

크라운에테르 카르복시산과 크라운에테르 포스포닉산을 포함한 알칼리 금속과 알칼리 토금속 양이온 혼합물의 경쟁적 용매추출

정 영 진[†]

삼척대학교 소방방재학부
(2005년 3월 29일 접수 ; 2005년 6월 16일 채택)

Competitive Solvent Extraction of the Mixture of Alkali Metal and Alkaline Earth Metal Cation containing Crown Ether Carboxylic Acid and Crown Ether Phosphonic Acid

Yeong-Jin Chung[†]

*School of Fire & Disaster Prevention, Samcheok National University,
Samcheok 245-711, Korea*

(Received March 29, 2005 ; Accepted June 17, 2005)

Abstract : Competitive solvent extraction of the mixture of alkali metal and alkaline earth cation from water into organic solvent containing the crown ether carboxylic acid and analogous crown ether phosphonic acid was investigated as follows. The lipophilic group is found to strongly influence to the selective extraction in the mixed systems from only alkali metal cation for sym-(n-decyldibenzo)-16-crown-5-oxyacetic acid **1** to mostly alkaline earth metal cation for sym-bis[4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-5-oxyacetic acid **3**. Monoethyl sym-(n-decyldibenzo)-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **2** and monoethyl-sym-bis[4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **4** showed good selectivity for Na⁺ over Mg²⁺, the second extracted ion. Structural variation in the crown ether phosphonic acid somewhat was influenced to the extraction selectivity in the mixed systems. when variation of the ionized group is influenced in the mixed systems, the selectivity of Na⁺ as the second extracted ion was much better crown ether carboxylic acid **1** than crown ether phosphonic acid **2**, while the efficiency of Na⁺ extraction was better **2** (83% total loading) than **1** (32%).

Keywords : solvent extraction, alkali metal, alkaline earth cation, crown ether carboxylic acid, crown ether phosphonic acid

[†] 주저자 (e-mail : yjchung@samcheok.ac.kr)

1. 서론

용매추출은 하나의 용매로부터 다른 용매속으로 용질의 전달에 의한 분리의 한 방법이다. 크라운에테르의 착물 성질을 이용하여 수용액으로부터 유용한 금속이온을 선택적으로 추출하고자하는 시도는 많이 이루어지고 있다[1]. 특히 이온성 작용기를 가지는 크라운에테르가 중성인 단순한 크라운에테르보다 이러한 목적에 장점으로 작용하므로 많이 사용되고 있다[2,3]. 금속이온의 추출 효율성은 많은 인자들에 의해 영향을 받는다. 총 분자의 친유성은 추출 분자의 구조에 있어 중요한 고려 대상이다. Kang[4]은 친유성을 증가 시켜서 얻은 구조적 특징은 이온성 기능과 크라운에테르 고리의 양쪽으로부터 거리가 먼 분자에 긴꼬리의 붙임에 의한 친유성화에 대한 최적의 도식을 제시한 바 있다. 자연적 산업적 시스템에 있어서, 금속 양이온은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속, 그리고 히토류 양이온 등의 여러 가지 이온종의 혼합물로서 구성된다.

선행 연구에서 유기 착물화제인 monoethyl sym-bis[4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid는 Na^+ 과 Ca^{2+} 을 가장 잘 추출하였다. 이것은 거대 고리와 금속 양이온 대비 2:1 화학양론에 기초한 착물화로 보고하였다[4-6]. 또 monoethyl sym-bis[4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid의 Mg^{2+} 추출 선택성은 긴 옆사슬 길이가 높게 수화된 Mg^{2+} 양이온을 더 완전하게 캡슐화하기 때문으로 보고하였다[7,8]. 저자는 선행 연구에서 알칼리 토금속 양이온의 용매추출에 대하여 sym-(n-Octyldibenzo)-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid가 최대 100%의 부하율과 함께 $\text{Ba}^{2+} \geq \text{Mg}^{2+} \geq \text{Cs}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ 의 선택성 순서를 나타냄을 관찰하였고, 알칼리 토금속 이온 부하율이 높은 것은 착물화제와 2가 금속 양이온과의 1:1 착물화가 이루어진 것으로 보고한 바 있다[9]. 그러나 본 연구에서는 실제 시스템을 더욱 가까이 모사하기 위하여 알칼리 금속과 알칼리 토금속 양이온의 혼합물에 대한 경쟁 용매추출에 대한 연구를 하고자 한다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 양이온의 연구에 대하여 이미 사용된 일련의 여러 고리의 이온성 폴리에테르 화합물이 본 연구의 알칼리 금속과 알칼리 토금속 양이온 시스템의 용매 추출에

