

## 단 신

### 피리디노-아자크라운 에테르와 $N_3O_2$ -주개 아자크라운 에테르에 의한 $Ag(I)$ -이온인식

李東根 · 鄭龍錫 · 辛永國\*

충북대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 10. 14 접수)

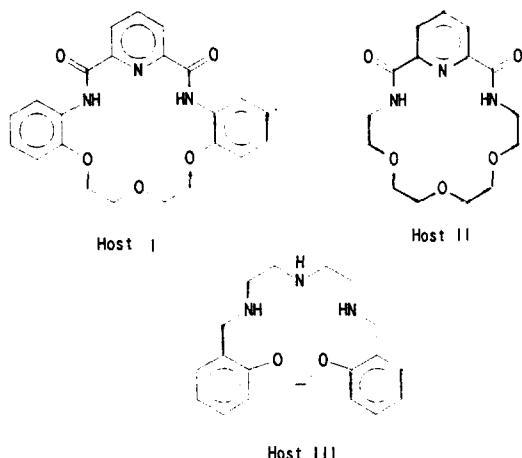
### Recognition of $Ag(I)$ Ion by Pyridino-Azacrown Ethers and $N_3O_2$ -Donor Azacrown Ether

Dong Geun Lee, Yongseog Chung, and Young-Kook Shin

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

(Received October 14, 1994)

전보에서 피리딜 단위(pyridyl unit)가 포함되어 있는 호스트 I과 호스트 II가 알칼리금속 양이온과 차물을 형성할 때의 안정도 상수와 열역학 파라미터를 구하여 본 결과, 두 호스트간에 배위행동의 차이는 있으나,<sup>1~3</sup> 알칼리금속 양이온에 대한 구별 능력은 없음을 알 수 있었다.<sup>4,5</sup> 그러므로 본 연구에서는 호스트 I과 II이 전이금속이나 중금속 양이온 ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$ )에 대한 선택성이거나 구별 능력을 통상적인 아자크라운 에테르 화합물(Host III)과 비교하여 검증하고, 이 결과를 이온선택성 전극의 운반체로 이용하려는 과정에서 얻은 결과를 우선 보고하려고 한다.



## 실험

추출평형상수( $K_e$ ) 측정. 근사추출방법을 이용하였다.<sup>6</sup> 금속이온의 농도가 0.015 M인 수용액과 호스트의 농도가 0.015 M인 클로로포름용액을 각각 5 mL 넣은 시험관을 혼합기를 사용하여 충분히 혼들어 준 후, 25 °C의 물중탕에서 두 층이 평형에 도달하게 한다(24시간 이상). 그리고 난 후에 두 층을 원심분리기를 이용하여 깨끗하게 분리한 후에 농도를 각각 측정하였다. 이때의 추출평형상수( $K'_e$ )는 다음과 같이 정의한다.



그러나 본 실험에서는 클로로포름층에 호스트가 없을 때의 분배계수  $K_d$ 를 구하여  $K'_e$ 를 보정하여  $(K'_e/K_d = K_e)$  호스트 운반체에 의한 금속이온의 추출평형상수( $K_e$ )로 취하였다.

선택계수의 측정. 선택계수( $\log K_{Ag^+, J^{2+}}^{pot}$ )는  $10^{-2}$  M 수용액에서 분리용액법과 Nicolsky-Eisenman 식을 이용하여 측정하였다.<sup>7</sup>

## 결과 및 고찰

중성 운반체 형태의 이온선택성 전극에서의 막 전위(membrane potential)는 수용액과 접촉한 막 상(me-

Table 1. Extraction equilibrium constants ( $K_e$ ) and free energy parameters for hosts and metal cations in H<sub>2</sub>O-CHCl<sub>3</sub> system at 25 °C

