

새로운 포단드에 의한 피크린산 일가 양이온 염의 용매추출

정종화 · 조성배 · 김진은 · 김재상 · 이심성[†]

경상대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 1. 8 접수)

The Solvent Extraction of Univalent Cation Picrates by New Podands

Jong Hwa Jung, Sung Bae Cho, Jineun Kim, Jae Sang Kim and Shim Sung Lee[†]

Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

(Received Jan. 8, 1993)

요약 : 말단기에 페닐(B), 벤질(Bz), 피리딘(Py), 퀴놀린(Q) 또는 나프탈렌(Np), 그리고 에테르 사슬에 산소(O) 또는 황(S) 주개원자를 갖는 몇 가지 포단드를 합성하여 1가 양이온과의 결합특성을 NMR 적정법과 용매추출법으로 조사하였다. NMR 적정에 의하면 대부분의 포단드는 1가 양이온과 1:1 착물을 형성하며, 특히 은이온과의 상호작용에서 에테르 사슬의 황 원자는 안정도를 증가시키는 효과를 나타내었다. 또한 포단드를 이용하여 에테르 수용액층에서 클로로포름층으로 알칼리 금속, 은, 탈륨 및 암모늄 등의 피크린산 1가 양이온염을 추출하였다. 은이온에 대한 추출률은 Q_2O_4 , Q_2O_5 및 BQO_5 와 같이 퀴놀린을 포함하는 포단드의 경우 각각 86.8, 86.6 및 48.0%였으나 나프탈렌을 갖는 Np_2O_4 및 Np_2O_5 에 의해서는 거의 추출되지 않았다. 한편, $Bz_2O_3S_2$ (89.4%), $B_2O_2S_2$ (76.8%), $B_2O_3S_2$ (58.9%), $Py_2O_2S_2$ (58.8%), $Py_2O_3S_2$ (42.1%) 및 B_2O_4S (15.0%)의 경우, 황 원자와 벤질기를 갖는 $Bz_2O_3S_2$ 가 가장 큰 은이온 추출 선택성을 나타내었다. 이러한 결과는 HSAB 이론에 의한 황 원자와 은이온과의 강한 상호작용 뿐 아니라 페닐기 대신에 벤질기가 치환됨으로써 유연한 메틸렌기 공간에 의해 두 방향족 말단기 사이의 $\pi-\pi$ 스택킹 상호작용이 효과적으로 증가하기 때문이다. 추출계수는 안정도 및 추출률과 비슷한 경향성을 나타내었는데, 이로부터 추출계수에 주된 영향을 미치는 요인으로는 포단드의 구조와 밀접한 관계가 있는 안정도임을 알 수 있었다.

ABSTRACT : Some new podands containing phenyl(B), benzyl(Bz), pyridine(Py), quinoline(Q) and naphthalene(Np) as end-groups, and oxygen(O) and sulfur(S) in ether chains as donor atoms have been synthesized. The univalent cation binding characteristics of these podands have been studied by NMR titration and solvent extraction. By NMR titration we have found that the most of podands form 1:1 complexes with Ag^+ ion. Especially, the substituted sulfur atoms in ether chains show the effects to enhance the stabilities. We also carried out the extractions of univalent cation picrates including alkaline metal, Ag^+ , Tl^+ and NH_4^+ ions from aqueous to chloroform layer by using these podands. We found that the extractabilities of Ag^+ ion with the quinoline-containing podands such as, Q_2O_4 , Q_2O_5 and BQO_5 were 86.8, 86.6 and 48.0% respectively, but the naphthalene-containing podands such as, Np_2O_4 and Np_2O_5 extracted quite small amount. Otherwise, in cases of $Bz_2O_3S_2$ (89.4%), $B_2O_2S_2$ (76.8%), $B_2O_3S_2$ (58.9%), $Py_2O_2S_2$ (58.8%), $Py_2O_3S_2$

(42.1%), and B_2O_4S (15.0%), interestingly, $B_{2z}O_{3z}S_2$ which have sulfur atoms and benzyl groups showed the highest extraction selectivity for Ag^+ ion. This result seems due to not only the strong interaction of Ag^+ ion with sulfur donors according to the HSAB theory, but also the effective π - π stacking interaction between two aromatic end-groups which is enhanced by the flexible methylene spacing group in benzyl groups instead of phenyl groups. The extraction coefficients gave the similar tendency as the extractabilities and the stabilities. From these results, it could be concluded that the predominant factor affected to extraction coefficients is the stabilities, which are strongly influenced by the structures of podands.

Key Words : Host-Guest Interaction, Solvent Extraction, Podand, Univalent Cation Picrate, NMR Titration, Stability Constant, π - π Stacking.

