

## 이온성 크라운에테르 포스포닉산에 의한 알칼리 금속 양이온과 알칼리 토금속 양이온의 용매추출

정 영 진<sup>†</sup>

삼척대학교 소방방재학부  
(2004년 12월 9일 접수 ; 2005년 1월 21일 채택)

### Solvent Extractions of Alkali Metal Cations and Alkaline Earth Cations by Ionizable Crown Ether Phosphonic Acids

Yeong-Jin Chung<sup>†</sup>

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

*(Received December 9, 2004 ; Accepted January 21, 2005)*

**Abstract** : A comparison of alkali metal cation and alkaline earth cation solvent extraction was made for three additional monoionizable crown ethers and one diionizable crown ether. sym-(n-Octyldibenzo)-16-crown-5-oxyacetic acid **1** exhibited high efficiency and selectivity in solvent extraction of alkali metal cations with respect to that observed with alkaline earth cations. Sizes of Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> appropriately match with the cavity size of monoethyl sym-bis[4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **3**. As the result, Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> are the best extracted. sym-(n-Octyldibenzo)-16-crown-5-oxymethyldiphosphonic acid **4** was found to be somewhat selective for Na<sup>+</sup> over Li<sup>+</sup> and other alkaline earth metal cations. In the complexation of alkaline earth cations by crown ether diphosphonic acid **4**, Ca<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> are the appropriate sizes, but larger Ba<sup>2+</sup> may be due to favorable formation of a sandwich type complex between the crown ether cavity and the dianion of the deprotonated crown ether phosphonic acid moiety.

**Keywords** : solvent extraction, alkali metal cation, alkaline earth cation, crown ether carboxylic acid, crown ether phosphonic acid.

### 1. 서론

크라운에테르의 착물형성 성질을 이용하여 수용액으로부터 유용한 금속이온을 선택적으로 추출하고자 하는 시도가 많이 이루어지고 있다

[1,2]. 특히 이온성인 작용기를 가지는 크라운에테르가 중성인 단순한 크라운에테르보다 이러한 목적에 많이 사용되고 있는데[2], 이러한 이온성 작용기를 가지는 크라운에테르들은 첫째, 음이온의 종류에 무관하게 용매추출이 용이하고, 둘째, 기능기 자체가 추가적인 상호작용 자리로 작용함으로써 착물의 친유성을 증가시키거나 크

<sup>†</sup>주저자 (e-mail : yjchung@samcheok.ac.kr)

립탄드형(cryptand-like) 상호작용을 일으키며, 셋째, 크라운에테르의 회수가 용이하다는 장점을 갖는다.

수용액으로부터 금속 양이온을 추출하는데 유용한 이온성 작용기로 카르복실산기를 사용한 연구는 많이 이루어져 왔으나[3], 유사한 기능을 지닐 것으로 기대되는 유기포스포닉산, 포스포닉산, 히드록시, 아황산에 관한 연구는 아직 미흡한 실정이다[4,5].

알칼리금속 이온을 가진 크라운에테르 착물의 많은 용매추출 연구는 보고되어 왔다[1-3]. 그러나 2가 금속에 대한 데이터는 많지 않다[6-9]. 분석적 응용의 관점에서 보면 용매추출 시스템에서 알칼리금속 이온과 여러 가지 2가 금속이온에 대한 크라운에테르의 선택성을 비교 조사하는 것은 중요하다

