ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
(Journal of the Korean Society of Analytical Sciences)
Vol. 7, No. 2, 1994
Printed in the Republic of Korea

황을 포함하는 새로운 포단드에 의한 은 이온의 용매추출

鄭鍾和 · 朴廷敏 · 金奘妍 · 李心星*
경상대학교 자연과학대학 화학과
(1994. 5. 30. 접수)

The Solvent Extraction of Silver Ion by Novel Sulfur-Containing Podands

Jong Hwa Jung, Jung Min Park, Dae Yeon Kim, and Shim Sung Lee*
Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea
(Received May 30, 1994)

요약 : Pb^{2+}에 대해 Ag^{+}의 높은 추출 선택성이 기대되는 비고리 폴리에테르인 포단드 I-VII을 설계하여 높은 수율로 합성하였다. 포단드 I-VII을 추출제로 이용하여 물/클로로포름계에서 Ag^{+}및 Pb^{2+}의 피크린산염에 대한 %추출률(%Ex)을 구하였다. 또한 Ag^{+}과 포단드 I-VII과의 착물 형성에 대한 안전도상수(log K)를 전위차 적정에 의해 구하였다. %Ex(Ag^{+})는 치환된 황 주개원자의 수에 비례하였으나, 황 주개원자가 3개 치환된 포단드 VI(log K:7.65)와 4개 치환된 포단드 VII(log K:9.15)은 모두 100%에 가까운 추출률을 나타내었다. %Ex(Ag^{+}/Pb^{2+})에 있어서는 산소-황 혼합주개 포단드 (IV-VII)가 더 큰 값을 나타내었다. 한편, %Ex(Ag^{+}) 및 log K의 크기는 황주개자리의 변화에 크게 의존하였는데, 이는 NMR 실험결과 방향족 말단기 사이의 π-π 스택킹 상호작용에 기인한 것으로 생각된다.

Abstract : The podands I-VII, acyclic polyethers, expected high extractability for Ag^{+} against Pb^{2+} were designed and synthesized with high yields. Using podands I-VII as extractants, the %extraction(%Ex) of Ag^{+} and Pb^{2+} as picrates were determined in water/chloroform systems. The stability constants(log K) for the complexation of Ag^{+} with podands I-VII were also determined by potentiometry. %Ex(Ag^{+}) were proportional to the numbers of substituted sulfur donor atoms. Podand VI(log K: 7.65) having 3 substituted sulfur and podand VII(log K: 9.15) having 4 substituted sulfur, however, exhibited almost 100% of extractability, respectively. In %Ex(Ag^{+}/Pb^{2+}), oxygen-sulfur mixed donor podands(IV-VII) showed the higher values. Otherwise, the values of log K and %Ex(Ag^{+}) largely depended on the variation of donor-site of sulfur. From the results of NMR experiments, it seems that it is due to the π-π stacking interaction between the aromatic end-groups.

Key words : Podand, solvent extraction, extractant, Ag^{+} ion, Pb^{2+} ion, %Ex, log K, NMR, donor-site effect, π-π stacking.

1. 서 론

최근 전자산업 등에서의 수요 증가로 은의 소비가 생산을 앞지르자, 추출공정 등을 이용한 은의 회수기술이 관심을 끌고 있다.[1] 특히, 폐기 전자부품에서 은은 납 등과 혼합물을 이루고 있어, 이를 효과적으로 분리하

