

카드뮴-113 NMR을 이용한 폴리아크릴산의 카드뮴(II) 이온에 대한 결합자리의 특성연구

鄭麗鎬 · 具滋應 · 申鉉祥 · 文熙正*

한국과학기술원 화학과

(1995. 9. 19 접수)

Characterization of the Nature of Cd(II) Ion Binding Sites on Poly(acrylic acid) Using ^{113}Cd NMR

Kun Ho Chung, Ja-Eung Koo, Hyun Sang Shin, and Hichung Moon*

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology,

Taejon 305-701, Korea

(Received September 19, 1995)

요 약. 카드뮴-113 NMR을 이용하여 수용액속에서 카드뮴 이온과 유기산(아세트산, 벤조산 및 프로판산)과의 결합특성을 알아보았고 여기서 얻어진 결과를 폴리아크릴산(PAA)의 결합자리의 특성연구에 응용하였다. 유기산에 결합된 카드뮴 화합물의 카드뮴-113 NMR 화학적 이동 결과 분석으로 부터, CdL^+ 와 CdL_2 (L: 카르복실기) 화학종에 해당하는 화학적 이동값은 각각 -22에서 -24 ppm과 -39에서 -40 ppm의 범위를 나타냈다. 카드뮴과 폴리아크릴산 화합물에서는 폴리아크릴산 대 카드뮴의 농도비를 12에서 118 eq/mol로 증가시킬 때 화학적 이동값이 -36.6 ppm에서 -38.2 ppm으로 변화하였다. 또한, 폴리아크릴산 대 카드뮴의 농도비를 고정시키고([PAA]/[Cd]=39 eq/mol) 용액의 pH를 1에서 6까지 변화시킬 때 화학적 이동값은 1.6 ppm에서 -37.6 ppm으로 변화하였다. 이 결과는 폴리아크릴산 대 카드뮴의 농도비 변화 실험에서 주화학종은 1:2 착물(CdL_2)이고 농도비가 증가하면 1:2 착물형성도 증가하는 것을 보여준다. 또한, 낮은 pH에서는 1:1 착물(CdL^+)이 우세하고 pH가 증가하면서 1:2 착물(CdL_2)이 증가한다는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The cadmium(II)-carboxylate complexes of monocarboxylates and poly(acrylic acid) (PAA) in an aqueous solution were investigated using ^{113}Cd NMR spectroscopy. From these spectral data the chemical shifts of the monocarboxylate (e.g. acetate, benzoate and propanoate) complexes of Cd(II) were evaluated (CdL^+ : -22 to -24 ppm range; CdL_2 : -39 to -40 ppm range; L: carboxylate). The chemical shift of cadmium(II) bound on PAA changed in value from -36.6 to -38.2 ppm when the [PAA]/[Cd] ratios were varied from 12 to 118 eq/mol at a constant pH of 6. The ^{113}Cd chemical shift was sensitive to the change in solution pH: the chemical shift changed from 1.6 to -37.6 ppm when the pH was raised from 1 to 6 at a constant [PAA]/[Cd] ratio of 39 eq/mol. These results show that under these conditions, the dominant species formed in solution is 1:2 complex (CdL_2), and 1:1 complex (CdL^+) is only formed at low pH, when polyanion concentration is low.

서 론

카드뮴-113 NMR의 화학적 이동값은 카드뮴 이온의 주변환경(리간드의 종류, 배위수 및 구조)에 매우 민감하기 때문에 메탈로싸이오네인^{1,2}이나 메탈로엔자임³⁻⁷의 금속이온의 결합자리의 특성연구에

많이 이용되어왔다. 최근에는 환경화학에서 중요한 미생물이나 자연산 고분자인 휴믹물질의 중금속이온의 결합자리의 특성연구에도 이 방법을 적용하고 있는 실정이다.^{8,9} 카르복실기는 이들의 주요한 결합 자리를 이루는 리간드로 알려져있다.^{10,11} 그러나 이들

물질의 결합 자리의 특성은 복잡하기 때문에 구조가 잘 알려진 모델 화합물을 이용하여 카드뮴-113 NMR의 화학적 이동값의 특성을 파악하는 것이 중금속 이온의 결합 자리의 특성 연구에 매우 중요하다.