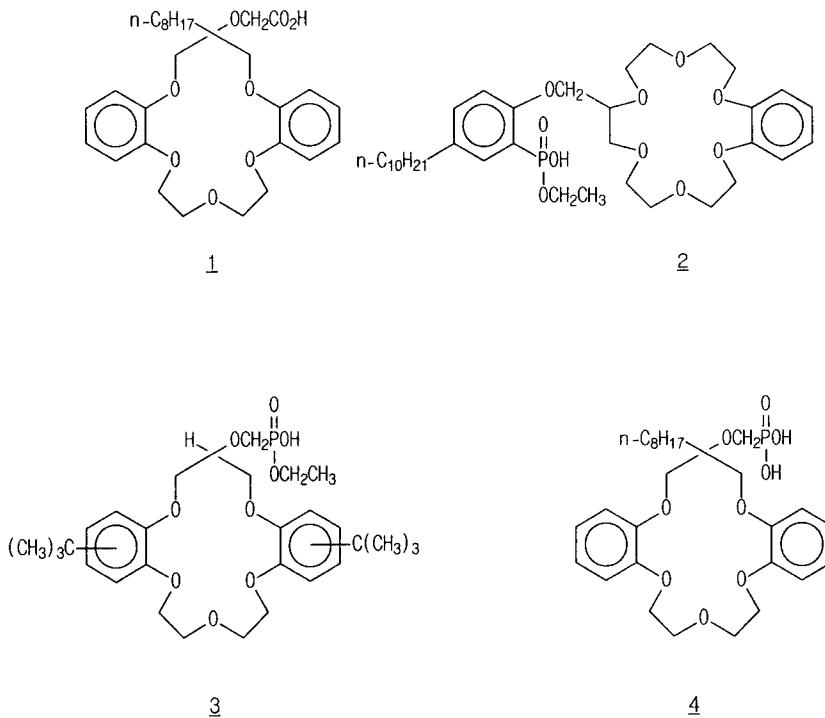
따라서 본 연구에서는 Scheme 1에 나타낸 카르복실산 기능기를 가진 크라운에테르(1)와 포스포닉산 기능기를 가진 크라운에테르 화합물들(2, 3, 4)에 의한 알칼리금속이온과 알칼리토금속 양이온에 대한 크라운 에테르의 경쟁 용매추

출에서의 효율성, 금속 이온 부하(metal ion loading)와 선택성 등의 특성을 비교 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기 및 시약

수용액의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 양이온 농도는 Dionex 220-330831 양이온 분리관과 비전도도 검출기가 부착된 Ion chromatography dionex model No.10을 사용하여 측정하였다. 용리액(suppressor solution, 0.04 M tetramethylammonium hydroxide)의 유속을 1.0 mL/min으로 유지시켜 측정하였다. 클로로포름 층에 있는 유기 착물화제의 농도는 Perkin-Elmer Co. model No. Lamda-5 UV-VIS spectrophotometer를 사용, 측정하였고, pH의 측정은 pH-meter (Fisher Acuumet Co. model No.620)와 Corning combination X-E1 전극을 사용하여 측정하였다. 용매추출은 25 mL 분별



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

갈데기와 Burrell wrist action shaker는 model No.75를 사용하였다.

LiCl, NaCl, RbCl, RbOH, CsCl은 Aldrich Co.에서 구입하였고, CHCl<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH은 MCB (Cincinnati, OH)에서, LiOH, HCl(0.1M, 0.2M, 0.5M, 1.0M), NaOH(1.0M), CsOH, BaCl<sub>2</sub>는 Fisher Scientific (Fair Lawn, NJ)에서 구입하였다. 탈이온수(demineralized water)는 증류수를 세단계의 Barnstead D 8922 연속 복합 카트리지를 통과시켜 얻었다. MCB에서 구입한 시약급 클로로포름은 탈이온수로 5회 씻어 에탄올을 제거하고 물을 건조시켰다.

알칼리 금속 및 알칼리 토금속 양이온의 추출 연구에서 조사된 양이온-이온성 착물화제들은 보고된 절차에 의해 준비되었다. 그 것 들은 Scheme 1에 나타내었으며 다음과 같다:

sym-(n-octyl)dibenzo)-16-crown-5-oxyacetic acid **1**[10], monoethyl(n-decylmonobenzo)-18-crown-6-oxymethylbenzenephosphonic acid **2**[11], monoethyl sym-bis[4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **3**[12], sym-(n-octyl)dibenzo)-16-crown-5-oxymethyldiphosphonic acid **4**[10].

## 2.2. 용매추출 실험

25 mL 분별갈데기에 0.05 M의 유기 착물화제(**1**, **2**, **3**, **4**) 각각을 녹인 클로로포름용액 4 mL와 알칼리 금속 양이온의 정해진 농도(각각 0.25M: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) 및 알칼리 토금속 양이온의 정해진 농도(각각 0.25 M: Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) 그리고 cesium hydroxide (CsOH)를 사용하여 적절한 와 pH를 가지도록 만들어진 알칼리 금속 양이온 및 알칼리 토금속 양이온의 수용액 4 mL를 넣고 실온에서 30 min간 교반한 후, 두 혼합물이 평형 상태에서 분리되도록 실온에서 24 h 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  $\mu$ L 취하여 10.0 mL 용량플라스크에서 희석하고 UV 흡수 최대값을 측정한 다음 표준용액(0.05 M)과 비교 해봄으로써 유기 착물화제의 회수율(또는 총금속이온 부하; total

metal ion loading)을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

앞서 보고된 결과[13]에 덧붙여서 알칼리 금속 양이온과 알칼리 토금속 양이온 추출의 비교는 일 이온성이 부착된 3종류의 크라운에테르와 이 이온성이 부착된 크라운에테르 1종류에 대하여 이루어졌다.

