예상할 수 있고, 이로 인해 Ag(I) 이온과는 안정한 착물을 형성하는 것으로 생각된다.

**액체막 이동.** 착물의 안정도 상수 측정을 통해 확인된 금속 이온에 대한 선택성을 확인하기 위하여 이들 거대고리 리간드를 운반체로 포함하는 액체막을 통해 금속 이온의 이동 현상을 조사하였다.

단일 이온의 이동 현상에 관한 결과는 Table 3에 나타내었다. 착물의 안정도 상수로부터는 Cu(II)와 Ag(I) 이온에 대한 선택적 이동을 예상했지만 단일 이온의 이동에서는 7가지의 조사 대상 금속 이온들 중에서 Ag(I) 이온을 제외한 다른 이온들의 이동은 관찰되지 않았다. Cu(II) 이온이 이동되지 않은 이유

Table 3. Single cation transport properties of L<sup>2</sup> and L<sup>4</sup>

Metal ion	Flux Value (× 10 <sup>8</sup> mole · sec <sup>-1</sup> · m <sup>-2</sup> )	
	L <sup>2</sup>	L <sup>4</sup>
Co(II)	0	0
Ni(II)	0	0
Cu(II)	0	0
Zn(II)	0	0
Cd(II)	0	0
Pb(II)	0	0
Ag(I)	163.6 ± 1.1	63.6 ± 1.6

는 음이온 효과 때문인 것으로 판단된다. 즉, 양이온 한 개당 함께 운반되는 음이온의 수는 source phase와 액체막간의 분배 계수에 큰 영향을 미칠 것이다. Cu(II) 이온은 액체막을 통해 이동될 때 양이온 1개당 2개의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 함께 운반해야 한다. 이에 비해 Ag(I) 이온은 한 개의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온만 운반하면 되므로 Cu(II) 이온에 비해 Ag(I) 이온이 상대적으로 더 잘 운반될 것이다. Ag(I) 이온의 이동된 양은 L<sup>2</sup> 액체막이 L<sup>4</sup> 액체막보다 더 많았으며, 이들 두 가지 리간드는 모두 Ag(I) 이온에 대한 선택성이 매우 우수함을 알 수 있었다.

Table 4와 Fig. 2는 Ag(I) 이온과 다른 한가지 금속 이온의 쌍에 대한 경쟁 이온 이동에 대한 결과를 나타낸 것이다. 단일 이온의 이동과 마찬가지로 Ag(I) 이온에 대한 높은 선택성이 관찰되었으며, 모든 쌍에 대해서 Ag(I) 이온과 경쟁시킨 다른 금속 이온의 이동은 관찰되지 않았다. Ag(I) 이온의 이동 양도 L<sup>2</sup> 액체막이 L<sup>4</sup> 액체막보다 더 많은 것으로 나타났다. Ag(I)/Cu(II) 쌍에서 Ag(I) 이온의 이동된 양이 다른 쌍에 비해 크게 감소하였는데, 이는 Cu(II) 착물의 높

은 안정도 상수와 관련이 있을 것이다. 즉, Cu(II) 착물의 안정도 상수가 Ag(I) 착물보다 더 커서 Ag(I) 이온이 액체막으로 이동하는 것을 방해하기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다.

## 결 론

고리 내 질소 원자에 벤질 치환기를 도입하면 리간드의 염기도와 착물의 안정도 상수는 감소하였지만 Cu(II)와 Ag(I) 이온에 대한 선택성은 증가하였다. 액체막 이동 현상을 통해서는 이들 거대고리 리간드의 Ag(I) 이온에 대한 선택성이 아주 우수한 것으로 나타났다.

본 연구는 한국과학재단의 연구비(961-0306-060-2) 지원에 의해 이루어진 것이며 이에 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

- Adam, K. R.; Baldwin, D. S.; Bashall, A.; Lindoy, L. F.; McPartlin, M.; Powell, H. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 237.
- Adam, K. R.; Dancy, K. P.; Leong, A. J.; Lindoy, L. F.; McCool, B. J.; McPartlin, M.; Tasker, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8471.
- Adam, K. R.; Antolovich, M.; Baldwin, D. S.; Bridgen, L. G.; Bashall, A.; Lindoy, L. F.; McPartlin, M.; Tasker, P. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1869.
- Adam, K. R.; Arshad, S. P. H.; Baldwin, D. S.; Duckworth, P. A.; Leong, A. J.; Lindoy, L. F.; McCool, B.; McPartlin, M.; Taylor, B.; Tasker, P. A. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1194.
- Adam, K. R.; Baldwin, D. S.; Duckworth, P. A.; Lindoy, L. F.; McPartlin, M.; Bashall, A.; Powell, H. R.; Tasker, P. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1127.
- Ahearn, M. A.; Kim, J.; Leong, A. J.; Lindoy, L. F.; Matthews, O. A.; Meehan, G. V. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3591.
- Davis, C. A.; Leong, A. J.; Lindoy, L. F.; Kim, J.; Lee, S. H. *Aust. J. Chem.* **1998**, *51*, 189.
- Ungaro, R.; Casati, A.; Ugozzli, F.; Pochini, A. *Angew. Chem. int. Engl.* **1994**, *33*, 14.
- Jeong, K. S.; Park, S. H.; Kim, J. H.; Cho, Y. L. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, *18*, 12.
- Kim, J.; Lee, Y. R.; Lindoy, L. F. in Press.
- Martell, A. E.; Motekaitis, R. J. *The Determination*

Table 4. Competitive cation transport properties of L<sup>2</sup> and L<sup>4</sup>

Metal Ion	Flux Value ( $\times 10^8$ mole $\cdot$ sec <sup>-1</sup> $\cdot$ m <sup>-2</sup> )	
	L <sup>2</sup>	L <sup>4</sup>
Ag(I)/Co(II)	158.59 $\pm$ 7.20/0	74.90 $\pm$ 9.01/0
Ag(I)/Ni(II)	166.48 $\pm$ 30.19/0	82.37 $\pm$ 5.72/0
Ag(I)/Cu(II)	79.43 $\pm$ 10.98/0	13.65 $\pm$ 0.40/0
Ag(I)/Zn(II)	186.00 $\pm$ 15.86/0	76.42 $\pm$ 2.76/0
Ag(I)/Cd(II)	125.80 $\pm$ 19.66/0	57.14 $\pm$ 13.04/0
Ag(I)/Pb(II)	107.56 $\pm$ 15.78/0	34.55 $\pm$ 2.75/0

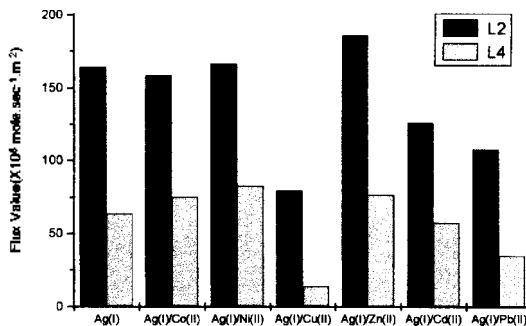


Fig. 2. Plots for the competitive cation transport of L<sup>2</sup> and L<sup>4</sup>.

- and Use of Stability Constants*; Texas A and M University: 1988, VCH.
12. Gokel, G. *Crown Ethers and Cryptands*; The Royal Society of Chemistry: London, 1991.
13. Kim, J.; Yoon, C. J.; Park, H. B.; Kim, S. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1991**, 35, 119.
14. Adam, K. R.; Leong, A. J.; Lindoy, L. F.; Anderegg, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1733.
-