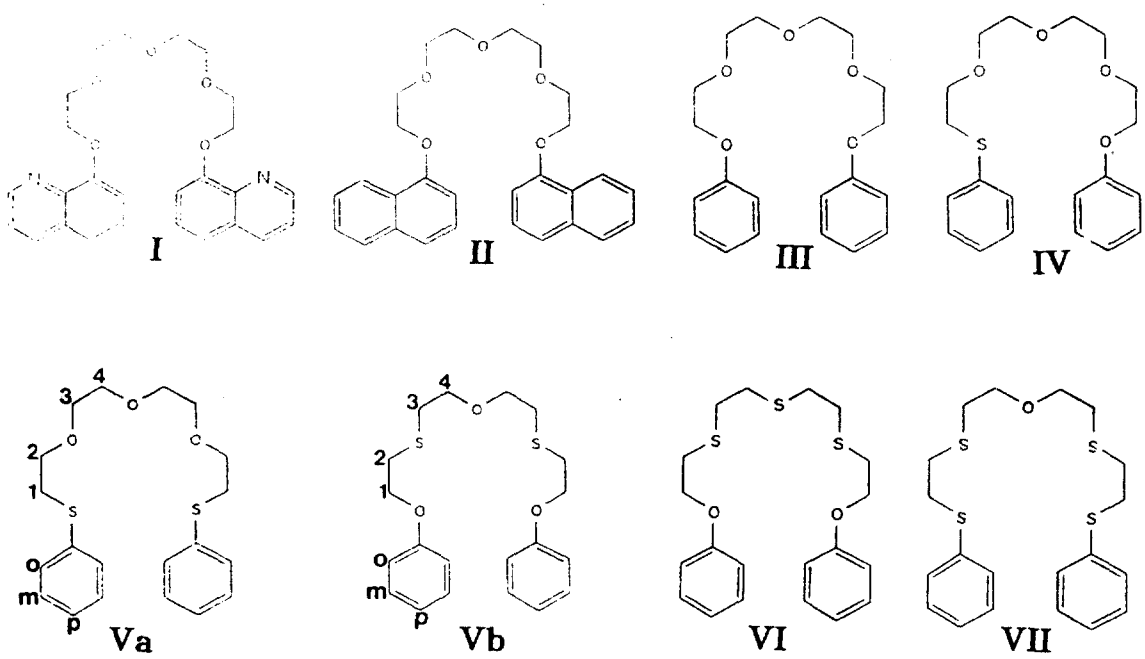

Fig. 1. Podands used in this study.

는 기술이 요구된다.[2] 사진필름은 5~15g/m²의 은을 포함하고 있으며 대부분 현상과정에서 제거되어[3], 사진폐액에서 은을 효과적으로 회수하는 일은 경제성 뿐 아니라 중금속에 의한 환경오염을 막는 효과도 있다. 따라서 최근 은[1,2,3]을 비롯한 귀금속[4] 및 중금속[5]의 추출제에 관한 연구가 관심의 대상이 되고 있다.

추출제가 갖추어야 할 조건은 공존이온 존재하에서 특정 이온에 대한 추출 선택성이 높아야 한다. 실용적인 측면에서는 합성이 쉽고 용해도 등의 물리적 성질을 만족하여야 한다.[6] 이러한 관점에서 Vögtle 등[7]에 의해 처음으로 소개된 비고리 폴리에테르인 *Fig.* 1의 포단드 I 및 그 계통 화합물은 몇 가지 유리한 점이 있다. 우선 합성이 쉬우며, 추출 유기용매에 대해 용해도가 큰 반면, 물에는 거의 녹지 않는다. 또한 포단드 I은 알칼리금속 등과 1:1의 착물을 형성하며 적당한 크기의 안정도상수 (log K: 2.5~3.7, 메탄올)를 갖는다.[7] 흥미로운 점은 포단드 I은 Rb^+ 및 K^+ 등과 착물 형성시 방향족 말단기 사이의 π-π 스택킹 상호작용에 의해 나선형의 유사고리를 형성함으로써 착물이 안정화된다는 것이다.[7,8,9]

따라서 포단드 I 및 그 계통 화합물은 용매추출, 막운반 및 이온선택전극(ISE) 등에서 이온 운반체로 활용될 수 있는 잠재적 가치가 크다.[8,9] 그러나 이러한 장점에도 불구하고 현재까지 알려진 포단드의 가장 큰 문제점은 특정 이온에 대한 선택성이 크라운 에테르 등의 고리 화합물에 비해 낮다는 점이다.[7]

따라서 본 연구에서는 1차적으로 포단드 I의 Ag^+ 및 Pb^{2+}에 대한 추출특성을 조사하였으며, 이를 토대로 새로운 계통 화합물을 설계, 합성하여 Pb^{2+}에 대한 Ag^+ 이온의 추출 선택성을 개선하고자 하였다. 또한, 이들 포단드와 Ag^+과의 착물형성의 안정도상수를 측정하여, 추출 선택성에 미치는 안정도상수의 영향을 주개원자의 종류, 갯수, 위치 및 π-π 스택킹 등에 의해 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 포단드의 합성

포단드 I, II 및 III은 문헌[7,8]의 방법에 의해 합성하였으며, 새로운 포단드(IV-VII)는 윌리암슨 에테르 반응[10,11]을 응용하여 다음과 같이 합성하였다. 포단드 IV에 앞서 1-phenoxy-11-chloro-3, 6, 9-trioxaundecane을 합성하였다. 에탄올 70mL에 1, 11-dichloro-3, 6, 9-trioxaundecane(200mmol)을 녹여 페놀(50mmol)과 KOH (50mmol)를 에탄올 150mL에 녹인 것에 30분 동안 천천히 가한 후, 다시 12시간 동안 환류시켰다. 침전을 거