1. 서론

포단드는 폴리에테르의 사슬에 양 말단이 방향족으로 치환된 열린고리 중성 분자로 거대고리 화합물과 함께 최근 호스트-게스트 화학분야에서 이에 관한 관심이 모아지고 있다. 포단드는 생체내에 K^+ 이온의 운반체인 nigericin¹과 유사한 구조를 가지며, 화학 및 구조적으로 크라운 에테르와 glyme의 중간적 성질을 가지고 있다.² Vögtle 등^{3,4}은 퀴놀린 말단기를 갖는 몇 가지 포단드를 처음으로 합성하여 알칼리 금속과의 착물반응 및 고체 착물의 X-선 구조 등⁵⁻⁶을 보고하였다. 이들 포단드는 Rb^+ 이온 등과 1:1의 고체 착물을 형성하며, 두 방향족 말단기 사이의 π - π 스택킹^{5,7} 상호작용에 의해 나선형의 유사동공(pseudocavity)를 형성함으로써 착물이 안정화된다고 알려져 있다.

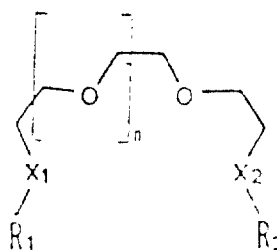
포단드는 크라운 에테르와 같이 일정 크기의 동공을 갖지는 않으나 용액내에서 적당한 양이온을 에테르 사슬이 둘러싸고(wrapping) 대칭적인 두 방향족 말단기의 분자내 상호작용이 착물을 안정화한다.⁵ 이러한 포단드의 착물특성으로부터 용액 내에서 포단드의 양이온 선택성은 방향족 말단기 및 헤테로 주개원자의 종류, 에테르 사슬의 주개원자 수 및 종류, 분자의 구조적 대칭성 등의 요인에 의해 결정된다고 할 수 있다.

용액내에서 포단드의 양이온 선택성에 관한 연구는 퀴놀린(Q) 및 페닐(B) 말단기를 갖는 에테르 사슬형인 Q_2O_n 및 B_2O_n ($n=3-5$)계와 알칼리 금속과의 상호작용^{2,3} 외에는 체계적인 연구가 되어 있지 않다. 한편, 포단드는 크라운 에테르에 비해 합성이 쉽고 수득률이 높으며 출발 물질의 가격이 저렴하여 특정 양이온에 대

해 선택적인 포단드를 디자인하여 합성하고 이에 대한 선택성이 조사된다면 크라운 에테르에 버금가는 응용성이 기대된다.^{2,12}

포단드의 기본적인 응용 중의 하나로 특정 이온을 분리해 내는 용매추출을 들 수 있다. Singh 등⁸은 최근 benzimidazol-2-(1H)-one의 골격에 황과 아민, 그리고 방향족 치환체를 말단기로 갖는 포단드를 이용하여 Ag^+ 이온의 추출과 막운반 등을 보고하였다. 그러나 이를 제외한 포단드의 용매추출에 관한 연구는 아직 보고된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 산소 대신 황이 일부 치환되고 여러 방향족 말단기를 갖는 다음의 새로운 포단드를 합성하여 NMR 적정법에 의해 호스트-게스트 착물의 화학량론비, 주개원자의 결합 기여도 및 결합 위치 등을 조사하였다. 또한 이들 포단드 화합물을 추출제로 사용하여 알칼리 금속, Ag^+ , Tl^+ 및 NH_4^+ 이온에 대한 추출 선택성을 조사하였으며, 이에 영향을 주는 포단드의 구조적 특성에 대해 고찰하였다.



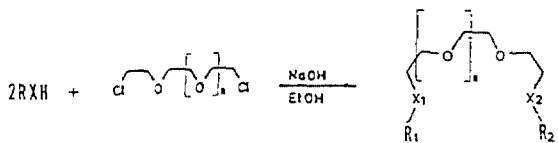
- Q_2O_4 : $n=1$; $X_1=X_2=0$; $R_1=R_2=$ quinoline
 Q_2O_5 : $n=2$; $X_1=X_2=0$; $R_1=R_2=$ quinoline
 BQO_5 : $n=2$; $X_1=X_2=0$; $R_1=$ phenyl; $R_2=$ quinoline

- B₂O₅ : n=2; X₁=X₂=O; R₁=R₂=phenyl
- B₂O₂S₂ : n=2; X₁=X₂=S; R₁=R₂=phenyl
- B₂O₃S₂ : n=1; X₁=X₂=S; R₁=R₂=phenyl
- B₂O₄S : n=1; X₁=S; X₂=O; R₁=R₂=phenyl
- Py₂O₂S₂ : n=1; X₁=X₂=S; R₁=R₂=pyridine
- Py₂O₃S₂ : n=2; X₁=X₂=S; R₁=R₂=pyridine
- Np₂O₄ : n=1; X₁=X₂=O; R₁=R₂=naphthalene
- Np₂O₅ : n=2; X₁=X₂=O; R₁=R₂=naphthalene
- B₂O₃S₂ : n=1; X₁=X₂=S; R₁=R₂=benzyl

2. 실험

2. 1. 포단드의 합성

Q₂O₄, Q₂O₅, BQO₅ 및 B₂O₅는 문헌의 방법^{2,3}에 의해 합성하였으며, 새로운 포단드는 다음의 Williamson 에테르 반응⁹에 기초하여 합성하였는데, 대부분 점도가 큰 무색의 액체¹⁰로 얻어졌다.



