

고분자 물질로 지지된 크라운 에테르류(Ⅲ) 알칼리 피크레이트에 대한 친화도

심 재 후 · 김 호 섭 · 정 광 보

동국대학교 공과대학 화학공학과

(1989년 7월 18일 접수)

Polymer-Supported Crown Ethers (Ⅲ) Affinity for Alkali Picrate

Jae Hu Shim, Ho Serb Kim, and Kwang Bo Chung

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

(Received July 18, 1989)

요 약 : 고분자 물질로 지지된 크라운 에테르(polymer-supported crown ether: Ps-CE)를 사용하여 25℃ 에서 비극성 용매인 dioxane 과 toluene 내에서 sodium 및 potassium picrate 와 crown ether 류간 착물의 안정도를 구하였다. 평형상수 $K(\text{Ps-CE}, \text{M}^+\text{Pi}^- + \text{L} \xrightleftharpoons{K} \text{Pi}^- \text{M}^+\text{L} + \text{Ps-CE})$, 여기서, L은 가용성 ligand)는 분광학적인 방법으로 $\text{Pi}^- \text{M}^+\text{L}$ 의 농도를 측정하여 구하였으며, 가용성 $\text{Pi}^- \text{M}^+\text{L}$ 착물의 안정도 상수 K_s 는 $K_s = K \cdot K_b$ (K_b 는 Ps-CE 와 Picrate 의 결합상수)의 식으로부터 구하였다. 그 결과 K_s 는 crown 고리의 치환기의 종류, 양이온의 크기, 공동의 크기, 그리고 용매에 의존하여 $1 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6 / \text{M}$ 의 값을 나타내었으며, 서로 다른 Ps-CE를 사용하여 구한 K_s 와 어느 특정한 ligand 에 대하여 직접 측정한 K_s 를 비교한 결과, Ps-CE를 사용하는 방법이 dioxane 내에서 이온과 ligand 사이의 상호작용에 대한 정량적인 정보를 얻을 수 있는 방법으로서 좋은 신뢰도를 가지고 있음을 알았다. Dioxane에서는 K 와 K_s 를 비교적 정확하게 구할 수 있었던 반면, toluene 에서는 picrate 염의 불용성으로 인하여 K_b 를 구할 수 없었으나 평형상수 K 를 비교함으로써 picrate 염에 대한 crown ether 류의 상대적인 친화도를 알 수 있었다.

Abstract : Stabilities of complexes between crown ethers and alkali picrates in dioxane and toluene at 25℃ were determined by the use of polymer-supported crown ether(Ps-CE). The competition equilibrium constant $K(\text{Ps-CE}, \text{M}^+\text{Pi}^- + \text{L} \xrightleftharpoons{K} \text{Pi}^- \text{M}^+\text{L} + \text{Ps-CE})$, where L is soluble ligand) was obtained from spectrophotometric determination of soluble ligand-picrate complexes $\text{Pi}^- \text{M}^+\text{L}$. The stability constants K_s of soluble $\text{Pi}^- \text{M}^+\text{L}$ complexes were calculated from the expression of $K_s = K \cdot K_b$, where K_b denote the binding constant of the picrate salts to the particular Ps-CE used. These stability constants were found to be a sensitive function of crown ring substituent, cation diameter, cavity size and solvent, and indicated the values of $1 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6 / \text{M}$. The competition method using Ps-CE

yields more reliable and quantitative information on stability constants of complexes between ionic solutes and ion-binding ligands in dioxane than direct measurement of Ks. Contrary to the reliable K and Ks values in dioxane only K values could be measured in toluene since the insolubility of picrate salts in this solvent prevents the determination of binding constant K_b . However K values still provided us with a relative degree of ligand and Ps-CE affinities toward ionic solute in solvents in which solute were insoluble in the absence of ion-binding ligand.

서 론

Crown 화합물이 불균일 반응계에서 이온 운반체 역할을 하는 상이동 촉매^{1~3}로서의 성능이 우수한 것으로 입증된 이후 이의 응용분야에 광범위한 연구^{4,5}가 진행 되고 있다. 이들 연구에 있어서 양이온과 거대고리 ligand 사이의 상호작용은 주로 methanol, acetonitrile, propylene carbonate, 물과 같은 극성 용매에서 연구^{6,7}되어져 왔으나, 이 경우 이온쌍-ligand 착물의 해리에 따르는 복잡성으로 인하여^{8,9} ligand와 이온쌍간 착물의 특성과 그 구조에 관한 연구는 주로 THF와 같은 극성이 적은 용매내에서 이루어지고 있다.

