

(Allyloxy)methyl-Crown Ether를 이용한 액체막계에서의 Pd(II) 및 Pb(II)의 분리

李龍九* · 趙顯星 · 金泰淳 · 李東求 · 金應泰¹ · 曹文煥¹ · 李永信 · 蔡永福

한국화학연구소

¹강원대학교 자연과학대학 화학과

(1997. 5. 12 접수)

Separation of Pd(II) and Pb(II) Using (Allyloxy)methyl-Crown Ethers in a Bulk Liquid Membrane System

Yong Gu Lee*, Hyun Sung Cho, Tae Soon Kim, Dong Koo Lee, Eung Tae Kim¹

Moon Hwan Cho¹, Young K. Lee, and Young Bok Chae

Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-600, Korea

¹Department of Chemistry, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

(Received May 12, 1997)

요 약. (Allyloxy)methyl-Crown Ether를 액체막계에서 금속이온의 운반체로 사용하였다. 운반체로 사용한 AMDT18C6는 경쟁이동반응에서 Pd(II)를 선택적으로 분리하였으며 AM18C6는 Pb(II)의 선택성이 있었다. 거대고리리간드와 금속이온과의 착물형성에 관한 연구는 전위차법과 용액열량계법을 이용하였다.

ABSTRACT. (Allyloxy)methyl-Crown Ethers have been used as metal cation carriers in a bulk liquid membrane system. Competitive transports by the AMDT18C6 and the AM18C6 are selective for Pd(II) ion and Pb(II) ion over other transition metal cations respectively. Studies of complexations of (Allyloxy)methyl-Crown Ethers with metal cations have been carried out by titration calorimetry and potentiometry.

서 론

거대고리리간드인 crown ether는 분자고리를 구성하는 산소, 질소, 그리고 황과 같은 전기음성도가 큰 주개원자와 고리에 붙은 치환기의 종류에 따라 여러 금속이온들과 선택적으로 착물을 형성한다고 보고되었다.¹ 지금까지 알려진 바에 의하면 주개원자가 산소만으로 이루어진 거대고리리간드들은 알칼리 및 알칼리토금속이온과 이온-이중극자 상호작용에 의하여 착물을 형성하며² 주개원자가 질소와 산소가 혼합된 거대고리 화합물은 알칼리 금속이온 뿐만 아니라 전이금속이온과도 안정한 착물을 이룬다고 보고하였다.^{3,4} 또한 주개원자가 모두 황으로 구성되어 있는 거대고리리간드들은 전이금속이온 및 중금속이온과 안정한 착물을 형성한다고 발표되었다.^{5,6}

본 연구에서는 자동차배기가스 정화용촉매장치와 정밀화학 및 석유화학 공장에서 촉매로 사용되고 있

는 Pd(II)를 분리, 회수하여 재활용하고 건전지 제조 공정 등에서 배출되는 산업폐수에서 환경문제로 야기되고 있는 Pb(II)를 분리하기 위하여 각 금속이온에 선택성을 가질 것으로 예상되는 거대고리리간드들을 합성한 다음, 이들을 운반체로 사용하여 액체막을 통한 단일 성분계에서의 금속이온들의 이동량 변화를 측정하고 이성분계 및 사성분계에서의 경쟁이동에서 Pd(II) 및 Pb(II)의 선택적 분리가능성을 알아보았다. 엔탈피변화는 착물형성에 중요한 요인중의 하나이며 착물의 안정도상수는 금속이온의 이동량의 변화를 설명하는데 필요한 자료가 되므로 합성한 거대고리리간드와 전이금속 및 중금속이온과의 착물형성에 관한 실험은 용액열량계와 전위차계로 실시하였다.

실 험

시 약. 클로로포름(Merck사, G.R.)은 더이상 정

제하지 않고 증류수로 포화시킨 후 막(membrane) 용매로 사용하였다. 사용된 금속염들은 모두 Aldrich사의 G.R.급으로 Pd(NO₃)₂·xH₂O, Pb(NO₃)₂, Co(NO₃)₂·xH₂O, Cu(NO₃)₂·xH₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Zn(NO₃)₂·xH₂O, Mn(NO₃)₂·xH₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Cr(NO₃)₃·9H₂O 등이며 HNO₃는 Junsei사의 G.R.급을 각각 사용하였다.

