

## 폴리아민류를 작용기로 하는 킬레이트수지의 합성 및 분석적 응용

金善惠\* · 朴正殷 · 朴冕用†

大邱大學校 自然科學大學 化學科

† 建國大學校 理科學大學 化學科

(1992. 1. 3 접수)

## Synthesis and Analytical Application of Chelating Resins Containing Polyamines

Sun Deuk Kim\*, Jung Eun Park, and Myon Yong Park†

Department of Chemistry, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea

† Department of Chemistry, Konkuk University, Seoul 133-701, Korea

(Received January 3, 1992)

**요 약.** 폴리아민 리간드인 Diethylenetriamine(dien), Triethylenetetramine(trien), Tetraethylenepentamin(tetren) 및 Pentaethylenhexamine(penten)을 Chloromethylated Polystyrene( $\text{Cl-}$ ) 수지에 반응시켜 각기  $\text{D}_L$ -Dien,  $\text{D}_L$ -Trien,  $\text{D}_L$ -Tetren 및  $\text{D}_L$ -Penten 수지를 합성한 후 Bjerrum법으로 pH를 측정하여 산해리상수 및 금속과의 안정도상수를 결정하였으며, Van't Hoff 식에 의해  $\Delta H$ 와  $\Delta G$ 도 구하였다. 이들 수지의 안정도상수( $\log k_1$ )는 금속이온의 종류에 따라  $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)}$ 의 순으로 감소하였으며, 수지중 주개 원자인 질소수가 증가함에 따라  $\text{D}_L$ -Dien  $<$   $\text{D}_L$ -Trien  $<$   $\text{D}_L$ -Tetren  $<$   $\text{D}_L$ -Penten의 순으로 증가하였다. 그리고 pH 변화에 대한 금속이온의 흡착량 및 분리도를 시험해 본 결과 이들 금속이온과의 안정도상수값의 순서와 일치하였다.

**ABSTRACT.** The polyamine resins were synthesised by reacting amines such as diethylenetriamine (dien), triethylenetetramine(trien), tetraethylenepentamine(tetren), and pentaethylenhexamine(penten). Stepwise dissociation constants of amines, enthalpy and free energy of metal chelate were determined. Formation constants ( $\log k_1$ ) of metal chelates were in order of  $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)}$  and tendency of stabilities were proportional to nitrogen numbers of ligand such as dien  $<$  trien  $<$  tetren  $<$  penten. Elutational selectivities of metal ions on resin were agreed to formation constants of metal chelates.  $\Delta H$  and  $\Delta G$  were calculated by Van't Hoff equation. Stability constants ( $\log k_1$ ) of metallic complexes were in order of  $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)}$ , and tendency of stabilities were  $\text{D}_L$ -Dien  $<$   $\text{D}_L$ -Trien  $<$   $\text{D}_L$ -Tetren  $<$   $\text{D}_L$ -Penten. The elutational selectivities of metal ions were agreed to stability constants of metal chelates.

### 서 론

수용액 중의 금속이온들과 킬레이트를 잘 형성하는 리간드를 이용하여 여러가지 킬레이트 수지가 개발되어 금속이온의 흡착 및 분리에 이용되고 있다.<sup>1-6</sup>

Mahol 등<sup>7</sup>은 4% 및 10% 디비닐벤젠 수지에 작

용기로 ketoiminocarboxylic acid를 포함하는 킬레이트 수지를 합성하고 pH 변화에 따른 여러 금속이온의 분포계수를 구하였다. Phillips 등<sup>8</sup>은 hexylthioglycolate 수지를 합성하여 Hg(II) 및 전이금속의 흡착과 분리에 이용하였고, Moyer 등<sup>9</sup>은 XAD-4 수지를 이용하여 U(VI) 및 전이금속을 분리하였다.

특히 Suzuki 등<sup>10</sup>은 스티렌디비닐벤젠수지를 이용하여 dien 유도체를 작용기로 하는 집게형 아민 킬레이트 수지를 합성하였으며 pH 변화에 대한 전이금속이온의 흡착능을 조사하고, 그 결과 dien에 대한 이들 전이금속이온의 안정도상수값의 순서와 잘 일치함을 확인하였다. J. Dingman 등<sup>11</sup>은 폴리에틸렌수지에 폴리아민류 리간드를 이용하여 여러 전이금속이온들의 pH 변화에 따른 흡착량의 변화를 확인하였으며 흡착된 금속이온들을 컬럼법으로 분리하여 정량도 시도하였다.

지금까지 금속이온의 분리 및 흡착을 목적으로 킬레이트 수지를 합성하여 왔으나 이들 수지의 작용기에 대한 산해리상수 및 금속이온과의 안정도상수를 결정한 연구는 별로 많지 않다.

따라서 본 연구에서는 집게형 디비닐벤젠 아민수지보다 합성방법이 용이하고 수율이 좋은 사슬형 아민수지들을 얻기 위해 디비닐벤젠 클로로메틸레이트 수지에 아민기수가 서로 다른 리간드인 dien, trien, tetren 및 penten을 반응시켜 수지들을 합성하고, Bjerrum법<sup>12-15</sup>에 따라 산해리상수 및 전이금속과의 안정도상수를 결정하여 아민류 사슬길이의 변화에 따른 이들 상수값의 특성 및 전이금속이온 흡착능을 비교하고자 한다.