사용되어졌다. 따라서 본 연구는 카르복시산 기능을 가진 크라운에테르[4,5]와 포스포닉산 기능을 가진 크라운에테르 화합물을 Scheme 1에 나타난 바와 같이 알칼리 금속 양이온과 알칼리 토금속 양이온의 혼합물에 대한 크라운에테르의 경쟁 용매추출에서 금속이온 부하 및 선택성 등의 특성을 고찰하였다.

2. 실험

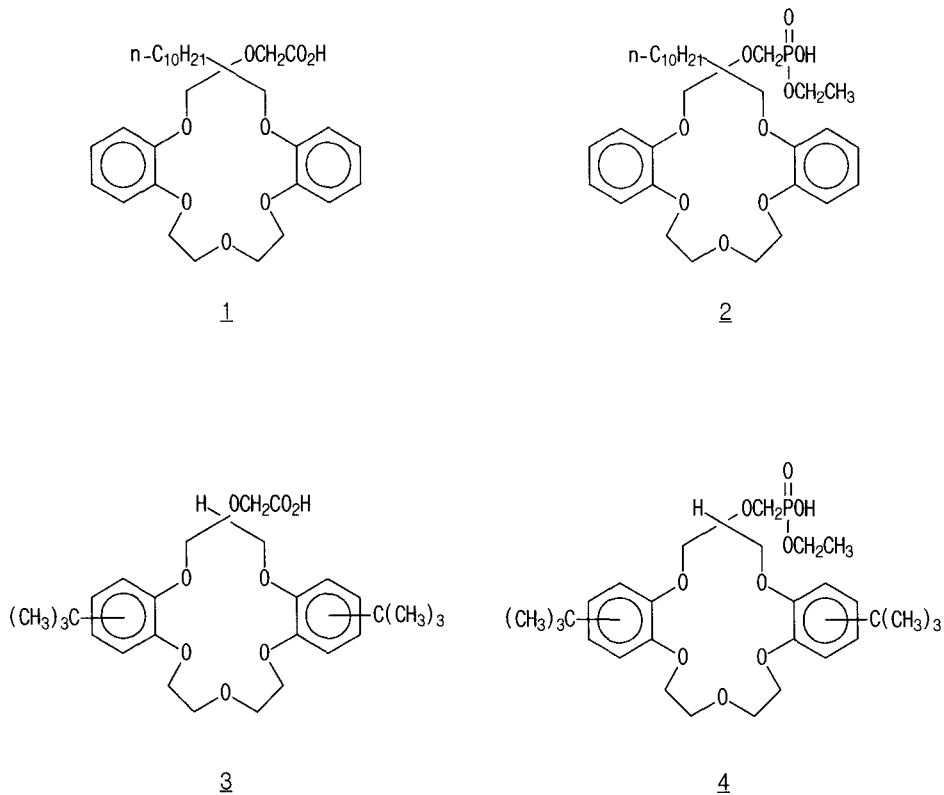
2.1. 기기 및 시약

알칼리 금속 및 알칼리 토금속 양이온 수용액의 농도는 Dionex 220-330831 양이온 분리판과 비전도도 검출기가 부착된 Ion chromatography dionex model No. 10을 사용하여 측정하였다. 용리액(suppressor solution, 0.04 M tetramethylammonium hydroxide)의 유속은 1.0 mL/min를 유지시켜 측정하였다. 클로로포름층에 있는 유기 착물화제의 농도는 Perkin Elmer Co. model No. Lamda-5 UV/VIS spectrophotometer를 사용, 측정하였고, pH 측정은 pH-meter (Fisher Acuumet Co. model No. 620)와 Corning combination X-E1 전극을 사용하여 측정하였다. 용매추출은 25 mL 분액갈데기와 Burrel wrist action shaker는 model No. 75를 사용하였다.