2. 2. 피크린산 1가 양이온 염의 합성

피크린산염은 피크린산 20mmol을 뜨거운 증류수 200ml에 녹이고 NaOH, KOH, RbCl, CsCl, NH₄Cl, AgNO₃ 및 TlNO₃ 25mmol을 천천히 가하면서 30분 동안 저온 후 냉각시켜 바늘 모양의 결정으로 얻었다. 증류수에서 두 번 이상 재결정한 후, 진공 라인에서 50~60℃로 24시간 이상 건조하여 사용하였다. 합성한 피크린산염은 300℃ 이하에서는 녹지 않았으며 수용액은 거의 중성 pH를 나타내는데, 이로부터 피크린산(mp. 122~123℃, pKa=0.38)¹¹이 공침되지 않은 순수한 염임을 확인하였다.

2. 3. NMR 적정

1가 양이온과의 상호작용에 의한 포단드 양성자의 반자기성 화학적 이동을 관찰하기 위해 용해도 등의 조건이 유리한 아세트산-d₆와 DMSO-d₆(7:3 v/v) 혼합 용매¹²를 사용하여, 일정 농도(5×10⁻³M)의 포단드 용액에 1가 양이온 과염소산염을 몰비([M]₀/[L]₀)가 0에서 약 2까지 단계적으로 첨가하면서 스펙트럼을 얻

었다. NMR은 Bruker AW80(80MHz)을 사용하였으며, 측정 온도는 30±2℃였다.

2. 4. 용매추출

% 추출률(%Ex.)을 구하기 위해 25.0ml 메스플라스크에 포단드를 녹인 클로로포름(3.0 × 10⁻³ M)과 같은 농도의 피크린산염 수용액을 각각 5.00ml씩 취하여 25±0.2℃로 항온된 진탕기에서 30분 동안 흔들 후, 1시간 동안 세워 두어 상분리평형을 유지하였다. 수용액 층에 남아 있는 피크린산 이온을 Beckmann DU 70 UV-Vis 흡수분광기를 사용하여 356nm에서 정량하였다. 클로로포름이 포화된 수용액에서 측정된 피크린산염의 몰흡광계수는 각각 14336(Na⁺), 14325(K⁺), 14203(Rb⁺), 14117(Cs⁺), 14494(NH₄⁺), 14236(Ag⁺) 및 14162 L cm⁻¹ mol⁻¹(Tl⁺)이었다.

추출계수(K_{ex})를 구하는 실험에서는 수용액층의 피크린산염의 농도를 1.0 × 10⁻³ M로 일정하게 하고 클로로포름층의 포단드 농도를 1~10배 변화시키며 7~9개의 실험을 위와 동일한 방법으로 하였다. 착이온쌍 추출¹³을 확인하기 위한 실험에서는 포단드의 농도를 1.0 × 10⁻³ M로 일정하게 유지하고 피크린산염의 농도를 0.05~0.4 배로 변화시키며 동일한 방법으로 피크린산 이온을 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. NMR 적정

용액내에서 포단드와 1가 양이온과의 착물 반응시 포단드의 구조 변화, 주개원자의 결합 기여도 등의 상호작용에 관한 NMR 연구¹⁴는 거의 보고된 바 없다. NMR 적정법은 일정량의 호스트에 단계적으로 게스트 이온을 첨가하면서 가능한 호스트의 모든 양성자 공명선을 조사함으로써 호스트-게스트 상호작용에 대한 정성 및 정량적인 연구를 가능케 한다. 호스트의 양성자 공명선은 호스트-게스트 상호간의 NMR 척도보다 빠른 교환으로 인하여 평균적으로 얻어지므로 관찰된 호스트의 화학적 이동은 다음과 같이 가중치 평균 신호값으로 얻어진다.⁹

$$\delta_{\text{obsd}} = \alpha\delta_L + (1-\alpha)\delta_{ML} \quad (1)$$

여기에서 δ_L 과 δ_{ML} 은 각각 반응하지 않은 포단드와 착물을 이룬 포단드의 화학적 이동이며, α 는 반응하지 않은 포단드의 분율이다. 따라서 δ_{obsd} 를 $[M]_0/[L]_0$ 에 대해 도식하면 기울기의 크기 및 변화로부터 포단드 착물의 화학량론비, 주개원자의 상대적 세기 및 결합 자리 등을 알 수 있다.¹⁵