본 연구에 사용된 거대고리리간드인 (Allyloxy)methyl-18-Crown-6(AM18C6라고 약함)의 합성은 Isao Ikeda 등⁷ 및 Geraldine Johns 등⁸의 방법을, 5-(Allyloxy)methyl-1,10-diethyl-4,7,13,16-tetraoxa-1,10-diazacyclooctadecane(AMDA18C6라고 약함)의 합성은 J.S. Bradshaw 등^{9,10}의 방법을 응용하였으며 5-(Allyloxy)methyl-4,7,13,16-tetraoxa-1,10-dithiacyclooctadecane (AMDT18C6라고 약함)의 합성은 J.S. Bradshaw 등¹¹의 방법을 참고하였다. Fig. 1에 합성한 거대고리리간드들의 구조를 나타내었으며 그 확인은 IR Spectrophotometer(Midac, FTIR-101025), NMR Spectrometer(Bruker, AM300), Mass Spectrometer(Hewlett Packard 5971) 등으로 하였다.

실험과정. 본 실험에 사용된 액체막의 구조는 이전의 논문¹²에 기술한 바와 같이 운반체가 녹아있는 유기층과 금속이온이 포함된 source phase, 그리고 receiving phase의 두 수용액층으로 나누어지며, 유기층과 수용액층은 서로 섞이지 않으므로 액체막이 형성된다. 이 cell은 세부적으로 3.3 ml의 membrane phase, 0.88 ml의 source phase, 그리고 5.5 ml의 receiving phase로 나누어지고, 두 수용액층은 유리관(내경: 8 mm)으로 분리되어 유기층과 접촉하게 된다. 유기층에는 1 mM의 거대고리리간드가 포함된 클로로포름을 사용하였고 source phase는 0.1 M의 금속이온을 1.5 M HNO₃ 수용액에 용해시켰으며 re-

ceiving phase는 0.01 M HNO₃로 하였다. 이 cell 바닥에는 stirring bar를 넣고 120 rpm의 일정한 속도로 교반하였다. 24시간이 경과한 후에 receiving phase로부터 약 2 ml의 시료를 취하여 각 금속이온의 농도를 AA Spectrophotometer(Perkin Elmer 2380) 또는 ICP(VG Elemental Plasmaquad)로 측정하였으며 필요한 경우에는 source phase의 시료를 분석하여 이동된 금속이온의 농도를 확인하였다. 각 실험은 25°C로 온도조절이 가능한 항온조에서 3회이상 실험하여 평균값을 구하였으며 각 실험값 사이의 표준편차는 ±15%이하였다.

적정에 사용된 기기는 Calorimeter(Tronac Model 1250)이었으며 반응용기는 25 ml Dewar형을 사용하였다. 뷰렛은 Hamilton사 제품으로 용량이 10 ml이었다. 교반시에는 1.0 rpm. Hurst Motor를 사용하였으며 뷰렛에서 적가되는 속도는 0.00354 ml/s 이었다. 반응용기 안에 있는 적정액은 1 mM의 리간드 25 ml로 적가액의 농도는 0.01M M(NO₃)_n이었다. 적정하는 동안 종말점을 초과하여 가한 적가액의 총량은 2.8 ml이 되도록 하였다. 모든 실험은 3회이상 반복하여 그들의 평균값을 사용하였으며 엔탈피변화 계산은 FS101(Tronac, Inc. 1804 South Columbia Lane, Orem, Utah) program으로 하였다.

pH 측정은 0.001 단위까지 읽을 수 있는 pH meter (Orion Model 701A)로 실시하였으며 각 실험 전에 oxalate buffer solution으로 표준화하였다. 이온세기는 0.1 M (C₂H₅)₄NClO₄로 맞추었고 온도는 25±0.1°C로 유지하였다. 90% 메탄올 혼합용매에서 적정액의 농도는 1 mM로 하였고 적가액은 0.01 M (C₂H₅)₄NOH로 실시하였으며 적정하는 동안 질소기체를 통과시켰다. 적정은 각각 3번이상 실시하였고 양성자화상수(protonation constant)와 안정도상수(stability constant)의 계산은 Best program^{13,14}으로 하였다.

