

합성한 crown ether 모델 화합물에서 금속이온의 추출 특성 연구

Property about Extraction of Metal Ion in the Synthesized Crown Ether Model Compounds

이용희*, 서명교**, 노종수**, 이국의***, 이영세****
Yong-Hee Lee*, Myung-Gyo Suh**, Jong-Su Roh**,
Kook-Eui Lee***, Young-Sei Lee****

<Abstract>

To extract alkali metal ions and heavy metal ions, search for crown ether model compounds (4a-b, 5a-b, 6a-b) bearing side arm has led to achieve in 5~6 steps starting from 2,6-dimethylaniline. The determination of structure in their compound derivatives were on the basis of melting point and nuclear magnetic resonance spectroscopy. In the solvent extraction of metal ions from the synthesized derivatives, we observed that silver ion has only high selectivity for synergistic ligation of crown ether.

Key words: crown ether, solvent extraction, selectivity, silver ion

1. 서론

인류가 앞으로 해결해야 할 과제들은 환경, 식량, 질병퇴치 등이며, 이들 가운데서도 파괴된 환경을 복원시키기 위해서는 오염물질을 안전한 형태로 전환시키는 촉매를 고안해야 할 필요가 있으며, 이를 해결하기 위해서는 기능을 가진 분자가 필요하다.¹⁾ 어떤 분자가 서로 다른 특성의 분자를 특이적으로 포획하는 현상을 분자인식(molecular recognition)이라 하며, 환상구조의 크라운 에테르는 그의 빈 공간 내에 적합한 크기의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속과 안정한 착물을 형성하여 크라운 에테르 고리에

금속이온이 접근하면 크라운 에테르 고리 안의 산소원자가 양전하를 띤 금속이온 쪽으로 배향하여 이온-쌍극자 상호작용에 의한 선택적인 착물을 형성하게끔 강하게 잡아끄는 것으로 잘 알려져 있다.²⁾

크라운 에테르 유도체만으로는 중금속 이온을 높은 선택성으로 추출하기는 어렵고 황이나 질소같은 헤테로원자를 통한 크라운 에테르 고리가 훨씬 더 중금속이온을 포획해서 착물을 형성하는 결합에 아주 뛰어나다. 따라서 크라운 에테르 고리만이 아니라 티올기(thiol group)도 이온인식에 관여한다고 생각되어 지기 때문에 하드(Hard)한 알칼리 금속보다도 중금속이온

* 동의대학교 기초과학연구소, 理博
** 동의공업대학 환경정보시스템과, 부교수, 工博
*** 동의공업대학 화학공업과, 工博
**** 상주대학교 응용화학공학부, 부교수, 工博

* Research Institute for Basic Sciences, Dongeui University
** Dept. of Env. & Bio-Eng., Dongeui Institute of Technology
*** Dept. of Chemical Industry, Dongeui Institute of Technology
**** School of Chem. Eng., Sangju National University
To whom correspondence should be address

물같은 소프트(Soft)한 이온에 대해서도 뛰어난 친화력을 보일 것으로 기대되는 분자인식 화합인 크라운 에테르 유도체들을 개발할 필요가 있다.³⁾

따라서 크라운 에테르 고리 안에 황원자가 붙어 있는 thiolariate ether 분자모델을 이용한 크라운 에테르와 티올기, 금속이온간에 인식력의 제어를 목적으로 작용할 크라운 에테르고리 화합물을 합성해서 이들이 정량적으로 금속이온에 대해서 얼마만큼의 포획력을 가지며 또한 어떻게 해서 상호작용이 이루어지는지 화학적으로 살펴보고자 한다. 현재까지 이용되어온 금속이온의 회수방법⁴⁾으로는 공침법(coprecipitation), 휘발법(vaporization), 전해석출법(electrodeposition), 이온크로마토그래피(ion chromatography), 용매추출법(solvent extraction), 고성능 액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography) 등이 있는데 본 연구에서 합성한 화합물들이 화학종을 선택적으로 추출해서 회수가 가능한 용매추출방법을 사용하여서 금속이온과의 친화력을 알아보려고 한다.