### 실 험

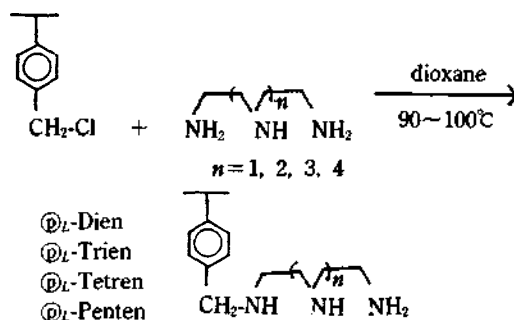
**시약 및 기기.** Chloromethylated polystyrene 수지는 Wako제 시약으로 염소함량이 5.098 mmol/g (300~400 mesh)인 것을 사용하였으며, 폴리아민류인 diethylenetriamine(dien), triethylenetetramine(trien), tetraethylenepentamine(tetren) 및 pentaethylenehexamine(penten) 등은 Fluka제 특급시약을 사용하였다.

금속염은 Merck제 특급시약을, 과염소산은 특급시약을 정제하지 않고 수산화칼륨 표준용액으로 농도를 결정하여 사용하였다. 합성된 수지의 아민기는 Shimadzu Model IR 440 Infrared Spectrophotometer로 확인하였으며, 이들 아민기 중 질소는 CHN Coder MT-3와 반미량 킬달법<sup>16</sup>으로 정량하였다. pH는 Metrohm 605 pH Meter를 사용하여 각 온도에서 표준 완충액으로 전극을 보정한 후 측정하

였다. 또한 실험에 사용된 유리기기는 검정된 DIN계 마이크로 뷰렛 및 검정용 피펫을 25°C에서 보정하여 사용하였다.

**폴리아민 킬레이트 수지의 합성.** Chloromethylated polystyrene 수지 10 g과 1,4-dioxane 200 ml에 dien 20 ml, trien 30 ml, tetren 40 ml 그리고 penten 50 ml를 각각 넣은 후 90~100°C에서 48시간 이상 환류시켜 진한 노란색으로 변한 수지를 얻었다.

이들 아민기를 갖는 킬레이트수지의 화학반응은 간단히 표현하면 아래와 같다.



합성된 수지들을 싹싹 장치에서 디옥산 용매로 남은 미반응물을 추출 제거하고 에틸에테르와 증류수로 씻은 후 데시케이터에 보관 사용하였다.

**해리상수 및 안정도상수의 결정.** 측정용기는 실험하는 동안 공기의 접촉을 방지하기 위해 질소 기류하에서 pH를 측정하였다. 이온세기는 1.0 M KNO<sub>3</sub>로 조절하고, 대조금속이온으로는 모든 pH에서 착물을 생성하지 않는 0.1 M MgCl<sub>2</sub>을 선택하였으며, HClO<sub>4</sub>는 0.1038 M을 사용하였다. 리간드에 결합된 수소이온의 평균수( $\bar{n}$ )는 산 및 금속의 농도를 일정하게 하고 아민의 농도를 변화시키면서 용액의 pH를 측정된 후 리간드에 결합된 수소이온의 전체 농도를 구하여 Bjerrum법에 의한 산해리상수를 구하는 식에 대입하여 구하였다. 합성한 수지의 해리상수에 대한 온도 경향성을 알아보기 위해 15, 25 및 35±0.1°C에서 각각 측정하여 Van't Hoff 식에 의해 열역학적 상수값을 계산하였다.

금속이온과의 착물생성에 따른 안정도상수는 MgCl<sub>2</sub> 대신 각 금속이온을 부가시켜 pH를 측정 후 각 수지의 분율 및 결합된 수소이온의 평균수를 구하고  $\bar{n}=1$ 인 경우와  $\bar{n}=2$ 인 경우를 결정하였다.

**금속이온의 흡착성과 분리.** 합성된 폴리아민수지

0.1 g에 금속이온과 각 pH별 완충용액을 넣어 24시간 후 거르고 남아 있는 용액 중의 금속이온의 농도를 원자흡수분광법으로 흡착량을 조사하였다. 금속이온의 분리는 1.1 cm<sup>2</sup>×12 cm의 파이렉스 유리관에 수지 3.0 g을 채우고 1.0×10<sup>-3</sup> M의 금속염용액 1 ml를 수지에 흡착시켜 3.16×10<sup>-4</sup> M과 1×10<sup>-1</sup> M의 염산용액을 사용하여 0.2 ml/min의 유속으로 분리하였다.

### 결과 및 고찰

**합성된 수지의 적외선 스펙트럼.** Chloromethylated polystyrene 수지에 폴리아민리간드를 Pasto 등<sup>17</sup>이 발표한 phenacyl halide의 가용매화 반응에 카니즘에 따라 반응시켜 얻어진 킬레이트 수지를 적외선법으로 확인한 결과는 Table 1과 같다. 출발물

질의 chloromethylated polystyrene 수지의 염소는 1,280 cm<sup>-1</sup>에서 센 흡수봉우리를 나타내었으며, 디비닐벤젠의 C=C 이중결합은 1,620 cm<sup>-1</sup>에서, C-H 신축진동은 2,900 cm<sup>-1</sup> 근처에서 나타났다. 합성된 폴리아민 킬레이트수지들의 적외선 스펙트럼에서는 1,280 cm<sup>-1</sup>에서 염소의 흡수봉우리가 아주 작아졌으며, 아민기의 흡수봉우리가 1,580 cm<sup>-1</sup>와 3,300 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 것으로 보아 polystyrene에 아민기가 결합됨을 알 수 있다.