결과 및 고찰

금속이온에 대한 거대고리리간드의 친화력을 알아보기 위한 양성자화상수와 안정도상수는 pH를 측정하여 Best program으로 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. AMDA18C6는 양성자화될 수 있는 주개원자인 질소를 포함하고 있지만 AMDT18C6와 AM18C6는 양성자화될 수 있는 원자를 포함하고 있

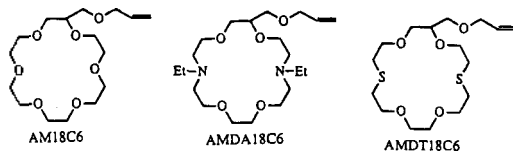


Fig. 1. Structures of the macrocyclic compounds.

AM18C6 : (allyloxy)methyl-18-Crown-6.

AMDA18C6 : 5-(allyloxy)methyl-1,10-diethyl-4,7,13,16-tetraoxa-1,10-diazacyclooctadecane.

AMDT18C6 : 5-(allyloxy)methyl-4,7,13,16-tetraoxa-1,10-dithiacyclooctadecane.

Table 1. Protonation constants and stability constants for the complexation of cations with AMDA18C6 in methanol at 25 °C^a

	Pb ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Cd ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	2H ⁺
log K	10.0	3.4	6.1	4.6	6.0	5.4	6.5	2.7	8.7	15.6

a: ligand; 0.02074 mmol, added acid; 0.0439 mmol, titrant; 0.01 M (C₂H₅)₄NOH, ionic strength; 0.1 M (C₂H₅)₄NCIO₄.

지 않기 때문에 pH meter로 실험할 수 없었다. Table 1에 의하면 AMDA18C6와 Pb(II)의 안정도상수는 10.0일 정도로 크게 나타났으며 양성자화상수는 15.6으로 다른 금속이온의 안정도상수보다 강하게 상호작용하는 것을 알 수 있다. 질소원자를 주개원자로 가진 AMDA18C6의 경우 금속이온과 착물을 잘 형성함에도 불구하고 액체막을 통한 금속이온의 이동이 전혀 나타나지 않았다. 이것은 source phase에 있어서 1.5 M HNO₃에 금속염을 용해시켰기 때문에 유기층에 있는 AMDA18C6의 2개의 질소원자에 강한 양성자화가 일어나 금속이온과의 착물을 잘 형성하지 않기 때문이라고 생각된다.

착물의 안정도를 알아보기 위하여 착물 형성에 따른 엔탈피 변화값을 용액열량계로 결정하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. AMDT18C6의 경우 Pd(II)와 반응한 결과 23.7 kcal/mol의 열량이 발생되었으며 Pb(II)와는 5.8 kcal/mol의 열량이 발생하였고 그 밖의 다른 이온들과는 열량이 거의 발생하지 않은 것으로 보아 AMDT18C6는 Pd(II)와 가장 강하게 상호작용하는 것으로 생각된다. 한편 주개원자가 모두 산소인 AM18C6의 경우에는 Pb(II)와 착물을 형성할 때 9.8 kcal/mol의 발열반응을 나타냈고 그 밖의 이온들과는 열량이 거의 발생되지 않았으며 Pd(II)와의 반응에서는 침전이 형성되어 엔탈피변화를 측정할 수 없었다.

Table 2. ΔH (kcal/mol) for the 1:1 interaction of several cations with AMDT18C6 and AM18C6 in methanol at 25 °C^a

Macrocycle	ΔH (kcal/mol)				
	Pd ²⁺	Pb ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
AMDT18C6	-23.7	-5.8	-0.1	-0.3	-0.7
AM18C6	a	-9.8	-0.2	-0.8	-0.7

a: We could not determine ΔH because of precipitation.

b: titrant; 25 ml of 0.01 M M(NO₃)_n, titrate; 25 ml of 0.001 M macrocyclic ligand.

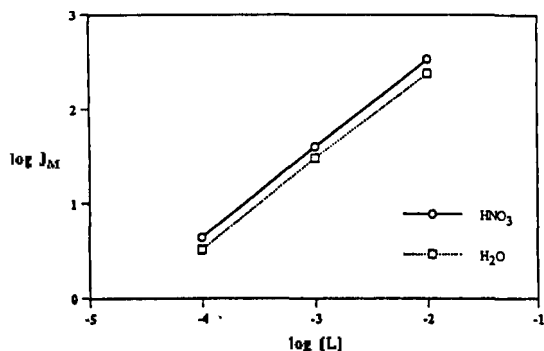


Fig. 2. A plot of the log of Pd(II) flux as a function of the log of AMDT18C6 concentration.