LiCl , NaCl , RbCl , RbOH , CsCl 은 Aldrich Co.에서 구입하였고, CHCl_3 , CaCl_2 , MgCl_2 , SrCl_2 , $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 은 MCB (Cincinnati, OH)에서, LiOH , $\text{HCl}(0.1\text{M}, 0.2\text{M}, 0.5\text{M}, 1.0\text{M})$, $\text{NaOH}(1.0\text{M})$, CsOH , BaCl_2 는 Fisher Scientific (Fair Lawn, NJ)에서 구입하였다. 탈이온수(demineralized water)는 증류수를 세단계의 Barnstead D 8922 연속 복합 카트리지를 통과시켜 얻었다. MCB에서 구입한 시약급 클로로포름은 탈이온수로 5회 씻어 에탄올을 제거하고 물을 건조시켰다.

알칼리 토금속 양이온의 추출 연구에서 조사된 양이온-이온성 착물화제들은 보고된 절차[10]에 의해 준비되었다. 이들의 착물화제들은 Scheme 1에 나타내었으며, 화합물명은 다음과 같다.

sym-(n-decyldibenzo)-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **1**, monoethyl sym-(n-decyldibenzo)-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **2**, sym-bis [4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **3**, monoethyl



Scheme 1. Structural formula of crown ether carboxylic acid and crown ether phosphonic acid.

sym-(n-decyldibenzo)-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **4**.

2.2. 용매추출 실험

25 mL 분액깔대기에 0.05 M의 유기착물화제 (**1**, **2**, **3**, **4**)를 각각 녹인 클로로포름 용액 4 mL와 알칼리 금속 양이온의 정해진 농도(각각 0.25 M: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), 알칼리 토금속 양이온의 정해진 농도(각각 0.25 M: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), 그리고 알칼리 금속 양이온의 정해진 농도(각각 0.25 M: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) 및 알칼리 토금속 양이온의 정해진 농도(각각 0.125 M: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})의 혼합물, 그리고 sesum hydroxide (CsOH)를 사용하여 적절한 pH를 가지도록 만들어진 각각의 금속 양이온의 수용액 4 mL를 넣고 실온에서 약 30 min간 교반한 후, 두 혼합물이 평형 상태에서 분리되도록 실온에서 24 hrs 동안 방치한 다음,

수용액 층을 분리시켜 pH를 측정하였다. 다시 2.0 mL의 유기용매 층을 취하여 2.0 mL의 0.2 N HCl 수용액에 넣고 30 min간 교반시켜 금속이온이 수용액층으로 이동하고, 이 시료를 이온 크로마토그래피로 분석하였다. 유기 용매 층을 5~30 μL 취하여 10.0 mL 용량 플라스크에서 희석하고, UV 흡수 최대값을 측정한 다음 표준용액(0.05 M)과 비교해 봄으로써 유기 착물화제의 회수율(또는 총금속 이온 부하; total metal ion loading)을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 크라운에테르 카르복시산에 의한 용매추출

크라운에테르 카르복시산 **1**, **3**의 용매추출 결과는 Fig. 1의 (a), (c)와 Table 1에 나타내었다. 화합물 **1**은 알칼리 금속 양이온을 용매추출하