른 후 용매를 제거하고, 진공 증류에 의해 반응하지 않은 1, 11-dichloro-3, 6, 9-trioxaundecane을 제거하였다. 합성된 1-phenoxy-11-chloro-3, 6, 9-trioxaundecane (50mmol)을 환류조건에서 티오페놀(55mmol)과 KOH(55mmol)를 녹인 에탄올 용액에 천천히 가하고 12시간 환류시켜 포단드 IV를 합성하였다. 침전을 거른 후 용매를 제거하고 클로로포름에 녹여 묽은 NaOH 수용액으로 6회 추출하고 다시 증류수로 2회 추출하여 출발물질을 제거하였다. 황산마그네슘을 가하여 수분을 제거한 후 실리카겔 관크로마토그래피에 의해 분리하였다. 수득률 60%; NMR($CDCl_3$) δ 8.0~6.8(m, 10H, aromatic $-CH$), δ 4.0~3.0(m, 16H, CH_2OCH_2); IR(KBr) 3050cm^{-1}(m, aromatic $-CH$), 2900cm^{-1}(s, aliphatic $-CH$), 1100cm^{-1}(s, alkyl $C-O$), 740cm^{-1}(s, alkyl $C-S$); R_f(90% n-헥산/10% 에틸아세테이트 v/v) 0.30.

포단드 Va는 1, 11-dichloro-3, 6, 9-trioxaundecane (25mmol), 티오페놀(55mmol) 및 KOH(55mmol)로 포단드 IV와 같은 과정으로 합성하였다. 수득률 60%; NMR($CDCl_3$) δ 8.0~7.0(m, 10H, aromatic $-CH$), δ 3.8~3.0(m, 12H, CH_2OCH_2); IR(KBr) 3050cm^{-1}(m, aromatic $-CH$), 2900cm^{-1}(s, aliphatic $-CH$), 1210cm^{-1}(w, allylic $C-O$), 1110cm^{-1}(s, alkyl $C-O$), 740cm^{-1}(s, alkyl $C-S$); R_f(98% 클로로포름/2% 에탄올 v/v) 0.41.

(2-chloroethoxyl)benzene 또는 (2-chloroethylsulfanyl)benzene은 1-bromo-2-chloroethane(100mmol)을 에탄올 150mL에 녹이고 페놀 또는 티오페놀(55mmol)과 KOH(55mmol)를 에탄올 150mL에 녹여 50℃에서 천천히 가하고 3시간 동안 환류시켜 합성하였다. 침전을 거르고 용매를 제거한 다음 클로로포름에 녹이고 묽은 NaOH 수용액 및 증류수로 페놀과 티오페놀을 추출하여 제거한 후 감압하에서 말렸다.

포단드 Vb, VI 및 VII는 (2-chloroethoxyl)benzene, (2-chloroethylsulfanyl)benzene과 di(2-mercaptoethyl)ether 또는 di(2-mercaptoethyl)sulfide는 포단드 IV와 같은 과정으로 합성하였다. 포단드 Vb: 수득률 60%; NMR($CDCl_3$) δ 7.3~6.8(m, 10H, aromatic $-CH$), δ 4.2~4.1(t, 4H, $-OCH_2$), δ 3.7~3.6(t, 4H, $-OCH_2$), δ 3.0~2.9(t, 4H, $-SCH_2$), δ 2.9~2.8(t, 4H, $-SCH_2$); IR(KBr) 3050cm^{-1}(m, aromatic $-CH$), 2900cm^{-1}(s, aliphatic $-CH$), 1100cm^{-1}(s, alkyl $C-O$), 770cm^{-1}(s, alkyl $C-S$); R_f (91% n-헥산/9% 에틸아세테이트 v/v) 0.27. 포단드 VI: 수득률 30% NMR($CDCl_3$) δ 7.8~6.8(m, 10H, aromatic $-CH$), δ 4.5~2.9(m, 12H, CH_2OCH_2); IR(KBr) 3050cm^{-1}(m, aromatic $-CH$), 2950, 2850cm^{-1}(s, aliphatic $-CH$), 1200cm^{-1}(w, allylic $C-O$), 1137cm^{-1}(s, alkyl $C-O$), 770cm^{-1}(s, alkyl $C-S$); R_f(92% n-헥산/8% 에틸아세테이트 v/v) 0.30, 포단드 VII: 수득률 50%; NMR($CDCl_3$) δ 7.8~6.8(m, 10H, aromatic $-CH$), δ 4.0~2.6(m, 16H, CH_2OCH_2); IR(KBr) 3020cm^{-1}(m, aromatic $-CH$), 2990, 2910cm^{-1}(s, aliphatic $-CH$), 1210cm^{-1}(w, allylic $C-O$), 1120cm^{-1}(s, alkyl $C-O$), 745cm^{-1}(s, alkyl $C-S$); R_f(85% n-헥산/15% 에틸아세테이트 v/v) 0.50

2.2. 피크린산염의 합성

Ag^+ 및 Pb^{2+}의 피크린산염은 피크린산 20mmol을 뜨거운 증류수 200mL에 녹이고 $AgNO_3$ 또는 $Pb(NO_3)_2$ 25mmol을 천천히 가하면서 30분 동안 저은 후 냉각시켜 바늘 모양의 결정으로 얻었다. 증류수에서 두 번 이상 재결정한 후, 감압하에서 50~60℃로 10시간 이상 건조하여 사용하였다. 합성한 피크린산염은 300℃ 이하에서는 녹지 않았고 수용액은 거의 중성이었으며, 이로부터 피크린산(mp. 122~123℃, pK_a=0.38)[14]이 공침되지 않은 순수한 염임을 확인하였다.