Hosts	Metal (chlorides)	$K_e \times 10^{-2}$	$-\Delta G^\circ$ (kcal/mol)	$-\Delta(\Delta G^\circ)_{\max}$ (kcal/mol)
I	Fe(II)	1.3	2.88	1.6
	Co(II)	2.7	3.32	
	Ni(II)	0.6	2.42	
	Cu(II)	1.0	2.73	
	Zn(II)	1.6	3.0	
	Ag(I) <sup>a</sup>	0.2	1.77	
II	Cd(II) <sup>a</sup>	1.5	2.97	
	Fe(II)	4.8	3.64	
	Co(II)	3.6	3.45	
	Ni(II)	1.1	2.78	
	Cu(II)	1.0	2.74	2.5
	Zn(II)	1.6	2.99	
III	Ag(I) <sup>a</sup>	60	5.20	
	Cd(II) <sup>a</sup>	3.6	3.50	
	Fe(II)	310,000	10.2	
	Co(II)	21	4.53	
	Ni(II)	10	4.10	7.0
	Cu(II)	4.0	3.50	(4.5) <sup>b</sup>
	Zn(II)	20	4.50	
	Ag(I) <sup>a</sup>	4,600	7.72	
	Cd(II) <sup>a</sup>	2.4	3.25	

<sup>a</sup>Nitrate, <sup>b</sup> $-\Delta(\Delta G^\circ)_{\max}$  value except for Fe(II).

mbrane phase)에 존재하는 운반체에 의한 이온 이동으로 발생하는 것이기 때문에<sup>8</sup> 단일 용매계(single solvent system)에서 구한 안정도 상수를 이용하여 리간드의 금속 이온에 대한 선택성을 판단하면, 오도된 결과가 나올 수가 있으므로<sup>9</sup> 두 가지 상계(two phase system, H<sub>2</sub>O-CHCl<sub>3</sub>)에서 추출평형상수( $K_e$ )를 25 °C에서 구하였다.<sup>6</sup> Table 1에서 보는 바와 같이 추출평형상수의 크기는 호스트 I<호스트 II<호스트 III의 순위이다. 호스트 I의 경우에는 각 이온에 대한 추출평형상수의 크기가 거의 같으며, 최고와 최저 자유에너지 차이,  $-\Delta(\Delta G^\circ)_{\max}$ 가 1.6 kcal/mol로 border line acid인 첫째 계열 전이금속 양이온이나 무른산인 Cd<sup>2+</sup>이나 Ag<sup>+</sup>에 대한 구별 능력이 없다고 할 수 있다. 따라서 호스트 I은 이온선택성 전극의 운반체로는 적당하다고 할 수 없다. 호스트 II의 경우에는 무른산인 Ag<sup>+</sup>에 대한 추출평형상수가 가장