대부분의 금속 염은 비극성 용매에서 난용성이며, 이러한 경우 용매 추출법이 ionic solute와 ligand의 친화도를 결정하는데 자주 이용^{10~12}되어져 왔으며, 추출 평형상수와 ligand가 없을때의 염의 분배계수로부터 유기상에서의 착물의 안정도 상수를 계산¹⁰하고 있으나, 이 방법은 data의 신뢰도가 문제된다. 또한 ligand의 첨가에 의해 비극성 용매로의 염의 용해 정도에 따라 ligand의 친화도를 결정하는 방법¹³에서는 ligand가 존재할 때 용매에 녹아있는 free salt의 농도는 ligand가 없을때 염의 용해도와 같다는 가정이 성립되어야 하는데 이를 입증 하기가 곤란하다.

이러한 난점을 해결하고 측정의 용이함과 신뢰도면에 있어서 유리한 고분자 물질로 지지된 crown ether 류를 이용하는 방법^{8,14,15}이 시도되고 있다. 본 연구에서는 제1보¹⁶의 Ps-CE를 사용하여 ionic solute를 거의 모두 결합시켜 용매에 녹아있는 free

salt를 제거 한다음 가용성 ligand를 첨가하는 방법을 채택하여 dioxane내에서 가용성 ligand와 alkali picrate 착물의 안정도 상수를 분광 광도법에 의해 측정하고, 안정도 상수에 영향을 미칠 것으로^{17~19} 예상되는 crown unit의 공동의 크기와 이온 지름과의 상호관계, crown 고리의 치환기 효과등과 toluene에서는 alkali picrate에 대한 crown ether 류의 상대적 친화도에 대해 종합적으로 연구 검토 하였다.

실 험

시약 및 기기

실험에 사용한 ligand는 18-crown-6(18-C-6), Dibenzo-18-crown-6(DB18C6), 2-Hydroxymethyl-18-crown-6(2HM18C6), 2-Benzyloxymethyl-18-crown-6(2BM18C6), 2-Hydroxymethyl-15-crown-5(2HM15C5), 2-Benzyloxymethyl-15-crown-5(2BM15C5) 등이며 이중 18C6와 DB18C6는 Sigma사 제품을 사용하였고, 기타 ligand와 polymer-supported crown ether인 18-crown-6 함유 1%, 2%, cross-linked network polymer(1P18C6, 2P18C6) 및 15-crown-5 함유 1%, 2% cross-linked network polymer(1P15C5, 2P15C5) 등과 sodium-, potassium picrate는 제1보¹⁶의 방법으로 합성한 것을 사용하였으며, dioxane(GR)과 toluene(Ep)은 각각 Junsei Chemical, Merck사의 제품을 사용하였다.

Alkali picrate와 가용성 ligand 착물의 안정도 상수는 Beckman DB-G Spectrophotometer를

이용하여 측정하였으며,^{8,14} 이때 온도는 Haake A81 Temperature Controller를 사용하여 측정온도를 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 범위 내에서 조절하였고, 반응기는 본 실험에 적합하도록 별도로 제작하여 사용하였다.

평형상수 측정

Magnetic stirrer를 장치한 반응기에 alkali picrate (sodium 및 potassium picrate)의 dioxane 용액을 소량 넣은후 미리 18~20시간 팽윤시킨 Ps-CE를 alkali picrate와 거의 모두 결합될 수 있도록 충분한 양(4~8mg)을 넣고 온도를 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 고정시킨 다음 평형에 도달 될때까지 교반하였다. 이때 평형에 도달하는데 필요한 시간은 용매에 따라 20~45분정도 소요되었다.

평형에 도달한 후 ligand 용액을 첨가하고 다시 평형에 도달시킨 다음(10~20분) 일정시간(10~15분) 정치시킨 후 $\text{Pi}^-\text{M}^+\text{L}$ 의 농도를 분광 광도법으로 측정하였다. 측정된 용액을 다시 반응기에 되돌리고, 소량의 ligand 용액을 넣어 전체 ligand 용액의 농도를 증가시켜 평형마다 $\text{Pi}^-\text{M}^+\text{L}$ 의 농도를 측정하였다. Toluene에서는 alkali picrate가 녹지 않음으로 먼저 ligand 용액에 alkali picrate를 최대한 녹인 다음 반응기에 넣고 picrate의 농도를 적당하게 조절된 다음 alkali picrate가 거의 완전히 결합될 수 있도록 Ps-CE를 충분히 가하였다. Ligand의 toluene 용액을 다시 반응기에 넣고 평형에 도달시킨 다음 dioxane에서와 같은 방법으로 실험을 계속하였다. Dioxane에서의 ligand 착물의 흡광도는 picrate의 dioxane 용액에 alkali picrate가 완전히 착물로 전환될 수 있도록 진한 ligand 용액을 넣고 분광 광도계로 흡광도를 측정하는 반면, toluene에서는 alkali picrate가 불용임으로 alkali picrate의 양을 미리 정확히 측량한 다음 과잉의 진한 ligand 용액으로 완전히 용해시키고 흡광도를 측정하였다.

사용한 picrate 농도는 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{M}$ 정도이었으며, 반응기의 초자표면을 1, 1, 1, 3, 3, 3-hexamethylsilazane과 chlorotrimethylsilane의

각 1% n-hexane 용액으로 처리하여 Ps-CE가 반응기 표면에 점착되는 것을 최소한으로 줄였다.

