

# 크라운에테르 포스포닉산 모노에틸 에스테르에 의한 알칼리 토금속 양이온의 경쟁 용매추출

정 영 진

삼척대학교 소방방재학부  
(2004년 10월 28일 접수 ; 2004년 12월 14일 채택)

## Competitive Solvent Extractions of Alkaline Earth Metal Cations by Crown Ether Phosphonic Acid Monoethyl Esters

Yeong-Jin Chung

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

(Received October 28, 2004 ; Accepted December 14, 2004)

**Abstract** : Competitive solvent extraction of alkaline earth metal cations from water into organic solvent containing the carboxylic acid crown ether and analogous crown ether phosphonic acid monoethyl esters were investigated. sym-(n-Decyldibenzo)-16-crown-5-xyacetic acid **1** and monoethyl sym-(n-decyldibenzo)-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **3** are structurally identical except for the ionizable groups. Both of them provide similar extraction behavior in terms of efficiency and selectivity, but monoethyl sym-(n-decyldibenzo)-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **3** showed higher alkaline earth metals loadings at acidic or neutral media. Monoethylsym-(n-octyldibenzo)-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **2** showed better selectivity and alkaline earth metals loading than did the analogous sym-(n-octyldibenzo)-16-crown-5-oxymethyldiphosphonic acid **6**.

**Keywords** : competitive solvent extraction, alkaline earth metal cations, crown ether phosphonic acid monoethyl esters.

### 1. 서론

경쟁 용매추출은 하나의 용매로부터 다른 용매 속으로 용질의 전달에 의한 분리의 한 방법이다. 용매추출은 양이온에 대하여 크라운 에테

르의 착물화 능력을 조사 하는데 하나의 유용한 방법이다. 지난 수년간 알칼리 금속 이온을 가진 크라운 에테르 착물화의 많은 용매추출 연구는 보고되어 왔다[1-4]. 그러나 2가 알칼리 토 금속 양이온에 대한 문헌들은 그다지 많지 않다 [5-8]. 분석적 응용의 관점에서 보면 용매추출 시스템에서 여러 가지 2가 금속 이온에 대한 크라운 에테르의 선택성을 조사하는 것은 매우중

†주저자 (e-mail : yichung@samcheok.ac.kr)

요하다고 본다.

금속이온의 추출 효율은 크라운 에테르의 구조적 변화에 의해 영향을 받는다. 크라운 에테르 환(crown ether ring)의 안쪽이나 바깥쪽에 기능성기의 도입은 착물화의 향상을 위해서 필요하다. 그리고 착물화의 안정성은 양이온과 그리고 더 나아가 작용기의 위치에서 반응에 대한 크라운 에테르의 또 다른 상호작용을 하는 것에 의하여 이루어진다.

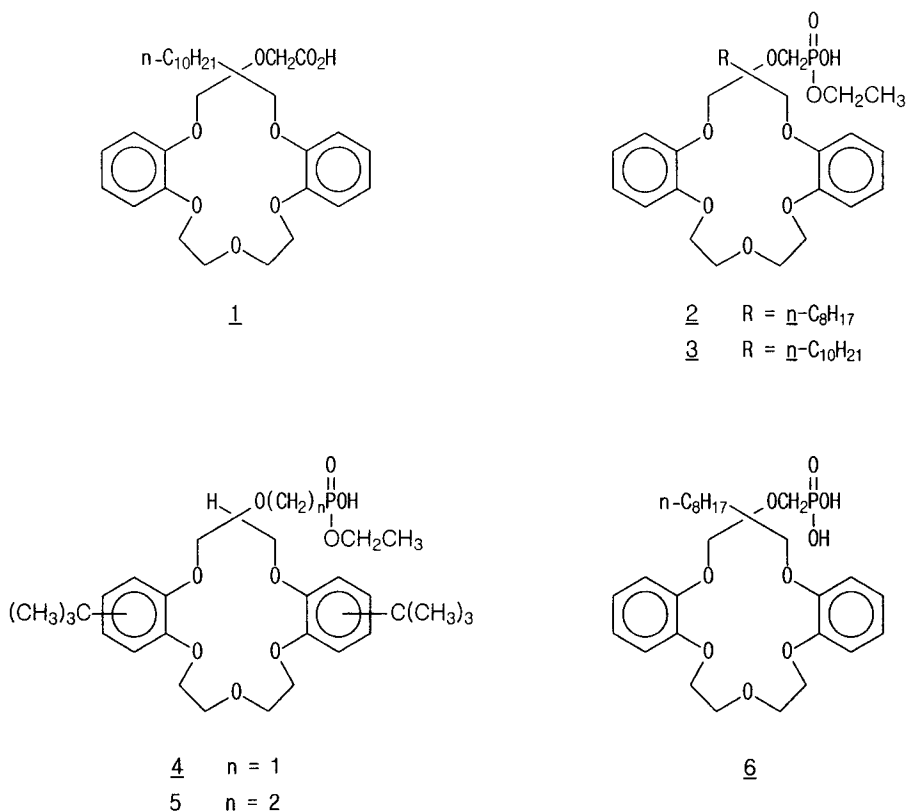
본 연구에서는 알칼리 토금속 2가 양이온 경쟁 용매추출의 선택성과 효율성에 대한 이온성 폴리에테르의 구조 변화의 영향 즉, 폴리에테르 결사슬 길이(side chain length)의 변화 및 이온성 기의 변화에 대한 영향을 고찰하였다. 따라서 본 연구에서는 Scheme 1에 나타낸 카르복실산 작용기를 가진 크라운에테르(1)와 포스포닉산 작용기를 가진 크라운 에테르 화합물들(2, 3, 4, 5, 6)에 의한 알칼리 토금속 양이온의 경쟁