2. 연구방법

2.1 시약

화합물들을 Scheme 1과 같은 방법에 따라 합성하였으며 합성하기 위한 시약은 동경화성제품들로 정제없이 사용하였고 핵자기공명스펙트럼(Varian EM-360A spectrometer)에서 CDCl₃ 용매를 사용하여 구조를 확인했다. 모든 화학적 이동은 내부표준물질인 TMS(tetramethylsilane)으로부터 parts per million(ppm, δ)으로 표기하였다.

2.2 용매추출방법

용매추출실험으로 금속이온의 선택성을 살펴보기 위하여 유기상에서 디클로메탄 용매(10ml)를 사용하여 여기에 금속이온(0.01M)을 포함하는 수용액(10ml)으로부터 25°C에서 11시간동안 격렬하게 교반한 후, 유기상의 용매를 원심분리한 다음 진공으로 감압하고 농축하여 얻은 혼합물을 아세톤과 0.01M-염산을 1:1로 한 용액으로 녹였다. 그리하여 얻은 용액에서 추출률을 결정하기 위하여 금속이온의 양을 원자흡광법(JASCO U best-50 spectrometer)에 의해 정량

해서 분석했다. UV/vis스펙트럼은 Shimadzu UV-160A로 사용하였다.

2.3 2,6-dimethylbromobenzene(1)의 합성

2,6-dimethylaniline(100g,0.83mol), NaNO₂(67g), 48%브롬수(484ml)를 첨가해서 5°C에 반응시킨 후, 구리 가루(2g)을 넣고서는 환류교반 반응시켰다. 얻은 혼합물을 진공감압증류(122~123°C/65mmHg) 해서 생성물 (62g, 41%)를 얻었다.

2.4 1,2,6-Tribromobenzene(2)의 합성

화합물 1(62g, 0.34mol), NBS(132g, N-bromosuccinimide), AIBN(0.9g, 2,2'-azobis(isobutyronitrile)), 사염화탄소(300ml)를 첨가하여 기체 질소 환류하에서 환류교반 반응시켰다. 얻은 혼합물을 클로로포름으로 세척해서 생성물(29.8g, 26%)를 얻었다.

¹HNMR(CDCl₃) δ4.52(d, 4H, CH₂) 7.05-7.16(t, 1H, ArH) 7.3-7.41(t, 2H, ArH).

2.5 Bromobenzo-crown ether(3a)의 합성

화합물 2(7.7g, 2.2×10⁻²mol), 글리콜(4.4g, 2.2×10⁻²mol), NaH(2.3g), 정제한 THF(190ml)를 혼합하여 기체질소 환류하에서 환류교반 반응을 3일간 시켰다. 얻은 혼합물을 dry column chromatography(AcOEt : 헥산 : 에탄올=5 : 4 : 1)해서 생성물(4.5g, 53%)를 얻었다.

2.6 Benzylthiobenzo-crown ether(4a)의 합성

화합물 3a(1.3g, 3×10⁻³mol), BuLi(2.1ml, 3.3×10⁻³mol), 정제한 THF(50ml)를 -78°C에서 첨가시켜서 반응시킨 후, BzSSBz(2.475g, 9.0×10⁻³mol)을 첨가 시켜서 반응시켰다. 얻은 혼합물을 dry column chromatography(AcOEt : 헥산 : 에탄올=5 : 4 : 1)해서 생성물(0.69g, 49%)를 얻었다.

4a. ¹HNMR(CDCl₃) δ3.15-3.75(m, 16H, -OCH₂CH₂O-) 4.20(s, 2H, -SCH₂Ar) 4.24(d, J=11.1Hz, 2H, -CH₂Ar) 5.35(d, J=11.1Hz, 2H, -CH₂Ar) 7.1-7.85(m, 8H, H-Ar).

4b. ¹HNMR(CDCl₃) δ3.35-3.7(m, 20H, -OCH₂CH₂O-) 4.01(s, 2H, -SCH₂Ar) 4.75(s, 4H, -CH₂Ar) 7.15-7.5(m, 8H, H-Ar)

2.7 Benzylthionylbenzo-crown ether(5a)의 합성

화합물 4a(0.7g, 1.5×10⁻³mol), mCPBA(0.288g,

1.66×10⁻³mol), 정제한 디클로로메탄(40ml)를 첨가시켜서 -15℃에서 반응시킨 후, 얻은 혼합물을 dry column chromatography(AcOEt : 헥산 : 에탄올=5 : 4 : 1)해서 생성물(0.482g, 67%)를 얻었다.