결과 및 고찰

평형상수

Ps-CE와 alkali picrate의 착물($\text{Ps-CE} \cdot \text{M}^+\text{Pi}^-$)에 가용성 ligand(L)를 첨가 시킬때의 평형상수(K)는 다음과 같이하여 구하였다.^{8,14}



여기서, $\text{Ps-CE} \cdot \text{Pi}^-\text{M}^+$ 는 금속 picrate와 결합한 Ps-CE를 나타내며, $\text{Pi}^-\text{M}^+\text{L}$ 은 alkali picrate와 ligand의 착물로서 그 농도는 UN-spectrophotometer에 의해 측정할 수 있다. 식(1)에서

$$K = \frac{[\text{Pi}^-\text{M}^+\text{L}][\text{Ps-CE}]}{[\text{Ps-CE} \cdot \text{Pi}^-\text{M}^+][\text{L}]} \quad (2)$$

여기서, 전체 Ps-CE의 농도, 전체 ligand 농도를 각각 Ps-CE_0 , Lo 라 하면

$$\text{Ps-CE}_0 = \text{Ps-CE} + \text{Ps-CE} \cdot \text{Pi}^-\text{M}^+ \quad (3)$$

$$\text{Lo} = \text{L} + \text{Pi}^-\text{M}^+\text{L} \quad (4)$$

식(3), (4)를 식(2)에 대입하여 정리하면

$$\left(\frac{[\text{Lo}]}{[\text{Pi}^-\text{M}^+\text{L}]} - 1 \right) K = \left(\frac{[\text{Ps-CE}_0]}{[\text{Ps-CE} \cdot \text{Pi}^-\text{M}^+]} - 1 \right)$$

여기서, $F_1 = [\text{Pi}^-\text{M}^+\text{L}] / [\text{Lo}]$

$F_2 = [\text{Ps-CE} \cdot \text{Pi}^-\text{M}^+] / [\text{Ps-CE}_0]$ 라하면

$$\left(\frac{1}{F_1} - 1 \right) K = \left(\frac{1}{F_2} - 1 \right) \quad (5)$$

식(5)에서 $(1/F_1 - 1)$ 를 $(1/F_2 - 1)$ 에 대입도시하여 그 기울기로 부터 평형 상수 K를 구할 수 있으며, 식(5)에 따라 $(1/F_1 - 1)$ 대 $(1/F_2 - 1)$ 로 도시한 결과 Fig. 1, Fig. 2와 같이 좋은 선형관계를 나타내었다.

원점을 지나는 이 선형관계는 ligand와 picrate

사이의 착물형성이 식(1)에 나타내는 것처럼 1:1 complex 임을 입증하는 것이며 toluene 에서도 dioxane에서와 같은 선형관계의 결과를 얻었다 (Fig. 3, Fig. 4). 이러한 결과는 본 실험조건(Pi^-M^+

$L=1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5} \text{M}$) 에서(Pi^-M^+) $n\text{L}$ 또는 (Pi^-M^+) Ln 형의 착물은 형성되지 않는다는 것을 암시한다.

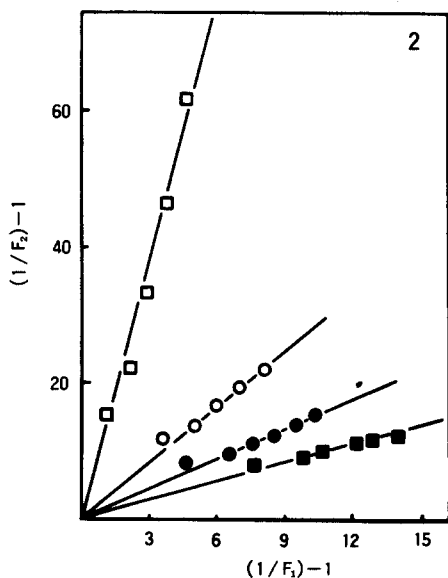
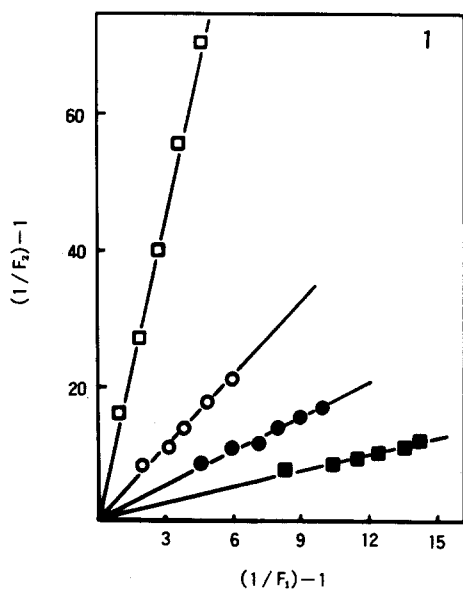