리간드의 농도에 따른 액체막에서의 금속이온들의 이동량 변화를 알아보았다. Fig. 2에서와 같이 운반체로 AMDT18C6를 사용하였을 경우에는 Pd(II)의 농도가 거대고리리간드 농도보다 클 때 Pd(II)의 이동량은 거대고리리간드 농도의 함수로서 직선적으로 증가하였는데 이와 같은 결과는 유기층에 녹아있는 거대고리리간드의 농도가 클수록 source phase와 유기층 경계면에서 금속이온과 착물을 형성할 수 있는 기회가 증가되므로 금속이온의 이동량도 증가된다는 것을 나타내고 있다. 또한 Pd(II)의 이동량은 receiving phase에 0.01 M HNO₃를 사용했을 때와 물만을 사용했을 때 모두 직선적으로 증가하였지만 용해도 등의 이유로 0.01 M HNO₃를 사용했을 때가 물만을 사용했을 때보다 30%정도 더 증가하였다.

액체막을 이용하여 운반체로 각각의 거대고리리간드를 사용했을 때의 금속이온의 이동량을 Table 3에 나타냈다. 운반체인 거대고리리간드의 종류에 따라 금속이온의 이동량이 변화하였는데 이것은 거대고리리간드와 금속이온 착물의 안정도에 기인하

Table 3. Transport of Pd²⁺ and Mⁿ⁺ by the bulk liquid membrane^b containing macrocyclic compounds as carriers

Macrocycle	Flux, (mol/s · m ²) × 10 ⁸						
	Pd ²⁺	Pb ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺	Mg ²⁺
AM18C6	a	132.4	a	4.8	2.7	a	a
AMDA18C6	a	a	a	a	a	a	a
AMDT18C6	40.3	67.4	a	3.7	a	a	a

a: no transport.

b: source phase, 0.01 M M(NO₃)_n in 1.5 M HNO₃; membrane phase, 1 mM macrocyclic ligand in CHCl₃; receiving phase, 0.01 M HNO₃.

Table 4. Competitive transport of Pd²⁺ and M^{b+} simultaneously by the bulk liquid membrane^b containing macrocyclic compounds as carriers

Macrocyclic	Flux, (mol/s·m ²)×10 ⁸				
	Pd ²⁺ /Pb ²⁺	Pd ²⁺ /Co ²⁺	Pd ²⁺ /Cu ²⁺	Pd ²⁺ /Ni ²⁺	Pd ²⁺ /Cr ³⁺
AM18C6	1.3/98.3	a/a	a/2.0	a/a	a/a
AMDA18C6	a/1.4	a/a	a/2.2	a/a	a/1.4
AMDT18C6	60.2/a	46.0/a	54.0/3.8	65.9/a	57.2/a

a: no transport. b: source phase, 0.05 M Pd(NO₃)₂+0.05 M M(NO₃)₂ in 1.5 M HNO₃; membrane phase, 1 mM macrocyclic ligand in CHCl₃; receiving phase, 0.01 M HNO₃.

Table 5. Competitive transport of multicomponent mixture by the bulk liquid membrane^b containing macrocyclic compounds as carriers

Macrocyclic	Flux, (mol/s·m ²)×10 ⁸		
	Pd ²⁺ /Pb ²⁺ /Fe ²⁺ /Cr ³⁺	Pd ²⁺ /Co ²⁺ /Ni ²⁺ /Zn ²⁺	Pd ²⁺ /Cu ²⁺ /Cr ³⁺ /Pb ²⁺
AM18C6	a/92.4/a/a	a/a/a/13.3	a/4.6/a/107.2
AMDT18C6	56.4/5.0/a/a	55.2/a/a/12.1	35.0/4.9/a/a

a: no transport. b: source phase, 0.025 M each of four metal ions in 1.5 M HNO₃; membrane phase, 1 mM macrocyclic ligand in CHCl₃; receiving phase, 0.01 M HNO₃.