크며,  $-\Delta(\Delta G^\circ)_{\max}$ 도 Ag<sup>+</sup> 때문에 2.5 kcal/mol로 커졌으므로, Ag<sup>+</sup>에 대한 구별 능력이 호스트 I보다 크게 증가하였다고 할 수 있다. 호스트 III에서는 Fe<sup>3+</sup>에 대한 추출평형상수가 대단히 크지만, Ag<sup>+</sup>에 대한 추출평형상수도 호스트 II보다는 대단히 크다. Fe<sup>2+</sup>을 제외하더라도  $-\Delta(\Delta G^\circ)_{\max}$ 가 4.5 kcal/mol로 구별 능력이 증가하였다고 할 수 있으나, Fe<sup>2+</sup>에 대한 추출평형상수가 대단히 크므로 Ag<sup>+</sup>에 대한 선택성은 호스트 II에 비하여 더 약화하였다고 할 수는 없다. 또한 호스트 II의 추출평형상수의 크기의 순위는 호스트 I과는 다르며, 오히려 호스트 III과 유사하다. 즉 호스트 II와 III에서의 추출평형상수의 크기의 순위는 Fe(II)>Co(II)>Ni(II)>Cu(II)<Zn(II)<Cd(II)<<Ag(I)이다. 이러한 결과는 호스트 II는 호스트 I과는 달리 산소 및 질소원자가 모두 주개원자로 작용한다고 알려진 보통의 아자크라운 에테르 계열과 유사한 착화방식이나 이온인식 방식을 나타내기 때문이라고 할 수 있으며,<sup>10</sup> 호스트 II에서 무른산인 Ag<sup>+</sup> 이온과의 추출평형상수가 특히 큰 사실은 호스트 II가 호스트 I보다는 구조적으로 유연한(less hard) 염기이기 때문이라고 할 수 있다. 그런데 이러한 추출평형상수의 크기는 금속 양이온의 수화자유에너지( $-\Delta G^\circ_{w-e}$ ) 크기의 역순위이다.<sup>11</sup> 즉 Ag<sup>+</sup>의 추출평형상수가 큰 사실은 Ag<sup>+</sup>의 수화자유에너지가 가장 작으므로 탈수화가 용이한 까닭이며, border line acid인 첫째 계열 전이금속이온 중에서 Fe<sup>2+</sup>의 추출평형상수가 큰 것은 첫째 계열 전이금속 이온중에서 수화자유에너지가 가장 작은 까닭이라고 할 수 있다. 특히 Ag<sup>+</sup>와 같은 무른산에 속하는 Cd<sup>2+</sup>가 border line acid인 첫째 계열 전이금속 이온들과 크기가 비슷한 추출평형상수를 나타낸 것은, Ag<sup>+</sup>와는 달리 Cd<sup>2+</sup>의 수화자유에너지의 크기가 첫째 계열 전이금속 양이온과 거의 같은 까닭이라고 할 수 있다. 즉 두 가지 상계(two-phase system, H<sub>2</sub>O-CHCl<sub>3</sub> system)에서 중성 운반체에 의한 금속이온 선택이나 금속이온 인식 과정에서 탈수화 과정이 대단히 중요한 과정임을 알 수 있다.<sup>8</sup> 이러한 결과는 호스트 II과 III을 중성 운반체로 사용한 Ag<sup>+</sup> 이온 선택성 전극을 제조하여 분리용액법(separate solution method)으로 측정한 선택계수(log K<sub>Ag<sup>+</sup>,J<sup>2+</sup></sub><sup>pot</sup>)과 수화자유에너지 간의 관계에서도 확인할 수 있었다.<sup>11</sup>