Fig. 1. Plots of $(1/F_2)-1$ vs. $(1/F_1)-1$ for the competitive complexing of soluble ligand and Ps-CE to sodium picrate in dioxane at 25°C. Ligand: 18C6(○), 2HM18C6(●), 2BM18C6(□), DB18C6(■). (1): 1P18C6, (2): 2P18C6

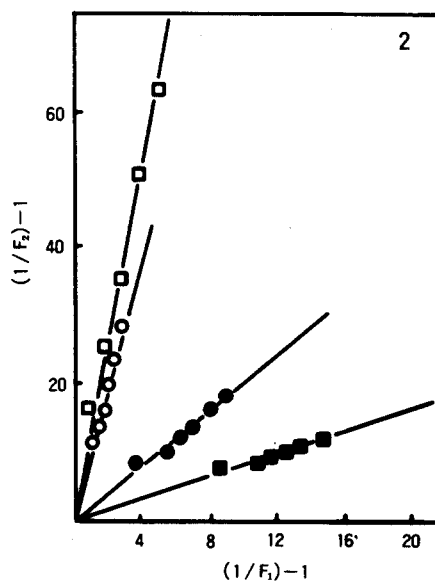
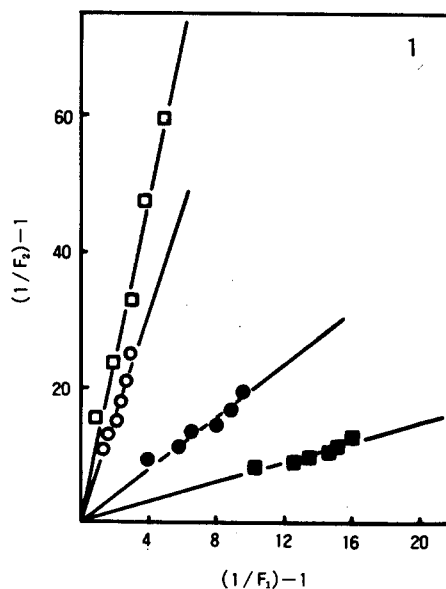


Fig. 2. Plots of $(1/F_2)-1$ vs. $(1/F_1)-1$ for the competitive complexing of soluble ligand and Ps-CE to potassium picrate in dioxane at 25°C. Ligand: 18C6(○), 2HM18C6(●), 2BM18C6(□), DB18C6(■), (1): 1P18C6, (2): 2P18C6

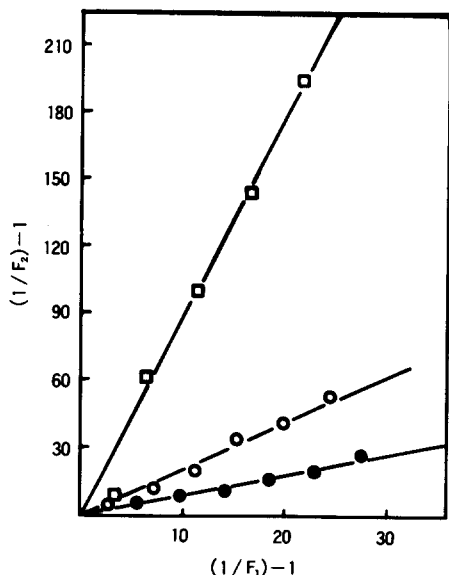


Fig. 3. Plots of $(1/F_2)-1$ vs. $(1/F_1)-1$ for the competitive complexing of soluble ligand and 1P18C6 to sodium picrate in toluene at 25°C. Ligand : 18C6(○), 2HM18C6(●), 2BM18C6(□).

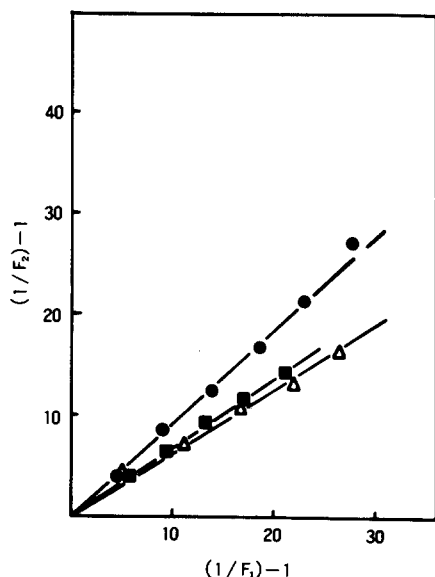


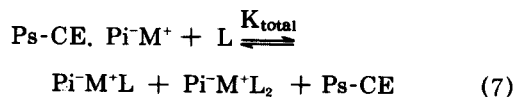
Fig. 4. Plots of $(1/F_2)-1$ vs. $(1/F_1)-1$ for the competitive complexing of soluble ligand and 1P18C6 to sodium picrate in toluene at 25°C. Ligand : 2HM18C6(●), DB18C6(■), 2HM15C5(△).