Fig. 1은 일정 농도의 $B_2O_3S_2$ 에 이온의 농도를 점차적으로 증가시켰을 때 페닐 및 에테르 수소의 화학적 이동을 몰비에 대해 도식한 것이다. 포단드의 모든 공명선은 저자기장쪽으로 이동하였으며 몰비 1 이상에서는 거의 이동하지 않았다. 일반적으로 주개원자가 반자기성 양이온과 결합하게 되면 주개원자의 인근 양성자의 공명선은 저자기장쪽으로 이동하게 된다.^{12,15} 양이온을 첨가할수록 식 (1)에서 α 는 점점 감소하여, 그 결과 공명선은 저자기장으로 점차 이동하게 된다. 공명선이 더 이상 이동하지 않을 때의 α 는 0이며 이때의 몰비가 착물의 화학량론비가 된다. 따라서 $B_2O_3S_2$ 는 은이온과 화학량론비가 1:1인 착물을 형성함을 알 수 있다. 이는 이온과 18-crown-6 또는 1, 10-dithia-18-crown-6과의 착물 형성에서 관찰된 결과¹⁶와 거의 일치하는 것으로 포단드도 고리화합물인 크라운 에테르와 같이 은 이온과 1:1의 비교적 안정한 착물을 이룬다는 것을 알 수 있다.

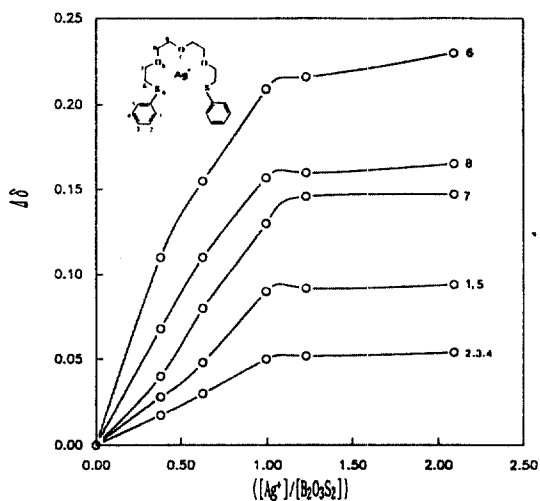


Fig. 1. Plots of $\Delta\delta$ vs. mole ratio ($[Ag^+]/[B_2O_3S_2]$) in $AC-d_6/DMSO-d_6(7:3v/v)$. $\Delta\delta = \delta_{\text{obsd}} - \delta_L$.

한편, $B_2O_3S_2$ 는 C_{2v} 의 대칭성을 가지므로 자기적으로 동등하지 않은 3 가지(S_a, O_b 및 O_c)의 주개원자와 4 가지(H_6, H_7, H_8 및 H_9)의 에테르 수소를 갖는다. 그리고 각 주개원자와 은이온과의 결합세기는 주개원자에 접한 에테르 양성자의 저자기장 이동의 크기(대략 deshielding 효과의 크기)에 비례한다. 따라서 Fig. 1의 기울기($\Delta\delta$ /몰비)의 크기는 인근 주개원자의 은이온에 대한 상대적인 친화도^{12,15}를 나타낸다고 할 수 있다.

이러한 관점에서 은이온에 대한 주개원자의 상대적인 결합 기여도는 $S_a > O_c \geq O_b$ 의 순임을 알 수 있다. 이러한 결과는 HSAB 이론¹⁸과 잘 일치하는데, 무른 산인 은이온이 굳은 염기인 산소 주개원자보다 무른 염기인 황 주개원자와 더 강한 결합을 하기 때문이다.

3. 2. 용매추출

3. 2. 1. 추출률에 미치는 포단드의 구조효과

크라운 에테르와 같은 중성 킬레이트는 착이온쌍 메카니즘에 의해 수용액층의 양이온을 유기층으로 추출한다.¹³ 이때 음이온으로는 피크리산 이온이 널리 쓰이는데, 그 이유는 큰 몰랄부피에 의해 이온쌍 추출률이

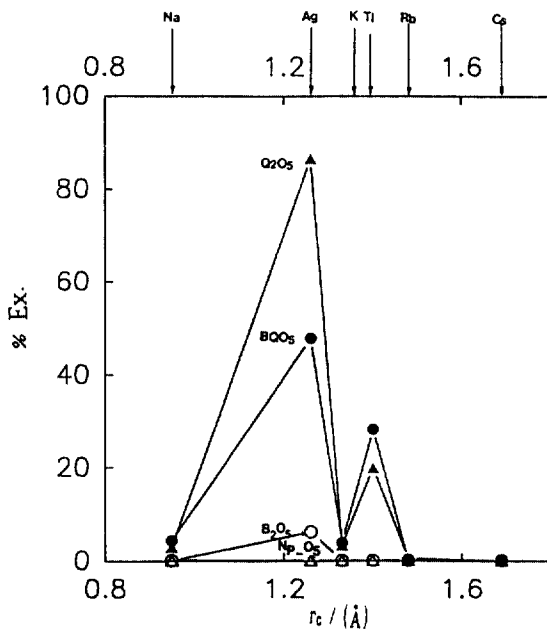


Fig. 2. Plots of cationic radii vs. %Ex. of cation picrate from aqueous to chloroform layer with $RR'O_5$ type podands.

