

## Mono-Crown Ether와 Bis-(Crown Ether)s를 이용한 알칼리금속과 알칼리토금속 양이온들의 용매추출

신영국 · 김해중<sup>†</sup>

충북대학교 자연과학대학 화학과

(1996. 10. 8. 접수)

## Solvent Extraction of Alkali Metal and Alkaline Earth Metal Cations Using a Mono-Crown Ether and Bis-(Crown Ether)s

Young-Kook Shin and Hae-Joong Kim<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received Oct. 8, 1996)

**요약** : mono-crown ether(benzo-15-crown-5)와 benzo-15-crown-5를 포함한 bis-(crown ether)s(ethylenediamine bis(4'-formylbenzo-15-crown-5))에 의한 알칼리금속과 알칼리토금속 양이온들의 용매추출을 25°C, 물-클로로포름계에서 조사하였다. mono-crown ether와 bis-(crown ether)s를 사용한 경우 알칼리금속과 알칼리토금속 양이온들에 대한 추출평형상수( $K_e$ )와 착물형성상수( $K_c$ )의 크기 순위는 각각  $\text{Ca(II)} > \text{Na(I)} > \text{Sr(II)} > \text{K(I)} > \text{Mg(II)} > \text{Rb(I)}$ 와  $\text{Sr(II)} > \text{Ca(II)} > \text{K(I)} > \text{Rb(I)} > \text{Mg(II)} > \text{Na(I)}$  순으로 증가하였다. 이들 크기 순위는 금속 양이온의 크기 및 전자밀도효과로서 설명할 수 있었다. 또한 mono-crown ether에 비해서 bis-(crown ether)s를 사용한 경우 금속양이온들에 대한 추출효율이 좋게 나타남을 알 수 있었다.

**Abstract** : Solvent extraction of alkali metal and alkaline earth metal cations by mono-crown ether(benzo-15-crown-5) and bis-(crown ether)s(ethylenediamine bis(4'-formyl benzo-15-crown-5)) containing benzo-15-crown-5 moieties were investigated with water-chloroform system at 25°C. The order of the extraction equilibrium constants( $K_e$ ) and the complexation constants( $K_c$ ) for the alkali metal and alkaline earth metal cations with mono-crown ether and bis-(crown ether)s were  $\text{Ca(II)} > \text{Na(I)} > \text{Sr(II)} > \text{K(I)} > \text{Mg(II)} > \text{Rb(I)}$  and  $\text{Sr(II)} > \text{Ca(II)} > \text{K(I)} > \text{Rb(I)} > \text{Mg(II)} > \text{Na(I)}$  respectively. These results were explained in terms of the size effect of metal cation and electron density effect. Also, the bis-(crown ether)s was found to extract metal cations more effectively than the corresponding mono-crown ether.

**Key words** : solvent extraction, mono-crown ether, bis-(crown ether)s, extraction equilibrium constants( $K_e$ ), complexation constants( $K_c$ )

1. 서론

Crown ether를 형성하고 있는 고리의 크기에 대한 금속 양이온의 상대적인 크기, 고리를 구성하고 있는 주개원자의 수와 종류 및 crown ether 구조의 변화에 따라 특정 금속 양이온들과의 착물형성 능력의 차이가 있음이 보고되어져<sup>1,3</sup>, 이러한 성질을 이용한 금속 양이온들의 흡착성과 용매추출에 관한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 이 중에서도 monomer로서 crown ether를 포함한 bis-(crown ether)s와 polymer로서 poly-(crown ether)s를 사용한 경우 mono-crown ether에 비해서 poly-(crown ether)s에서 금속 양이온들에 대한 추출률이나 흡착률이 훨씬 증가된다고 보고된 바 있다.<sup>4,5</sup>

Shono 등<sup>6</sup>은 monomer로서 benzo-12-crown-4를 포함하는 bis-(benzo-12-crown-4)s와 polymer를 이용하여 물-클로로포름계에서 알칼리 금속들의 용매추출 결과 추출평형상수( $K_e$ )가 bis-(benzo-12-crown-4)s의 경우  $K(I) > Rb(I) > Cs(I) > Na(I)$  순으로 증가하였으며, poly-(benzo-12-crown-4)s의 경우  $Na(I) > K(I) > Rb(I) \gg Cs(I)$  순으로 증가하였는데, 이 사실을 금속 양이온과 리간드의 착물 조성비의 차이로서 설명하였다. Nakatsuji 등<sup>7</sup>은 15-crown-5와 18-crown-6를 각각 포함한 새로운 형태의 bis-(crown ether)s를 합성하여 dichloromethane막을 통한  $Na(I)$ 과  $K(I)$ 의 운반현상을 pH 변화에 따라 측정하고, 이온 운반 능력은 이온 운반체의 구조적 변화에 의해서 결정되었으며, 특히  $Na(I)$ 의 운반체를 설계할 때에는 산성 조건하에서의  $Na(I)$ 의 운반능력을 고려하는 것이 중요하다고 보고하였다.