1:1 및 1:2 착물의 형성

Dioxane에서 1P18C6, 2P18C6와 결합된 potassium picrate에 ligand로서 2HM15C5를 과잉량 첨가할때 $(1/F_1)-1$ 대 $(1/F_2)-1$ 의 도식에서 곡선의 형태가 얻어졌다 (Fig. 5). 이는 과잉의 2HM15C5가 존재할때 $Pi^+M^+L_2$ 형태의 1:2착물이 형성되기 때문⁸으로 보이며, 식(6)와 같은 평형식으로 나타낼 수 있다.



또한, 총괄 평형식은 식(7)로 나타낼 수 있으며, 총괄 평형상수를 K_{total} 이라 하면, 식(1)과 식(6), (7)에서 식(2) 및 식(8), (9)가 성립한다.



$$K_2 = \frac{[Pi^+M^+L_2]}{[Pi^+M^+L][L]} \quad (8)$$

$$K_{total} = \frac{[Pi^+M^+L][Pi^+M^+L_2][Ps-CE]}{[Ps-CE, Pi^+M^+][L]} \quad (9)$$

식(2) 및 식(8), (9)로부터 유도되는 식(10)에서 $(1/F_2)-1$ 대 $[L]$ 로 도식하면 절편 값에서 평형상수 K 를 구할 수 있고, 기울기로 부터 K_2 값을 구할 수 있으며 Fig. 6으로부터 구한 K_2 값을 Table 3에 나타내었다.

$$(1/F_2)-1 \cdot [L] = K + K \cdot K_2 \cdot [L] \quad (10)$$

여기서, Pi^+m 은 spectrophotometer로 측정되는 alkali picrate와 ligand 착물의 농도이며 $Pi^+M^+L + Pi^+M^+L_2$ 이다.

본 실험조건이 $[Pi^+m] \ll [Lo]$ 이므로 $[L] = [Lo] - [Pi^+M^+L] - 2[Pi^+M^+L_2]$ 에서 $[L] = [Lo]$ 라 할 수 있다. 식(10)에 따라 Fig. 5를 재 도식한 결과 (Fig. 6) 1P18C6 일때 $K=9.8849 \times 10^{-3}$, $K_2=680.81$ 을 얻었으며, 2P18C6 일때는 $K=1.2293 \times 10^{-3}$, $K_2=452$ 를 각각 얻었다.

Fig. 6의 편차는 1:1 및 1:2 착물이 경쟁적으로

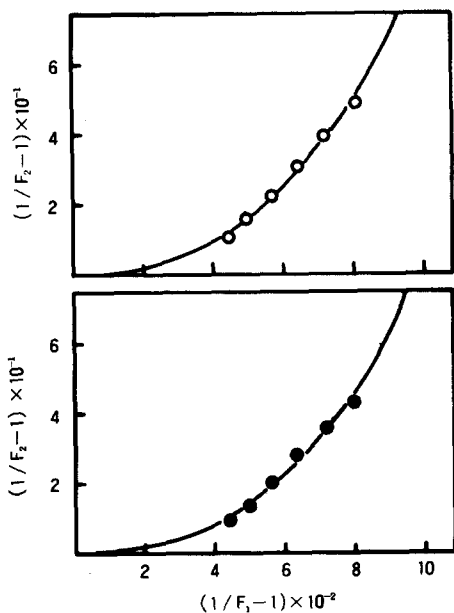


Fig. 5. Plots of $(1/F_2 - 1)$ vs. $(1/F_1 - 1)$ for the competitive complexing of 2HM15C5 and 1P18C6 (○) and 2P18C6 (●) to potassium picrate in dioxane at 25°C.

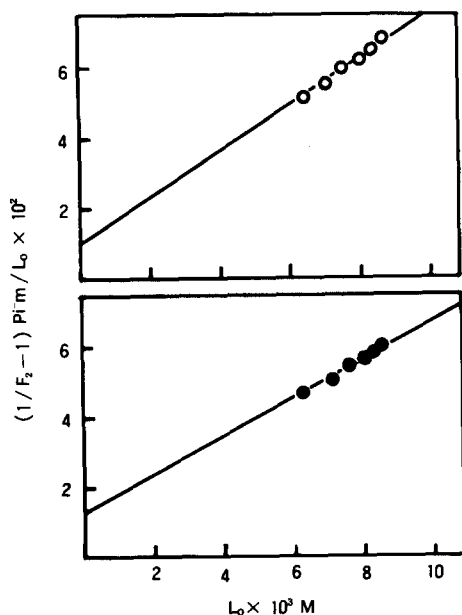
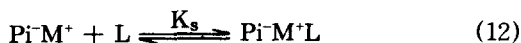
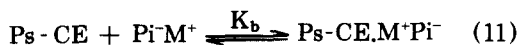


Fig. 6. Plots of $(1/F_2 - 1) \text{Pi m} / L_o$ vs. L_o for 1P18C6 and 2P18C6-bound potassium picrate in dioxane on addition of 2HM15C5 at 25°C. 1P18C6 (○), 2P18C6 (●).