### 3.1. 일 이온성 크라운에테르 카르복시산

일 이온성인 sym-(n-octyl)dibenzo)-16-crown-5-oxyacetic acid **1**은 알칼리 토금속 양이온을 가지고 관찰한 것과 비교하여 알칼리금속 양이온의 용매추출에 있어서 높은 효율성과 선택성을 나타냈다(Fig. 1).

16-크라운-5 고리에 대한 공동크기(cavity size)는 2.0<sup>a</sup>-2.4<sup>b</sup> Å이며, 금속 양이온의 크기 [14,15]는 다음과 같다: Li<sup>+</sup>(1.48 Å), Na<sup>+</sup>(2.04Å), K<sup>+</sup>(2.76Å), Rb<sup>+</sup>(2.98Å), Cs<sup>+</sup>(3.40Å), Mg<sup>2+</sup>(1.44 Å), Ca<sup>2+</sup>(2.00 Å), Sr<sup>2+</sup>(2.26 Å), Ba<sup>2+</sup>(2.7 Å).

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

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

다섯 종류의 알칼리금속 양이온들(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>)을 클로로포름층으로 경쟁용매추출을 실시한 결과 pH의 함수로 Fig. 1(a)에 요약하였다. 수용액의 알칼리 금속 이온의 농도는 각각 0.25 M로(전체 이온 농도는 1.25M) 크라운에테르 카르복시산 **1**의 농도는 0.050 M로 유지하였다. 수용액의 pH는 0.20M CsOH용액을 가하여 조절하였다. 주어진 조건에서 크라운에테르 카르복시산 **1**의 5-이온 경쟁 용매추출에서 관찰된 선택성은 Na<sup>+</sup>  $\gg$  K<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup> > Rb<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup>였다. 이 결과는 크라운에테르 카르복시산의 공동의 크기가 Na<sup>+</sup> 이온에 가장 적합하다는 것을 나타내는 것으로서 매우 타당하다[14]. 선택 계수(selectivity coefficients) 즉 유기 용매상으로 추출된 특정 이온의 농도에 대한 최적 이온(가장 잘 추출된 이온, 화합물 **1**의 경우 Na<sup>+</sup>이온) 농도의 비를 보면(pH 11.4에서) Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>가 71, Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup>가 77, Na<sup>+</sup>/Rb<sup>+</sup>가 130, Na<sup>+</sup>/Cs<sup>+</sup>가 140이었다. 이 시스템에서 관찰된 최대 금속이온 부하(maximum metal ion loading)는 93%이

었다.

네 종류의 알칼리 토금속 양이온들( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ )을 클로로포름층으로 경쟁 용매 추출을 실시한 결과 pH의 함수로 Fig. 1(b)에 요약하였다. 경쟁 용매추출 선택성은  $Ba^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Mg^{2+}$ 의 순서로서 알칼리 금속 양이온의 추출 선택성에 비하여 매우 불량하였다. 선택계수(가장 잘 추출된 이온, 화합물 1의 경우  $Ba^{2+}$ 이온) 농도의 비를 보면(pH 8.84에서)  $Ba^{2+}/Ca^{2+}$ 가 1.3,  $Ba^{2+}/Sr^{2+}$ 가 1.8,  $Ba^{2+}/Mg^{2+}$ 가 6.6 이었다. 그럼에도 불구하고 이 시스템에서 관찰된 최대 금속이온 부하(maximum metal ion loading)는 100%이었다.