2.3. 용매추출

Ag^+ 및 Pb^{2+}에 대한 %Ex을 구하기 위하여 양이온을 직접 정량하는 대신 포단드와 착이온쌍을 형성하는 피크린산염을 사용하여 음이온을 정량하였다.[8] 25mL 메스플라스크에 포단드를 녹인 클로로포름(3.0×10^{-3}M)과 같은 농도의 Ag^+ 및 Pb^{2+}의 피크린산염 수용액을 각각 5.00mL씩 취하여 25±0.2℃로 항온된 진탕기에 30분 동안 흔든 후, 1시간 동안 세워 두어 상분리 평형을 유지하였다. 수용액층에 남아 있는 피크린산 이온을 Beckmann DU70 UV-Vis 흡수분광기를 사용하여 356nm에서 정량하였다. 클로로포름이 포화된 수용액에서 측정한 피크린산염의 몰흡광계수는 각각 14236(Ag^+) 및 22084(Pb^{2+}) L cm^{-1} mol^{-1}이었다.

2.4. 전위차 적정에 의한 안정도상수의 결정

Ag^+-ISE는 Orion 94-16을 사용하였다. 기준전극은 은 전극을 일정 농도의 과염소산은 메탄올 용액에 담근 후 과염소산테틸암모늄(TEAP)이 채워진 이중 액간접촉 염다리에 연결하여 사용하였다. 전극계는 다음과 같다.

$$Ag\left|\begin{matrix}AgClO_4(5mM,\ MeOH)\\TEAP(50mM)\end{matrix}\right\|\begin{matrix}TEAP\\(50mM,\ MeOH)\end{matrix}$$

$$\left\|\begin{matrix}AgClO_4(1.0mM\ MeOH)\\TEAP(50mM)\end{matrix}\right|Ag^+\text{-ISE}$$

전위차는 Orion 901 pH/이온미터를 사용하여 25.0±0.01℃에서 용액을 일정 속도로 저어 주면서 ±0.1mV까지 읽었다. 안정도상수는 비선형 회귀분석 프로그램인 KINFIT4[15]에 의해 계산하였다.

2.5. NMR

Varian Gemini 200(200MHz)을 사용하였으며, 측정온도는 30±2℃였다. 용매는 $CDCl_3$를 사용하였다. 일정 농도(5mM)의 포단드 및 포단드와 $AgClO_4$를 동일당량 넣은 시료용액의 양성자 스펙트럼을 각각 얻어 각 양성자의 화학적 이동의 변화를 정량적으로 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

크라운 에테르[6] 및 포단드[10]등과 같이 전기적으로 중성인 추출제에 의해 양이온이 추출될 때 일반적으로 착이온쌍($M^+ \cdot L \cdot X^-$, L: 중성추출제) 추출 메카니즘에 의해 음이온 역시 정량적으로 추출된다. 일반적으로 중성 추출제를 사용하는 양이온 추출 실험에서는 피크린산염이 널리 쓰인다.[6,10,16] 이는 피크린산 음이온이 정량적으로 착이온쌍을 잘 형성하여 양이온 추출률을 증가시키기 때문이며, 또한 양이온을 정량하는 것보다 피크린산 음이온의 정량이 분광학적으로 쉽고 정확하여 양이온 정량을 대신할 수 있기 때문이다.[6,16]

Fig. 2는 수용액층의 Ag^+ 또는 Pb^{2+}의 피크린산염을 포단드(I-VII)에 의해 클로로포름층으로 추출하였을 때의 %Ex이다. 포단드 I은 Ag^+ 및 Pb^{2+}에 대해 모두 비교적 높은 추출률을 나타내고 있으나, Pb^{2+}에 대한

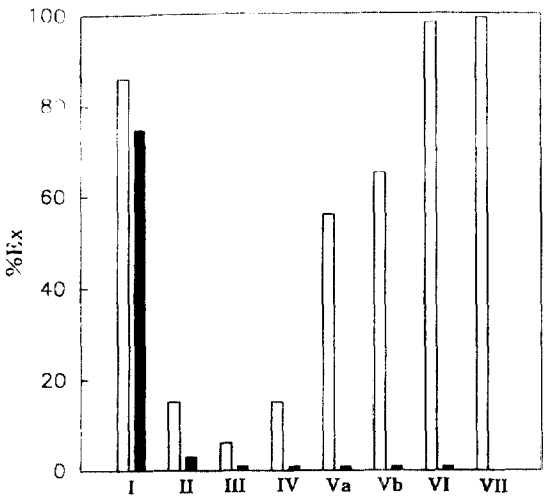

Fig. 2. %Ex of Ag^+ and Pb^{2+} picrates from aqueous to chloroform layer with podand I-VII. ▭: Ag^+, ▬: Pb^{2+}

Ag^+의 추출 선택성은 낮은 편이다. 그 이유는 퀴놀린 말단기의 헤테로 질소가 Ag^+ 및 Pb^{2+}에 대해 모두 강한 주개로 작용하기 때문이다. 이는 질소를 갖지 않는 포단드 II 및 III의 추출률이 Ag^+와 Pb^{2+}에 대해 모두 현저히 감소하고, 특히 Pb^{2+}는 거의 추출되지 않은 것으로부터도 알 수 있다.