일어나기 때문에 보이며, Ps-CE 류를 사용하여 K 또는 Ks 를 구할때 potassium picrate 일 경우는 Pi^-K^+ 와 1:1 착물을 이루는 1P18C6 또는 2P18C6 를 사용하고, sodium picrate 일때는 Pi^-Na^+ 와 1:1 착물을 이루는 1P15C5, 2P15C5, 1P18C6 또는 2P18C6를 선택하는 것이 좋을 것으로 사려된다.

Dioxane 내에서 착물의 안정도 상수 (K_s)

Dioxane 내에서 alkali picrate 와 ligand 착물의 안정도 상수 K_s 는⁸ 다음과 같이 하여 구하였다. 평형식(1)은 다음의 2가지 평형식으로 나타낼 수 있다.



$$\text{여기서, } K = K_s / K_b \quad (13)$$

따라서, picrate-ligand사이의 안정도 상수 K_s 값은 K_b 값을 알고있는 network polymer / picrate salt / solvent 계¹⁶를 이용, 평형상수 K를 측정된 다음 식(13)으로부터 구할 수 있으며 이 결과를 Table 1~3에 나타내었다.

이들 수치를 다음의 두가지 방법으로 검토한 결과 약 5% 정도의 범위내에서 어느 일정한 값에 도달하고 있음을 알 수 있었는데, 첫째, sodium picrate 일 경우 4가지 서로 다른 Ps-CE를 사용하고, potassium picrate일 경우에는 2가지 Ps-CE를 사용 하였을때의 각각의 K_s 값을 비교한 결과, sodium picrate 일때 2BM18C6에 대하여 1P15C5를 사용한 경우를 제외하고는 그 평균편차가 4.4% 정도 이었으며, potassium picrate 일때는 7.4%이었다. 둘째, alkali picrate가 ligand와 착물로 될때 spectrum 상에 큰 이동이 일어날 경우 K_s 를 직접 구할 수 있는데,^{20,21} 본 실험에서는 dioxane 내에서 sodium picrate와 2BM18C6 사이의 경우 이에 해당하며 (λ_m 의 이동, 347nm $\rightarrow$ 360nm), spectrophotometer 로 직접 측정된 결과 K_s 값은 $1.455 \times 10^5 / M$ 를 나타내었다(Fig.7). 이 값은 2P18C6 를 이용하여 Fig.7 등의 직선의 기울기로 부터

Table 1. Equilibrium Constants, K and Stability Constants, K_s, for Complexes of Sodium Picrates with Crown Ether Ligands in Dioxane at 25°C, Using 1P15C5 and 2P15C5 as Network Polymers

Ligand	1P15C5 ^a		2P15C5 ^b	
	K	K _s × 10 ⁻⁴ / M	K	K _s × 10 ⁻⁴ / M
18C6	3.7959	3.4276	4.4520	3.4770
2-HM-18C6	1.9745	1.7829	2.2344	2.7450
2-BM-18C6	17.6150	15.9063	23.0354	17.9906
DB-18C6	1.0905	0.9847	1.2704	0.9922
2-HM-15C5	0.6914	0.6244	0.8186	0.6393
2-BM-15C5	2.4417	2.2048	2.8885	2.2560

^aK_b = 9.03 × 10³ / M ^bK_b = 7.81 × 10³ / M**Table 2.** Equilibrium Constants, K and Stability Constants, K_s, for Complexes of Sodium Picrates with Crown Ether Ligands in Dioxane at 25°C, Using 1P18C6 and 2P18C6 as Network Polymers

Ligand	1P18C6 ^a		2P18C6 ^b	
	K	K _s × 10 ⁻⁴ / M	K	K _s × 10 ⁻⁴ / M
18C6	3.4460	3.6424	2.7505	3.3527
2-HM-18C6	1.6955	1.7921	1.4591	1.7787
2-BM-18C6	14.9432	15.7950	12.4548	15.1824
DB-18C6	0.8250	0.8720	0.9034	1.1012
2-HM-15C5	0.5731	0.6058	0.5422	0.6609
2-BM-15C5	2.1974	2.3226	1.7755	2.1643

^aK_b = 10.57 × 10³ / M ^bK_b = 12.19 × 10³ / M**Table 3.** Equilibrium Constants, K and Stability Constants, K_s, for Complexes of Potassium Picrates with Crown Ether Ligands in Dioxane at 25°C, Using 1P18C6 and 2P18C6 as Network Polymers

Ligand	1P18C6 ^a		2P18C6 ^b	
	K	K _s × 10 ⁻⁴ / M	K	K _s × 10 ⁻⁴ / M
18C6	7.7562	94.1293	9.8935	98.9947
2-HM-18C6	1.8662	22.6478	2.0088	20.0997
2-BM-18C6	12.0610	146.3720	12.9494	129.5716
DB-18C6	0.7396	8.9757	0.8225	8.2297
2-HM-15C5	9.8849 × 10 ⁻³	0.1199	1.2293 × 10 ⁻²	0.1230
		(K ₂ = 680.81)		

^aK_b = 121.36 × 10³ / M ^bK_b = 100.06 × 10³ / M

K_b를 구하여^{9,22} 간접적으로 구한 값과 거의 비슷함을 알 수 있다.