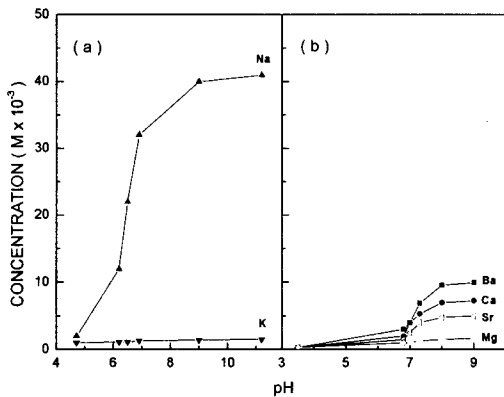


Fig. 1. Solvent extractions of alkali metals(a) ( $0.25\text{ M}$ ,  $M \times 10^{-3}$ )[9] and alkaline earth cations(b) ( $0.25\text{ M}$ ,  $M \times 10^{-3}$ ) by crown ether carboxylic acid 1 ( $M \times 10^{-2}$ , CA) between pH and concentration.

### 3.2. 일 이온성 크라운에테르 포스포닉산 모노에스테르

Monoethyl(*n*-decylmonobenzo)-18-crown-6-oxymethylbenzenephosphonic acid 2 은 알칼리 토금속 양이온에 있어서 선택적으로  $Sr^{2+}$ 를 추출하였다(Fig. 2). 경쟁적 알칼리 금속 양이온 추출에 있어서, 선택성 순서는 매우 양호한  $K^+/Na^+$  선택성과 함께  $K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+ \geq Li^+$ 의 순서였다. 화합물 2와 함께 추출 선택성 및 최대 금속이온 부하는 알칼리 금속과 알칼리 토금속 양이온 양쪽에 대하여 높았다(100%).

각각의 벤젠고리에 t-butyl기가 부착된

monoethyl sym-bis[4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid 3은 알칼리 금속 양이온 시스템[12]에서의 선택성 순서는  $Na^+ > K^+ > Li^+ > Rb^+ > Cs^+$ 였고, 알칼리 토금속 양이온 시스템[13]에서는  $Ca^{2+} > Mg^{2+} \geq Sr^{2+} \geq Ba^{2+}$ 였다(Fig. 3). 시스템 양쪽은 높은 최대 금속부하를 나타냈다(100%).  $Na^+$  ( $2.04\text{ \AA}$ )과  $Ca^{2+}$  ( $200\text{ \AA}$ )의 크기는 거대고리 3의 16-

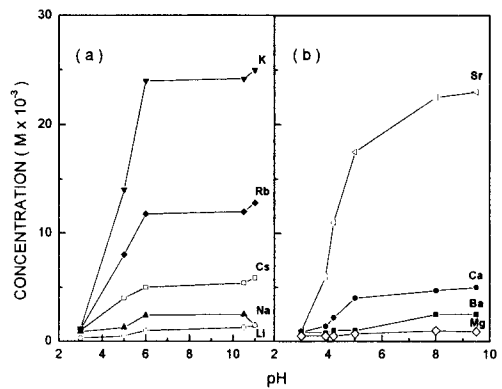


Fig. 2. Solvent extractions of alkali metals(a) ( $0.25\text{ M}$ ,  $M \times 10^{-3}$ )[12] and alkaline earth cations(b) ( $0.25\text{ M}$ ,  $M \times 10^{-3}$ )[13] by crown ether phosphonic acid monoethyl ester 2 ( $M \times 10^{-2}$ , CA) between pH and concentration.

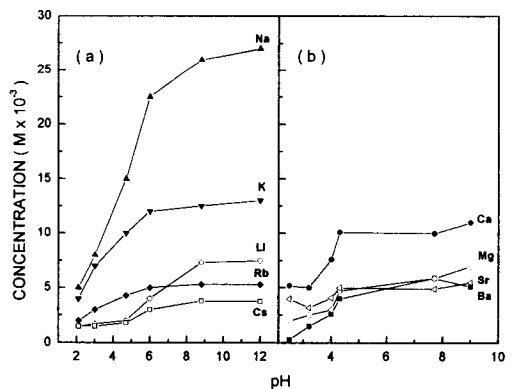


Fig. 3. Solvent extractions of alkali metals(a) ( $0.25\text{ M}$ ,  $M \times 10^{-3}$ )[12] and alkaline earth cations(b) ( $0.25\text{ M}$ ,  $M \times 10^{-3}$ )[13] by crown ether phosphonic acid monoethyl ester 3 ( $M \times 10^{-2}$ , CA) between pH and concentration.