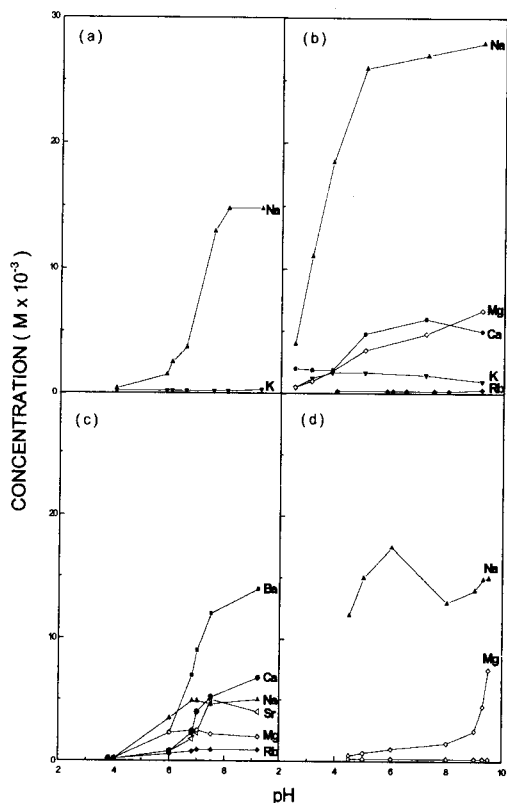


Fig. 1. Solvent extraction of the mixture of alkali metal and alkaline earth metal cation by crown ether carboxylic acids($M \times 10^{-2}$, CA) (a)1, (b)3, and by crown ether phosphonic acid ($5M \times 10^{-2}$, CA) (c)2, (d)4 between pH and concentration.

였고, 화합물 3은 알칼리 토금속 양이온을 용매 추출하였다. 이 결과로부터 친유성기의 부착 위치는 거대 고리의 공동(cavity) 크기와 금속 이온 크기[11,12]사이의 관계외에 용매추출의 선택성에 강하게 영향을 미치는 것으로 짐작할 수 있다. 알칼리 금속 양이온과 알칼리 토금속 양이온의 혼합 시스템에 있어서는 각각의 금속 양이온은 주어진 거대고리와 사이에 경쟁 반응이 일어날 것으로 예측된다.

알칼리 금속 이온과 알칼리 토금속 양이온의 혼합물인 혼합 시스템의 선택성은 유기 착물화제에 의한 알칼리 금속 이온의 용매추출과 알칼리 토금속 이온 용매추출의 각각 독립된 시스템에서의 추출거동에 의하여 크게 영향을 미치게 될 것으로 예측된다. Table 1은 알칼리 금속 양이온과 알칼리 토금속 양이온, 그리고 알칼리 금속과 알칼리 토금속 양이온의 혼합 시스템이 pH=9.0에서 수용액으로부터 용매추출에 의해 얻어진 데이터이다. 이 pH는 알칼리성에서 에틸렌이 형성 되었기에 선택되었다. Fig. 1과 그리고 Table 1에서 나타난 바와 같이 거대 고리 1을 갖는 알칼리 금속 양이온 추출 시스템에 있어서 Na^+ 은 K^+ 대비($Na^+/K^+=100$) 높은 선택성과 높은 Na^+ 부하율(92%)을 나타내었다. 이는 용매추출 선택성과 부하율이 매우 밀접한 관계가 있음을 의미한다.

거대 고리 1을 갖는 알칼리 토금속 양이온 추출 시스템에서 Ba^{2+} 은 Ca^{2+} 에 비하여 상대적으로 낮은 선택성($Ba^{2+}/Ca^{2+}=1.3$)과 낮은 Ba^{2+} 부하율(64%)을 나타내었다. 그리고 거대고리 1을 갖는 혼합 시스템에서 Ba^{2+} 대비 Na^+ 의 선택성은 알칼리 금속과 알칼리 토금속 양이온의 각 독립된 추출 시스템의 금속 양이온이 다른 그룹의 추출에 영향을 미치지 않을 것이라는 가정하에 2.9가 나타났다[Table 1]. 그러나 혼합 시스템에서 Ba^{2+} 은 검출되지 않았고 Na^+ 은 높은 선택성을 나타내었다(금속이온 부하율=32%). 또 혼합 시스템에서 거대고리 3과 함께 Ba^{2+} 이 독립 시스템에 기초한 Na^+ 선택성의 예상($Na^+/Ba^{2+}=2.3$)과 상반되게 가장 잘 추출되는 것($Ba^{2+}/Na^+=2.5$)으로 나타났다(금속이온 부하율=69%). 그러나 혼합 시스템에서의 알칼리 금속 양이온과 알칼리 토금속 양이온의 선택성 순서는 독립 시스템에서 처럼 같았다(Fig. 1, 3)

결과적으로, 크라운에테르 카르복실산 1, 3을 가지고 알칼리 금속과 알칼리 토금속 양이온의 용매추출에 대하여 혼합 시스템에서의 선택성은 독립된 알칼리 금속의 추출 시스템과 독립된 알칼리 토금속 양이온의 추출 시스템에 대한 결과와 연관성이 없는 것으로 나타났다.