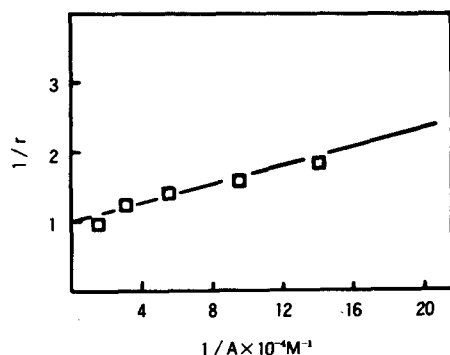
Dioxane 내에서의 K와 K_s는 2HM15C5 < DB18C6 < 2HM18C6 < 2BM15C5 < 18C6 < 2BM18C6의 순으로 증가하였는데, 이는 crown 고리의 치환기 종류, 공동의 크기 및 용매의 영향을 받기 때문으로²³⁻²⁵ 생각된다.

또한, 4가지 ligand에 대한 sodium 및 potassium

picrate의 선택성, K_s(Pi-K⁺) / K_s(Pi-Na⁺)은 ligand가 18C6, 2HM18C6, 2BM18C6, DB18C6이었을 때, 각각 27.4, 12.7, 9.20, 9.12로 나타났으며, 이처럼 potassium picrate-ligand 착물의 K_s값이 sodium picrate-ligand 착물의 K_s값보다 더 큰 이유로서는 crown 공동의 크기와 양이온 지름의 상호관계 때문으로 보인다.

Table 4. Equilibrium Constants, K, for Complexes of Sodium Picrates with Crown Ether Ligands in Toluene at 25°C, Using 1P15C5, 2P15C5, 1P18C6 and 2P18C6 as Network Polymers

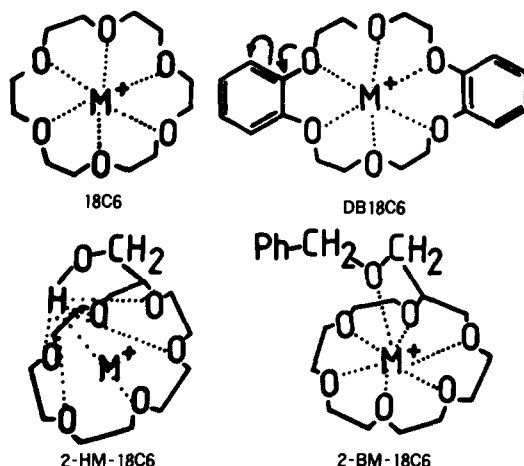
Ligand	1P15C5	2P15C5	1P18C6	2P18C6
18C6	2.6115	3.0020	2.2174	2.1084
2-HM-18C6	1.0749	1.2664	0.9974	0.8720
2-BM-18C6	13.4452	14.6482	9.2306	7.8335
DB-18C6	0.9771	1.0477	0.6058	0.5254
2-HM-15C5	0.6409	0.7389	0.6054	0.5319

**Fig. 7.** Binding of sodium picrate to the 2BM18C6 in dioxane at 25°C. $A = [\text{free picrate } \text{Pi}^- \text{M}^+]$ $r = [\text{Ps-CE} \cdot \text{Pi}^- \text{M}^+] / [\text{Ps-CEo}]$ **Table 5.** Equilibrium Constants, K, for Complexes of Potassium Picrates with Crown Ether Ligands in Toluene at 25°C, Using 1P18C6 and 2P18C6 as Network Polymers

Ligand	1P18C6	2P18C6
18C6	6.4400	7.1088
2-HM-18C6	0.5666	0.5800
2-BM-18C6	6.9941	7.1757
DB-18C6	0.4903	0.5420

Toluene 내에서의 상대적 친화도

Toluene 에서는 alkali picrate의 불용성으로 인하여 결합상수 K_b 를 구할 수 없고 따라서 K_s 값도 구할 수 없지만 평형상수 K (Table 4,5)를 비교함으로써 alkali picrate에 대한 ligand의 상대적인 친화도를 알 수 있다. 이 결과 Table 6에서 보는 바와같이 dioxane 내에서의와 같은 $2\text{HM}15\text{C}5 < \text{DB}18\text{C}6 < 2\text{HM}18\text{C}6 < 18\text{C}6 < 2\text{BM}18\text{C}6$ 의 순이었다. 이러한 경향은 주로 산소 결합 site의 염기성도, crown

**Fig. 8.** The relationship between structure and complexing abilities of the soluble ligand-picrate complexes.

공동의 크기 및 crown 고리의 치환기에 의해 영향을 받기 때문이라^{23,24} 생각된다.