**수지중 아민기의 정량.** 폴리아민 킬레이트수지 중 아민기의 정량은 C.H.N 원소분석법과 마이크로 킬달법으로 질소를 정량하여 Table 2에 나타내었다. Table 2의 결과와 같이 질소 분석값을 킬레이트수지 1 g당 dien, trien, tetren 및 penten의 mmol 수로 환산하여 보면 2.30, 1.98, 1.64 및 1.31으로 그 순서는  $\text{Dien} > \text{Trien} > \text{Tetren} > \text{Penten}$ 으로

Table 1. Characteristic infrared spectral bands of chloromethylated polystyrene resin and polymer supported polyamine resins

Resin	Cl	C=C	C-H <sup>ar</sup>	C-H <sup>al</sup>	C-N	N-H
Ⓟ	1280 s	1620 s	2900 s	1450 s	—	—
Ⓟ <sub>L</sub> -Dien	1280 wb	1620 wb	2940 sb	1460 sb	1140 wb	3300 b 1580 b
Ⓟ <sub>L</sub> -Trien	1280 wb	1620 wb	2940 sb	1460 sb	1140 wb	3300 b 1580 b
Ⓟ <sub>L</sub> -Tetren	1280 wb	1620 wb	2940 sb	1460 sb	1140 wb	3300 b 1580 b
Ⓟ <sub>L</sub> -Penten	1280 wb	1620 wb	2940 sb	1460 sb	1140 wb	3300 b 1580 b

Values in cm<sup>-1</sup>; s; strong; b; broad; w; weak. Band positions determined with shimadzu IR-440 spectrophotometer.

Table 2. Analytical data and amount of ligand incorporated into chloromethylated polystyrene resin

Resin	Analytical data/%		Amount of ligand incorporated <sup>a</sup> (mmol/g-resin)	Conversion/% <sup>b</sup>	Kjeldahl method (mmol/g-resin)
	Cl	N			
Ⓟ	18.1				
Ⓟ <sub>L</sub> -Dien		9.66	2.30	60.4	2.29
Ⓟ <sub>L</sub> -Trien		11.06	1.98	60.4	1.98
Ⓟ <sub>L</sub> -Tetren		10.73	1.63	53.4	1.64
Ⓟ <sub>L</sub> -Penten		10.99	1.31	51.3	1.31

<sup>a</sup>Calculated from the nitrogen content. (mmol/g-resin)=%N/14n×10, where %N=% nitrogen in product and n=number of nitrogen. <sup>b</sup>% Conversion=%N/14n×[(L-35.5)%Cl/100+35.5]{%Cl/100}, where %Cl=% Chlorine in the original chloromethylated polystyrene, L=ligand molecular weight minus 1.

폴리아민류의 고리길이가 길어짐에 따라 합성수율이 적어졌는데 이는 거대분자인 수지에 리간드인 폴리아민류의 사슬길이가 길어짐에 따라 폴리아민들이 부자유하여 입체장에<sup>18,19</sup>를 많이 받아 수지에 결합하기 어렵기 때문이며, 폴리아민류의 질소정량만으로는 중합체가 만들어 지는 정도를 알 수 없지만 합성수율은 질소 분석치로부터 계산될 수 있다. 그리고 합성수율이 51~60% 정도로 낮은 것은 일부 폴리아민류의 양끝의 일차아민이 서로 다른 위치의 염소와 치환하여 다리 걸친 중합체가 많이 생겨 다른 폴리아민 분자가 결합할 수 없기 때문으로, 이와 같은 경향은 사슬이 길수록 더 큰 영향을 미칠 것이며, 이것은 Table 2의 수지 1g당 합성된 폴리아민류의 분석의 결과와 일치된다.

**양성자 첨가반응의 산해리상수.** 폴리아민류의 해리상수 측정에 관한 연구로는 Bjerrum법을 이용하여 Jonassen 등<sup>12</sup>에 의해 dien, trien, tetren에 대한 연구가 발표되었으며, Schwarzenbach 등<sup>20</sup>은 tetren 이하 여러 폴리아민류의 염산염을 만들어 수용액 중에서 염기인 수산화칼륨용액으로 적정하여

중화적정곡선으로부터 구하는 그래픽법으로 상수를 결정하였다. 이와 같이 폴리아민류의 산해리상수를 결정하기 위해 Bjerrum법과 그래픽법이 많이 이용되어 왔다. 그러나 본 연구에 이용한 폴리아민기중의 기능기인 아민류의 산해리상수를 결정할 때 그래픽법은 반응 평형시간에 도달하는데 4시간 이상이 소요되어 염기로 수지의 산염을 적정하는데 부적당하므로 충분히 반응시켜 평형에 도달한 후 pH를 측정하는 Bjerrum법으로 택하였다.

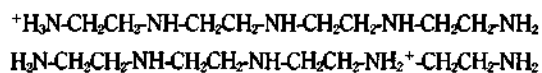
실험에 사용된 폴리아민 수지는 아민 작용기를 3~6개 포함하고 있으며 양성자 첨가반응에서 수용액 중의 [H<sup>+</sup>]와 폴리아민의 농도비에 따라 수용액의 pH에 영향을 주고, 폴리아민의 농도가 증가하여 농도비 값이 바뀔 때마다 새로운 평형이 이루어지게 되어 단계적인 해리반응이 일어난다. 각각의 단계적 산해리상수의 온도에 대한 경향성을 알아보기 위해 15, 25, 35±0.1°C 에서 각각의 pH에 따른 해리상수값들을 결정하여 Table 3에 나타내었다. 온도가 10°C 올라감에 따라 산해리상수값은 0.02 정도 작아졌으며 온도가 높을수록 해리가 잘 일어

Table 3. Dissociation constants and thermodynamic values of polymer supported polyamine resins