높으며, 또한 분석이 용이하기 때문이다.²²

Fig. 2는 여러 방향족 말단 치환기를 갖는 포단드의 1가 양이온에 대한 %Ex.를 이온의 크기에 대해 도시한 것이다. 이때 사용한 포단드는 모두 5개 주개산소와 페닐, 나프탈렌 또는 퀴놀린 등의 방향족 말단 치환기를 갖고 있다. 은 및 탈륨 이온을 제외한 양이온은 이들 포단드에 의해 거의 추출되지 않았다. 은 이온은 높은 추출선택성을 보였으며 추출물은 말단기의 종류에 크게 의존하였고, $Q_2O_5 > BQO_5 > B_2O_5 > Np_2O_5$ 의 순이었다.

Cox 등¹⁷에 의하면 crytand는 알칼리 금속보다 이온과 더 안정한 착물을 이루는데, 이는 은이온이 산소보다는 질소와 더 강하게 상호작용하기 때문이라고 하였다. 본 실험결과에서도 Q_2O_5 와 BQO_5 가 은이온에 대해 큰 추출물을 나타내는 것은 은이온이 헤테로 질소와 강하게 결합하기 때문이다. 한편, 퀴놀린이 2개인 Q_2O_5 가 퀴놀린이 한 개인 BQO_5 에 비해 약 2배의 추출물을 보였다.

탈륨 이온의 경우 은보다는 낮지만 알칼리 금속보다는 높은 추출물을 나타내었는데, 이는 탈륨이 알칼리 금속 이온보다는 무르고 은이온보다는 약간 굳기 때문에 중간 세기의 무른 염기인 헤테로 질소와 무른 산인 탈륨이 중간 세기의 상호작용을 하기 때문이다.

1가 양이온의 추출물에 미치는 주개원자의 효과를 알아보기 위하여 Fig. 3은 페닐 말단 치환기를 공통적으로 가지며, 황 주개원자를 갖는 포단드에 대해 알아본 것이다. 5개의 주개원자 중 대칭적으로 2개가 황으로 치환된 $B_2O_3S_2$ 가 은이온에 대해 높은 추출률과 추출 선택성을 나타냈으며, 황 원자의 수가 감소할수록 추출률은 점차 낮아졌다. 이는 이와 유사한 황 주개원자를 갖는 포단드에 대한 Singh 등¹⁵의 추출실험 결과와도 일치하는데, 이는 본 연구의 NMR 적정 실험 결과(Fig. 1)에서 밝힌 바와 같이 산소에 비해 황이 은이온에 대한 친화도가 크기 때문이다.

Fig. 4는 5개의 주개원자 중 양 끝의 2개가 황으로 치환된 3가지 포단드($R_2O_3S_2$; R=벤질, 페닐 또는 피리딘)에 대한 양이온의 %Ex.이다. 은이온에 대해 큰 선택성을 보였는데, 이는 앞에서 언급한 황 주개원자의 은이온에 대한 높은 친화도 때문이다. 흥미로운 사실은 말단기의 종류에 따라 은이온의 추출률이 크게 변하였으며, 벤질 > 페닐 > 피리딘 순이었다. 특히 $B_2O_3S_2$ 에

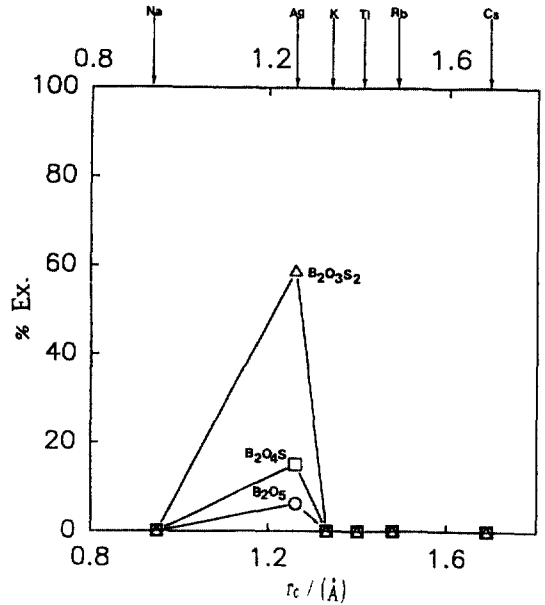


Fig. 3. Plots of cationic radii vs. %Ex. of cation picrate from aqueous to chloroform layer with $B_2O_mS_n$ type podands.