즉, 2HM18C6의 K_s 값이 낮은 이유는 crown 고리의 치환기의 $-\text{OH}$ 기 수소와 crown 고리의 산소와의 coordination 결과로 보이며, DB18C6는 공명효과에 의하여 crown 고리의 산소 전자밀도가 감소하기 때문이라 생각되며, 2BM18C6의 경우 18C6보다 거의 15배 정도 크게 나타나는데 이는 축채효과에 기인한 것으로 사려된다(Fig.8).

결론

고분자 물질로 지지된 crown ether를 이용하여, 비극성 용매 내에서 alkali picrate와 가용성 crown

Table 6. Equilibrium Constants, K , of the Reaction $\text{Ps-CE} \cdot \text{Pi}^-\text{M}^+ + \text{L} \xrightleftharpoons{K} \text{Ps-CE} + \text{Pi}^-\text{M}^+\text{L}$ for Sodium and Potassium Picrate in Toluene at 25°C

Ligand	sodium ^a		potassium ^b	
	K	K rel ^c	K	K rel ^c
18C6	3.0020	2.865	6.4400	13.135
2-HM18C6	1.2664	1.209	0.5666	1.156
2-BM18C6	14.6482	13.981	6.9941	14.265
DB18C6	1.0477	1.000	0.4903	1.000
2-HM15C5	0.7389	0.705		

^a Ps-CE : 2P15C5 ^bPs-CE : 1P18C6^c K rel = $K(\text{ligand}) / K(\text{DB18C6})$.

ether류의 안정도 상수를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 서로 다른 Ps-CE를 사용하여 간접적으로 구한 안정도 상수 K_s 와 어느 특정한 crown ether에 대하여 직접 측정한 K_s 를 비교한 결과 Ps-CE를 사용하는 방법이 비극성 용매내에서 가용성 crown ether와 alkali picrate 착물의 안정도 상수를 구하는데 있어서, 측정의 용이함과 신뢰도 면에서 유리한 방법이었다.

2. Dioxane 내에서 crown ether와 alkali picrate의 착물 형성에서는 crown 공동과 이온의 상대적인 크기, crown 고리의 치환기등에 영향을 받았으며, 착물의 안정도 상수는 $1 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6 / M$ 범위의 값을 나타내었다.

3. Toluene 에서는 평형상수 K 를 비교 함으로써 alkali picrate에 대한 crown ether의 상대적인 친화도를 구할 수 있었으며, dioxane 에서와 같은 경향인 2HM15C5 < DB18C6 < 2HM18C6 < 18C6 < 2BM18C6 의 순으로 증가 하였다.

감 사: 본 연구는 한국과학재단 연구비 지원에 의하여 이루어진 것이며, 이에 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. J. E. Gordon and R. E. Kunita, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3903(1977).
2. G. W. Gokel and W. P. Weber, *J. Chem. Ed.*, **55**, 350(1978).
3. W. P. Weber and G. W. Gokel, *J. Chem. Ed.*, **55**, 429(1978).
4. F. Montanari and P. Tundo, *J. Org. Chem.*, **46**, 2125(1981).
5. K. Naemura, I. Ebashi, and A. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3057(1985).
6. Y. Takeda, H. Yano, M. Ishibashi, and H. Isozumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 72(1980).
7. M. H. Abraham and H. C. Ling, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 469(1982).
8. R. Sinta, P. S. rose, and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4337(1983).
9. R. Sinta, B. Lamb, and J. Smid, *Macromolecules*, **16**, 1382(1983).
10. Y. Takeda, Y. Wada, and S. Fuiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3727(1981).
11. Y. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 526(1981).
12. R. A. Bartsch, B. P. Czech, S. I. Kang, and L. E. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4997(1985).
13. R. A. Bannard and J. G. Purdon, *Can. J. Chem.*, **62**, 926(1984).
14. R. Sinta and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6962(1981).
15. W. Y. Xu and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3790(1984).

16. J. H. Shim, K. B. Chung, E. H. Chung, and S. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **12**, 63(1988).
17. D. N. Reinhoudt, F. D. Johg, and E. M. V. D. Vondervoort, *Tetrahedron*, **37**, 1985(1981).
18. R. A. Schultz, D. M. Dishong, and G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 625(1982)
19. M. D. Jackson and W. R. Gilkerson, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 328(1979).
20. U. Takaki, Hogen Esch, T. E, and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6760(1971).
21. M. Bourgoïn, K. H. Wong, J. Y. Hui, and J. Smid *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3462(1975).
22. I. M. Klotz, F. M. Walker, and R. B. Pivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1486(1946).
23. R. Ungaro, B. E. Haj, and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5198(1975).
24. R. Sinta, B. Lamb, and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **16**, 1382(1983).
25. W. Tadahiro and J. Smid, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4618(1986).