

새로운 HDBPDA 이온교환체를 사용한 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분리특성

김동원 · 김창석* · 최기영** · 전영신*** · 홍춘표****

충북대학교 자연대학 화학과

*충북대학교 사범대학 과학교육과

**목원대학교 화학과

***한국원자력연구소 분석화학연구실

****공주대학교 사범대학 화학교육과

(1993. 9. 16. 접수)

Separation Characteristics of Alkali and Alkaline Earth Metal Ions Using Novel HDBPDA Ion Exchanger

Dong Won Kim, Chang Suk Kim*, Ki Young Choi**, Young Shin Jeon***, and Choon Pyo Hong****

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea.

*Department of Chemistry Education, College of Education, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea.

**Department of Chemistry, Mokwon University, 301-729, Daejeon, Korea.

***Korea Atomic Energy Research Institute, Analytical Chemistry Department, Daejeon 305-606, Korea.

****Department of Chemistry Education, College of Education, Kongju 314-701, Korea.

(Received Sept. 16, 1993)

요약 : 새로운 거대고리 리간드인 $\{(4, 5):(13, 14)\text{-dibenzo-6, 9, 12-trioxa-3, 15, 21-triazabicyclo[15. 3. 1]heneicosa-(1, 17, 19) (18, 20, 21) triene: HDBPDA}\}$ 를 합성하여 양성자화 상수를 구하고, 알칼리 및 알칼리 토금속에 대한 안정도상수(pK)를 구하였다. 안정도상수로부터 유도되는 식을 이용하여 분리인자(Δ)를 구했다. HDBPDA 리간드를 chloromethylated styrene-divinylbenzene(Merrifield resin)에 결합시켜 새로운 이온교환체인 HDBPDA 이온교환체를 만들었다. 그리고 이것을 사용하여 칼럼크로마토그래피로 물 속에서 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 양이온들을 분리하여 보았으며, 여기서 얻어진 크로마토그램으로부터 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 선택성(selectivity), α 와 분리도(resolution), R_s 를 구하고, HDBPDA 리간드와 알칼리 및 알칼리 토금속 이온과의 안정도상수(pK)를 구한 값으로부터 Δ 값을 얻어 이들의 관련성을 비교하였다. 이 두 방법으로 구한 분리능(Δ 와 R_s)값이 잘 일치함을 보였다. 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 이온교환용량을 측정하고, pH의 의존도를 알아보았다.

Abstract : The novel macrocyclic ligand $\{(4, 5):(13, 14)\text{-dibenzo-6, 9, 12-trioxa-3, 15, 21-triazabicyclo [15. 3. 1] heneicosa-(1, 17, 19) (18, 20, 21) triene: HDBPDA}\}$ was synthesized, and protonable constants of the ligand and the complex stability constants with alkali metals and alkaline earth metals were determined. We evaluated the resolution factor(Δ) from equation that inducing from stability constants(pK). Also, this ligand was grafted on

chloromethylated styrene-divinyl benzene(Merrifield resin) for HDBPDA, ion exchanger. Alkali and alkaline earth metal ions were separated using water by the column chromatography with this ion exchanger. Selectivity(α) and resolution(R_s) of alkali and alkaline earth metal ions were measured from the elution curves chromatogram. The selectivity and resolution values of the various ions calculated from the elution curves were compared with those obtained from pK values. The results were in a good agreement between two methods. Ion exchange capacity of the resin were determined using the alkali and alkaline earth metal ions and pH dependence of capacity was also discussed.

Key words : HDBPDA Ion Exchanger, Capacity, Alkali and Alkaline Earth Metals, Ion Exchange Chromatography, Stability Constant, Protonation Constant.