Resin	Dissociation constants	15°C	25°C	25°C	$\Delta H_{298}$	$\Delta H_{308}$	$-\Delta G_{298}$	$-\Delta G_{296}$	$-\Delta G_{308}$
①L-Dien	pK <sub>1</sub>	3.55	3.30	3.03	9.86	11.38	4.68	4.50	4.27
	pK <sub>2</sub>	7.50	7.25	6.97	9.50	11.80	9.88	9.89	9.83
	pK <sub>3</sub>	9.25	9.05	8.85	8.01	8.27	12.19	12.33	12.47
②L-Trien	pK <sub>1</sub>	3.10	2.82	2.61	11.03	8.82	4.09	3.85	3.68
	pK <sub>2</sub>	5.80	5.54	5.29	9.86	10.67	7.64	7.56	7.45
	pK <sub>3</sub>	8.60	8.36	8.15	9.34	9.07	11.33	11.40	11.48
	pK <sub>4</sub>	10.06	9.85	9.67	7.89	7.77	13.25	13.44	13.63
③L-Tetren	pK <sub>1</sub>	2.32	2.07	1.81	9.86	10.88	3.05	2.82	2.54
	pK <sub>2</sub>	3.64	3.34	3.04	11.62	12.72	4.79	4.56	4.28
	pK <sub>3</sub>	6.88	6.61	6.35	10.84	10.83	9.07	9.01	8.95
	pK <sub>4</sub>	8.11	7.88	7.62	9.23	10.62	10.69	10.74	10.74
	pK <sub>5</sub>	9.92	9.68	9.45	9.23	9.78	13.07	13.20	13.32
④L-Penten	pK <sub>1</sub>	2.17	1.88	1.52	11.58	14.01	2.86	2.56	2.14
	pK <sub>2</sub>	3.01	2.69	2.34	12.60	14.01	3.07	3.67	3.29
	pK <sub>3</sub>	6.03	5.75	5.49	10.99	11.13	7.95	7.84	7.73
	pK <sub>4</sub>	8.58	8.34	8.10	9.27	10.20	11.20	11.37	11.41
	pK <sub>5</sub>	9.19	8.92	8.70	10.68	9.41	12.11	12.16	12.26
	pK <sub>6</sub>	10.60	10.33	10.11	10.92	8.99	13.87	14.08	14.25

$C_{HClO_4} = 0.1037 M$ ,  $C_{KNO_3} = 1.0 M$ ,  $C_{MgCl_2} = 0.1 M$ .

남을 알 수 있었다. 또한 Van't Hoff 식으로 얻어진 열역학적인 상수값들을 계산하여 Table 3에 나타내었다. 온도에 대한 산해리상수값의 규칙적인 변화만큼 폴리아민 킬레이트수지에서의 엔탈피 변화는 규칙성을 볼 수 없었다. 어느 경우에도 마찬가지지만 예로  $\textcircled{L}$ -Tetren의 경우를 보면 두 가지 형태



즉, 일차와 이차 아민기에 결합하는 양성자가 존재하는데 이때 이차 아민기보다는 일차 아민기에 결합하는 것이 정전기적인 반발력이 작으므로 반응이 유리하게 되어 엔탈피가 큰 값을 가지게 되며,  $pK_4$ 와  $pK_5$ 의 경우는 다른 상수보다 엔탈피의 변화가 더 작았는데 이 이유는 네번째와 다섯번째에 붙어 있는 두 개의 양전하 사이의 반발력 때문인 것으로 생각할 수 있다<sup>21</sup>.

Table 4는 리간드인 dien, trien 및 tetren의 양

Table 4. Dissociation constants of polyamine ligand

Polyamine ligand	T <sup>o</sup> C	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>	pK <sub>5</sub>
Dien	30	4.78	9.23	9.94		
	40	4.59	8.94	9.68		
Trien	30	3.89	7.01	9.36	9.99	
	40	3.76	6.79	9.14	9.76	
Tetren	25	2.65	4.25	4.25	9.8	9.92

Table 5. pH measurements of Copper (II) and  $\textcircled{L}$ -Dien at 25<sup>o</sup>C  $C_{Cu(II)}=0.0943 M$ ,  $C_{KNO_3}=1.00 M$ ,  $C_{HClO_4}=0.1037 M$

$C_{\textcircled{L}\text{-Dien}}$	pH	Cs	$\bar{n}_{\textcircled{L}\text{-Dien}}$	$C'_{\textcircled{L}\text{-Dien}}$	$C''_{\textcircled{L}\text{-Dien}}$	$p[\textcircled{L}\text{-Dien}]$	$\bar{n}$
0.0353	1.875	0.0904	2.964	0.0305	0.0048	15.51	0.048
0.0412	2.035	0.0945	2.948	0.0321	0.0091	15.01	0.097
0.0580	3.130	0.1030	2.597	0.0397	0.0183	11.84	0.194
0.0804	3.667	0.1035	2.300	0.0450	0.0390	10.45	0.414
0.0986	3.883	0.1036	2.207	0.0469	0.0517	9.964	0.548
0.1060	3.988	0.1036	2.170	0.0477	0.0583	9.727	0.618
0.1125	4.127	0.1036	2.129	0.0487	0.0638	9.420	0.677
0.1228	4.191	0.1036	2.113	0.0490	0.0738	9.281	0.783
0.1431	4.926	0.1037	1.975	0.0525	0.0906	7.741	0.961
0.1451	5.683	0.1037	1.978	0.0524	0.0927	6.229	0.983
0.1571	6.731	0.1037	1.768	0.0587	0.0984	4.185	1.043
0.1725	7.031	0.1037	1.620	0.0640	0.1085	1.151	1.151

성자 첨가 반응의 산해리상수를 발표된 연구자료<sup>12</sup>에서 수록하였다. 킬레이트수지에 작용기로 쓰이는 아민류의 결정된 산해리상수값과 비교하여 보면 아민류 리간드의 해리상수값이 수지에 합성된 아민류의 해리상수값보다 작은 값을 나타내고 있는데, 이러한 사실은 폴리아민류에 수지가 결합되어 수지의 거대분자인 수지 자체의 성질과 입체장애를 받아 양성자와의 반응에 영향을 주어 반응이 쉽게 일어나지 않는 것으로 생각된다.