Table 1. Extraction Selectivity for the Mixture of Alkali Metal and Alkaline Earth Cations from an Aqueous Phase into Chloroform with **1**, **3** as Complexing Agents

| Compound | Independent alkali metal cation extraction: loading rate (%) with Na ⁺ at pH = 9 | Independent alkaline earth metal cation extraction: loading rate (%) with Ba ²⁺ at pH = 9 | Anticipated Na ⁺ /Ba ²⁺ selectivity in independent system | Measured Na ⁺ /Ba ²⁺ selectivity in mixed system |
|----------|---|--|---|--|
| 1 | 92 ^a | 64 ^c | 2.9 | very high (no Ba ²⁺ detected) |
| 3 | 68 ^b | 60 | 2.3 | - |

^aData from ref. 13, ^bData from ref. 14, ^cData from ref. 6.

Table 2. Extraction Selectivity for the Mixture of Alkali Metal and Alkaline Earth Metal Cations from an Aqueous Phase into Chloroform with **2**, **4** as Complexing Agents

| Compound | Independent alkali metal cation extraction: loading rate (%) with Na ⁺ at pH = 9 | Independent alkaline earth metal cation extraction: loading rate (%) with Ba ²⁺ at pH = 9 | Anticipated Na ⁺ /Ba ²⁺ selectivity in independent system | Measured Na ⁺ /Ba ²⁺ selectivity in mixed system |
|----------|---|--|---|--|
| 2 | 44 | 56 ^e | 3.1 | 4.2 |
| 4 | 64 ^d | 32 ^c | 3.6 | 5.8 |

^dData from ref. 15, ^cData from ref. 6, ^eData from ref. 9.

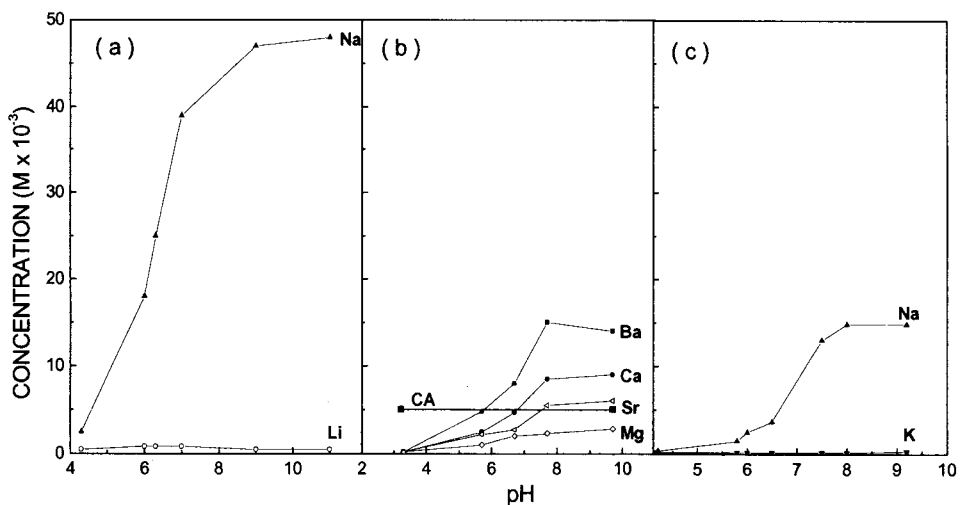


Fig. 2. Solvent extraction of (a)alkali metal[13], (b)alkaline earth metal[6], and (c)mixture of alkali metal and alkaline earth metal cation by crown ether carboxylic acid **1**(5M x 10⁻², CA) between pH and concentration.