1. 서론

Blasius 등^{1,2}은 크라운 에테르와 크립탄드들을 pendant group으로 부착하거나, 혹은 폴리머 체인의 골격에 포함시킨 수지를 합성하여 광복합한한 성과를 얻었다. 이러한 새로운 형태의 수지들은 양이온의 분리¹⁻³, 동위원소의 농축^{4,5} 및 촉매⁶로서의 이용 등의 효과가 있음을 알았다. Kim 등은⁷ 새로운 거대고리 리간드(dibenzo pyridino diaza-crown ether:DBPDA)를 합성하여 chloromethylated styrene-divinyl benzene 폴리머(Merrifield resin)에 붙여서, 여러 가지의 이온교환 특성들을 연구한 바 있다. 본 연구에서는 DBPDA 리간드의 carbonyl기를 환원시켜 HDBPDA(hydrogenated dibenzo pyridino diaza-crown ether) 리간드를 합성한 후, 양성자화 상수(pK_a)를 tetramethyl ammonium hydroxide로 적정하여 구하고, 수용액에서 알칼리 및 알칼리 토금속과의 착물형성반응의 안정도상수(pK)를 구했다. 합성된 HDBPDA를 Merrifield 수지에 작용기로 도입시켜 새로운 HDBPDA 이온교환체를 만들었다. 이 이온교환체를 사용하여 칼

람크로마토그래피로 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 이온들을 분리하였다. 크로마토그램으로부터 선택성, α 와 분리도, R_s 값을 구하였고, 이에 앞서 구한 리간드와 알칼리 및 알칼리 토금속 이온과의 안정상수(pK)값과 비교하고, 또한 이들 금속 이온들에 대한 본 이온교환체의 결합특성과 이온교환용량 등을 알아보았다. 아래에, 본 연구진이 합성한 새로운 HDBPDA 이온교환체의 구조를 나타내었다.

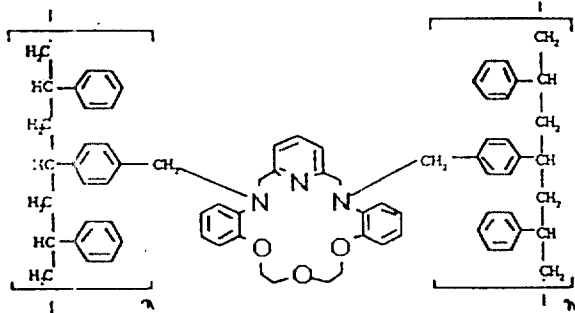
2. 실험 및 방법

(1) 기기 및 시약

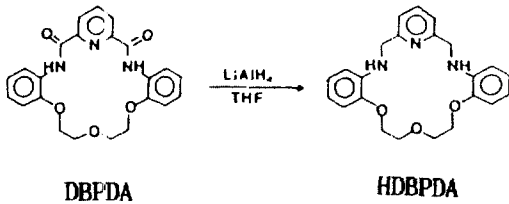
이온교환용량의 측정에 사용한 potentiometer는 Orion사의 Microprocessor Ion Analyzer, Model 901이었으며, 알칼리 및 알칼리 토금속 염화물(Sigma, Merck)들을 사용하였다. 양성자화 상수 측정에는 tetramethyl ammonium hydroxide(Merck)를 사용하였다. Peristaltic Pump를 용리에, 용리액으로 증류수를 사용하였다. 기타 모든 시약은 GR급 시약을 사용하였다. 양이온의 분석에는 원자흡수분광계(AA) Varians를 사용하였다. 합성물질의 확인에는 H-NMR, Varian T-60 Spectrometer, IR Jasco 210A Spectrometer, GC-MS, HP 5890 II-VG Trio II를 사용하였다.

(2) 리간드의 합성

1.0 mol의 LiAlH₄를 THF 20mL로 녹여, 200mL flask에 넣고, 질소 기류 하에서 환류시켰다. 이 용액에 0.218g(0.52 mmol)의 dibenzo pyridino azacrown ether(DBPDA)⁷를 30분 동안 소량씩 가한 다음, 60°C



에서 72시간 동안 계속하여 환류시켰다. 이 반응물을 열음물로 냉각한 다음, 20mL의 ethyl acetate와 15% NaOH 수용액 20mL을 가하였다. 이것을 약 30분 동안 끓인 후, 불용성 물질을 거르고, 거른 액을 진공 중에서 농축하였다. Chloroform 용액 중에서 이 물질을 재결정시켜, yellow redish한 결정을 얻었다.