금속이온과의 안정도상수. Table 5는 Cu(II) 이온과의  $\textcircled{L}$ -Dien의 안정도상수를 결정하기 위해 산해리상수와 같은 조건에서  $\textcircled{L}$ -Dien의 농도를 변화시키면서 pH를 측정하여 각 항의 상수를 계산한 값이다.

Fig. 1는 Table 5의 금속이온과 최대 평균 배위수  $\bar{n}$ 와  $p(\textcircled{L}\text{-Dien})$ 에 대하여 도시한 생성곡선으로 이 Fig. 1로부터 수지간의 결합비에 따른 안정도상수를 결정하였으며, Table 6은 각 온도에서 결정된 상수 및 열역학적인 상수값이다. 같은 방법으로  $\textcircled{L}$ -Trien,  $\textcircled{L}$ -Tetren 및  $\textcircled{L}$ -Penten의 여러 금속이온과의 안정도상수도 생성곡선에 의해 결정하여 Table 7~9에 각각 나타내었다.

합성된 킬레이트 수지와 금속 착물의 경우 Cu(II) 이온을 제외하고는 1:1 및 1:2 착물을 잘 형성함이 확인되었으며 각 금속에 대한 착물의 안정도상수값을 보면 Fig. 2에서 볼 수 있는 것 같이 수지중 주계원자의 질소수가 증가할수록 즉,  $\textcircled{L}\text{-Dien} > \textcircled{L}\text{-$

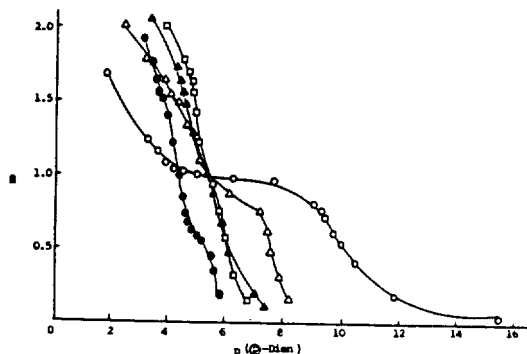


Fig. 1. Formation curves for @<sub>L</sub>-Dien and metal ions at 25°C. Cu(II), ○; Ni(II), △; Cd(II), ▲; Zn(II), □; Co(II), ●.

Table 6. Stability constants and thermodynamic values for @<sub>L</sub>-Dien and metal ions. ΔG values in kcal/mol

Resin	Metal	T°C	log k <sub>1</sub>	log k <sub>2</sub>	-ΔG <sub>1</sub>	-ΔG <sub>2</sub>
@ <sub>L</sub> -Dien	Cu(II)	15	9.96		13.13	
		25	9.98		13.60	
		35	9.91		13.96	
	Ni(II)	15	7.59	4.25	10.01	5.60
		25	7.60	4.26	10.36	5.81
		35	7.57	4.23	10.67	5.96
	Zn(II)	15	6.12	4.88	8.07	6.44
		25	6.11	4.82	8.33	6.57
		35	6.05	4.82	8.52	6.79
	Cd(II)	15	6.17	4.87	8.13	6.14
		25	6.13	4.86	8.35	6.63
		35	6.07	4.86	8.55	6.85
	Co(II)	15	5.23	4.23	6.89	5.58
		25	5.10	4.11	6.95	5.61
		35	5.09	4.04	7.17	5.69

Trien>@<sub>L</sub>-Tetren>@<sub>L</sub>-Penten의 순으로 증가하였다. 이와 같은 결과는 폴리아민리간드들의 주계원자수가 증가하면 일반적으로 금속이온과 안정한 킬레이트를 생성<sup>22,23</sup>한다는 사실과 잘 일치하며, 이러한 경향은 Crown 화합물<sup>24,25</sup>이나 Azacrown 화합물<sup>26</sup>에서도 같은 결과를 나타낸다.

또한 Fig.3에서 알 수 있는 것 같이 각 금속이온들의 d궤도의 전자수에 따른 안정도상수값은 Irving-Williams 계열<sup>27,28</sup>과 잘 일치함을 알 수 있었다. Table 10의 폴리아민리간드의 5가지 금속이온과의

Table 7. Stability constants and thermodynamic values for @<sub>L</sub>-Trien and metal ions. ΔG values in kcal/mol

Resin	Metal	T°C	log k <sub>1</sub>	log k <sub>2</sub>	-ΔG <sub>1</sub>	-ΔG <sub>2</sub>
@ <sub>L</sub> -Trien	Cu(II)	15	11.56	5.91	15.23	7.78
		25	11.61	5.93	15.83	8.08
		35	11.66	5.97	16.43	8.41
	Ni(II)	15	9.31	4.92	12.27	6.48
		25	9.26	4.92	12.62	6.71
		35	9.26	4.93	12.04	6.95
	Zn(II)	15	6.81	3.49	8.97	4.60
		25	6.85	3.50	9.34	4.77
		35	6.92	3.51	9.76	4.95
	Cd(II)	15	7.28	3.21	9.60	4.23
		25	7.27	3.21	9.91	4.38
		35	7.27	3.22	10.25	4.54
Co(II)	15	5.67	2.94	7.47	3.87	
	25	5.67	2.94	7.73	4.01	
	35	5.67	2.94	7.99	4.14	