결정 구조가 알려진 고체 화합물에서 카드뮴-113 NMR의 화학적 이동값과 카드뮴이온에 결합된 리간드의 종류 사이에 일정한 관계가 발견되었다.¹²⁻¹⁸ 용액에서는 다양한 화학종이 평형을 이루고 있다. 이들 화학종의 평형이 느릴 경우는 개개 화학종의 화학적 이동값을 관측할 수 있다.¹⁹ 화학 평형이 빠른 경우는 평형 속도를 줄일 수 있을 정도로 온도를 낮추어 개개 화학종을 관찰할 수 있는 경우도 있다.²⁰⁻²² 화학 평형 속도를 충분히 줄일 수 없는 경우는 개개 화학종의 화학적 이동값을 관측된 평균 화학적 이동값과 평형상수를 이용하여 구한다. 이와 같은 방법은 카드뮴-할로젠 화합물의 개개 화학적 이동값을 얻는데 이용하였다.^{23,24}

본 연구에서는 카드뮴-카드복실기 화합물과 카드뮴-113 NMR의 화학적 이동값 사이의 연관성을 알아보고 여기서 얻어진 결과로부터 자연산 고분자(휴믹물질)의 특성을 지닌 폴리아크릴산의 카드뮴이온에 대한 결합자리의 특징도 알아보았다. 카드뮴-카드복실기 화합물은 저온(-90°C)에서도 화학평형이 매우 빨라서 평균된 하나의 화학적 이동값을 주었다. 그러므로 개개 카드뮴-카드복실기 화학종의 화학적 이동값은 관측된 평균 화학적 이동값과 평형상수로부터 계산되었다.

실 험

시약 및 조제. 모든 유기산은 분석 등급 시약(Aldrich Co.)이며 더 이상 정제없이 그대로 사용하였다. 폴리아크릴산은 평균분자량이 5,000인 것을 Aldrich사에서 구입하였다. 카드뮴 모액은 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa), CdSO_4 (Aldrich Co.) 및 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Co.)을 아산화탄소의 방해가 없는 질소기체 분위기하에서 3차 증류수에 녹여 만들었다. 모액의 농도는 원자흡광분석기(Instrumental laboratory Video 12)를 이용하여 결정하였다. 동위원소로 농축된 카드뮴 모액은 95.8%로 농축된 ¹¹³Cd 금속(Isotec Inc. product number; 77-066-01-7) 0.5 g을 일정량의 뜨거운 진한 과염소산에 녹인 후 3차 증류수로

묽혀 0.102 M을 만들었다. NMR 분석을 위하여 각 유기산에 대해서 몇개의 시료 용액(10 mL)을 만들었다. 이때 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 용액의 농도는 5.56×10^{-2} M로 고정하였고 카드복실산의 농도는 0.025에서 0.6 M로 변화시켰으며 용액의 pH는 6.0으로 고정하였다. 이온강도는 각 시료 용액에 적당량의 1.0 M NaClO_4 용액을 첨가하여 이 염과 리간드의 농도의 합이 1.0 ± 0.1 M이 되도록 조정하였다.

폴리아크릴산의 저장용액은 시료 일정량을 3차 증류수에 녹인 후 0.1 N NaOH로 용액의 pH를 6.0으로 조정하고 전체 부피를 50 mL로 하였다. 폴리아크릴산 모액의 농도는 22.0 g/L(0.30 eq/L)이다. NMR 분석을 위하여 폴리아크릴산의 농도는 0.24 eq/L로 고정하고 ¹¹³Cd로 농축된 카드뮴 모액을 이용하여 카드뮴의 농도는 2.04×10^{-3} M에서 2.04×10^{-2} M로 변화시키고 용액의 pH는 6.0으로 유지하였다. pH 변화 실험에서는 카드뮴의 농도는 6.12×10^{-3} M로 폴리아크릴산의 농도는 0.24 eq/L로 고정하고 용액의 pH는 1에서 6까지 변화시켰다. 모든 용액의 pH는 HClO_4 와 NaOH(carbonate free, Baker Co.)를 이용하여 조정하였고 pH는 디지털 pH 미터(Metrohm type 632)에 연결된 유리전극(Metrohm type 6.0202.100)을 이용하여 측정하였다.