크라운-5(2.0-2.4 Å)의 공동크기와 적절하게 잘 맞는다. 그 결과로서,  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Ca}^{2+}$ 은 가장 잘 추출되어진다. 알칼리 토금속 양이온 선택성 순서와 100% 최대 금속 부하는 2:1 화학양론에 기초한 거대고리 **3**이 알칼리 토금속 양이온을 착물화하는 것으로 설명된다. 여기에서 양이온은 친유성 음이온을 동반하는 것으로서 제2의 기능을 하는 하나의 이온화된 크라운에테르 공동안에 착물화 되어진다.

### 3.3. 이 이온성 크라운에테르 포스포닉산

이 이온성인 sym-(n-octyldibenzo)-16-crown-5-oxymethyldiphosphonic acid **4**은  $\text{Li}^+$  대비  $\text{Na}^+$ 에 대하여 그리고 다른 알칼리 금속 양이온에 대하여 다소 선택적으로 알려졌다. 그러나 그것은 최대 금속부하가 100% 일지라도 알칼리 토금속 양이온의 추출에 있어서 빈약한 선택성을 보였다. 선택성 순서는 알칼리 금속 양이온에 대하여  $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$ 이고 알칼리 토금속 양이온[13]에 대하여  $\text{Ba}^{2+} \geq \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ 이다(Fig. 4). 환공동(ring cavity) 크기 보다 더 큰 양이온  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$  그리고  $\text{Rb}^+$ 은 크라운에테르 고리 공동을 채우는데 너무 작은  $\text{Li}^+$ 보다 더 불량하게 추출되어졌다. 그것은  $\text{Li}^+$ 이 높은 전자밀도를 가지고 있기 때문으로 설명된다. 이 이온성 크라운에테르 포스포닉산 **4**에 의한 알칼리 금속 양이온의 착물

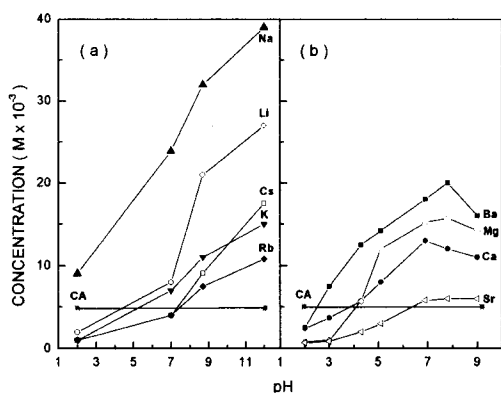


Fig. 4. Solvent extractions of alkali metals(a) (0.25 M,  $\text{Mx}10^{-3}$ ) and alkaline earth cations(b) (0.25 M,  $\text{Mx}10^{-3}$ )[13] by crown ether phosphonic acid **4** ( $\text{Mx}10^{-2}$ , CA) between pH and concentration.

화에 있어서, 전하밀도는 두 번째 최고로 잘 추출되는 양이온을 결정하는 양이온 크기에 덧붙여서 중요한 역할을 할 수도 있다. 알칼리 토금속 양이온의 착물화에 있어서,  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{Sr}^{2+}$ 는 적당한 크기이다. 그러나 더 큰  $\text{Ba}^{2+}$ (2.7 Å)와 적은  $\text{Mg}^{2+}$ (1.44 Å)는 다소 더 잘 추출되어졌다. 더 큰  $\text{Ba}^{2+}$ 의 더 양호한 추출은 크라운에테르 공동과 탈양성자화된 크라운에테르 포스포닉산 일부분의 2개의 음이온 사이의 샌드위치형 착물의 유리한 형성 때문일 수 있다.

이 이온성 크라운에테르 포스포닉산 **4**의 2개의 중요한 파라미터 즉 공동과 양이온 크기의 관계와 양이온의 상호 작용과 이 이온성 크라운에테르 포스포닉산의 탈양성자 음이온은 무차별적인 선택성으로 알칼리 금속 양이온 또는 알칼리 토금속 양이온 양쪽의 추출에 영향을 미칠 수도 있다.