본 연구에서는 mono-crown ether(benzo-15-crown-5)와 bis-(crown ether)s(ethylenediamine bis(4'-formylbenzo-15-crown-5))를 합성한 후, 25°C에서 물층과 클로로포름층간의 용매추출비에 의한 알칼리금속 및 알칼리토금속 양이온들의 추출에 따른 분포계수(D), 평형상수( $K_e$ ), 착물형성상수( $K_C$ )를 결정하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 리간드 합성

증류수는 2차 증류수에 소량의 과망간산칼륨을 넣

은 후 재증류하여 사용하였으며, NaCl, KCl, RbCl,  $MgCl_2 \cdot 5H_2O$ ,  $CaCl_2 \cdot 5H_2O$  및  $SrCl_2$  등의 염(Junsei, Chem.사, G.R.급)은 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 그리고 용매추출시 사용한 유기용매인  $CHCl_3$ 는 Junsei, Chem.사, G.R.급을 사용하였다. Mono-crown ether(benzo-15-crown-5)는 Ungaro 등<sup>8</sup>의 방법을 이용하여 합성하였으며, bis-(crown ether)s(ethyl enediamine bis(4'-formylbenzo-15-crown-5))는 Zhang<sup>9</sup>의 방법으로 합성하였다. 합성한 리간드의 구조는 Fig. 1과 같았으며, IR(Mattson사, Galaxy 2020), <sup>1</sup>H-NMR(Bruker사, AC-250, 250 MHz) 및 Mass Spectrometer(England, VG 70-SEQ)를 이용하여 이론치와 일치함을 확인하였다.

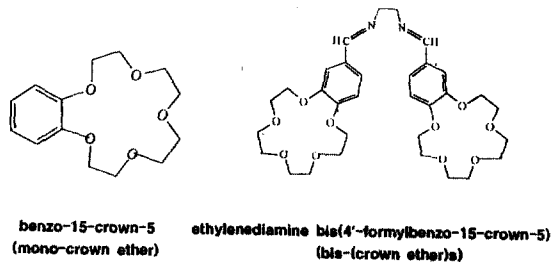


Fig. 1. Structures of mono-crown ether and bis-(crown ether)s.

2.2. 전기전도도 측정

Mono-crown ether와 bis-(crown ether)s가 알칼리 금속 및 알칼리토금속 양이온들과의 착물 형성에 따른 조성비를 결정하기 위해 25°C에서 일정한 농도( $1.0 \times 10^{-3}M$ )의 금속 용액에 리간드대 금속의 몰비가 3:1이 될 때까지 리간드를 조금씩 첨가하면서 당량전도도 변화를 측정하였다. 전도도 측정은 Jenway 4020 디지털 전도도계를 사용하였으며, 측정 셀은 0.01MN KCl 수용액으로 보정한 셀상수가  $0.10cm^{-1}$ 와  $1.00cm^{-1}$ 인 같은 회사 제품을 사용하였다.

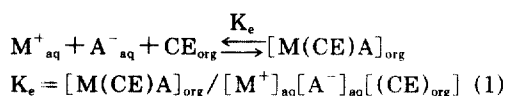
2.3. 용매 추출

25°C에서 금속이온의 농도가  $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-4}M$ 인 수용액 5mL와 리간드의 농도가  $5.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-4}M$ 인 클로로포름용액 5mL를 각각 취하여 안지름 12mm, 높이 150mm인 시험관에 넣은 다음 마개를 막고 rpm 100, stroke 25mm인 물중탕 shaker를

이용하여 10시간 동안 흔들어 주었다. 시험관의 상층에 존재하는 용액의 1mL를 취하여 묻힌 다음 Hitachi사의 Zeeman-8000 원자흡수분광광도계를 이용하여 금속이온의 농도를 분석하였다. 또한 추출에 따른 분포계수( $K_d$ )는 금속 양이온들의 농도를 1.0M로 고정시킨 후 측정하였다.

