

중금속이온(Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+})제거를 위한 질소를 주개원자로 하는 리간드들의 착화합물 형성에 관한 연구

김 선 덕 · 김 준 광 · 김 정 성*
대구대학교 자연과학대학 물질과학부, 대구대학교 사범대학 과학교육학부
(2003년 2월 6일 접수; 2003년 4월 10일 채택)

The Study of Nitrogen Doner Atoms Chelating Compounds for Removing Heavy Metals (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+})

Sun-Deuk Kim*, Jun-Kwang Kim and Jung-Sung Kim**
Department of Materal Science, Taegu University, Kyongsan 712-714, Korea
*Department of Science Education, Taegu University, Kyongsan 712-714, Korea
(Manuscript received 6 February, 2003; accepted 10 April, 2003)

The new tridentate ligands of nitrogen doner atoms *N,N*-Bis(2-amino-ethyl)-benzyl-amine · 2HCl(BABEA · 2HCl) and 2,6-Bis(amino-methyl)-pyridien · 2HCl(BAMP · 2HCl) were synthesized as their dihydrochloride salts and characterized by EA, IR, Mass and NMR spectroscopy. The protonation constants of the ligands and stability constants for Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} ions were determined by potentiometric titration in aqueous solutions and compared with those of analogous ligands. The effect stability constants of ligands and metal ions for removal of heavy metals in aqueous solution were described.

Key words : Heavy metals, Protonation Constants, Stability Constants, Potentiometry

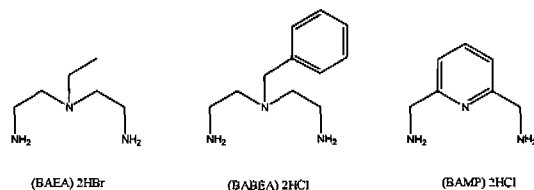
1. 서 론

중금속 오염 경우 Ni, Mn, Pb, Cu, Zn, Cd, Cr 등의 중금속은 어느 한계 이상이 되면 독성을 나타낸다. 광산, 공장폐수, 구리제련소에서 유출되는 구리는 1.0mg/L 이하 농도에서는 수생식물 및 일부 물고기에 독성을 나타내며, 니켈은 발암물질, 아연은 광업, 전기도금 폐수 및 도금된 파이프 부식으로 수생태계에 영향을 미친다. 특히 유출되는 도시하수에서는 부식수도관에서 Cu, Pb, Zn, Cd가 함유되어있다.¹⁾ 수중에 중금속들은 용해상태 또는 불용해상태로 아니면 유기금속상태나 침전 또는 흡착된 형태로 존재하고 있다.²⁾ 이와 같이 다양한 형태로 존재하는 중금속을 처리 제거하기 위해서는 처리 가능한 상태로 변형시키든지 그 상태대로 처리할 수 있는 방법을 선택하여야 한다. 70년대 이후부터 일

반적으로 폐수, 용수내의 중금속 제거방법으로 이온교환법,^{3,4)} 활성탄 흡착법,^{5,6)} 침전법,⁷⁾ 킬레이트 흡착법⁸⁻¹⁰⁾ 등이 사용되고 있다

본 연구에서는 킬레이트 흡착법을 이용하는 방법으로 리간드 분자중 일차아민기 두 개와 벤질이 포함된 삼차아민을 가지는 *N,N*-Bis(2-amino-ethyl)-benzylamine · 2HCl(BABEA · 2HCl)와 삼차아민기가 피리딘기인 2,6-Bis(amino-methyl)pyridine · 2HCl(BAMP · 2HCl)을 합성하여 양성자 해리상수 (\log^H) 및 Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 금속이온과 안정도상수값 ($\log K_{ML_2}$)을 구하여 전보¹¹⁾에 합성 보고된 *N,N*-Bis(2-amino-ethyl)-ethylamine · 2HBr(BAEA · 2HBr)와 dien과 함께 세 자리 폴리아민 리간드내 삼차아

Corresponding Author : Jung-Sung Kim, Department of Science Education, Taegu University, Kyongsan 712-714, Korea
Phone : +82-053-850-6984
E-mail : jskim2@daegu.ac.kr



민의 형태에 따라 수용액에서의 양성자 해리와 중금속(II) 이온과의 안정도 상수 값의 특성을 알아보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기기

리간드의 합성에 사용한 diethylenetriamine, 2-hydroxybenzaldehyde, benzylchloride와 2,6-bis(chloromethyl)pyridine은 Fluka제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였고, 실험에 사용된 용매 및 금속시약이온은 Junsei제품을 사용하였다.

적외선 흡수 스펙트럼은 Shimadzu IR-470 분광광도계를 이용하였다. 그리고 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 은 Varian Mercury 300 NMR 분광기를 이용하였고, 원소분석은 Carlo Erba사의 instrument 1106을 이용하였고, 착물의 전도도는 Oyster 전도도 미터 이용하여 측정하였다. 그리고 질량스펙트럼은 JEOL사의 High Resolution Mass 분광기 JMS 700을 사용하였고, 전위차 적정은 Metrohm 665 Dosimat 자동적정기와 Metrohm 605 pH 메터를 사용하였다. 적정시의 온도 조절은 Metrohm제 항온셀과 Jeio Tech Co. RC-10V 항온조를 사용하여 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 고정시키고 실험을 행하였다.