Yield: 0.125g (61%), IR(KBr): -NH 2800~3400 cm^{-1} , aromatics 1590 cm^{-1} , the carbonyl peak (1690 cm^{-1}) of reactant disappeared, Mass: m/e 391 (M^+), $^1\text{H-NMR}$: δ 6.8(m, 8H, benzene), 4.0(m, 4H, OCH_2), 4.2(m, 4H, $-\text{OCH}_2$), 7.3(m, 3H, pyridine), 2.8(m, 4H, NCH_2), mp: 137~139 $^\circ\text{C}$. Anal.: Calcd.: C 70.59, H 6.39, N 10.74, Found: C 70.51 H 6.33, N 10.70.

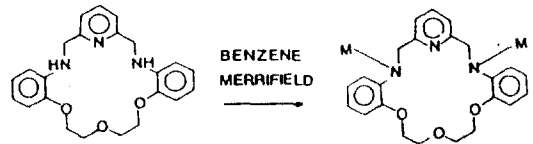
(3) 전위차 적정에 의한 양성자화 및 안정도 상수 측정

전위차 적정에 사용한 0.1M $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ 표준용액은, 고체시약을 불활성 기체 분위기에서 취해 Millipore를 통과시킨 후, 탄산염을 제거시킨 증류수로 제조하였고, 0.1M HCl 표준용액으로 표정하였다.

알칼리 및 알칼리 토금속 원소(Li^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++})의 표준용액을 각각 0.01M 되도록 수용액으로 제조하였으며, 착물화법 적정으로 표정하였다. 이온세기 유지를 위하여 사용한 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ 은 메탄올과 아세톤 혼합용액으로 재결정 정제하여 사용하였다. 적정용기를 25 $^\circ\text{C}$ 의 항온조에 넣고, 유리전극, 이중점촉의 은/염화는 기준전극, 미량뷰렛을 적정용기에 장치하였다. 공기 중의 이산화탄소를 막기 위해 아르곤가스 분위기에서 적정 전위변화를 전위차계로 측정하였다. 양성자화 상수 측정에서 0.0025M의 리간드 용액을, 안정도상수 측정에는 0.0050M 농도의 용액을 사용하였다.

(4) HDBPDA 이온교환체의 합성⁸

500mL 3구 둥근 flask에 냉각장치와 2개의 분액깔때기를 부착하고, 또한 여기에 습기 혼입을 막기 위해 칼슘 카보네이트를 넣은 유리관을 부착하였다. 이 flask에 200mL의 dry benzene과 2mL의 triethylamine을 넣었다. 그런 다음, 0.779g(2mmol)의 HDBPDA를 50mL의 dry benzene에 녹여 하나의 분액깔때기에 넣고, 다른 하나의 분액깔때기에는 2.94g(4mmol)의 Merrifield resin과 50mL의 dry benzene을 넣고, 두 개의 분액깔때기에 있는 물질을 서서히 섞은 다음, 80 $^\circ\text{C}$ 에서 72시간 동안 교반하였다. 그런 다음 triethylamine hydrochloride를 제거하기 위하여 물로 잔류물을 씻고 진공 중에서 건조하였다. 반응 생성물을 계속하여 벤젠으로 씻어낸 후, 진공 건조하여 옅은 노란색 분말의 HDBPDA 이온교환체를 얻었다.



IR(KBr) spectrum에서, $-\text{CH}_2-\text{Cl}$ (S. 690 cm^{-1}) peak의 강도가 현저히 감소함을 볼 수 있었다. HDBPDA 이온교환체의 열분해는 360 $^\circ\text{C}$ 에서 시작되었으며, 460 $^\circ\text{C}$ 에서 중지되었다. 그리고 T_{max} 는 390 $^\circ\text{C}$ 였다. Thermogravimetric analysis는 Perkin-Elmer 7 Thermal Analysis System으로 하였다.

(5) 칼럼 크로마토그래피

직경 0.6cm인 유리관에 20cm 높이가 되도록 합성한 이온교환체를 채워, 각각의 금속이온의 농도 0.01M 1mL씩을 칼럼에 넣고, pH를 조절한 수용액으로 용리하여 Fraction Collector로 분별하였다.