Table 8. Stability constants and thermodynamic values for @<sub>L</sub>-Tetren and metal ions. ΔG values in kcal/mol

Resin	Metal	T°C	log k <sub>1</sub>	log k <sub>2</sub>	-ΔG <sub>1</sub>	-ΔG <sub>2</sub>
@ <sub>L</sub> -Tetren	Cu(II)	15	13.62	10.82 <sup>a</sup>	17.93	14.26 <sup>b</sup>
		25	13.31	10.70 <sup>a</sup>	18.15	14.59 <sup>b</sup>
		35	13.27	10.72 <sup>a</sup>	18.70	15.11 <sup>b</sup>
	Ni(II)	15	9.15	4.49	12.05	5.92
		25	9.67	5.07	13.21	6.91
		35	9.62	5.00	13.55	7.04
	Zn(II)	15	7.09	4.37	9.34	5.75
		25	7.15	4.37	9.75	5.96
		35	7.15	4.38	10.09	6.17
	Cd(II)	15	7.53	3.74	9.92	4.93
		25	7.49	3.74	10.22	5.10
		35	7.49	3.74	10.55	5.28
	Co(II)	15	6.10	3.54	8.03	4.66
		25	6.10	3.54	8.31	4.82
		35	6.10	3.54	8.59	4.98

<sup>a</sup>log k<sub>1,2</sub>, <sup>b</sup>-ΔG<sub>1,2</sub>.

안정도상수값<sup>29-34</sup>과 비교해 보면 폴리아민리간드들의 착물의 안정도상수값이 폴리아민 킬레이트수지보다 더 큰 상수값을 가졌는데 이와 같은 결과는 수용액 중에서 폴리아민 리간드보다 금속의 배위가 더 어려울 것이므로 배위되었을 때 리간드 착이온의 입체적 장애와 정전기적인 반발을 크게 받아 안정

Table 9. Stability constants and thermodynamic values for  $\text{D}_L$ -Penten and metal ions.  $\Delta G$  values in kcal/mol

Resin	Metal	T $^{\circ}\text{C}$	$\log k_1$	$\log k_2$	$-\Delta G_1$	$-\Delta G_2$
$\text{D}_L$ -Penten	Cu(II)	15	18.53		24.42	
		25	18.45		25.16	
		35	18.45		26.00	
Ni(II)	15	11.95	2.97	15.75	3.91	
	25	11.76	2.92	16.03	3.71	
	35	11.69	2.71	16.48	3.83	
Zn(II)	15	8.39	2.59	11.05	3.41	
	25	8.38	2.59	11.42	3.53	
	35	8.38	2.59	11.80	3.65	
Cd(II)	15	8.65	2.18	11.40	2.87	
	25	8.57	2.18	11.68	2.97	
	35	8.54	2.18	12.03	3.08	
Co(II)	15	8.08	2.31	10.65	3.05	
	25	8.01	2.31	10.93	3.16	
	35	8.01	2.31	11.29	3.26	

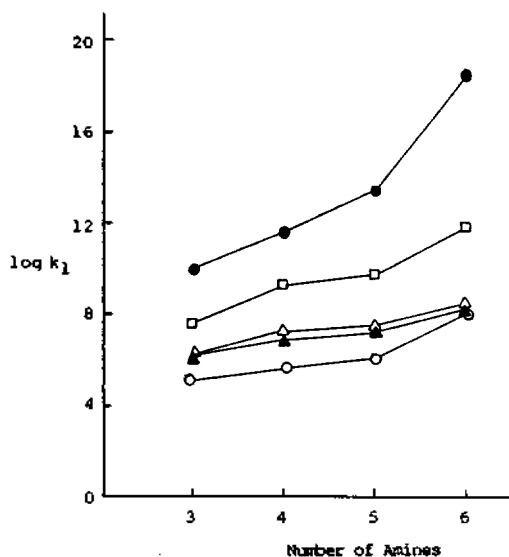


Fig. 2. Plot of stability constants vs. number of amines. Cu(II),  $\bullet$ ; Ni(II),  $\square$ ; Cd(II),  $\triangle$ ; Zn(II),  $\blacktriangle$ ; Co(II),  $\circ$ .

도상수값이 작은 것으로 생각된다<sup>35,36</sup>. 그리고 엔탈피의 변화는 폴리아민 리간드의 경우에서와 같은 규칙성은 확인할 수 없었으며, 다만 자유에너지의 변화에서는 배위할 수 있는 리간드의 질소원자수와 금속이온에 따라 안정도상수값의 순서와 경향성이

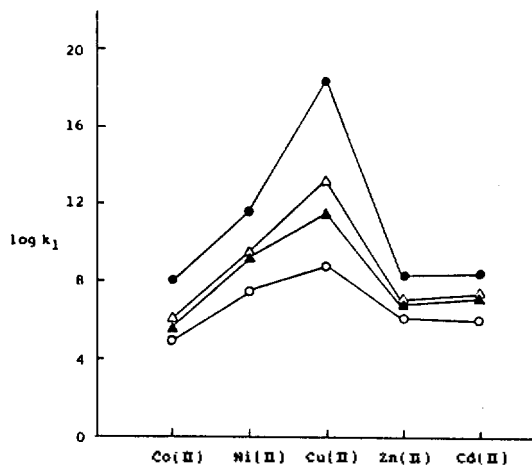


Fig. 3. Stability constants ( $\log k_1$ ) of metal ions and polyamine resins at  $25^{\circ}\text{C}$ .  $\text{D}_L$ -Dien,  $\circ$ ;  $\text{D}_L$ -Trien,  $\triangle$ ;  $\text{D}_L$ -Tetren,  $\blacktriangle$ ;  $\text{D}_L$ -Penten,  $\bullet$ .