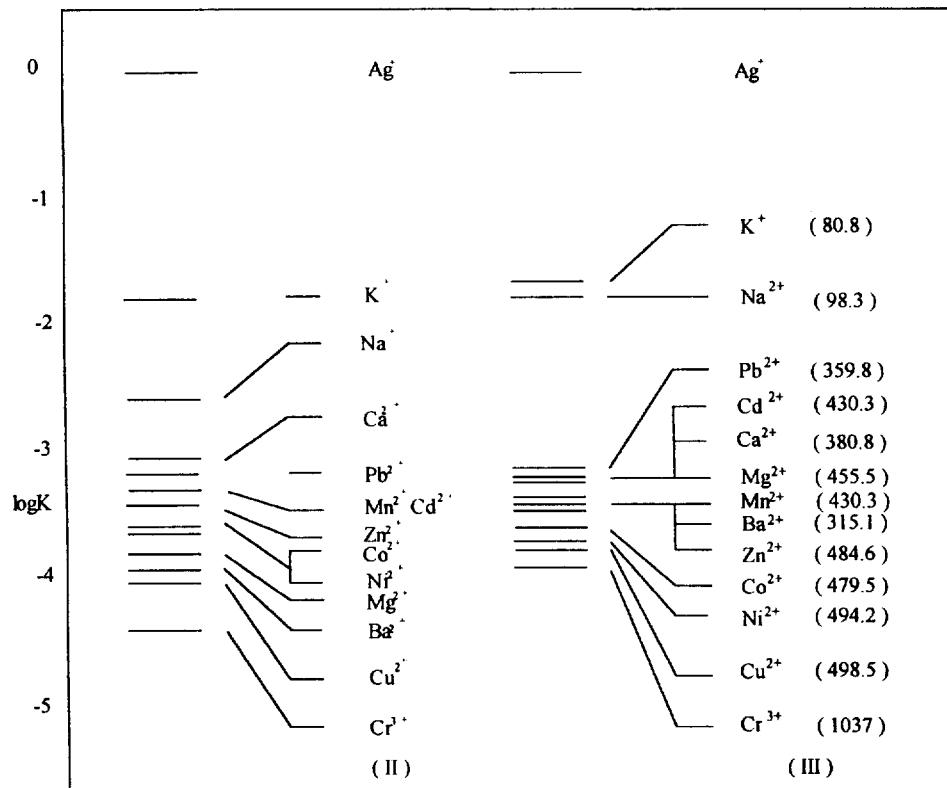


Fig. 1. Selectivity coefficients for  $\text{Ag}^+$  selective electrodes based on host II and host III. The numbers in parentheses are free energy ( $-\Delta G^\circ_{\text{w-e}}$ ) of hydration for the metal cations (kcal/mol).

Table 1과 Fig. 1에서 보는 바와 같이 추출평형상수와 선택계수의 크기의 순위는 다같이  $\text{Co(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cd(II)}$ 이며,<sup>12</sup> 이 순위는 수화에너지에 너지 크기의 순위  $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$ 와 반대이다. 이와 같이 금속이온 선택이나 인식 과정에서 수화에너지가 대단히 중요한 요인으로 작용하는 현상은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 호스트 II와 호스트 III을 중성 운반체로 사용한  $\text{Ag}^+$ -선택성 전극에 의한 알칼리금속이나 알칼리토금속 양이온 등 ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ )에 대한 선택계수의 측정 결과에서도 알 수 있었다. 위에서 사용한  $\text{Ag}^+$  이온 선택성 전극의 제조, 감응성 및 pH 효과와 선택성 등에 대한 자세한 논의는 추후에 보고할 예정이다.

### 인 용 문 현

1. Kim, D. W.; Shin, Y.-K.; Oh, J. J.; Yang, J. H.

- Bull. Korean Chem. Soc.* 1991, 12, 5910.  
 2. Kim, D. W.; Shin, Y.-K.; Kim, C. S.; Oh, J. J.; Jeon, Y. S.; Kim, T. S. *J. Korean Chem. Soc.* 1992, 36, 669.  
 3. Nam, K. Y.; Kim, D. W.; Shin, Y.-K. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1992, 13, 355.  
 4. Inoue, Y.; Liu, Y.; Hakushi, T. In *Cation Binding by Macrocycles*; Inoue, Y.; Gokel, G. W., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1990; Chap. 1, p 70.  
 5. Adam, K. R.; Dancey, K. P.; Leong, A. J.; Lindoy, L. F.; McCool, B. J.; McPartlin, M.; Tasker, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 8471.  
 6. Newcomb, M.; Timko, J. M.; Walba, D. M.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 6392.  
 7. Cosofret, V. V.; Buck, R. P. *Analyst (London)* 1984, 109, 1321.  
 8. Cinai, S.; Eisenman, G.; Sahazo, G. *J. Membrane Bio.* 1969, 1, 1.  
 9. Izatt, R. M.; Bruening, R. L.; Bruening, M. L.; Lind, H. G.; Christensen, J. J. *Anal. Chem.* 1989,

- 61, 1140.
10. Adam, K. R.; Leong, A. J.; Lindoy, L. F.; Lip, H. C.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4645.
  11. 수화자유에너지( $-\Delta G^{\circ}_{w-g}$ )는 Fe(II), 456.4 kcal/mol; Co(II), 479.4 kcal/mol; Ni(II), 494.2 kcal/mol; Cu(II), 498.7 kcal/mol; Zn(II), 484.6 kcal/mol; Cd(II), 430.5 kcal/mol; Ag(I), 114.5 kcal/mol이다. 실험에서 사용한 첫째계열 전이금속 양이온의 Pauling 이온 반지름은 0.72~0.76 Å로 거의 같으나 Ag(I)와 Cd(II)의 이온 반지름은 각각 1.26 Å과 0.96 Å이다. Friedman, H. L.; Krishnan, C. V. in *Water, a Comprehensive Treatise*, Franks, F., Ed.; Prenum: New York, 1973; Vol. 3, Chap. 1, p 54~58.
  12. Fe(II)에 대한 선택계수는 전위차 측정시에 침전이 형성되어 구할 수 없었으며, 따라서 논의에서 제외하였다.