5a. ¹HNMR(CDC1₃) δ 2.7-3.85(m, 16H, -OCH₂CH₂O-) 4.18(d, J=12.3Hz, 1H, -CH₂Ar) 4.31(d, J=10.2Hz, 1H, -CH₂Ar) 4.95(d, J=13.5Hz, 1H, -OSCH₂Ar) 5.32(d, J=13.5Hz, 1H, -OSCH₂Ar) 5.38(d, J=12.3Hz, 1H, -CH₂Ar) 6.24(d, J=10.2Hz, 1H, -CH₂Ar) 7.2-7.7(m, 8H, H-Ar)

5b. ¹HNMR(CDC1₃) δ 3.0-3.9(m, 20H, -OCH₂CH₂O-) 4.55(d, J=12.7Hz, 2H, -CH₂Ar) 4.83(br, 2H, -OSCH₂Ar) 5.10(d, J=12.7Hz, 2H, -CH₂Ar) 7.25-7.75(m, 8H, H-Ar)

2.8 Benzylsulfurylbenzo-crown ether(6a)의 합성

화합물 4a(0.59g, 1.3×10⁻³mol), mCPBA(0.445g, 2.6×10⁻³mol), 정제한 디클로로메탄(20ml)를 첨가시켜서 -15℃에서 반응시킨 후, 얻은 혼합물을 dry column chromatography(AcOEt : 헥산 : 에탄올=5 : 4 : 1)해서 생성물(0.47g, 75%)를 얻었다.

6a. ¹HNMR(CDC1₃) δ 2.7-3.9(m, 16H, -OCH₂CH₂O-) 4.21(d, J=10.7Hz, 2H, -CH₂Ar) 5.51(s, 2H, -O₂SCH₂Ar) 6.11(d, J=10.7Hz, 2H, -CH₂Ar) 7.2-7.8(m, 8H, H-Ar)

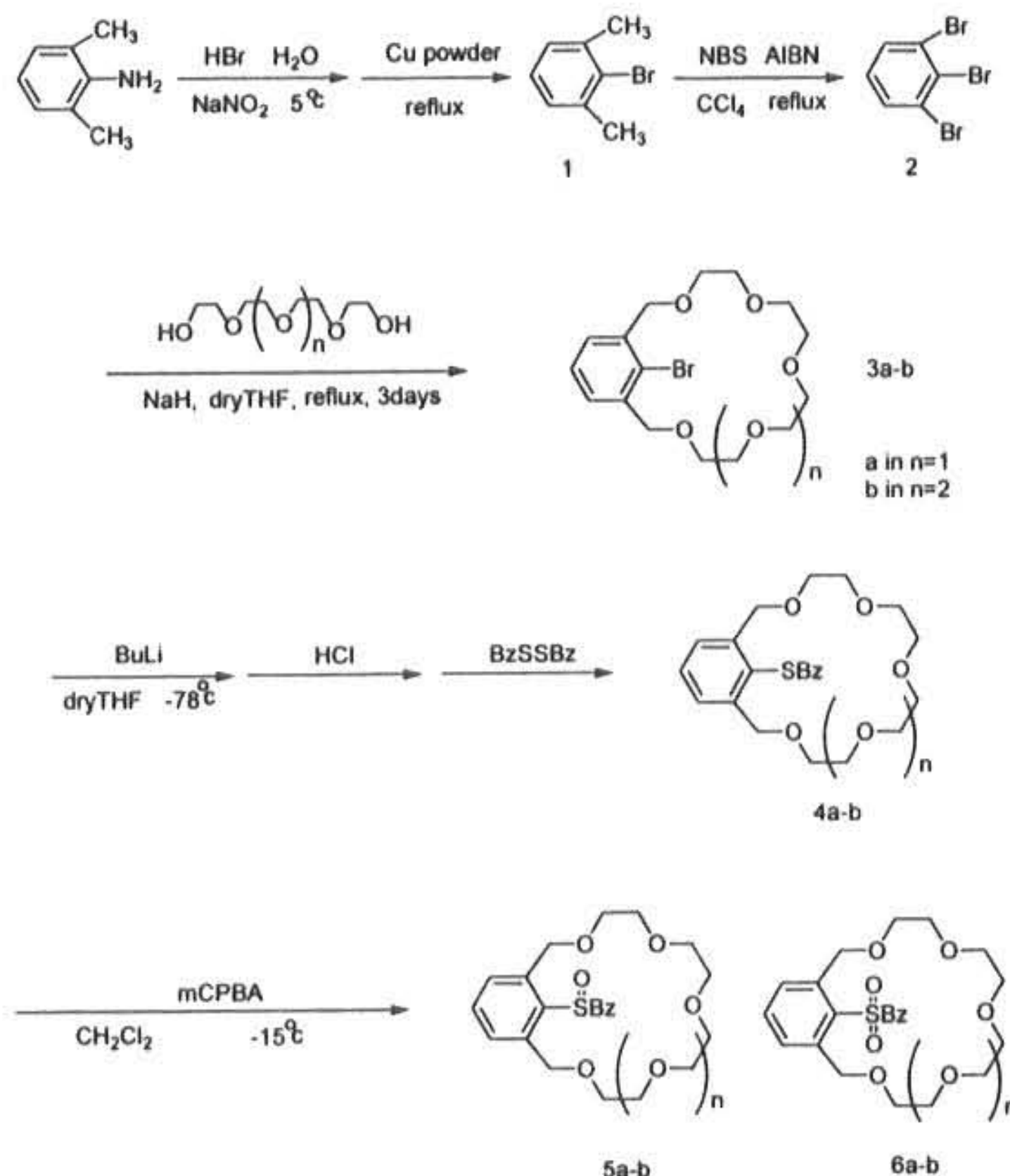
6b. ¹HNMR(CDC1₃) δ 3.1-3.8(m, 20H, -OCH₂CH₂O-) 5.05(s, 2H, -O₂SCH₂Ar) 5.12(s, 4H, -CH₂Ar) 7.3-7.7(m, 8H, H-Ar)