용리액의 속도는 알칼리 토금속 이온들의 경우는 2mL/hr로, 알칼리 금속의 분리는 1mL/hr로 하였다. 여기서 속도를 달리한 것은 Fig. 2와 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 알칼리토금속 이온에 비해 알칼리금속 이온이 더 빨리 용리되기 때문에 칼럼의 효율을 높이기 위해서였다. 용리액을 분별하여 원자흡수분광계(AA)로 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) Static Properties of the Resin¹

수지의 이온교환용량과 평행에 도달하는 시간을 pH 10인 수용액에서 구하여 Table 1에 나타냈다. 이론적 이온교환용량은 protonable amine들의 함량으로 전위차 적정법으로 구하였다. 이온교환용량은 양이온에 따라 달랐다. 즉 수화도가 큰 양이온의 경우는 수지 내부로의 침입이 어렵기 때문에 이온교환용량이 작은 것으로 생각된다. 이와 같은 사실은 Ba⁺⁺와 Ca⁺⁺의 이온교환 용량이 각각 0.48 및 0.37mmol/g resin이라는 결과로부터 확인된다. 하전이 같은 두 이온들의 이온반경은, 원자번호가 큰 바륨의 경우 더 크고, 따라서 이온의 전하밀도가 칼슘보다 작기 때문에, 수화도가 칼슘보다 작을 것이라 생각되기 때문이다.

Table 1. Characteristics of HDBPDA ion exchange resin at pH 10.0

90% equilibrium time in min.	90
Half-equilibrium time in min.	30
Capacities, mmol M ⁿ⁺ / g resin	
Theoretical	0.98
Found, for H ⁺	0.92
for K ⁺	0.85
for Ba ²⁺	0.48
for Ca ²⁺	0.37

Fig. 1에 pH에 따른 수지의 이온교환용량을 Ba⁺⁺에 대해 나타냈으며, pH 10에서 최대 흡착을 보여 주었다. 이런 현상은 HDBPDA 이온교환체의 리간드 속에 있는 아민 때문에 pH의 증가에 따라 흡착량이 증가하고, 또 다른 하나는 pH에 따라 수지의 팽창(swelling)이 감소되기 때문이라 여겨진다. 이와 같은 현상은, HDBPDA 이온교환체의 특성으로 보아, 다른 이온들에 대하여서도 유사한 현상이 나타날 것으로 생각된다.

(2) 리간드의 양성자화 상수 및 안정도 상수

양성자화 상수 및 안정도 상수 측정을 위하여, 먼저 이들을 측정하는 용액 조건에서 유리전극의 특성인 E₀ 값을 알기 위해서, 상수 측정과 같은 조건에서 금속과

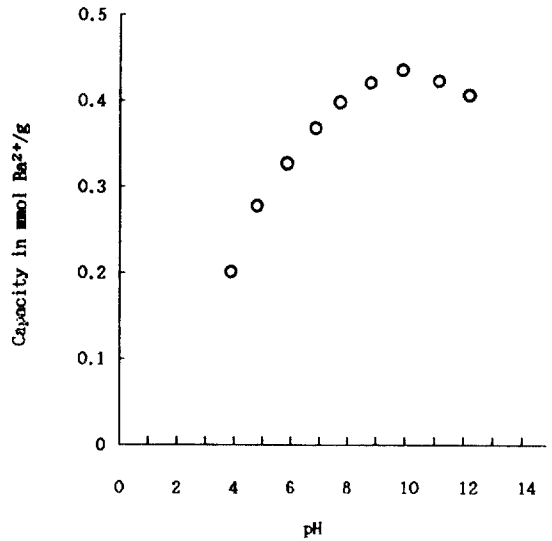
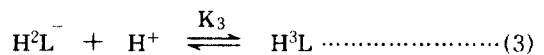
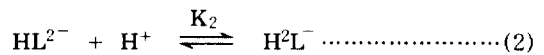
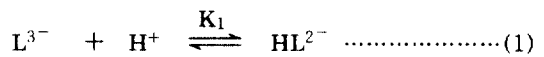


Fig. 1. Variation of Ba²⁺ Capacities on HDBPDA ion exchange resin with pH.

리간드가 들어 있지 않은 염산용액을 (CH₃)₄NOH 표준용액으로 적정하였다. MAGEC 컴퓨터 프로그램⁹을 16 비트 개인용 컴퓨터에서 사용할 수 있도록 개조하여 E₀를 계산하였다.