Table 10. Comparison of equilibrium constants for metal complex at  $25^{\circ}\text{C}$

Metal ion	Ion radius( $\text{\AA}$ )	$\log k_M$			
		Dien	Trien	Tetren	Penten
Co(II)	0.74	11.0	10.63	13.5	
Ni(II)	0.72	14.0	13.8	17.8	
Zn(II)	0.72	15.8	20.0	22.9	25.1
Cd(II)	0.74	11.9	12.1	15.4	
Co(II)	0.94	10.75	10.4	14.1	

같음을 확인하였다.

**금속이온의 흡착성과 분리.** pH 변화에 따른 각 금속이온의 흡착량 변화는 Fig. 4와 같이 합성된 수지에 금속이온의 흡착은 금속이온과 수소이온의 경쟁반응이므로 수용액 중에 존재하는 수소이온 농도가 크게 영향을 주어 pH가 낮을 때보다 pH가 높을 때 킬레이트 반응이 용이하게 되어 흡착량이 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

여기서 흡착 특징을 보면 리간드인 폴리아민류의 아민기수가 증가할수록 흡착량이 증가하여 아민기를 6개 가진  $\text{D}_L$ -Penten 수지의 흡착량이 가장 많았다. 이때 아민기와 금속이온의 착물생성은 고리화 반응에 의한 것이므로 아민기수가 많아 고리가 긴 것이 착물을 생성하기가 용이하기 때문인 것으로 생각된다.

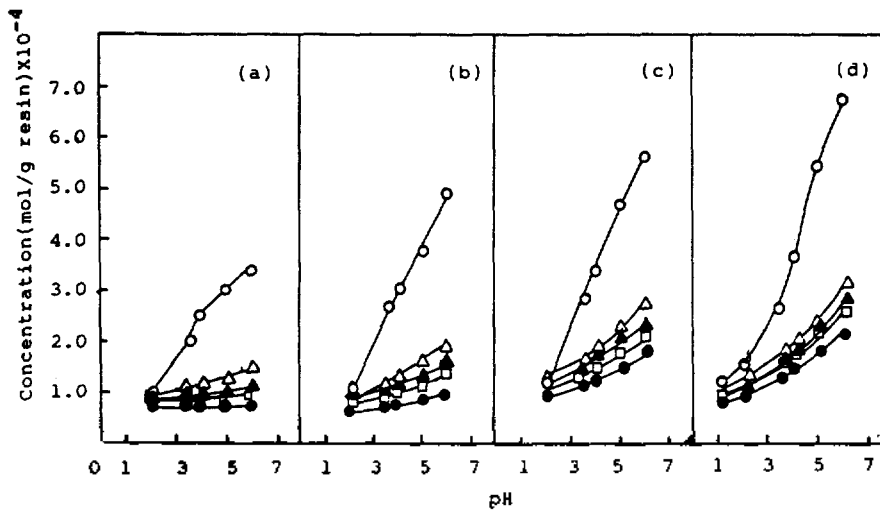


Fig. 4. Effect of pH on the adsorption of metal ions by polyamine resins. (a)  $\text{Dien}$ , (b)  $\text{Trien}$ , (c)  $\text{Tetren}$ , (d)  $\text{Penten}$ , Cu(II),  $\circ$ ; Ni(II),  $\triangle$ ; Cd(II),  $\blacktriangle$ ; Zn(II),  $\square$ ; Co(II),  $\bullet$ .

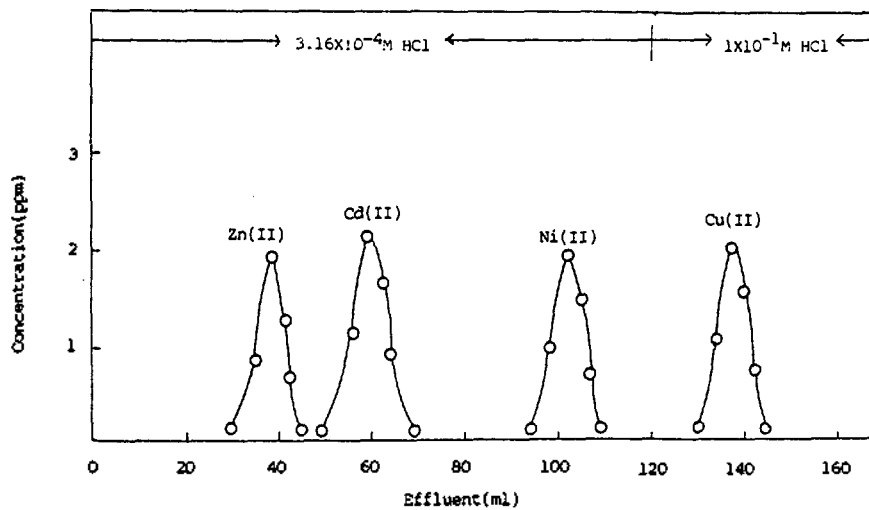


Fig. 5. Elution curves for metal ions. Flow rate; 0.2 ml/min, column;  $1.1 \times 12$  cm, resin;  $\text{Penten}$ .