#### 2.4. 추출평형상수

Mono-crown ether와 금속 양이온들이 1:1 착물을 형성하는 경우, 용매추출에 따른 추출평형은 식(1)로 나타낼 수 있다.



여기서  $M^+_{aq}$ 는 수용액상에 존재하는 양이온,  $A^-_{aq}$ 는 수용액상에 존재하는 음이온,  $CE_{org}$ 는 유기상에 존재하는 crown ether를 나타내며,  $[M(CE)A]_{org}$ 의 해리 정도는 유기상에서 무시할 정도이므로 추출상수 ( $K_e$ )는 Shono 등<sup>5</sup>이 제안한 식(5)로 다시 나타낼 수 있다.

$$D = [M(CE)A]_{org} / [M^+]_{aq} \quad (2)$$

$$[M^+]_{aq} = [A^-]_{aq} = M^0 - A \quad (3)$$

$$[CE]_{org} = (CE)^0 - A \quad (4)$$

$$D = K_e(M^0 - A)[(CE)^0 - A] \quad (5)$$

$$D = K_e(M^0 - A)[(CE)^0 - 2A]^2 \quad (6)$$

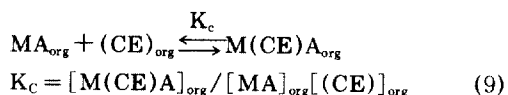
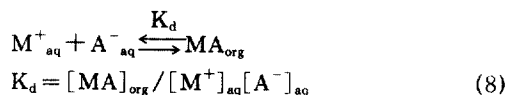
여기서  $M^0$ 와  $(CE)^0$ 는 각각 금속 양이온과 crown ether의 초기 농도를 나타내며, A는 유기상으로 이동된 음이온의 농도, D는 유기상과 수용액상간의 금속 양이온의 분포계수를 나타내며, mono-crown ether와 금속 양이온들이 2:1 착물을 형성하는 경우 식(6)으로 나타낼 수 있다. 또한 bis(crown ether)s가 금속 양이온과 2:1 착물을 이루는 경우 분포계수와 추출평형상수와의 관계는 식(7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$D = K_e(M^0 - A)[(CE)^0 - 2A] \quad (7)$$

$-\log D$  대  $-\log(M^0 - A)[(CE)^0 - xA]$  ( $x=1$  또는 2)의 그래프로부터 기울기가 1인 직선이 얻어지며,  $\log K_e$ 는 직선의 절편으로부터 구할 수 있다. 본 실험에서는 유기상에서의  $M(CE)A$ 의 농도와 유기상으로 이동된 음이온의 농도를 Shimadzu UV-200 분광광도계를 이용해 374nm에서 분석하였다.

#### 2.5. 유기상에서의 착물형성상수

유기상에 crown ether가 존재하지 않을 때의 금속 양이온들의 분포계수( $K_d$ )와 클로로포름상에서의 착물형성상수( $K_c$ )는 각각 식(8)과 식(9)로 나타낼 수 있다.



식(8), 식(9)와 식(1)로부터  $K_e = K_d \cdot K_c$ 인 관계를 얻을 수 있으며,  $K_d$ 와  $K_e$ 를 이용하여  $K_c$ 를 구할 수 있다.

### 3. 결과 및 고찰

수용액에서 crown ether와 알칼리금속 양이온 및 알칼리토금속 양이온들과의 착물 형성에 따른 당량전도도 변화로부터 착물의 조성비를 조사하였다. Fig. 2와 Fig. 3에서는  $[crown]/[metal]$ 에 대한 당량전도도( $\Delta_{eq}$ ) 변화를 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 리간드로서 mono-crown ether를 사용한 경우 Na(I)와 Mg(II)의 경우 변곡점이 1:1이었으며 K(I), Rb(I), Ca(II) 및 Sr(II)의 경우 변곡점이 2:1로 나타났다. 이로부터 Na(I)와 Mg(II)의 경우 crown과 1:1 착물을 형성하는데 비해 K(I), Rb(I), Ca(II) 및 Sr(II)의 경우 crown과 금속 양이온이 2:1 착물을 형성함을 알 수 있었다.