기기 및 측정방법. 카드뮴-113 NMR 분석은 카드뮴에 대해서 66.57 MHz에서 작동하는 Bruker AM 300 기기를 사용하였다. 모든 NMR 측정은 분석하고자 하는 시료를 10 mm NMR tube에 넣고 0.1 M $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 수용액(D_2O)을 포함하고 있는 5 mm tube을 10 mm tube 안에 넣어 분석하였다. 0.1 M $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 수용액(D_2O)은 기준 물질로 사용하였고, D_2O 용액은 자장을 안정화시키기 위한 lock 물질로 이용하였다. 용액의 온도는 24°C로 유지하였다. 양의 화학적 이동값은 기준으로부터 낮은 장(downfield)이고 가림효과의 감소를 의미한다. 스펙트럼들은 30° (6 μs)의 펄스폭(pulse width)과 0.885초의 수집시간(acquisition time) 및 유기산의 경우 2.2초의 이완 지연시간(relaxation delay time)과 고분자의 경우는 0.1초의 이완지연시간을 사용하여 얻었다.

결과 및 토의

화학적 이동값에 미치는 용이온효과. 수용액속

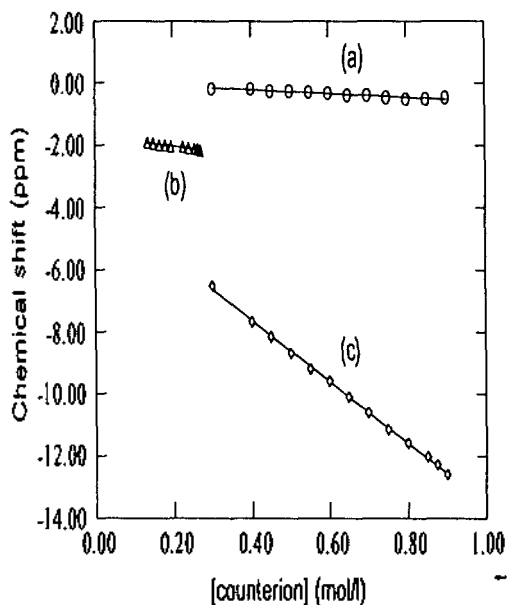


Fig. 1. The plot showing the counterions effect on ^{113}Cd chemical shift: (a) perchlorate, (b) sulfate, (c) nitrate.

에서 화학평형을 고찰하기 위해서는 이온강도를 고려하여야 한다. 그러므로 이온강도를 일정하게 유지하기 위하여 사용할 염(NaClO_4 , NaNO_3 및 Na_2SO_4)들의 음이온이 카드뮴-113 화학적 이동값에 미치는 효과를 알아보았다. 카드뮴-할로젠 화합물의 개개의 화학적 이동값을 구하기 위한 연구에서는 4.5 M의 염을 이용하였다.²³ 그러나 카드뮴-카르복실기에서는 이처럼 높은 염 농도에서는 침전이 형성되었다. 그러므로 전체 이온강도를 1.0 ± 0.1 로 일정하게 유지하였다. 이때 사용된 염만의 농도가 화학적 이동값에 미치는 효과를 Fig. 1에 나타내었다. 이 결과로부터 이온강도를 일정하게 유지시키기 위해서 사용된 염의 음이온 중 과염소산 이온이 카드뮴의 화학적 이동값에 가장 적은 영향을 미치는 것을 확인하였다. 그러므로 카드뮴-카르복실기 화합물의 개개의 화학적 이동값을 구하기 위한 실험에서 이온강도는 NaClO_4 를 사용하여 조정하였다.