양성자화 상수와 안정도 상수는 MINQUAD 컴퓨터 프로그램¹⁰을 이용하여 계산하였다. 또한 본 연구에서의 전위차 적정실험의 신뢰성은 이미 값이 보고된 glycine의 양성자화 상수(pK₁=2.78 및 pK₂=9.55)를 측정하여, 이와 거의 같은 pK₁=2.65 및 pK₂=9.69의 값을 얻어 확인하였다. 이온세기는 리간드 용액과 적정 용액 모두 0.1 M(CH₃)₄NCl로 조절하였다. 이는 리간드의 공동 크기보다 이온직경이 훨씬 큰 (CH₃)₄N⁺를 사용함으로써 공동에 포획되지 않게 하기 위함이다.

합성된 리간드의 양성자화는 전위차 적정 곡선으로부터 아래와 같은 과정으로 이루어짐을 추측할 수 있다.



컴퓨터 프로그램에 의해 계산된 $\log K_1$ 과 K_2 는 각각 8.65와 8.35로 거의 비슷한 값을 보였고, $\log K_3$ 는 3.22의 값을 보였다. K_1 과 K_2 가 거의 비슷한 것으로 보아서, 이 두 값들은 링의 양쪽에 같은 상태로 존재하고 있는 아민성 질소의 양성자화 상수로 볼 수 있으며, $\log K_3$ 는 3.22로 앞의 두 값과 비교할 때 상대적으로 작은 값으로써, 이는 피리딘에 있는 질소의 양성자화 상수로 볼 수 있다 이와 같은 결과는 피리딘에 있는 질소 원소가 링의 양쪽에 붙어 있는 질소 원자보다 더 안정한 상태로 존재하기 때문으로 여겨진다.

양성자화 상수를 구하는 것과 같은 방법으로, 알칼리 및 알칼리 토금속 이온 용액들을 리간드 용액으로 전위차 적정하여, 이로부터 얻어지는 값을 컴퓨터 프로그램을 이용, 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들과 리간드와의 안정도 상수를 구했다. 또한 리간드와의 결합에 의해 알칼리 및 알칼리 토금속 이온과 양성자 사이의 경쟁반응을 안정도 상수의 차이를 통해 알 수 있었다. 또한 이들 값으로부터 얻어진 Δ 값을 Table 2에 나타냈으며, 칼럼 크로마토그래피로 얻은 원소들의 분리도(resolution)와 선택성(selectivity)을 비교하여 이들의 상관관계가 있음을 알았다.

Table 2. Characteristics of the separation of alkaline earth metal chlorides by elution with water, a pH gradient 10.0~6.5, N and N' are the number of theoretical plates. α and Rs are the selectivity and the resolution, respectively. Δ is a resolution factor calculated from the pK's of the ligands in solution.

	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
N	48	44	24
N'	51	52	29
	Ca ²⁺ /Sr ²⁺	Ca ²⁺ /Ba ²⁺	Sr ²⁺ /Ba ²⁺
α	1.3	1.7	1.5
Rs	0.09	0.42	0.36
Δ	0.16	0.42	0.37

(3) 칼럼 크로마토그래피

합성된 리간드를 chloromethylated styrene-divi-

nylbenzene(Merrifield resin)에 grafting하여 HDBP-DA 이온교환 수지를 만들고, 이를 이용하여 칼럼 크로마토그래피에 의한 알칼리 및 알칼리 토금속의 분리특성을 알아보았다. 또한 이들의 결과와 리간드의 전위차 적정법에 의한 각각의 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 안정도 상수를 측정 한 값과 비교했다.

크로마토그램으로부터 선택성(α)과 분리능(Rs)은 다음 (4)식으로 얻었다.

$$\alpha = V_2 - V_0 / V_1 - V_0 \quad \text{혹은}$$

$$Rs = 2(V_2 - V_1) / (W_2 + W_1) \dots\dots\dots (4)$$

여기서 V_0 와 V 들은 각각 착물을 이루지 않은 것의 용리부피와, 착물을 이룬 것의 용리부피를 나타내고, W 는 base peak의 폭이다. 실험에서는, 낮은 용리 속도와, 적은 양의 양이온을 주입했는데, 이는 칼럼의 이론 단수를 높이고 충분한 평형에 도달할 수 있도록^{11,12} 하기 위해서였다. 이와 같은 조건에서 크로마토그램으로부터 아래 (5)식을 이용하여 이론 단수(number of plates: N or N')를 구할 수 있다.