용매추출에서의 효율성, 금속이온 부하(metal ion loading)와 선택성 등의 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기 및 시약

알칼리 토금속 양이온 수용액의 농도는 Dionex 220-330831 분리관과 비전도도 검출기가 부착된 Ion chromatography dionex model No.10을 사용하여 측정하였다. 용리액(suppressor solution, 0.04 M tetramethylammonium hydroxide)의 유속은 1.0mL/min를 유지시켜 측정하였다.  $\text{CHCl}_3$  층에 있는 유기 착물화체의 농도는 Perkin Elmer Co. model No. Lamda-5 UV/VIS spectrophotometer를 사용, 측정하였고, pH 측정은 pH-meter (Fisher Acuumet Co. model



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

No.620)와 Corning combination X-E1 전극을 사용하여 측정하였다. 용매추출은 25 mL 분별 깔대기와 Burrel wrist action shaker는 model No.75를 사용하였다.

$\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 은 MCB (Cincinnati, OH)에서 구입하였고,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{BaCl}_2$ 는 Fisher Scientific (Fair Lawn, NJ)에서 구입하였다. 탈이온수(demineralized water)는 증류수를 세단계의 Barnstead D 8922 연속 복합 카트리지를 통과시켜 사용하였다. MCB에서 구입한 시약급  $\text{CHCl}_3$ 은 탈이온수로 5회 씻어 에탄올을 제거하고 물을 건조시켰다.

알칼리토금속 양이온의 추출 연구에서 조사된 양이온-이온성 착물화제들은 보고된 절차에 의해 준비되었다. 그것 들은 Scheme 1에 나타내었으며 다음과 같다:

sym-(n-decyldibenzo)-16-crown-5-oxyacetic acid **1**[9], monoethyl sym-(n-octyl-dibenzo)-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **2**[10], monoethyl sym-(n-decyldi-benzo)-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **3**[10], monoethyl sym-bis[4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **4**[11], monoethyl sym-bis[4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **5**[11], sym-(n-octyldibenzo)-16-crown-5-oxymethyldiphosphonic acid **6**[9].

## 2.2. 용매추출 실험

25 mL 분별깔대기에 0.05 M의 유기 착물화제(**1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6**) 각각을 녹인  $\text{CHCl}_3$  용액 4 mL와 알칼리 토금속 양이온의 정해진 농도(각각 0.25 M:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , 그리고  $\text{Ba}^{2+}$ ) 그리고 sesum hydroxide ( $\text{CsOH}$ )를 사용하여 적절

한 pH를 가지도록 만들어진 알칼리 토금속 양이온의 수용액 4 mL를 넣고 실온에서 약 30 min간 교반한 후, 두 혼합물이 평형 상태에서 분리 되도록 실온에서 24 hr 동안 방치한 다음, 수용액층을 분리시켜 pH를 측정하였다. 다시 2.0 mL의 유기 용매층을 취하여 2.0 mL의 0.2 N HCl 수용액에 넣고 30 min간 교반시켜 금속 이온이 수용액층으로 이동하고(strip), 이 시료를 이온크로마토그래피로 분석하였다. 유기 용매층을 5-30  $\mu\text{L}$  취하여 10.0 mL 용량 플라스크에서 희석하고 UV 흡수 최대값을 측정한 다음 표준용액(0.05 M)과 비교 해봄으로써 유기 착물화제의 회수율(또는 총금속 이온 부하; total metal ion loading)을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

이온성 크라운 에테르의 구조적 변화는 알칼리 토금속 양이온 용매추출의 효율성과 선택성에 영향이 미치는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 폴리에테르 결사슬 길이의 변화와 이온성 기의 구조적 변화를 실험하였다.