Fig. 3에서는 리간드로서 bis-(crown ether)s를 사용한 경우로서 bis-(crown ether)s의 몰비가 증가함에

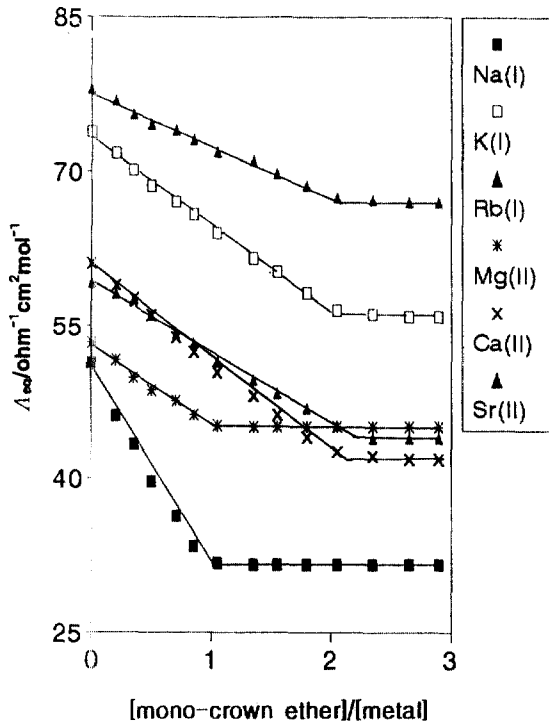


Fig. 2. Plots of equivalent conductance ( $\Lambda_{eq}$ ) vs. [mono-crown ether]/[metal] in aqueous solution at 25°C.

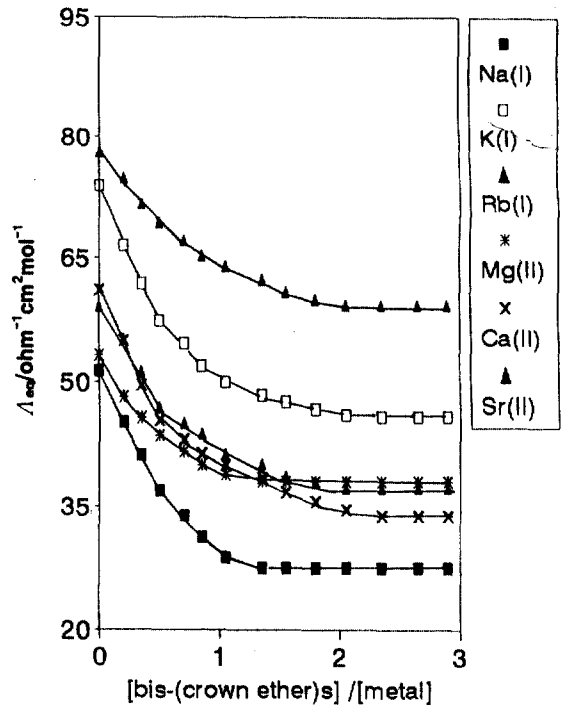


Fig. 3. Plots of equivalent conductance ( $\Lambda_{eq}$ ) vs. [bis-(crown ether)s]/[metal] in aqueous solution at 25°C.

따라 mono-crown ether를 사용했을 때와 동일하게 변곡점이 나타났으며, 이로부터 bis-(crown ether)s이 mono-crown ether의 경우와 동일한 착물의 조성비를 형성함을 알 수 있었다. 또한 변곡선이 mono-crown ether를 사용했을 때보다 완만한 곡선을 나타냈는데, 이는 mono-crown ether에 비하여 bis-(crown ether)s의 착물에서는 steric hindrance의 증가 때문으로 설명할 수 있었다.

25°C에서 리간드를 포함하지 않은 클로로포름과 금속의 농도가 일정한 수용액층간의 추출에 따른 분포계수( $K_d$ )를 측정된 결과, 알칼리금속 및 알칼리토금속 양이온들의 분포계수( $K_d$ )값은 Na(I) ( $1.12 \times 10^{-3}$  L/mole), K(I) ( $2.40 \times 10^{-3}$  L/mole), Rb(I) ( $2.56 \times 10^{-3}$  L/mole), Mg(II) ( $1.02 \times 10^{-3}$  L/mole), Ca(II) ( $2.04 \times 10^{-3}$  L/mole) 및 Sr(II) ( $2.32 \times 10^{-3}$  L/mole)로서 금속 양이온들의 초기 농도의 0.3% 이하의 매우 작은 양만이 추출되었다. 분포계수( $K_d$ )의 크기 순위는 Rb(I) > K(I) > Sr(II) > Ca(II) >

Na(I) > Mg(II)로 증가하였으며, 이는 mono-crown ether와의 착물 형성에 따른 안정도상수 크기 순위<sup>10</sup> (Ca(II) > Na(I) > Sr(II) > K(I) > Rb(I) > Mg(II))와는 무관하며, 단지 이온 크기의 역순에 비례함을 알 수 있었다. 또한 이러한 순위는 mono-crown ether와 bis-(crown ether)s에 의한 추출률, 추출평형상수의 순위와도 무관하였다.