유기산의 화학적 이동값. 유기산 대 카드뮴의 농도비가 증가할 때 나타나는 카드뮴-113 화학적 이동값의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 유기산의 농도비가 증가하여 카드뮴-카르복실기 화합물을 형성할 때 화학적 이동값은 기준값보다도 높은 장(up-

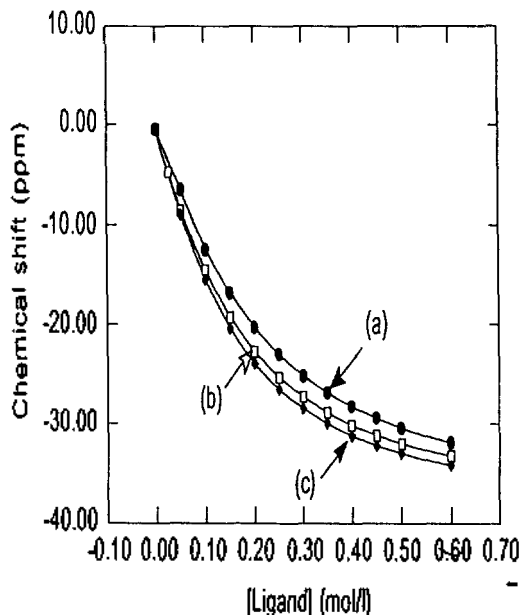


Fig. 2. The series of plots showing the ^{113}Cd chemical shift change of cadmium complexes of: (a) benzoate, (b) acetate, (c) propanoate.

field) 영역의 변화를 보인다. 이들 관측된 화학적 이동값은 한 개의 평균된 값이며, 에탄올 용액에서 -90°C 에서도 역시 폭넓은 한 개의 봉우리를 보여 주었다. 그러므로 수용액속에서 카드뮴-카르복실기 화합물의 개개 화학종의 화학적 이동값은 관측된 평균 화학적 이동값과 평형상수를 이용하여 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$\delta_{\text{obs}} = P\delta_f + P_{1:1}\delta_{1:1} + P_{1:2}\delta_{1:2} \quad (1)$$

여기서 δ_{obs} 는 관측된 평균 화학적 이동값이며 P_f 와 δ_f 는 유리 카드뮴 이온의 물분율과 화학적 이동값이며 $P_{1:1}$ 와 $\delta_{1:1}$ 는 CdL^+ (1:1 착물)의 물분율과 화학적 이동값이며 $P_{1:2}$ 와 $\delta_{1:2}$ 는 CdL_2 (1:2 착물)의 물분율과 화학적 이동값이다. 각 화학종의 물분율은 문헌²⁵에 있는 CdL^+ 와 CdL_2 의 평형상수값과 수정된 COMIC 컴퓨터 프로그램²⁶을 사용하여 구하였다. 그리고 나서 최소자승법(least-squares treatment)을 적용하여 식 (1)에 나타낸 개개 화학종의 카드뮴-113 화학적 이동값을 구하였다. 이 방법의 정확성은 이 실험 영역에서의 사용한 평형상수값의 정확성과 CdL_3^{2-} 와 같은 부가적인 화학종의 존재 여부에 의해 영향을 받을 수 있다. 그러나 카드뮴은 카르복실기와는 강한 결

Table 1. The individual $^{113}\text{Cd(II)}$ chemical shifts of the Cd(II) -carboxylate complexes in an aqueous solution

Ligands	$\text{p}K_a^a$	$\log\beta_1^a$	$\log\beta_2^a$	δ_j^b	$\delta_{1,1}^b$	$\delta_{1,2}^b$
Benzoic acid	4.00	1.01	1.65	-0.4	-21.7	-39.0
Acetic acid	4.58	1.24	1.86	-0.3	-22.1	-40.0
Propanoic acid	4.68	1.19	1.86	-0.4	-24.1	-40.3

^aFrom ref. 25, ^bGiven in ppm relative to 0.1 M $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ aqueous (D_2O) solution.