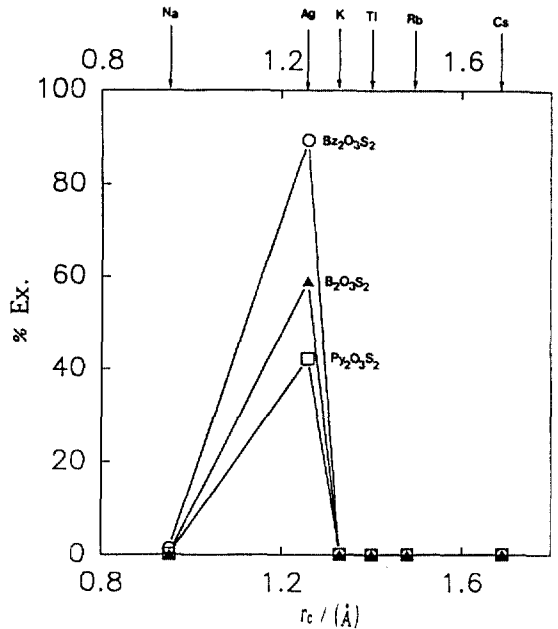


Fig. 4. Plots of cationic radii vs. %Ex. of cation picrate from aqueous to chloroform layer with $R_2O_3S_2$ type podands.

비해 $Bz_2O_3S_2$ 의 %Ex.이 큰 것은 벤질의 메틸렌기가 착물 형성시 특별한 구조적 역할을 하기 때문으로 생각된다. 즉, 벤질기가 갖고 있는 메틸렌기의 유연성이 두 말단기 사이의 효과적인 π - π 스택킹 상호작용을 가능케 하므로 유사동공을 쉽게 형성 할 수 있기 때문이다. 이러한 상호작용의 명백한 증거로서 메탄올에서 $B_2O_3S_2$ (log K=5.50) 및 $Bz_2O_3S_2$ (log K=7.37)와 은 이온과의 안정도상수값의 큰 차이를 들 수 있다.¹⁰

한편, $Py_2O_3S_2$ 가 헤테로 질소를 가짐에도 불구하고 $B_2O_3S_2$ 에 비해 은이온의 추출률이 낮은 것은 헤테로 질소의 위치가 퀴놀린의 경우와는 달리 질소의 비공유 전자쌍이 중심금속을 향하지 않고 서로 마주보게 되어 주개원자와 은이온과의 상호작용을 오히려 약화시키기 때문이다. 이러한 결과는 전위차 적정에 의해 $Py_2O_3S_2$ 가 예외적으로 은이온과 비화학적인 착물을 형성¹⁰한다는 사실과도 일치한다.

3. 2. 2. 추출계수(K_{ex})

K_{ex} 는 %Ex.에 비해 구하기는 어려우나 추출선택성 외에도 착물의 열역학적인 성질, 화학량론비 및 추출 메카니즘 등을 알 수 있는 호스트의 선택성에 대한 중요한 파라미터이다.¹³ 포단드와 같이 전기적으로 중성인 추출제에 대한 1가 양이온의 추출계수, K_{ex} 는 식 (2)와 같다.

$$M^+ + L_o + A^- = (MLA)_o$$

$$K_{ex} = \frac{[MLA]_o}{[M^+][L]_o[A^-]} \quad (2)$$

여기에서 M^+ , L 및 A^- 는 각각 1가 양이온, 포단드 및 1가 음이온을 뜻한다. 하첨자 'o'는 유기층을, 그리고 하첨자가 없는 항은 수용액층을 나타낸다. 식 (2)의 추출평형에 영향을 주는 인자로 식 (3), (4) 및 (5)를 들 수 있다.¹⁹

$$L = L_o \quad D_L = \frac{[L]_o}{[L]} \quad (3)$$

여기에서 D_L 은 포단드의 분배상수이다.

$$M^+ + L = ML^+ \quad K = \frac{[ML^+]}{[M^+][L]} \quad (4)$$

여기에서 K 은 수용액층에서의 착물의 안정도상수이다.

$$M^+ + A^- = (MLA)_o$$

$$K_{ex}' = \frac{[MLA]_o}{[ML^+][A^-]} \quad (5)$$

여기에서 K_{ex}' 는 음이온에 대한 포단드-금속이온의 이온쌍 추출계수이다. 식 (2)에 식 (3), (4) 및 (5)를 대입하면 식 (6)이 된다.

$$K_{ex} = D_L^{-1} K K_{ex}' \quad (6)$$

위의 세 항 중에서 이온쌍 추출계수, K_{ex}' 는 실험적으로 구하기 어렵기 때문에 일반적으로 추출계수를 구할 때는 다음과 같이 금속 이온의 분배상수를 나타낸 식 (7)을 이용한다.

$$D_M = \frac{[M]_{o,t}}{[M]_t} \quad (7)$$

이때 물의 큰 유전상수 때문에 수용액층에서의 착이온쌍 형성은 무시되므로 식 (7)은 다시 식 (8)로 나타낼 수 있다.

$$D_M = \frac{[MLA]_o}{[M^+] + [ML^+]} \quad (8)$$

$[M^+] \gg [L^+]$ 인 경우, 식 (9)로 나타낼 수 있다.