따라서 Pb^{2+}에 대한 Ag^+의 추출 선택성을 개선하기 위해 1차적으로 포단드 II 또는 III과 같이 헤테로 질소가 없는 포단드가 유리함을 알 수 있다. 2차적으로 Ag^+의 크기를 고려할 때, 에테르 사슬의 길이는 4~6개의 주개원자를 갖는 정도가 적당하다.[17] 또한, HSAB 개념[18]에 의해 Ag^+(무른 산)에 대한 친화도를 증가시키기 위해 에테르 사슬의 산소(굳은 염기)를 황(무른 염기)으로 일부 치환하는 것이 필요하다.

Fig. 1의 포단드 IV-VII은 이를 바탕으로 Ag^+에 대해 추출 선택성이 예상되는 계통 화합물을 설계한 것이다. 이들의 공통적인 특성은 페닐 말단기와 5개의 사슬 주개원자 중 황을 1~4개 갖는다는 점이다. 이들 포단드는 주로 윌리암슨 에테르법[12,13]에 의해 높은 수율로 합성하였으며, 구체적인 합성법과 분광학적 확인은 실험부분에 기술하였다.

Fig. 2에 의하면 Pb^{2+}은 페닐 말단기를 갖는 포단드들에 의해 거의 추출되지 않았다. 또한 Ag^+에 대한

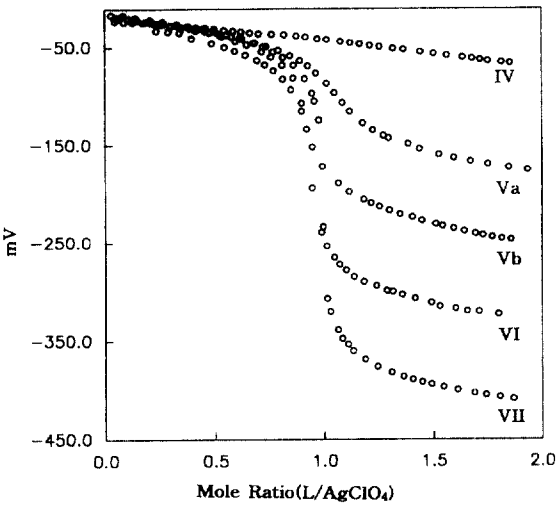

Fig. 3. Potentiometric titration curves of podand IV, Va, Vb, VI and VII with $AgClO_4$ using Ag^+-ISE in methanol at 25.0℃.

%Ex는 III<IV<Va<Vb<VI≤VII의 순으로 황 주개원자의 수가 많을수록 증가하였다. 추출률에 영향을 주는 중요한 인자 중의 하나로 추출이온과 추출제와의 착물형성에 관한 친화도를 들 수 있다.[1] 따라서 포단드 I-VII과 Ag^+과의 착물 형성에 대한 안정도상수는 착물계의 반응성 뿐 아니라, 추출제의 특성을 이해하는 데도 도움이 된다.

Ag^+-ISE를 이용한 전위차적정에 의해 Ag^+-포단드 착물의 안정도상수를 매우 정확하게 측정할 수 있다.[17] 몇 가지 ISE는 비수용매 또는 혼합용매에서 네른스트 기울기에 미치지 못하는 감응을 보이나 Ag^+-ISE는 메탄올을 비롯한 유기 및 혼합용매에서 좋은 네른스트 감응을 보이기 때문이다. *Fig.* 3은 일정 농도의 Ag^+ 용액을 포단드로 적정하였을 때의 적정곡선이다. 적정곡선의 모양으로부터 비교적 안정한 착물이 화학량론적으로 생성됨을 알 수 있다. 또한 변곡점으로부터 모든 포단드와 Ag^+와의 결합비가 1:1임을 명확히 알 수 있다. 안정도상수는 KINFIT4[15]에 의해 구하였으며 실험치와 계산치는 잘 일치하였다.

Table 1은 전위차 적정에 의해 구한 착물의 안정도상수를 %Ex와 같이 나타낸 것이다. 에테르사슬에 산소 주개원자만을 갖는 포단드의 경우(I-III), log K의 크기는 I≫II>III 순이었다. 이는 포단드 I의 헤테로 질소가 Ag^+에 대해 매우 강한 친화력을 갖기 때문이다. 또한 %Ex의 크기 서열은 log K와 잘 일치하였으며, 이로부터 log K가 %Ex에 큰 영향을 줌을 알 수 있다.