### 3.1. 폴리에테르 옆사슬 길이의 변화

Scheme 1에서 일이온성 화합물인 monoethyl sym-bis[4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **5**는 결사슬 길이가 monoethyl sym-bis[4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **4**보다 하나의 메틸렌 단위를 더 가지고 있다. 본 구조 변화는  $\text{CHCl}_3$ 으로 알칼리 토금속 양이온 추출에 대한 유기상 착물화제의 선택성과 부하율은 Table 1에서와 같이 중요한 차이를 나타내었다.

Table 1. Solvent Extraction of Alkaline Earth Cations by Crown Ether Phosphonic Acid Monoester

Compound	Selectivity and Selectivity coefficient <sup>a</sup>	Maximal metal ion loading ratio (%)	pH
<b>4</b>	Ca > Ba ≥ Mg > Sr 1.7 1.7 2.2	100	7.65
<b>5</b>	Mg > Ca > Sr > Ba 1.2 3.8 5.0	78.1	8.72

<sup>a</sup>Ratio of best extracted metal ion to the indicated metal ion.

16-크라운-5 고리에 대한 공동크기(cavity size)는  $2.0^a$ - $2.4^b$ Å이며, 금속 양이온의 크기 [12,13]는 다음과 같다:  $Mg^{2+}$ (1.44Å),  $Ca^{2+}$ (2.00Å),  $Sr^{2+}$ (2.26Å),  $Ba^{2+}$ (2.7Å).

<sup>a</sup>Estimated from Corey-Pauling-Koltan (CPK) models.

<sup>b</sup>Estimated from Fisher-Hirschfelder-Taylor (FHT) models.

CPK 모델은 크라운 에테르 화합물 5에서의 결과들 길이는 크라운 에테르 공동에 의하여 직접적으로 이온성기를 위치시키는데 크라운 에테르 화합물 4에서의 그것보다 더 적절하다는 것을 나타낸다. 열역학적 산해리상수(TpKa) 값 [14]은 이 내용을 입증할 수 있다[70% dioxane-water (v/v) 조건하의 Tpka, 크라운 에테르 화합물 4:  $5.41 \pm 0.15$ , 크라운 에테르 화합물 5:  $6.19 \pm 0.20$ ]. 즉 크라운 에테르 화합물 5의 Tpka 값이 크라운 에테르 화합물 4의 Tpka보다 크므로 크라운 에테르 화합물 5가 크라운에테르 공동에 이온성기를 위치시키는데 유리하다. 크라운 에테르 화합물 4에 대하여 관찰된  $Ca^{2+}$ 의 선택성은 16-크라운-5 고리에 의해 예측되어진다. 그리고 양이온이 하나의 친유성 음이온으로서 단순히 작용하는 이온화된 크라운 에테르와 함께 하나의 이온화된 크라운 에테르 공동안에 착물화되어지는 것을 나타낸다. 크라운 에테르 화합물 5에서 나타난  $Mg^{2+}$  추출의 선택성은 긴 옆사슬이 높게 수화된  $Mg^{2+}$ 가 추출되어 양이온을 더 완전하게 캡슐화하는 것으로 설명된다.

### 3.2. 이온성 기의 변화

크라운 에테르 카르복시산과 포스포닉산 모노에틸 에스테르의 비교 실험에서 sym-(n-decyldibenzo)-16-crown-5-oxoacetic acid 1과 구조가 유사한 monoethyl sym-(n-decyldibenzo)-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid 3이 이온성으로의 영향을 실험하기 위하여 사용되었다. 크라운 에테르 카르복시산 1은  $Ba^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} \gg Mg^{2+}$ 의 용매추출의 선택성과  $M^{2+} \cdot 2(\text{crown carboxylate})$  화학양론에 기초한 최대 100% 부하율을 나타내었다(Fig. 2). 그리고 폴리에테르 공동에 대하여 너무 큰  $Ba^{2+}$ 의 우선 추출은 샌드위치 형식 추출 착물의

형성을 나타낸다. 그러나, 크라운 에테르 포스포닉산 모노에스테르 3은 최대96% 부하율로  $Mg^{2+}$ 와  $Ca^{2+}$ 를 추출하였고  $Sr^{2+}$  또는  $Ba^{2+}$  추출은 검출할 수 없었다.