한편, 금속별로는 전이금속원소의 d궤도의 전자 수가 증가하는 순서로 흡착량이 증가하였으며, 그 순서는  $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$  이었고, 이 순서는 M. Marhol<sup>7</sup>의 ketoiminocarboxylic 산을 작용기로 하는 킬레이트 수지나 T. Yokoyama 등<sup>10,15</sup>의 pyridylamine, salicylamine 및 2-phenylamine을 포함하는 수지들과 전이금속이온과의 흡착 순서와도 잘 일치한다.

전이금속이온들의 분리는 용리액의 pH값이 높으

면 용리속도가 너무 느리므로  $\text{Penten}$  수지에 금속이온들을 흡착시켜 pH 3.5의 용리액으로 용리한 결과 Fig. 5와 같았으며, 이는 Table 9의 안정도상수값의 순서에 따라 용출되었다.

금속이온의 분리 실험에서 Co(II) 금속이온은 제외시켰는데 그 이유는 Co(II) 이온은 착물형성시 결정장안정화 에너지값이 증가되는 즉 low spin 상태에서 자발적으로 6개의 전자를 갖는 Co(III)로 쉽게 산화되며, 또한 Co(III)이온은 Co(II)이온보다



아민류와 안정한 착물<sup>37,38</sup>을 만든다. 따라서 묽은 산 용액으로 분리할 때 꼬리가 생겨 분리대상에서 제외시켰다.

### 인 용 문 헌

- G. Svehla, "Comprehensive Analytical Chemistry", Vol XIV, p. 50, Elsevier, New York, U.S.A (1983).
- R. Christova and A. Kruschevska, *Anal. Chim. Acta.*, **36**, 392 (1966).
- K. H. Lieser and H. Bernhand, *Z. Anal. Chem.*, **219**, 401 (1968).
- J. S. Fritz and B. B. Ctarralda, *Anal. Chem.*, **34**, 102 (1962).
- F. Nelson and D. C. Michelson, *J. Chromatog.*, **25**, 414 (1966).
- J. Korlaish and A. Huber, *Talanta.*, **14**, 155 (1967).
- M. Marhol and K. L. Cheng, *Talanta.*, **21**, 751 (1974).
- R. J. Phillips and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **50**, 1504 (1978).
- E. M. Moyers and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **48**, 117 (1976).
- T. M. Suzuki and T. Yokoyama, *Polyhedron*, 939 (1984).
- J. Dingman, Jr. S. Siggia, C. Barton, and K. B. Hiscock, *Anal. Chem.*, **44**, 1351 (1972).
- H. B. Jonassen, R. B. Leblanc, A. W. Meibohm, and R. M. Rogan, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 504 (1957).
- H. B. Jonassen and A. W. Meibohm, *J. Phy. Chem.*, **55**, 726 (1951).
- H. B. Jonassen, G. G. Hurst, R. B. Leblanc, and A. W. Meibohm, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 16 (1952).
- H. B. Jonassen, R. B. Leblanc, and R. M. Rogan, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4968 (1950).
- F. S. Smell and L. S. Ette, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Vol. 11, p. 428, Interscience pub., New York, U.S.A (1979).
- D. Z. Pasto, K. Graves, and M. P. Serve, *J. Am. Chem. Soc.*, **32**, 774 (1966).
- S. Bhaduri, H. Khwaja, and V. Khanalkar, *J. C. S. Dalton.*, 445 (1982).
- T. Yokoyama, A. Kikuchi, T. Kimura, and T. M. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 463 (1983).
- G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta.*, **33**, 994 (1950).
- P. Paoletti and A. Vacca, *J. C. S. Chem.*, 5051 (1964).
- M. Kodama and E. Kimura, *J. C. S. Dalton.*, 1082 (1978).
- M. Kodama and E. Kimura, *J. C. S. Dalton.*, 2536 (1980).
- S. H. Lee, M. Y. Park, and S. D. Kim, *J. Kor. Soc. Anal. Sci.*, **1**, 51 (1988).
- W. Walkowiak, L. E. Sbewart, H. K. Lee, B. P. Czech, and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **58**, 88 (1986).
- J. D. Lamb and R. M. Lzatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **16**, 475 (1980).
- A. Anichini, L. Fabbri, and P. Paoletti, *J. C. S. Dalton.*, 557 (1978).
- K. F. Purcell and C. Kotz, "An Introduction to Inorganic Chemistry", Saunders College, Philadelphia, U.S.A (1980).
- John A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 13th. Ed., p. 5~81, 5-82, McGraw-Hill, Inc. New York, U.S.A (1985).
- M. Kodama and E. Kimura, *J. C. S. Dalton.*, 2269 (1977).
- C. N. Reilley and J. H. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2918 (1959).
- M. Kodama and E. Kimura, *J. C. S. Dalton.*, 1871 (1980).
- M. Kodama and E. Kimura, *Inorg. Chem.*, **19**, 1817 (1980).
- R. Yang and L. Zompa, *Inorg. Chem.*, **15**, 1499 (1976).
- E. Tsuchida and H. Nishide, *J. Polym. Sci., Part D*, **24**, 1 (1977).
- M. Hatano, T. Yamamoto, T. Nozawa, and S. Kambara, *Makromol. Chem.*, **115**, 1 (1968).
- Huheey, "Inorganic Chemistry", 3th Ed., p. 390, Harper-Row (1983).
- A. Bakac, J. H. Espence, I. I. Creaser, and A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7624 (1983).