Table 1. %Ex and stability constants, log K for Ag^+ at 25.0℃

Podand	%Ex[a]	log K (in methanol)
I	86	7.66
II	15	2.18[b]
III	6	<1[b]
IV	15	3.88
Va	56	5.56
Vb	65	6.02
VI	98	7.65
VII	99	9.15

a: from aqueous to chloroform layer as picrates.
b: by conductometry[24]

한편, 황 주개원자를 포함하는 포단드의 경우(IV-VII), log K는 VII>VI>Vb>Va>IV의 순이었다. 황이 한 개씩 더 치환될수록 log K값은 1.5~2.6씩 단계적으로 증가하였다. 역시 log K의 크기 서열은 %Ex와 거의 일치하였으며, 안정도상수는 추출률을 결정하는 주요 인자임을 알 수 있다. 그러나 흥미로운 점은 log K값은 황 주개원자의 수에 비례하여 일률적으로 증가한 반면, 황을 각각 3개 및 4개 갖는 포단드 VI와 VII의 %Ex는 거의 100%로 동일하였다. 따라서 %Ex는 log K가 7.5~8 이하인 경우 안정도상수에 비례하지만, log K가 약 8 이상인 경우에는 추출제의 종류에 무관하게 극대 추출률을 나타냄을 알 수 있다. 그러므로 추출이온과 추출제와의 착물형성에 대한 안정도상수는 어느 이상 지나치게 클 필요가 없음을 알 수 있다.

또한 두 황의 위치에 의해 이성질체 관계에 있는 포단드 Va 및 Vb의 %Ex와 log K의 크기는 Vb>Va로써 황 주개자리가 Ag^+의 친화도와 추출률에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 그러나 착물의 안정도 및 추출률에 미치는 호스트의 주개자리 효과에 대해 거의 알려진 바가 없는 실정이다.[20] 따라서 본 연구에서는 Ag^+과 포단드 Va 및 Vb의 친화도에 미치는 황 주개자리의 효과

를 고분해능 NMR에 의해 조사하였다.

Fig. 4의 상단은 포단드 Vb의 양성자 NMR 스펙트럼으로, 2.8~4.2ppm에서 에틸렌 양성자(H_1-H_4)와 6.9~7.3ppm에서 페닐 양성자(*ortho, metha* 및 *para*)의 각 공명선이 잘 분리되고 있다. *Fig.* 4의 하단은 포단드 Vb에 같은 당량의 Ag^+을 첨가하여 얻은 것으로, 착물 형성에 의해 각 양성자의 공명선이 다양하게 이동함을 알 수 있다. *Fig.* 5는 *Fig.* 4에서 보는 바와 같이 Ag^+ 첨