Table 1에서는 mono-crown ether와 bis-(crown ether)s를 각각 포함한 클로로포름층과 금속 양이온을 포함한 수용액층간의 용매추출에 따른 금속 양이온들의 추출률과 분포비(D)을 나타내었다. Table 1에서 보듯이 금속 양이온들의 추출률과 분포비는 추출제로 mono-crown ether를 사용한 경우 알칼리금속 양이온들은 Na(I) > K(I) > Rb(I) 순으로 증가하였는데, 이 순위는 mono-crown ether와의 착물 형성에 따른 안정도상수 순위와 일치하였다. 또한 알칼리금속 양이온들 중에서 Na(I)의 경우 가장 큰 추출률을 나타내었는데, 이는 mono-crown ether의 공동 크기<sup>11</sup>(1.

Table 1. Extracted percentage and distribution ratios(D) on extraction of alkali metal and alkaline earth metal cations by crown ether derivatives in H<sub>2</sub>O-CHCl<sub>3</sub> system at 25°C

Cation	Extracted Metal Cations(%)		log D	
	mono-crown ether	bis-(crown ether)s	mono-crown ether	bis-(crown ether)s
Na(I)	12.5	13.3	-0.845	-0.815
K(I)	8.15	18.2	-1.051	-0.657
Rb(I)	3.82	16.9	-1.398	-0.692
Mg(II)	4.74	12.1	-1.301	-0.860
Ca(II)	17.8	23.4	-0.665	-0.516
Sr(II)	9.72	25.3	-0.966	-0.470

[mono-crown ether], [bis-(crown ether)s] :  $2.0 \times 10^{-4}$ M, [metal] :  $1.0 \times 10^{-4}$ M, solvent system : H<sub>2</sub>O-CHCl<sub>3</sub> (50: 50, v/v).

9~2.2Å)가 Na(I)(1.8Å), K(I)(2.66Å) 및 Rb(I)(2.96Å) 중에서 Na(I)의 크기가 가장 적합했기 때문이다. 알칼리토금속 양이온들의 크기는 Mg(II)(1.3Å) < Ca(II)(1.98Å) < Sr(II)(2.26Å) 순으로 증가하지만 추출률은 Ca(II) > Sr(II) > Mg(II) 순으로 증가하였다. 이는 Ca(II)의 크기가 mono-crown ether의 공동 크기에 가장 적합했기 때문이다. 또한 알칼리토금속 양이온들의 경우 전하밀도 증가로 인하여 알칼리토금속 양이온들에 비해서 추출률이 증가함을 알 수 있었다.

bis-(crown ether)s를 추출제로 사용한 경우 mono-crown ether에 비해서 알칼리토금속 양이온들의 추출률과 분포비의 크기 순위는 K(I) > Rb(I) > Na(I) 순으로 증가하였으며, 알칼리토금속 양이온들은 Sr(II) > Ca(II) > Mg(II) 순으로 증가하였다. 이는 bis-(crown ether)s의 경우 분자내 서로 이웃한 mono-crown ether로 인하여 금속 양이온과 결합할 때 착물형성효과가 증가하여 mono-crown ether의 공동 크기보다는 큰 이온 크기를 갖는 금속 양이온들이 추출률과 분포비가 증가한 것이며, 또한 알칼리토금속과 알칼리토금속 양이온 모두 mono-crown ether를 사용했을 때보다 추출률과 분포비가 증가함을 알 수 있었다.