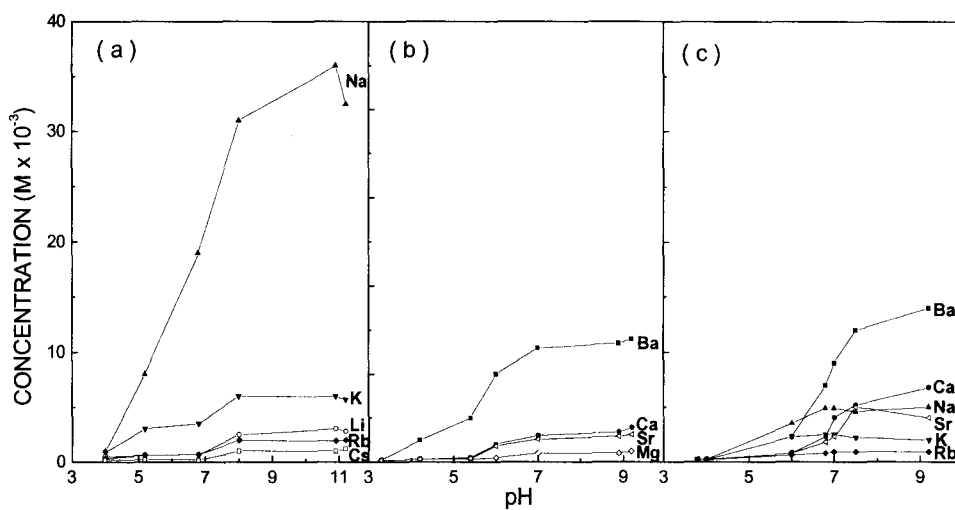


Fig. 3. Solvent extraction of (a)alkali metal[14], (b)alkaline earth metal, and (c)mixture of alkali metal and alkaline earth cation by crown ether carboxylic acid 3($5M \times 10^{-2}$) between pH and concentration.

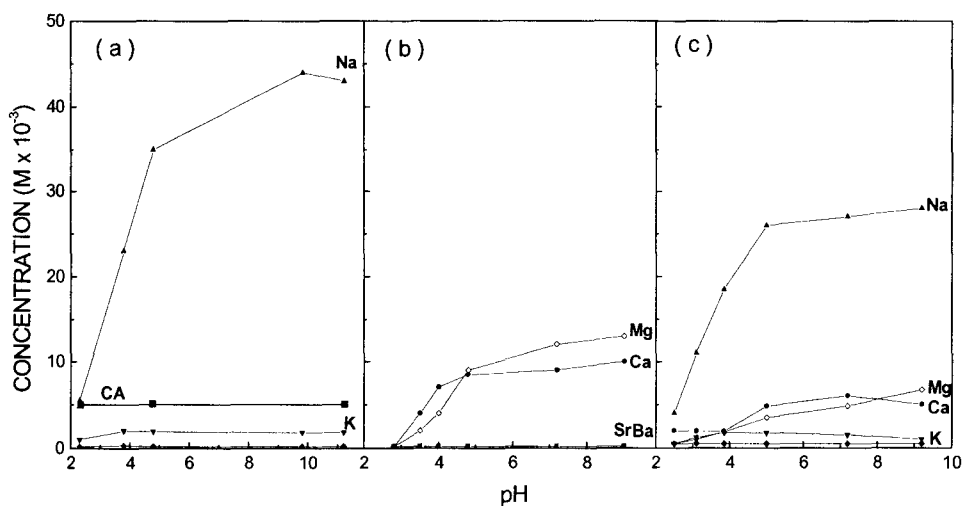


Fig. 4. Solvent extraction of (a)alkali metal, (b)alkaline earth metal[9], and (c)mixture of alkali metal and alkaline earth metal cation by crown ether phosphonic acid monoethyl ester 2($5M \times 10^{-2}$) between pH and concentration.