합을 하지 않는다고 알려졌으며 본 실험 조건에서 얻어진 실험결과는 식 (1)에 나타낸 CdL^+ 와 CdL_2 의 형성만으로 잘 표현되었다. 납-카르복실기 화합물의 경우에서도 유사하게 단지 PbL^+ 와 PbL_2 의 형성만으로 결과를 잘 표현하였다.²⁷

초산, 벤조산 및 프로판산에 대해서 얻어진 개개 화학종의 화학적 이동값에 대한 결과를 Table 1에 나타내었다. 이 결과로부터 리간드의 염기도 (basicity)가 증가할수록 CdL^+ 나 CdL_2 의 카드뮴-113 화학적 이동값은 더 높은 장 영역의 변화를 나타낸다는 것을 알수있다. CdL^+ 와 CdL_2 의 개개의 화학적 이동값은 리간드의 염기도에 의존하고, 그 값은 각각 -22에서 -24 ppm과 -39에서 -40 ppm의 범위를 나타냈다.

폴리아크릴산의 결합자리의 특성. 유기산에서 얻어진 결과를 이들 유기산 성분을 포함하고 있는 고분자인 폴리아크릴산의 결합자리의 특성연구로 확장하였다. $[\text{PAA}]/[\text{Cd(II)}]$ 의 비를 증가시킬 때 폴리아크릴산에 결합된 카드뮴의 화학적 이동값의 변화를 보여주는 카드뮴-113 NMR 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. $[\text{PAA}]/[\text{Cd(II)}]$ 의 비가 증가할 때 화학적 이동값은 점차적으로 높은 장 영역을 향해서 증가하는 것을 보여준다. 이와 같은 현상은 유기산에서 나타나는 현상과 비슷하다. 초기 농도비인 $[\text{PAA}]/[\text{Cd(II)}] = 12 \text{ eq/mol}$ 에서 카드뮴-113 화학적 이동값은 -36.6 ppm이었으나 농도비가 118 eq/mol로 증가하면서 화학적 이동값은 -38.2 ppm으로 점차 증가하였다. 유기산에서 얻어진 결과로부터 본 실험의 농도비 영역에서 주된 화학종은 1:2 화합물인 CdL_2 라는 것을 알 수 있고 $[\text{PAA}]/[\text{Cd(II)}]$ 의 비가 증가하면 1:2 화합물의 형성도 증가한다는 것을 보여준다. 1:2 화합물의 형성은 크게 두 가지 방법에 의해서

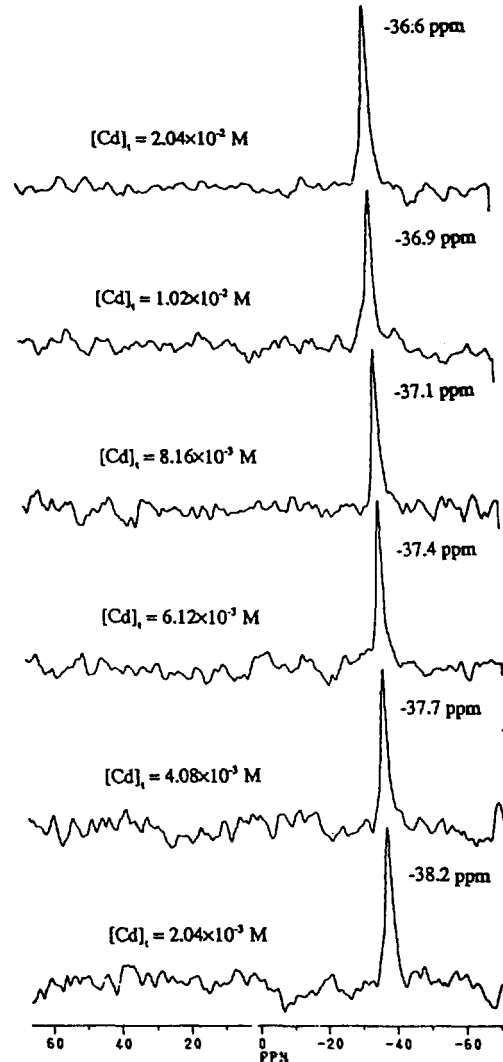


Fig. 3. The ^{113}Cd NMR spectra of Cd(II) bound on PAA in an aqueous solution: $[\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2]$ varied from 2.04×10^{-3} to $2.04 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{PAA}] = 0.24 \text{ eq/L}$; $\text{pH} = 6$.