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성

Thiolariat ether 모델처럼 곁가지(side arm)인 황원자를 가지는 크라운 에테르 고리 안에 있는 화합물들의 합성(4a-b, 5a-b, 6a-b)는 Scheme 1에서 보여지는 것처럼 출발물질인 2,6-dimethylaniline을 사용하여 대체로 낮은 온도(5℃)에서 구리 가루를 넣고 난 후, 환류교반 반응시켰다. 얻은 생성물 1을 진공감압증류(122~123℃/65mmHg)해서 얻었다. 화합물 1과 NBS, AIBN를 첨가하여 환류교반 반응시켜서 얻은 혼합물을 클로로포름으로 세척하여 생성물 2를 얻었다. 화합물 2, 글리콜, NaH, 정제한 THF를 혼합하여 3일 동

안 기체질소 기류하에서 환류교반 반응시켜서 얻은 혼합물을 column chromatography 해서



Scheme 1. The process of synthesis for crown ether model compounds bearing side arm.

생성물 3a-b를 얻었다. 3a-b의 화합물, BuLi, 정제한 THF를 -78℃에서 첨가시킨 다음, 비스티오벤젠(BzSSBz)과 반응시켜서 얻은 혼합물을 column chromatography(AcOEt : 헥산 : 에탄올=5 : 4 : 1)해서 생성물 4a-b를 얻었다. 4a-b의 화합물, mCPBA(1eq, 2eq), 정제한 디클로로메탄을 첨가시켜 -15℃에서 반응시킨 후, 얻은 혼합물을 column chromatography해서 최종생성물인 5a-b, 6a-b를 얻었다.

3.2. 용매추출

합성한 분자모델들을 금속이온과의 관계를 알아보기 위해서 용매추출의 결과를 Table 1에 나타냈다. Nabeshima등⁵⁾이 보고한 황원자가 없는 lariat ether 모델들처럼 thiolariat ether도 알칼리 금속이온에서 나타내는 선택성은 비슷하게 보였다. 예컨대 4a의 경우에 Ag⁺, Cs⁺, Rb⁺가 각각 41.2%, 2.8%, 3.6%으로 4b의 경우는 각각 95%, 20%, 14%로 나타냈다. 이것은 곁가지에 있는 황원자가 선택성에 있어서 별로 중

요치 않다는 것이다. 그러나 4a와 4b의 모두의 추출률 경우에 Ag^+ 가 각각 41.2%, 95%로 다른 화합물에 비해 높은 값을 나타냈다. 그러면서도

Ag^+ 선택성으로 생각되어질 수 있다.