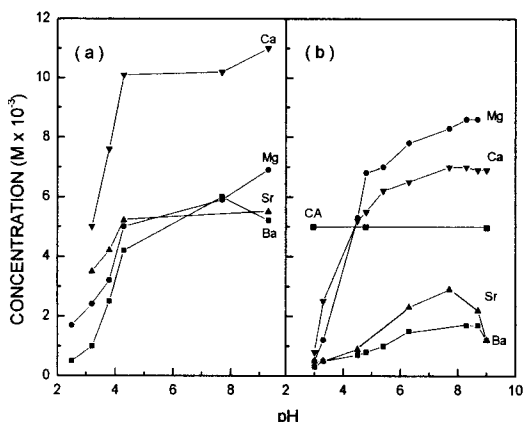


Fig. 1. Solvent extractions of alkaline earth metal cations ( $0.25 \text{ M}, M \times 10^{-3}$ ) by crown ether phosphonic acid monoethyl esters (a) 4, (b) 5 ( $M \times 10^{-2}$ , CA) between pH and concentration.

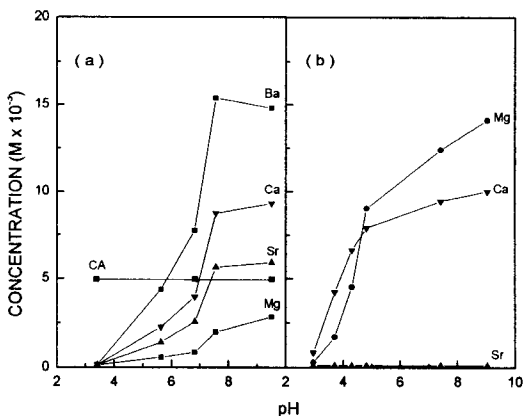


Fig. 2. Solvent extractions of alkaline earth metal cations ( $0.25 \text{ M}, M \times 10^{-3}$ ) by crown ether carboxylic acid (a) 1 ( $M \times 10^{-2}$ , CA) and crown ether phosphonic acid monoethyl ester (b) 3 ( $M \times 10^{-2}$ , CA) between pH and concentration.

이 것은 양이온이 친유성 음이온을 동반하는 것으로서 제2의 기능 작용으로 하나의 이온화된 크라운 에테르의 공동에 착물화되는 것을 암시한다. 따라서 이온성 기의 정체성은 알칼리 토금속 양이온 추출의 선택성에 의존하며, 강한 영향을 미치는 것으로 나타내었다.

**3.3. 일 이온성과 이 이온성 크라운에테르**

일 이온성인 monoethyl sym-(n-octyldibenzo)-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **2**는 최대의 부하율 97%와 함께 Fig. 3에서와 같이  $Mg^{2+} \geq Ca^{2+} \gg Ba^{2+} \gg Sr^{2+}$ 의 추출의 선택성을 나타내었다. 이 것은 친유성 음이온을 동반하는 것으로서 제3의 기능성 작용으로 이온성 크라운 에테르의 공동에 착물화되어진다. 이 것은 Fig. 2의 화합물 **3**에 대하여 나타낸 것으로서 2:1 화학양론의 같은 종류이다. 반면에, 이 이온성인 sym-(n-octyldibenzo)-16-crown-5-oxymethyldiphosphonic acid **6**은 최대 부하율이 100%로  $Ba^{2+} \geq Mg^{2+} \geq Cs^{2+} > Sr^{2+}$ 의 선택성 순서를 나타내었다. 착물화제 **6**의 금속 이온 부하율이 높은 것은 분자 자체가 가지고 있는 2개의 음이온과 2가 알칼리 토 금속 양이온과의 1:1 착물화가 이루어진 것으로 판단하였다.

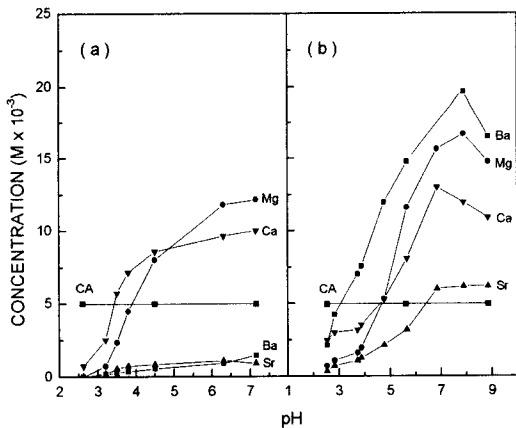


Fig. 3. Solvent extractions of alkaline earth cations (0.25 M,  $M \times 10^{-3}$ ) by crown ether phosphonic acid monoethyl ester (a)**2**[15], (b)**6** ( $M \times 10^{-2}$ , CA) between pH and concentration.