$$D_M = K_{ex} [A^-][L]_o \quad (9)$$

식 (9)의 양 변에 log를 취하면, 식 (10)을 얻을 수 있다.

$$\log (D_M/[A^-]) = \log K_{ex} + n \log [L]_o \quad (10)$$

식 (10)을 일차함수로 도시하면 y절편으로부터 추출계수, log K_{ex} 를, 그리고 기울기로부터 포단드-1가 양이온 착물의 화학량론비, n을 구할 수 있다. 한편, 여러 농도의 피크린산염 1가 양이온을 일정 농도의 포단드

로 추출할 경우, 추출계수를 구하는 식은 다음의 식 (11)과 같이 유도된다.²⁰

$$\log (D_M/[L]_0) = \log K_{ex} + n \log [A^-] \quad (11)$$

%Ex.값에 의하면 은이온은 다른 1가 양이온에 비해 큰 선택성을 보였다. Fig. 5는 여러 포단드에 대한 은이온의 추출계수 등을 구하기 위해 실험결과를 식 (10)

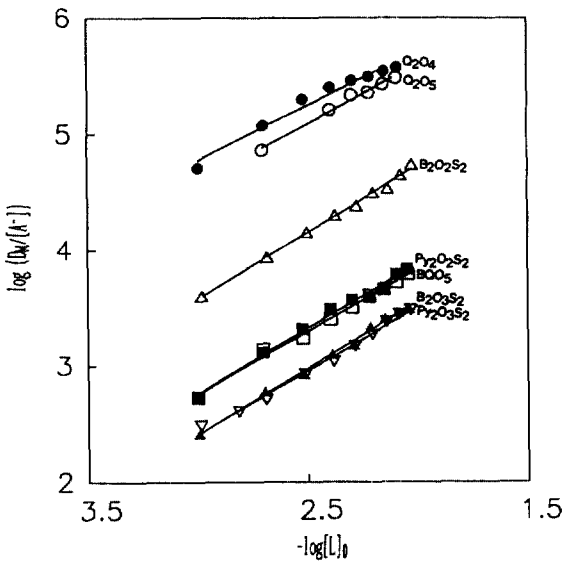


Fig. 5. Plots of $\log (D_M/[A^-])$ vs. $-\log [L]_0$ for the podand-silver picrate in the chloroform-water system at 25.0°C.

에 의해 도시한 것이다. 추출계수의 크기는 $Q_2O_4 > Q_2O_5 > B_2O_2S_2 > Py_2O_2S_2 > B_2O_3S_2 > BQO_5 > Py_2O_3S_2$ 의 순이었는데, 이는 %Ex.의 경향성과 일치하였다. 또한 직선의 기울기는 0.95~1.10의 범위를 가졌는데, 이로부터 이들 포단드와 은이온이 1:1 착물을 형성함을 알 수 있었다.

Fig. 6은 착이온쌍 추출에 관한 결과를 이용하여 식 (11)의 도시한 예로, 이로부터 구한 추출계수는 Fig. 5에 의한 결과와 잘 일치했으며 직선의 기울기는 각각 0.93 및 0.97이었다. 따라서 착이온쌍에서 은이온과 피크린산 음이온의 조성은 1:1임을 알 수 있으며 이 결과

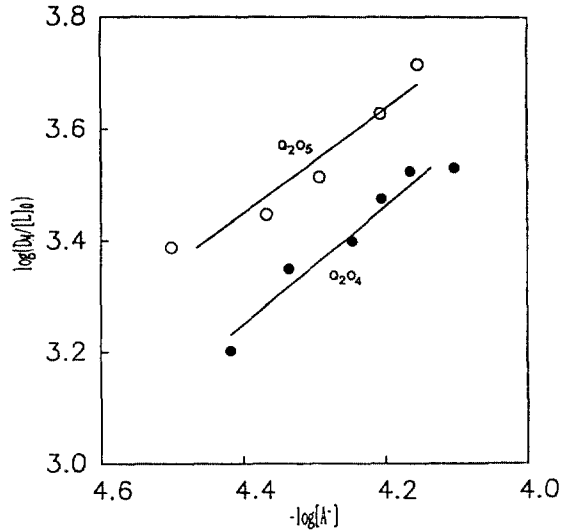


Fig. 6. Plots of $\log (D_M/[L]_0)$ vs. $-\log [A^-]$ for the podand-silver picrate in the chloroform-water system at 25.0°C.

를 Fig. 5의 포단드:양이온의 화학량론비(1:1)에 결합시키면 추출 화학종인 착이온쌍의 조성은 포단드:양이온:음이온의 비가 1:1:1임을 알 수 있다. 이러한 착이온쌍의 조성은 크라운 에테르 등의 중성 거대고리 리간드의 경우¹³와 같은 것으로 포단드도 거대고리 추출제와 같이 행동함을 알 수 있다.