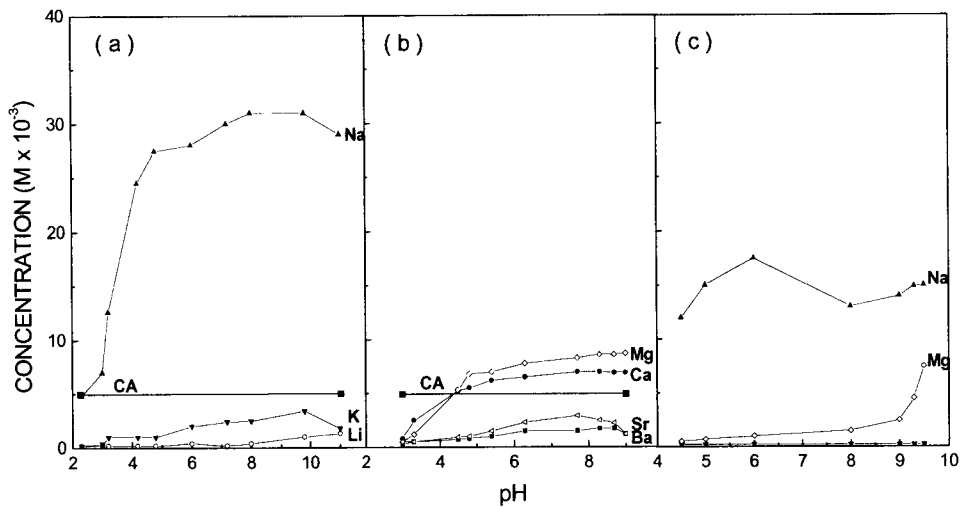


Fig. 5. Solvent extraction of (a)alkali metal[15], (b)alkaline earth metal[6], and (c)mixture of alkali metal and alkaline earth metal cation by crown ether phosphonic acid monoethyl ester **4** ($5M \times 10^{-2}$) between pH and concentration.

3.2. 크라운에테르 포스포닉산에 의한 용매추출

크라운에테르 포스포닉산 **2**와 **4**의 친유성 그룹에 부착위치를 변화시켜 조사하였다. Fig. 1, 4, 5 그리고 Table 1은 알칼리 금속 양이온과 알칼리 토금속 양이온 수용액 pH 9.0에서 **2**와 **4**에 대한 혼합 시스템의 추출결과를 나타낸 것이다. 거대 고리를 갖는 **2**와 **4**는 두 번째로 가장 잘 추출된 이온, Mg^{2+} 에 비하여 Na^+ 이 양호한 선택성을 나타내었다(**2**: $Na^+ \gg Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ > Ba^{2+}, Sr^{2+}$, **4**: $Na^+ \gg Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+}, Sr^{2+}$). 크라운에테르 포스포닉산 모노에틸 에스테르 **2**와 **4**의 구조변화는 혼합 시스템에서 용매추출의 선택성에 영향을 미쳤다. 또한 금속 부하에서 거대 고리를 갖는 **2**와 **4**는 높은 부하율을 나타내었다. 일반적으로 혼합 시스템에서의 선택성은 각각 독립된 알칼리 금속과 알칼리 토금속 양이온 추출 시스템으로부터 기대되는 것과 유사하게 나타났다. 따라서 **2**와 **4**의 혼합 시스템에서 Na^+ 에 대한 높은 추출성은 각 그룹의 금속들이 다른 것들에게 강하게 영향을 미치지 않는 것으로 설명된다. 이온성 그룹의 변화가 혼합 시스템에 대하여 두 번째 가장 잘 추출된

Na^+ 이온의 선택성은 크라운에테르 포스포닉산 모노에틸에스테르 **2**보다 크라운에테르 카르복시산 **1**이 잘 나타났고, Na^+ 추출의 부하율은 **1**(32%)보다 **2**(83%)가 매우 높게 나타났다. 반면, 추출 선택성이 현저하게 다른 크라운에테르 포스포닉산 **4**와 크라운에테르 카르복시산 **3**에서 크라운에테르 카르복시산 **3**은 Ba^{2+} 선택성이 $Ba^{2+}/Ca^{2+} = 2.5$ 를 나타내었으며, 주로 알칼리 토금속 양이온을 추출하였다. 그러나 이에 대응하는 크라운에테르 포스포닉산 **4**는 추출 효율이 69%로 **3**과 비슷하였으나, Na^+ 선택성은 $Na^+/Mg^{2+} = 5.8$ 을 나타내었다.

4. 결론

본 연구는 수용액 중에서 크라운에테르 카르복시산과 이와 구조가 유사한 크라운에테르 포스포닉산을 포함하는 유기용매로 알칼리 금속과 알칼리 토금속 양이온 혼합물의 경쟁 용매추출을 실험한 결과 결론은 다음과 같다.