$$N = 16(V/W)^2 \quad \text{혹은} \quad N' = 5.54(V/\tau)^2 \dots\dots\dots (5)$$

여기서 τ 는 피크 높이의 반폭(width of the half peak)을 가리키며, elution volume과 stability와의 관계는 다음과 같은 간단한 식으로 나타낼 수 있다.¹³

$$K = V/L \dots\dots\dots (6)$$

여기서 L은 칼럼 내의 리간드의 양을 나타낸다. 따라서, 일정한 pH의 용리액을 사용할 경우에는, 수지와 착물을 이루는 양이온의 안정도 상수를 구할 수 있게 된다. pH 변화에 따른 리간드와 이온교환체의 static and dynamic selectivity를 비교하기 위해, 리간드 용액의 pK값으로부터 분리인자(resolution factor), Δ 를 다음 식으로 계산했다.

$$\Delta = 2(pK_2 - pK_1) / (pK_2 + pK_1) \dots\dots\dots (7)$$

여기서 pK_1 , pK_2 는 주어진 원소에 대한 분리능을 비교 하기 위한 알칼리 및 알칼리 토금속과 용액 내의 리

간드와의 안정도 상수값이다.

용액 내의 리간드의 pK값으로부터 구한 분리인자 (Δ)를 Table 2에 나타냈으며, 이 값 Δ 와 이온교환체의 칼람 크로마토그램으로부터 얻은 분리능, R_s 가 좋은 상관관계가 있음을 알 수 있다. 이 Δ 값을 구함으로써 새로운 리간드를 이온교환체에 도입했을 때의 분리 특성을 미리 예측할 수 있으며, 유용한 방법이라 생각된다.

Fig. 2는 pH 10.0~6.5 범위에서의 알칼리토금속의 용리 곡선이며, 이의 분리 특성은 Table 2에 나타냈다. 이론판수, N 의 값이 Ca^{++} , Sr^{++} 및 Ba^{++} 에 대하여, 각각 48, 44 및 24였다. 이 값은 칼람 중의 수지와 금속이온 사이에 일어나는 평형 상태를 보여 주는 것으로, 용리 순서도 Fig. 2에서 보여 주는 것처럼 이 값들의 크기 순서와 같았다. 그리고 α 값이 Ca^{++}/Sr^{++} , Ca^{++}/Ba^{++} 및 Sr^{++}/Ba^{++} 에 대하여, 각각 1.3, 1.7 및 1.5이기 때문에 Ca^{++} 과 Ba^{++} 의 분리는 조금 중첩되고, Sr^{++} 와 Ba^{++} 의 분리는 좀 더 중첩되었고, Ca^{++} 와 Sr^{++} 의 용리 크로마토그램은 많이 중첩되어 분리가 잘 안 됨을 보여 줬다. 여기서 N 과 N' 를 비교할 수 있으며, 이는 평형상태에서 칼람의 분리도를 가리키는 것이다. 일련의 용리 크로마토그램으로부터 구한 분리능 (R_s)과 용액에서 직접 구한 pK값으로부터 계산된 Δ

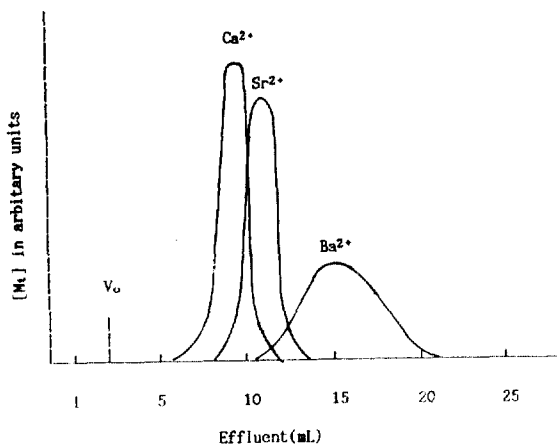


Fig. 2. Separation of alkaline earth metal chlorides by elution chromatography (pH gradient 10.0~6.5).
Column : ID 6mm×250mm. Ion exchanger : HDBPDA ion exchanger. Eluent : Pure water.
Flow rate: 2.0mL/hr

값이 Ca^{++} 을 제외한다면, 잘 일치됨을 보여 주는 결과를 얻었다.