며 적당한 안정도상수를 가질 때 금속이온의 이동량이 증가한다고 보고되었다.¹⁵ 주개원자 중 일부가 황으로 된 AMDT18C6의 경우 Pd(II)가 다른 금속이온보다 이동량이 많은 것은 무른(soft) 황원자와 무른 금속인 Pd(II)가 착물을 잘 형성하기 때문이라고 생각할 수 있다.¹⁶ Table 2의 열함량 변화와 Table 3의 단일금속이온의 이동량 변화는 거의 일치하지만 Pb(II)의 경우 Pd(II)보다 이동량이 많은 것으로 나타났다. 이것은 Pd(II)과 AMDT18C6이 강하게 착물을 형성하여 유기층에서 수용액층인 receiving phase로 Pd(II)을 잘 이동시키지 못하기 때문이라고 생각된다. 한편 운반체가 AM18C6의 경우에는 Pb(II)가 가장 많이 이동하였고 Cu(II)와 Ni(II)이 약간 이동하였다. Pb(II)와 AM18C6이 착물을 형성할 때 9.8 kcal/mol의 발열반응을 나타냈고 그 밖의 이온들은 열량이 거의 발생되지 않아서 단일금속이온의 이동량과 열함량의 변화가 대체적으로 일치함을 알 수 있다.

금속이온의 이성분계 및 사성분계의 경쟁이동의 경우 단일 금속이온의 이동에서와는 달리 거대고리 리간드와 안정한 착물을 형성하는 금속이온이 우선적으로 이동하게 된다.¹⁷ Table 4와 5에서와 같이 Pd(II)는 운반체로 AMDT18C6을 사용하였을 때 다른 이온보다 높은 선택성을 나타내었다. 이는 단일금속이온의 이동에서 Pb(II)의 이동량이 많은 Table 3의

결과와는 달리 경쟁이동에서는 AMDT18C6과 Pd(II)가 다른 금속이온보다 안정한 착물을 형성하기 때문이다. 운반체가 AM18C6의 경우에는 단일금속이온의 이동경향과 같이 경쟁이동에서도 Pb(II)만이 선택적으로 이동되었다. AMDA18C6의 경우에는 경쟁이동에서도 단일이동결과와 같이 모든 금속이온이 이동되지 않았다. 이상과 같은 결과를 고찰해 보면 여러 금속이온이 혼합된 용액에서 AMDT18C6가 운반체인 경우 Pd(II)를 선택적으로 분리할 수 있고 AM18C6을 운반체로 사용할 경우에는 Pb(II)을 선택적으로 분리할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구는 과학재단연구비(94-0501-10-01-3) 및 교육부 기초과학연구비(BSRI-96-3440)의 일부에 의한 것이며 이에 감사를 드리는 바입니다.

인 용 문 헌

- Christensen, J. J. In *Synthetic Multidendate Macrocyclic Compounds*; Izatt, R. M. Ed.; Academic Press: New York, 1978; Chapter 1.
- Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
- Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6700.
- Arnaud-Neu, F.; Spiess, B.; Schwing-weill, M. *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2633.

5. Diaddario, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3511.
6. Poon, C. K. *J. Chem. Soc., Dalton* **1981**, 495.
7. Isao, I.; Hiroshi, E.; Mitsuo, O. *Synth. Commun.* **1984**, 73.
8. Johns, G.; Ranson, C. J.; Beese, C. B. *Synth. Commun.* **1976**, 516.
9. Bradshaw, J. S.; Krakowiak, K. E. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1808.
10. Bradshaw, J. S.; Krakowiak, K. E. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3190.
11. Bradshaw, J. S.; Krakowiak, K. E.; Izatt, R. M.; Bruening, R. L.; Tarbet, B. J. *J. Heterocyclic Chem.* **1990**, *27*, 347.
12. Cho, M. H.; Seonwoo, K. H.; Hoe, M. Y.; Lee, I. J.; Yoon, C. J.; Kim, S. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1987**, *32(5)*, 292.
13. Martell, A. E.; Motekaitis, R. J. In *Determination and Use of Stability Constants*; VCH Publishers: New York, 1988; p 21.
14. Martell, A. E.; Motekaitis, R. J. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2403.
15. Sokol, L. S. W. L.; Ochrymowycz, L. A. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1981**, *20*, 3189.
16. Arbelot; Chanon *Nouveau J. Chim.* **1983**, *7*, 499.
17. Cho, M. H.; Cho, S. H.; Lee, I. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1994**, *38*, 134.