그러므로 thiolariat ether 모델처럼 합성한 이

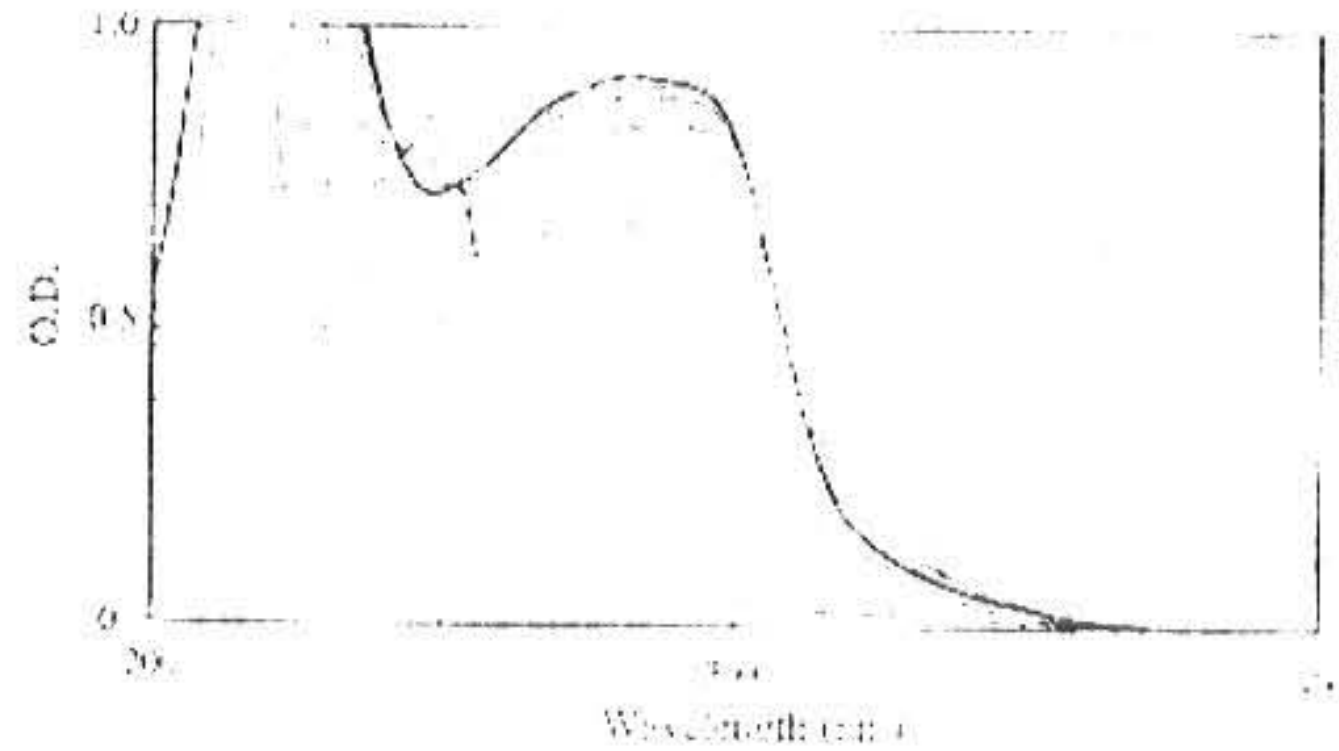


Fig.1 UV-Vis spectral change of 4b by the addition of $AgNO_3$.