**4. 결론**

물속으로부터 크라운 에테르 카르복실산과 이와 구조가 유사한 크라운 에테르 포스포닉산 모노에틸 에스테르를 포함하는 유기용매 속으로 알칼리토금속 양이온의 경쟁용매 추출을 조사하였으며 결론은 다음과 같다.

1. Monoethyl sym-bis[4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-5-oxoethylphosphonic acid **2**에 대하여 나타낸  $Mg^{2+}$ 추출 선택성은 긴 겹사슬 길이가 높게 수화된  $Mg^{2+}$  양이온을 더 완전하게 캡슐화 하는 것으로 판단하였다.
2. sym-(n-Decyldibenzo)-16-crown-5-oxoacetic acid **1**은  $Ba^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} \gg Mg^{2+}$ 의 용매추출의 선택성과  $M^{2+} \cdot 2(\text{crown carboxylate})$  화학양론에 기초한 최대 100%의 부하율을 보였다. 그리고 폴리에테르 공동에 대하여 너무 큰  $Ba^{2+}$ 의 우선 추출은 샌드위치 형식 추출 착물의 형성을 나타내었다.
3. Monoethyl sym-(n-decyldibenzo)-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **3**은 최대 96%의 부하율로  $Mg^{2+}$ 와  $Ca^{2+}$ 를 추출하였고  $Sr^{2+}$  또는  $Ba^{2+}$ 추출은 나타나지 않았다.
4. sym-(n-Octyldibenzo)-16-crown-5-oxymethyldiphosphonic acid **6**은 최대 100%의 부하율과 함께  $Ba^{2+} \geq Mg^{2+} \geq Cs^{2+} > Sr^{2+}$ 의 선택성 순서를 나타내었다. 금속 이온 부하율이 높은 것은 착물화제와 2가 금속 양이온과의 1:1 착물화가 이루어진 것으로 판단하였다.

**참고문헌**

1. C. J. Pedersen, Ionic Complexes of Macrocyclic Polyethers, *Fed. Proc., Fed. Amer. Soc. Exp. Biol.*, **27**, 1305 (1968).
2. H. K. Frensdoff, Salts Complexes of Cyclic Polyethers. Distribution Equilibria, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 4684 (1971).
3. 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).

4. K. H. Pannell, W. Yee, G. S. Lewandos, and D. G. Hambrick, Electronic Substituent Effects upon the Selectivity of Synthetic Ionophores, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 1457 (1977).
5. N. Barakat, M. Burgard, Z. Asfari, J. Vicens, G. Montabon, and G. Duplatre, Solvent Extraction of Alkaline-Earth Ions by Dicarboxylated Calix[4]arens, *Polyhedron*, **17**, 3649 (1998).
6. S. Elshani, E. Kobzar, and R. A. Bartsch, Macrocyclic Ligands with Partially Fluorinated Sidearms : Synthesis and Metal Ion Complexation, *Tetrahedron*, **56**, 3291 (2000).
7. 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).
8. 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*, **4**, 1215 (2003).
9. R. A. Bartsch, Y. Liu, S. I. Kang, B. -K. Son, G. S. Heo, P. G. Hipes, and L. J. Bills, Synthesis of Highly Liphophilic Crown Ether Carboxylic Acids, *J. Org. Chem.*, **48**, 4864 (1983).
10. 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).
11. M. J. Pugia, G. Nidip, H. K. Lee, I. W. Yang, and R. A. Bartsch, Competitive Solvent Extraction of Alkali Metal Cations into Chloroform by Liphophilic Crown Ether Phosphonic Acid Monoethyl Esters, *Anal. Chem.*, **58**, 2723 (1986).
12. R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
13. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides, *Acta Cryst.*, **1325**, 925 (1969).
14. J. P. Shukla, E. G. Jeon, B. E. Knudsen, M. J. Pugia, J. S. Bradshaw, and R. A. Bartsch, Thermodynamic Acid Dissociation Constants for Proton-Ionizable Crown Compounds in Aqueous Dioxane, *Thermochimica Acta*, **130**, 103 (1988).
15. 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).