1. Monoethyl sym-(n-decyldibenzo)-16-crown

- 5-oxymethylphosphonic acid **2**와 monoethyl-sym-bis[4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-oxymethylphosphonic acid **4**는 두 번째로 잘 추출된 Mg^{2+} 에 비하여 Na^+ 이온이 가장 높은 선택성을 보였다(**2**: $Na^+ \gg Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ > Ba^{2+}, Sr^{2+}$, **4**: $Na^+ \gg Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+}, Sr^{2+}$).
- 이온성 그룹의 변화에서, Na^+ 의 선택성은 sym-(n-decyldibenzo)-16-crown-5-oxycetic acid **1**보다 monoethyl sym-(n-decyldibenzo)-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **2**가 높게 나타났다.
 - sym-bis[4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-oxycetic acid **3**은 Ba^{2+} 선택성($Ba^{2+}/Ca^{2+}=2.5$)이었다. 그리고 주로 알칼리 토금속 양이온을 추출하였다. 그러나 이에 대응하는 monoethyl-sym-bis[4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-oxymethylphosphonic acid **4**는 추출 효율이 69%로 나타났고, Na^+ 선택성은 $Na^+/Mg^{2+}=5.8$ 이었다.
 - Y. J. Chung, Competitive Solvent Extractions of Alkaline Earth Metal Cations by Crown Ether Phosphonic Acid Monoethyl Esters, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **22**(1), 9 (2005).
 - S. Williams, S. M. Blair, J. S. Brodbelt, X. Huang, and R. A. Bartsch, Determination of Alkali Metal Cation Selectivities of Dibenzo-16-Crown-5 Lariat Ethers with Ether Pendant Group by Using Electrospray Ionization Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry, *Inter. J. of Mass Spectrometry*, **212**, 389 (2001).
 - S. M. Williams, J. S. Brodbelt and R. A. Bartsch, Evaluation of Alkali and Alkaline Earth Metal Cation Selectivities of Lariat Ether Amides by Electrospray Ionization Mass Spectrometry, *J. Amer. Soc. for Mass Spectrometry*, **14**, 1215 (2003).
 - Y. J. Chung, Solvent Extractions of Alkali Metal Cations and Alkaline Earth Cations by ionizable Crown Ether Phosphonic Acids, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **22**(1), 50 (2005).
 - R. A. Bartsch, G. S. Heo, S.I. Kang, Y. Liu, and J. Strzelbicki, Synthesis and Acidity of Crown Ethers with Pendant Carboxylic Acid Groups, *J. Org. Chem.*, **47**, 457 (1982).
 - R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
 - R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides, *Acta Cryst.*, **1325**, 925 (1969).
 - W. Walkowiak, W. A. Charewicz, S. I. Kang, I. W. Yang, M. J. Puglia, and R. A. Bartsch, Effect of Structural Variations within Lipophilic Dibenzocrown Ether Carboxylic Acids on the Selectivity and Efficiency of Competitive Alkali Metal Cation Solvent Extraction into Chloroform, *Anal. Chem.* **62**, 2018 (1990).
 - W. A. Charewicz, G. S. Heo, and R. A.

참고문헌

- H. K. Frensdoff, Salts Complexes of Cyclic Polyethers. Distribution Equilibria, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4684 (1971).
- A. Sadakane, T. Iwachido, and K. Toei, The Extraction of Alkali Metal Picrates with Dibenzo-18-Crown-6, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 60 (1975).
- K. H. Pannell, W. Yee, G. S. Lewandos, and D. G. Hambrick, Electronic Substituent Effects upon the Selectivity of Synthetic Ionophores, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1457 (1977).
- S. I. Kang, "Ionizable Crown Ether for the Separation of Alkali and Alkaline Earth Metal Cations : Synthesis and Applications", Ph. D. Dissertation, Texas Tech University (1983).
- Y. Takeda and H. Kato, The Solvent Extraction of Bivalent Metal Picrates by 15-Crown-5, 18-Crown-6, and Dibenzo-18-crown-6, *Bulletin of the Chem. Soc. of Japan*, **52**(4), 1027 (1978).

Bartsch, Comparison of Highly Lipophilic Crown Ether Carboxylic Acids for Transport of Alkali Metal Cations Aqueous Solutions into Chloroform, *Anal. Chem.* **54**, 2094 (1982).

15. M. J. Pugia, G. Nidip, H. K. Lee, I. W. Yang, and R. A. Bartsch, Competitive Solvent Exreaction of Alkali Metal Cations into Chloroform by Lipophilic Crown Ether Phosphonic Acid Monoethyl Esters, *Anal. Chem.*, **58**, 2723 (1986).