가능하다. 첫째, 한 분자내에서 멀리 떨어진 두 개의 카르복실기가 동시에 카드뮴 이온에 결합하는 방법 (intramolecular complex)과 다음 가능성은 서로 다른 분자에 있는 각각의 카르복실기가 카드뮴 이온에 의해서 다리를 형성하는 경우(intermolecular complex)이다. 그러므로 높은 $[\text{PAA}]/[\text{Cd(II)}]$ 의 비에서는 상대적인 카르복실기의 농도가 증가하게 되고 위의 두 결합 과정이 우세하게 되어 1:2 화합물의 형성을 증가시키게 된다. 구리와 폴리아크릴산의 구리선택성

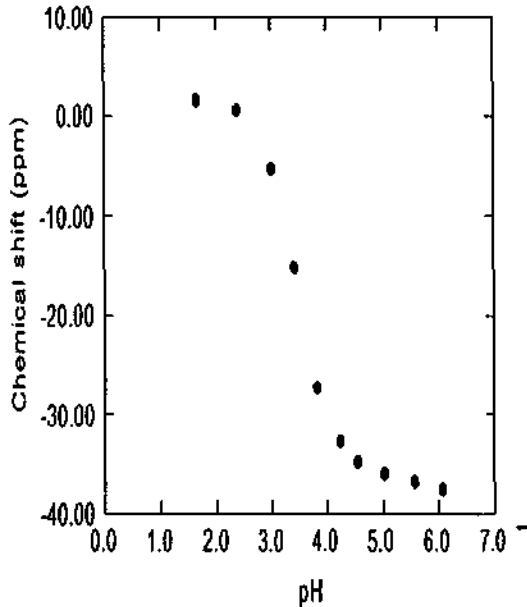


Fig. 4. The plot showing the ^{113}Cd chemical shift changes due to variation of pH: $[\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2]=6.12 \times 10^{-3}$ M; $[\text{PAA}]=0.24$ eq/L.

이온 전극 연구에 의해서도 비슷한 결과가 나타났다.²⁸

카르복실기 대 카드뮴의 상대적인 농도비는 pH 변화를 통해서도 조정할 수 있다. 폴리아크릴산에 결합된 카드뮴의 화학적 이동값의 변화와 용액의 pH와의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 용액의 pH가 커지면서 화학적 이동값은 높은 쪽으로 이동하고 있다. pH 1에서 2 사이에서는 화학적 이동값은 유리 카드뮴의 값($\delta \approx 0$ ppm)과 유사하고 pH 3 이상에서부터 화학적 이동값이 점차 음의 값을 갖기 시작하여 pH 4 부근에서 가장 큰 변화를 보여주었으며 pH 5 이상에서는 화학적 이동값이 거의 일정한 값($\delta \approx -37$ ppm)을 주었다. 이와 같은 결과는 pH 변화에 따른 고분자의 해리도의 변화로부터 기인한다. pH가 증가하면 카르복실기의 해리가 증가하고 이로 인해 카르복실기 대 카드뮴 이온의 상대적인 농도비를 증가시키게 된다. 그러므로 낮은 pH에서는 1:1 화학종인 CdL^+ 가 우세하고 pH가 증가하면서 점차 1:2 화학종인 CdL_2 의 성분이 커진다는 것을 보여준다.