Table 1은 은이온의 추출제로써 본 실험에서 사용한 포단드와 문헌의 크라운 에테르 및 glyme을 비교한 것이다. 일반적으로 포단드가 크라운 에테르나 glyme에 비해 월등히 좋은 은이온의 추출 결과를 보이고 있다. 그 이유로는 문헌에 보고된 추출제가 주로 산소 주개원자만을 갖는 반면, 포단드는 질소, 황 및 산소 등의 혼합 주개원자를 가짐으로써 은이온에 대한 친화력이 상대적으로 크기 때문이다. 이는 용액상태의 거대고리 리간드계에서 은이온에 대한 주개원자의 상대적인 친화력이, $N > S > O$ 인 것으로도 잘 설명된다.²¹

결론적으로 포단드는 거대고리계 화합물에 비해 주개원자의 종류 및 개수, 치환기 및 분자 크기 등, 호스트의 구조적 특성을 살린 디자인과 합성이 용이하므로 앞으로 이에 대한 연구가 기대된다.

Table 1. The Literatural Comparisions of Exeraction Parameters of silver Picrate from Aqueous to Organic Phase.

Host	%Ex	log K _{ex}	Solvent	Ref.
Q ₂ O ₄	86.8	7.61	CHCl ₃	this work
B ₂ O ₃ S ₂	76.8	7.05	CHCl ₃	this work
Py ₂ O ₃ S ₂	58.8	6.13	CHCl ₃	this work
Bz ₂ O ₃ S ₂	89.4	7.68	CHCl ₃	this work
Q ₂ O ₅	86.6	7.66	CHCl ₃	this work
B ₂ O ₃ S ₂	58.9	6.01	CHCl ₃	this work
BQO ₅	48.0	5.86	CHCl ₃	this work
Py ₂ O ₃ S ₂	42.1	5.69	CHCl ₃	this work
15-Crown-5	26.7	5.00	CH ₂ Cl ₂	23
Tetraglyme	0.2		CH ₂ Cl ₂	23
Dibenzo-18-Crown-6		5.80	CHCl ₃	24
18-Crown-6	31.3	5.09	CH ₂ Cl ₂	23
Pentaglyme	0.5		CH ₂ Cl ₂	23

감사의 글

본 연구는 1991년도 교육부 기초과학육성 연구비 (BSRI-91-305)와, 1992년도 학술진흥재단의 지방대학육성과제 학술연구조성비에 의해 연구되었음을 밝히며, 저자들은 이에 심심한 사의를 표합니다.

인용문헌

- R. B. Gennis, Biomembranes: Molecular Structure and Function, pp. 226-268, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- B. G. Tümmmer, G. Maass, E. Weber, W. Wehner and F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4683(1977).
- B. G. Tümmmer, G. Mass, F. Vögtle, H. Sieger, U. Heimann and E. Weber, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2588(1979).
- W. I. Saenger, H. Suh and G. Weber, *Israel J. Chem.*, **18**, 253(1979).
- F. Vögtle and E. Weber, *Angew. Chem.*, **91**, 813 (1979).
- W. Saenger and H. Brand, *Acta Cryst.*, **B35**, 838 (1979).
- E. Weber and F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.*, **2415** (1975).
- S. Kumar, R. Saini and H. Singh, *J. Incl. Phenom.*, **11**, 115(1991).
- R. Wakita, M. Miyakoshi, Y. Nakatuji and M. Okahara, *J. Incl. Phenom.*, **10**, 127(1991).
- J. H. Jung, S. B. Cho and S. S. Lee, Unpublished data.
- CRC Handbook of Chemistry and Physis, 67th. Ed., 1986.
- S. S. Lee, J. H. Jung, J. Kim, Y. K. Shin and S. J. Kim, *Proceedings of The 4th. Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry*, Sendai Japan, 141(1992).
- Y. Takeda and H. Gato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1027(1979).
- W. Rasshofer, G. Oepen and F. Vögtle, *Chem. Ber.*, **111**, 419(1978).
- S. F. Lindoy, H. C. Lip, J. H. Rea, R. J. Smith and P. A. Tasker, *Inorg. Chem.*, **19**, 3360(1980).
- S. S. Lee, S. O. Park, J. H. Jung, B. Y. Lee and S. J. Kim, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **11**, 276(1990).
- B. G. Cox, N. Truter and H. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5965(1984).
- R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3553(1963).
- T. Sekine, H. Wakabayashi and Y. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 645(1978).

20. Y. Hasegawa, H. Tanabe and S. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 36(1985).
21. H. J. Bushman, *Inorg. Chem. Acta.* **102**, 95(1985).
22. Y. Takeda, Topics in Current Chemistry Vol. 121, Host Guest Complex Chemistry III, F. Vögtle and E. Weber(Eds.), pp. 2-10, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
23. Y. Hasegawa, H. Wakabayashi, M. Sakama and T. Sekine, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2427(1981).
24. Y. Inoue, M. Ouchi and T. Hakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 525(1985).