## 4. 결론

본 연구에서는 일 이온성이 부착된 3종류의 크라운에테르와 이 이온성이 부착된 크라운에테르 1종류의 착물화제를 사용하여 알칼리 금속 양이온과 알칼리 토금속 양이온의 경쟁용매추출을 비교하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. sym-(n-Octyldibenzo)-16-crown-5-oxyacetic acid **1**은 알칼리 토금속 양이온에 비하여 알칼리 금속 양이온의 용매추출에 있어서 높은 효율성과 선택성을 나타내었다.
2. Monoethyl(n-decylmonobenzo)-18-crown-6-oxymethylbenzenephosphonic acid **2**는 알칼리 토금속 양이온에 있어서 선택적으로  $\text{Sr}^{2+}$ 를 추출하였다. 경쟁적 알칼리 금속 양이온 추출에 있어서는 매우 양호한  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  선택성을 보였다. 화합물 **2**와 함께 총 금속 부하는 알칼리 금속과 알칼리 토금속 양이온 양쪽에 대하여 높았다(100%).
3. Monoethylsym-bis[4(5)-tert-butylbenzo]-16-crown-5-oxymethylphosphonic acid **3**은  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Ca}^{2+}$ 을 가장 잘 추출하였다. 알칼리 토금속 양이온 선택성 순서와 100% 최대 금속 부하는 2:1 화학양론에 기초한 거대고리 **3**이 알칼리 토금속 양이온을 착물화 하는 것으로 판단하였다.

4. sym-(n-Octyldibenzo)-16-crown-5-oxymethyldiphosphonic acid **4**에 의한 알칼리 토금속 양이온의 착물화에 있어서, 크라운에테르의 공동크기 보다 더 큰  $Ba^{2+}$ 의 양호한 추출은 크라운에테르 공동과 탈양성자화된 크라운에테르 포스포닉산 부분의 2개의 음이온 사이의 샌드위치형 착물의 유리한 형성 때문일 것으로 판단하였다.

### 참고문헌

- C. J. Pedersen, Ionic Complexes of Macrocyclic Polyethers, *Fed. Proc., Fed. Am. Soc. Exp. Biol.*, **27**, 1305 (1968).
- M. Hiroaka, "Crown Compounds-Their Characteristics and Applications", Kodansha Ltd., Tokyo (1982).
- W. Walkowiak, W. A. Charewicz, S. I. Kang, I. W. Yang, M. J. Pugia, and R. A. Bartsch, Effect of Structural Variations within Lipophilic Dibenzocrown Ether Carboxylic Acids on the Selectivity and Efficiency of Competitive Alkali-Metal Cation Solvent Extraction into Chloroform, *Anal. Chem.* **62**, 2018 (1990).
- Y. Katayama, K. Ueda, H. Nakamura, and M. Tagagi, Synthesis of Chromogenic Crown Ethers and Liquid-Liquid Extraction of Alkali Metal Ions, *Anal. Chim. Acta*, **173**, 193 (1985).
- M. Tazagi, K. Nita, M. Takagi, and K. Ueno, Carboxymethyl and Phosphonomethyl Derivatives of Aza-crown Ethers, *Chem. Lett.*, 571 (1982).
- 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).
- S. Elshani, E. Kobzar, and R. A. Bartsch, Macrocyclic Ligands with Partially Fluorinated Sidearms : Synthesis and Metal Ion Complexation, *Tetrahedron*, **56**, 3291 (2000).
- 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, *Int. J. Mass Spectrom.*, **212**, 389 (2001).
- 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. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **14**, 1215 (2003).
- R. A. Bartsch, Y. Liu, S. I. Kang, B. -K. Son, G. S. Heo, P. G. Hipes, and L. J. Bills, Synthesis of Highly Lipophilic Crown Ether Carboxylic Acids, *J. Org. Chem.*, **48**, 4864 (1983).
- J. F. Koszok, B. P. Czech, W. Walkowiak, D. A. Babb, and R. A. Bartsch, Lipophilic Crown Phosphonic Acid Monoalkyl Esters. Synthesis and Solvent Extraction, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1504 (1984).
- 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 Lipophilic Crown Ether Phosphonic Acid Monoethyl Esters, *Anal. Chem.* **58**, 2723 (1986).
- Y. J. Chung, Competitive Solvent Extraction of Alkaline Earth Metal Cations by Crown Ether Phosphonic Acid Monoethyl Esters, *J. Kor. Oil Chem. Soc.* **22**(1) in press (2004).
- R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
- R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides, *Acta Cryst.*, **1325**, 925 (1969).