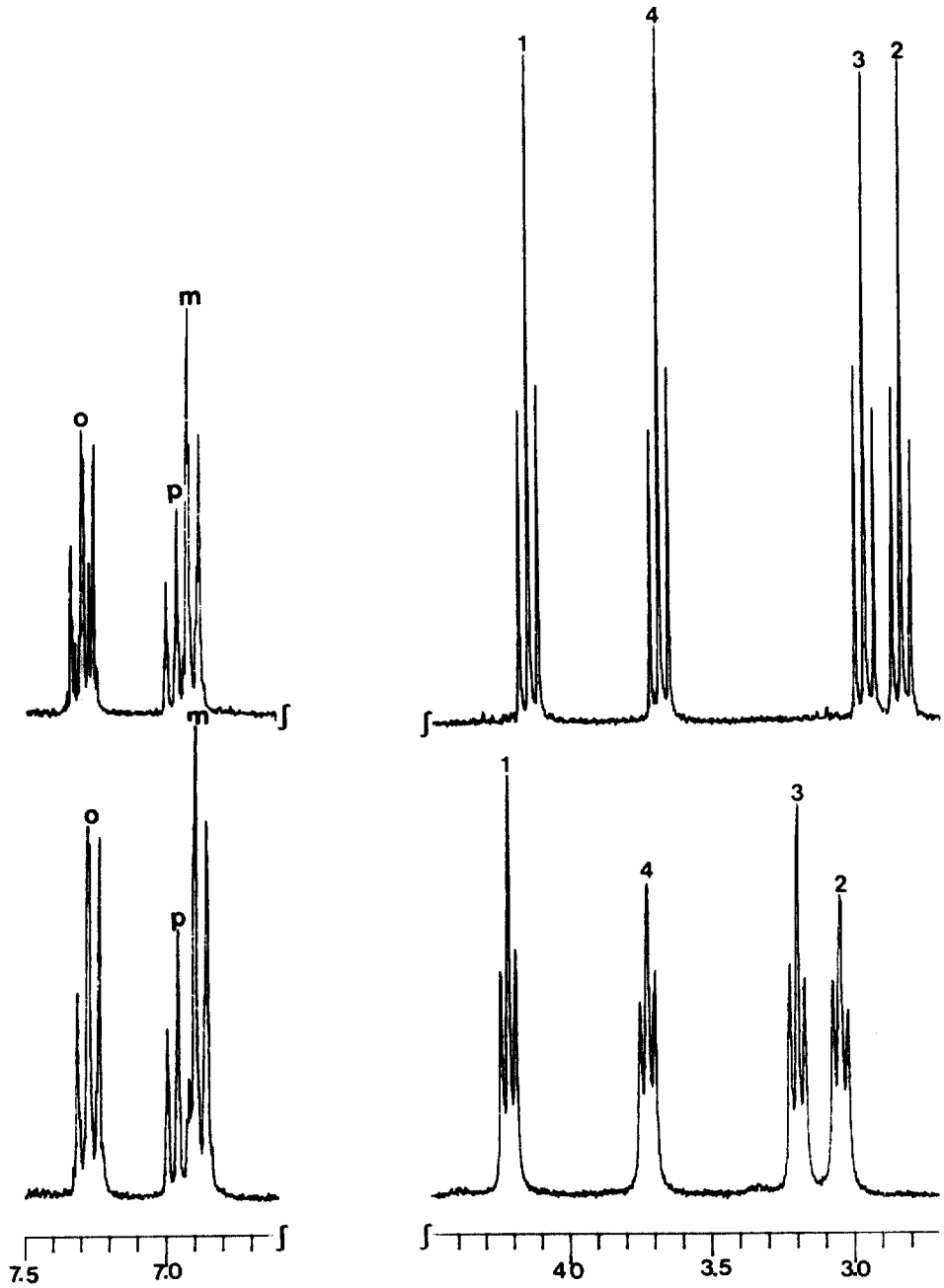

Fig. 4. NMR spectra(200 MHz) of podand Vb (above) and podand Vb + equimolar $AgClO_4$(below) in $CDCl_3$.

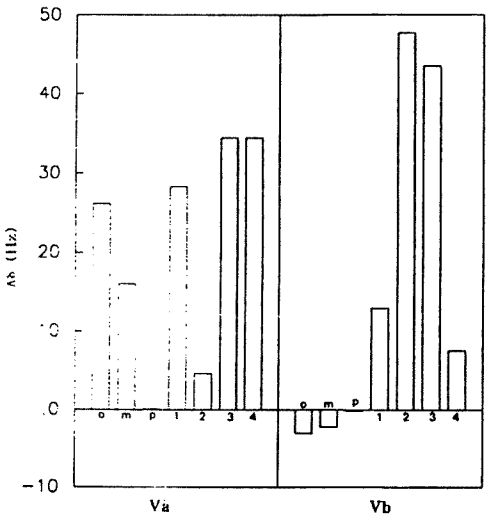

Fig. 5 Changes in proton chemical shifts of podand Va and Vb by addition of equimolar of $AgClO_4$ in $CDCl_3$. The positions of protons indicate in *Fig.* 1 and 4. $\Delta\delta = \delta_{L+AgClO_4} - \delta_L$

가에 의한 포단드 Va 및 Vb의 화학적이동의 변화량을 각 양성자에 따라 정량적으로 비교한 것이다. 모든 메틸렌 양성자의 공명선은 Ag^+ 첨가에 의해 저자기장으로 이동하는데, 이는 반자기성 이온과의 착물형성에 의한 결과로 크라운 에테르[21, 22]의 경우에도 일반적으로 관찰된다. 메틸렌 양성자의 화학적이동은 포단드 Va의 경우 $H_{3,4} > H_1 \gg H_2$, 그리고 포단드 Vb의 경우는 $H_2 > H_3 \gg H_1 > H_4$의 순이었다. Va의 $H_{3,4}$를 제외하면, 두 호스트 모두 황에 인접한 메틸렌 양성자가 산소에 인접한 것에 비해 월등히 큰 화학적이동을 나타내었다. 주개원자에 인접한 양성자의 저자기장 이동은 주로 착물형성에 의한 벗김효과[21, 22]이며, 그 크기로부터 황이 산소에 비해 Ag^+에 대해 더 큰 친화도를 가짐을 알 수 있다. 이는 분자설계에서 고려했던 HSAB 개념[18]에 의한 예측과도 잘 일치하는 결과이다.