결 론

수용액속에서 빠른 평형상태에 있는 카드뮴 이온과

유기산과의 착물에서 개개 화학종의 배위특성을 카드뮴-113 NMR을 이용하여 알아볼 수 있었으며, 유기산에서 얻어진 개개 화학종의 화학적 이동값은 카르복실기를 포함하고 있는 구조가 간단한 합성 고분자인 폴리아크릴산의 결합자리의 특성연구에 잘 적용할 수 있었으며, 여기서 얻어진 정보는 복잡한 구조를 가진 자연산 고분자인 휴믹물질의 중금속 이온에 대한 결합자리의 특성을 연구하는데 기여할 것으로 기대된다. 또한, 카드뮴 이온선택성 전극을 이용하여 고분자에서의 평형상수 값을 얻는다면 1:1 화학종과 1:2 화학종의 존재 비를 정량적으로 예측할 수 있을 것으로 예측된다. 이와 같은 연구는 현재 진행 중이다.

본 연구는 한국과학재단의 목적기초 연구비(과제 번호: 941-0300-010-2) 지원에 의하여 이루어진 바 이에 감사드리며, NMR 측정 과정에 도움을 준 한국과학기술원 화학과 NMR실 신학수 선생님께 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Boulangier, Y.; Armitage, I. M.; Miklossy, K.-A.; Winge, D. R. *J. Biol. Chem.* **1982**, *257*, 13717.
- Genttings, P.; Coleman, J. E. *Fed. Proc., Fed. Am. Soc. Exp. Biol.* **1982**, *41*, 2966.
- Bobsein, B. R.; Myers, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2454.
- Bailey, D. B.; Ellis, P. D.; Free, J. A. *Biochemistry* **1980**, *19*, 591.
- Otoves, J. D.; Armitage, I. M. *Biochemistry* **1980**, *19*, 4031.
- Evelhoch, J. L.; Bocian, D. F.; Sudmeier, J. L. *Biochemistry* **1981**, *20*, 4951.
- Uiterkamp, A. J. M. S.; Armitage, I. M.; Coleman, J. E. *J. Biol. Chem.* **1980**, *255*, 3911.
- Majidi, V.; Laude, D. A., Jr.; Holcombe, J. A. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 220.
- Pommery, J.; Ebenga, J. P.; Imbenotte, M.; Palva-vit, G.; Erb, F. *Water Res.* **1988**, *22*, 185.
- Buffle, J. In *Metal Ions in Biological Systems*; Sigel, H., Ed.; Deker: New York, 1984; Vol. 18.
- Weber, J. H. In *Humic Substances and Their Role in the Environment*; Frimmel, F.; Christman, R. F., Eds.; Wiley: Chichester, England, 1988.
- Honkonen, R. S.; David Doty, F.; Ellis, P. D. *J.*

- Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4163.
13. Honkonen, R. S.; Ellis, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5488.
 14. Cheung, T. T. P.; Worthington, L. E.; Dub. Murphy, P.; Gerstein, B. C. *J. Magn. Reson.* **1980**, *41*, 158.
 15. Griffith, E. A.; Amma, E. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 1013.
 16. Rodesiler, P. F.; Amma, E. L. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 182.
 17. Charles, N. G.; Griffith, E. A. H.; Rodesiler, P. F.; Amma, E. L. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2717.
 18. Mennitt, P. G.; Shatlock, M. P.; Bartuska, V. J.; Maciel, G. E. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2087.
 19. Keller, A. D.; Drakenberg, T.; Briggs, R. W.; Armitage, I. M. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1170.
 20. Munakata, M.; Kitagawa, S.; Yaki, F. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 964.
 21. Ackerman, M. J. B.; Ackerman, J. J. H. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 3151.
 22. Jakobsen, H. J.; Ellis, P. D. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3367.
 23. Ackerman, J. J. H.; Orr, T. V.; Bartuska, V. J.; Maciel, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 341.
 24. Drakenberg, T.; Bjork, N.-O.; Portanova, R. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 2423.
 25. Martell, A. E.; Smith, R. M. In *Critical Stability Constant*; Plenum: New York, 1977; Vol. 3. 1982; Vol. 5. 1989; Vol. 6.
 26. Perrin, D. D.; Sayce, I. G. *Talanta* **1967**, *14*, 833.
 27. Nakashima, T. T.; Ravenstein, D. L. *J. Magn. Reson.* **1983**, *51*, 223.
 28. Marinsky, J. A.; Anspach, W. M. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 439.