Fig. 3과 Table 3은 pH 12.0에서 알칼리 양이온들의 분리 특성과 크로마토그램을 나타낸 것이다. Cs^+ 와 K^+ 의 분리는 거의 완전하지만, Cs^+ 와 Li^+ 및 Li^+ 와 K^+ 의 분리는 불완전하다. 이것은 Table 3에 나타나 있

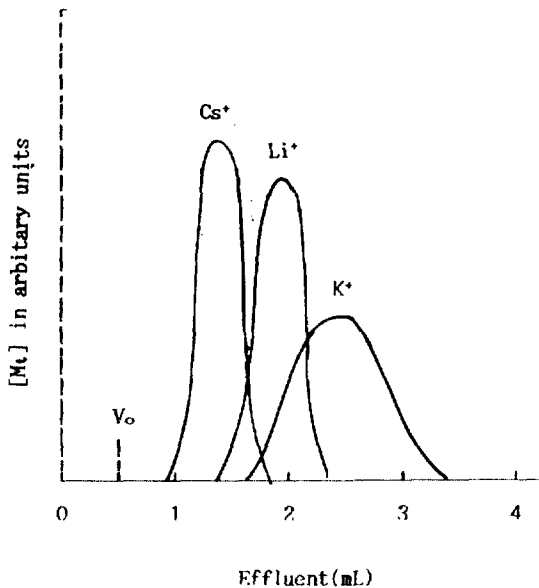


Fig. 3. Separation of alkali metal chlorides by elution chromatography at pH 12.0 Column: ID 6mm×250mm. Ion exchanger: HDBPDA ion exchanger. Eluent: Pure water. Flow rate: 1.0mL/hr.

Table 3. Characteristics of the separation of alkali metal chlorides by elution with water at pH 12.0 N and N' are the number of the theoretical plates and R_s are the selectivity and the resolution, respectively.

	Li^+	K^+	Cs^+
N	12	8	12
N'	12	8	13
	Cs^+/K^+	Li^+/K^+	Cs^+/Li^+
α	2.6	1.8	1.8
R_s	0.46	0.26	0.24

는 이들 이온들 사이의 α 와 Rs값으로부터 예견할 수 있다. 그리고 더 나아가서 물 이외의 다른 용리액을 사용하거나 분리 조건을 달리할 때, 분포계수나, N, N', α 및 Rs값을 구함으로써 거대고리 리간드를 갖는 이온교환체에 대한 금속이온들의 분리 특성을 알아 낼 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 교육부 기초과학 연구소 학술연구 조성비로 이루어졌으며, 이에 대하여 감사한다.

REFERENCES

1. E. Blasius, W. Adrian, K. P. Janzen, and G. Klautke, *J. Chromatg.*, **96**, 89(1974).
2. E. Blasius, K. P. Janzen, V. B. N. Guyen, T. Nguyen-tien, R. Raush, J. Stockemer, and A. Toussiant, *Talanta*, **27**, 127(1980).
3. K. Kimura, M. Nakajima, and T. Shono, *Anal. Lett. Part A* **13**, 741(1980).
4. K. G. Heumann and H. P. Schiefer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 406(1980).
5. D. W. Kim, Y. S. Jeon, T. Y. Eom, M. Y. Suh, and C. H. Lee, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, **150**, 417(1991).
6. F. Montanari and P. Tundo, *J. Org. Chem.*, **46**, 2125(1981).
7. D. W. Kim, C. S. Kim, K. Y. Choi, and Y. S. Jeon, *J. Kor. Chem. Soc.*, **37**, 491(1993).
8. D. W. Kim, C. S. Kim, K. Y. Choi, and T. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**, 955(1992).
9. D. J. Leggett, *Computational Methods for the Determination of Formation Constant*, Plenum Press, New York, Chapter, **3**, (1985).
10. *Ibid.*, Chapter **5**, (1985).
11. S. W. Mayer and E. R. Tompkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2866(1947).
12. A. J. P. Martin and R. L. M. Synge, *Biochem. J.*, **35**, 1385(1941).
13. E. R. Tompkins, J. X. Khym, and W. E. Cohn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2769(1947).