Table 1. Solvent extraction of alkali metal and heavy metal ions by crown ether model derivatives at 25°C

	Extraction(%)								
	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ag ⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
4a	1.1	2.0	3.6	2.8	41.2	1.8	0.5	1.2	1.6
4b	1.7	9.7	14	20	95	2.1	1.9	2.2	3.0
5a	1.6	2.11	3.5	1.9	4.3	1.5	1.3	1.8	2.4
5b	1.4	3.5	4.2	4.0	12	1.8	0.1	0.9	1.4
6a	3.0	1.9	2.8	1.4	2.7	1.7	0.5	1.4	2.6
6b	1.8	2.2	3.4	2.1	1.8	2.1	0.9	0.6	1.8
none	0	0	0	0	2.0	1.2	1.6	1.9	2.0

들 곁가지를 가지는 크라운 에테르들이 Ag^+ 자원의 회수 및 재이용에 유용한 재료로 해서 앞으로 기대된다.

organic layer : [crown ether]= $3 \times 10^{-4}M$.

aqueous layer(Alkali Metal): [MCl]=0.1M, [PicM]= $3 \times 10^{-5}M$.

(Heavy Metal): [Metal Nitrate]=0.01M, [PicH]= $3 \times 10^{-5}M$.

Extractability = $([Pic^-]_0 - [Pic^-]_{aq}) / [Pic^-]_0 \times 100$.

[Pic⁻]₀ = initial concentration of picrate in the aqueous layer.

[Pic⁻]_{aq} = concentration of picrate in the aqueous layer at equilibrium.