Table 2에서는 금속 양이온과 crown ether가 1:1 착물을 형성하는 경우와 2:1 착물을 형성할 때의 금속 양이온과 crown ether의 농도 변화에 따른 분포비 (-log D)와  $-\log(M^0 - A)[(CE)^0 - xA]$  (x=1 또

는 2)의 관계로부터 추출평형상수(K<sub>e</sub>)를 구한 결과를 나타내었으며, Table 3에서는 앞서 구한 crown ether

Table 2. Extraction equilibrium constants(K<sub>e</sub>) in H<sub>2</sub>O-CHCl<sub>3</sub> system at 25°C

Cation	log K <sub>e</sub>	
	mono-crown ether	bis-(crown ether)s
Na(I)	3.23	3.34
K(I)	3.18	3.90
Rb(I)	2.65	3.65
Mg(II)	2.78	3.50
Ca(II)	3.59	4.11
Sr(II)	3.19	4.27

The unit of K<sub>e</sub> is L<sup>2</sup>/mole<sup>2</sup>.

Table 3. Complexation constants(K<sub>c</sub>) in chloroform phase at 25°C

Cation	log K <sub>c</sub>	
	mono-crown ether	bis-(crown ether)s
Na(I)	6.18	6.29
K(I)	5.80	6.52
Rb(I)	5.35	6.35
Mg(II)	5.77	6.50
Ca(II)	6.27	6.80
Sr(II)	5.83	6.91

The unit of K<sub>c</sub> is L/mole.

가 없을 때의 분포계수( $K_d$ )와 추출평형상수( $K_e$ )로부터  $K_e = K_d \cdot K_c$ 인 관계를 이용하여 유기상에서의 착물형성상수( $K_c$ )를 구한 결과를 나타내었다. Table 2와 Table 3에서 보듯이 추출제로서 mono-crown ether와 bis-(crown ether)s를 사용한 경우 추출평형상수( $K_e$ )와 유기상에서의 착물형성상수( $K_c$ )의 크기 순위는 각각 알칼리금속과 알칼리토금속 양이온들의 분포비(D) 크기 순위와 동일함을 알 수 있었다. 이로부터 추출평형상수( $K_e$ )는 추출과정에서의 금속 양이온들과 crown ether간의 착물 형성에 따른 착물형성상수( $K_c$ )에 크게 의존함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Mono-crown ether와 bis-(crown ether)s를 추출제로 사용하여 알칼리금속과 알칼리토금속 양이온들에 대한 용매추출 결과 추출평형상수( $K_e$ )는 mono-crown ether를 사용한 경우  $\text{Na(I)} > \text{K(I)} > \text{Rb(I)}$ 와  $\text{Ca(II)} > \text{Sr(II)} > \text{Mg(II)}$  순으로 증가하였다. 또한 bis-(crown ether)s를 사용한 경우 추출평형상수( $K_e$ )는  $\text{K(I)} > \text{Rb(I)} > \text{Na(I)}$ 와  $\text{Sr(II)} > \text{Ca(II)} > \text{Mg(II)}$  순으로 증가하였다. 이상과 같은 추출평형상수( $K_e$ )의 크기 순위는 금속 양이온의 크기, 전하밀도의 차이에 따른 착물의 안정도에 의해서 결정됨을 알 수 있었다. 또한 mono-crown ether에 비해서 bis-(crown ether)s의 경우 추출평형상수( $K_e$ )가 크게 나

타나 추출제로서의 효율성이 증가함을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. F. Arnaud-New, B. Spiess, and M. Schwing-Weill, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5641(1982).
2. N. K. Dalley, W. Jiang, J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, and R. M. Izatt, *J. Inclu. Pheno. & Mole. Recog. Chem.*, **12**, 333(1992).
3. M. Xu and S. Petrucci, *ibid.*, **12**, 237(1992).
4. J. Anzai, A. Ueno, and Y. Suzuki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 55(1982).
5. K. Kimura, T. Maeda, and T. Shono, *Talanta*, **26**, 945(1979).
6. T. Maeda, K. Kimura, and T. Shono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3506(1982).
7. Y. Nakatsuji, M. Okahara, M. Sakamoto, and M. Watanabe, *J. Inclu. Pheno. & Mole. Recog. Chem.*, **12**, 199(1992).
8. R. Ungaro, B. El Hai, and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5198(1976).
9. H. An, Y. Wu, Z. Zhang, R. M. Izatt, and J. S. Bradshaw, *J. Inclu. Pheno. & Mole. Recog. Chem.*, **11**, 303(1991).
10. Y. Takeda and T. Gumajawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 655(1988).
11. R. A. Bartsch, *Crown Ethera and Analogs*, pp 59-60, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1989.