한편, 페닐기 양성자의 화학적이동은 매우 다른 양상을 보이고 있다. 포단드 Va의 경우, 메틸렌 양성자와 유사하게 *ortho*>*metha*>*para*의 순으로 황에 가까울수록 큰 저자기장 이동을 하였다. 그러나 포단드 Vb의 경우, 예외적으로 페닐기 양성자가 고자기장으로 이동하였다. 이는 양 말단 페닐기 사이의 부분적인 π-π 스택킹 상호작용으로 *ortho* 및 *metha* 양성자가 상호 차폐영

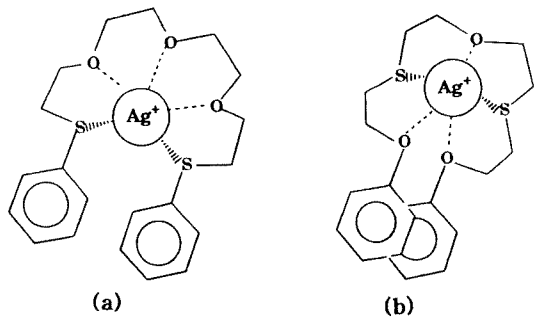

Fig. 6. Proposed structures of (a) podand Va-Ag^+ and (b) podand Vb-Ag^+ complexes in solution.

역[21]에 놓이기 때문이다. 그 결과 *Fig.* 6(b)에서 제안한 구조와 같이 나선형의 유사고리를 형성하여 *Fig.* 6(a)의 포단드 Va보다 더 큰 착물 안정도 및 %Ex를 갖는다고 할 수 있다. 이는 황 주개자리의 관점에서 볼 때, 포단드 Va는 두 황이 페닐 말단기에 인접해 있어 착물형성에 의해 말단기의 유연성이 크게 감소하는 반면, 포단드 Vb는 두 황의 위치가 페닐기와 멀어 착물형성에 의해 말단기가 상대적으로 더 유연하여 말단기 사이의 π-π 스택킹 상호작용이 더 유리하기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 교육부 기초과학육성 연구비(BSRI-93-305)에 의해 수행되었으며, 저자들은 이에 심심한 사의를 표합니다.

인용문헌

1. C. Sirlin, M. Burgard and M. J. F. Leroy, *J. Memb. Sci.*, **54**, 299(1990).
2. G. Grevillot, J. A. Dodds and S. Marques, *J. Chromatography*, **201**, 329(1980).
3. L. Bromberg, I. Lewin and A. Warshawsky, *J. Memb. Sci.*, **70**, 31(1992).
4. M. Bergerson, M. Beaumier and A. Herbert, *Analyst*, **116**, 1019(1991).
5. D. B. Gomis and E. A. Garcia, *Analyst*, **115**, 89 (1990).
6. Y. Takeda, "Topics in Current Chemistry, Vol. 3, Host Guest Complex Chemistry Ⅲ", pp. 2~10, F.

Vögtle and E. Weber, Ed., Springer-Verlag, Berlin, 1984.
7. B. G. Tümmler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner and F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4683(1977).
8. B. G. Tümmler, G. Maass, F. Vögtle, H. Sieger, U. Heimann and E. Weber, *J. Am, Chem. Soc.*, **101**, 2588(1979).
9. W. Saenger and H. Brand, *Acta. Cryst.*, **B35**, 838 (1979).
10. J. H. Jung, S. B. Cho, J. Kim, J. S. Kim and S. S. Lee, *Anal. Sci. & Technol.*, **6**, 29(1993).
11. M. H. Cho, S. H. Yu, J. H. Jung and S. S. Lee, *Proc. 5th Korea-Japan Joint Symposium on Organomet. & Coord. Chem.*, pp. 134~137, Kyoungju, Korea, Oct. 14~16, 1993.
12. B. Tümmler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner and F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4683(1977).
13. M. Hiratani, *Chem. Lett.*, 1021(1982).
14. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 67th Ed., (1986).
15. J. L. Dye and V. A. Nicely, *J. Chem. Edu.*, **48**, 443(1971).
16. T. Sekine, H. Wakabayashi and Y. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 645(1978).
17. R. M. Izatt and K. Pawlak and J. S. Bradshaw, *Chem, Rev.*, **91**, 1721(1991).
18. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3553(1963).
19. J. G. Hoogerheide and A. I. Popov, *J. Solution Chem.*, **7**, 358(1978).
20. E. F. Lindoy, "Cation Bindings by Macrocycles," Chapter 16, Y. Inoue and G. W. Gokel Ed., Dekker, New York, 1990.
21. L. F. Lindoy, H. C. Lip, J. H. Rea, R. J. Smith and P. A. Tasker, *Inorg. Chem.*, **19**, 3360(1980).
22. S. S. Lee, J. H. Jung, D. J. Chang, B. Y. Lee and S-J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **11**, 512(1990).
23. R. Wakita, M. Miyakoshi, Y. Nakatuji and M. Okahara, *J. Incl. Phenom.*, **10**, 127(1991).
24. D. Y. Kim, J. H. Jung J. S. Chun and S. S. Lee, *Bull, Korea Chem. Soc.*, submitted.