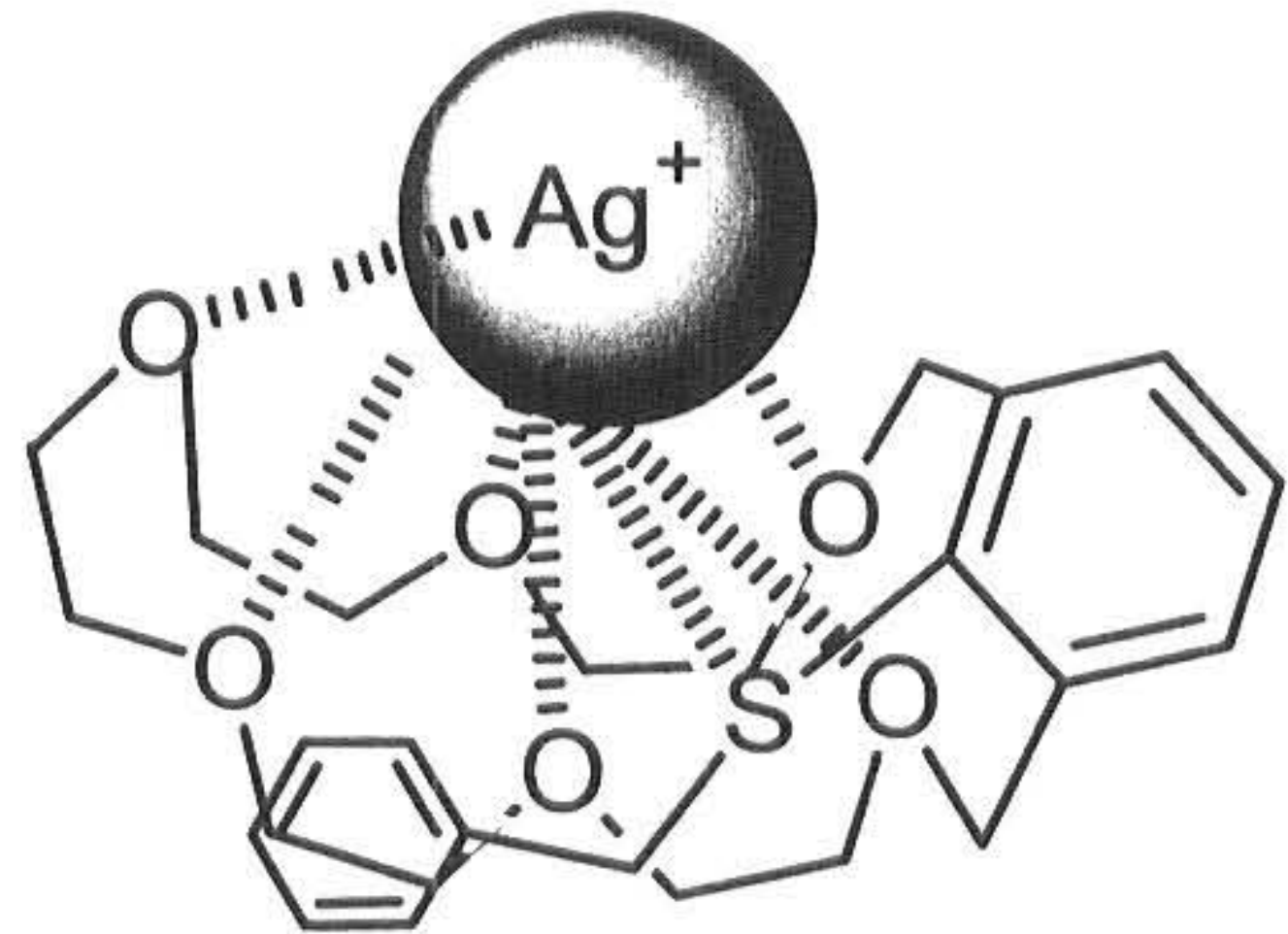


Fig.2. Molecular of Ag^+ selectivity.

Ag^+ 에 대한 관계는 크라운 에테르 고리 크기에 따라서 관계가 있는 듯 하다. 따라서 크라운 에테르 고리의 크기가 Ag^+ 이온을 포획하는데 중요한 의존성이 있으며, 또한 크라운 에테르 고리에서 S원자가 Ag^+ 이온을 결합하는데도 중요한 역할을 수행하는 듯 하다.

4. 결론

3.3. Ag^+ 과의 complex 형성

용매추출의 결과에서 나타난 4b와 금속이온 (Ag^+)의 첨가에 의해 UV스펙트럼의 변화가 Fig.1에서처럼 금속이온의 첨가에 의해 변화가 일어나고 있음을 알 수 있다. 따라서 황원자와 크라운 에테르 고리가 보다 상보적으로 움직이게 됨으로써 다른 여타의 금속이온에 비해 상대적으로 안정한 착물을 형성하기 때문에 Ag^+ 가 높은 선택성을 보여 주는 것이라 볼 수 있는데, 이는 합성한 화합물 4a와 4b의 경우가 Figure 2와 같은 상호의존적인 연결에 의한

금속이온에 대해서 인식이 가능한 황원자가 붙어 있는 크라운에테르모델 화합물들을 합성했고, 이들에 대한 용매추출에서 황원자와 크라운에테르가 상보적인 움직임으로 인해 Ag^+ 이외는 뚜렷한 선택성을 보여주지 못했지만 이는 합성화학 및 의학, 특히 환경오염을 줄이는 농약의 설계나 합성분야에 응용이 기대되는 금속이온의 인식에 기능을 발휘해서 적절한 위치, 온도, 농도, pH등의 조건들이 맞으면 특정분자 기능에 제어가 가능한 분자모델로의 가능성을 나타냈다.

감 사

본 연구는 상주대학교의 지원에 의해 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- 1) 서정현, 생물유기화학, 민음사, (1994)
- 2) 日本化學會關東支部, 分子認識のしくみと機能發現, 日本化學會, pp1-10, (1993)
- 3) 鍋島達弥, 環境に應じて機能を發揮する分子, 現代化學, pp12-18, (1992)
- 4) 정주환, 한종우, crown화합물을 운반체로 한 액체막에서 이온의 운반에 관한 연구, 한남대학교 논문집, pp127-137, (1988)
- 5) T. Nabeshima, K. Nishijima, N. Tsukada, H. Furusawa, T. Hosoya, Y. Yano, Remarkably selective binding of silver ion by thiolariat ether with a 15-crown-5 ring, *J. Chem. Soc., Chem. Commum.*, pp1092-1094, (1992)
- 6) T. Nabeshima, A. Hashiguchi, Regulation of tryptophan transport via allosteric recognition of a pseudocrown ether, *Tetrahedron Letter*, 43, pp1457-1459, (2002)
- 7) 이정민, 김숙영, 최범석, Tributyl phosphate와 질산염을 이용한 희토류 원소의 용매추출 효과에 관한 연구, *Kyung Hee Journal of Natural Sciences*, 6, pp33-37, (2000)

(2003년 4월 9일 접수, 2003년 8월 20일 채택)