2.2. 세자리 폴리아민 리간드의 합성

N,N-Bis(2-amino-ethyl)-benzylamine · 2HCl(BABEA · 2HCl)의 합성 : 에탄올 30ml에 diethylenetriamine (5.15g, 0.05mole)과 2-hydroxybenzaldehyde (14.64g, 0.12 mole)을 가하여 2시간동안 교반시킨 후 benzylchloride(8.82g, 0.07)첨가하여 6일 동안 교반시킨다. 혼합용액에 아세트산/염산(50:50 v/v)을 가하여 생성된 침전을 중화하여 거른 후 에탄올에서 염산을 첨가하여 생긴 침전을 무수 에탄올로 세척하여 진공 드라이오븐 속에서 말려 사용하였다. Yield : 79% Anal. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_3$: C, 49.63; H, 7.95; N, 15.78. Found : C, 49.68 H, 7.92 N, 15.82. $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: 7.18(5H), 2.69(4H), 3.26(4H), 3.46(2H). $^{13}\text{C-NMR}(\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO-d}_6)$: 30.54, 40.26, 46.72, 124.67, 126.32, 130.27. Mass : m/e = 193(M^+) $A_{M,\Omega^{-1}M^{-1}cm^{-2}}$: 256 (H_2O).

2,6-Bis(aminomethyl)pyridine · 2HCl(BAMP · 2HCl)의 합성 : DMF 400ml에 2,6-bis(chloromethyl)pyridine(17.6g, 0.1mole)과 phthalimide potassium salt (37.5g, 0.2mole)를 가하고 탄산칼륨(5.0g, 0.027mole)을 첨가하여 6시간동안 140°C 에서 교반시킨 후 냉각시키면 bis(phthalide) 결정이 생성된다. 무수에탄올 500ml에 bis(phthalide) (33.2g, 0.835mole)와 100% 하이드라진 (8.4g, 0.168mole)을 첨가하여 5시간 동

안 교반시키고 반응물에 진한염산 50ml을 첨가한 뒤 실온에서 교반하면 침전이 생성되는데 이를 여과하여 제거하고 여액을 농축 냉각하여 노란색 합성물 결정을 얻은 다음 따뜻한 물에서 재결정하여 사용하였다.

Yield : 90% Anal. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3$: C, 40.02; H, 6.24; N, 20.00. Found : C, 39.85 H, 6.64 N, 19.84. $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: 7.72(1H), 7.24(2H), 4.18(4H). $^{13}\text{C-NMR}(\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO-d}_6)$: 44.21, 123.68, 141.09, 153.67. Mass : m/e = 137(M^+). $A_{M,\Omega^{-1}M^{-1}cm^{-2}}$: 242 (H_2O).

2.3. 양성자 해리상수 및 안정도 상수 측정

양성자 해리상수는 BABEA · 2HCl, BAMA · 2HCl 리간드를 수용액에 녹여 2.5×10^{-3} M이 되도록 만들고 9.8×10^{-3} M KOH 표준 용액으로 적정하여 수소이온농도를 측정하였다. 이때 적정액의 이온세기(μ)는 KNO_3 으로 0.1이 되게 하였다. 적정 용액의 내부에 존재하는 O_2 와 CO_2 의 영향을 줄이기 위해 질소기류를 통과시켜 적정하였고, 물의 이온적(K_w)은 $10^{-13.78}$ 값을 사용하여 계산하였다. 측정된 pH값으로부터 리간드의 양성자 해리상수값(K_H^n)은 Fortran 77로 만들어진 PKAS 프로그램을 사용하여 계산하였다.

착물의 안정도 상수는 리간드 농도 (mmole), KOH의 염기농도 (mole), 용액의 초기 부피 (ml), 해리 단계 수, 용매의 pK_w 값, CO_2 의 퍼센트 및 적가된 염기의 부피 (ml)에 따른 pH의 변화값을 대입하여 σ_{fit} 값이 0.03 이하의 값을 얻어낸다.¹²⁾ 그리고 컴퓨터 연산자는 적정곡선으로부터 얻은 평형 값을 입력하여 K_{ML} 값과 K_{ML_2} 값을 1×10^{-3} 씩 반복하여 증가시키면서 σ_{fit} 값을 보정하여 BEST 프로그램에 의해 계산된 착물의 안정도 상수 값을 얻었다.¹²⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 세자리 폴리아민리간드의 합성

세자리 폴리아민 리간드내 삼차아민의 특성화시키기 위한 일차아민의 보호를 위해서 사용하는 방법 중에는 전 보에 발표한 Ts-aziridine을 사용한 *N*-alkylation의 방법이 있다.¹⁴⁾ 본 연구에서 BABEA · 2HCl 합성은 dien에 반응성이 큰 일차아민에 2-hydroxybenzaldehyde을 반응시켜 두 개의¹⁴⁾ 이민기(C=N)를 가지는 시프염기로 합성 한 다음 dien 분자 중 이차아민 자리에 benzyl을 *N*-alkylation을 통하여 합성하고, 시프염기 이민기가 물과 산성에 약한 성질을 이용하여 혼합용액에 염산/아세트산 (50:50 V/V)을 가하여 시프염기 분자 이민기를 가수분해시킨 다음 강산을 첨가하여 염산염 형태로

중금속이온(Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) 제거를 위한 질소를 주개원자로 하는 리간드들의 착화합물 형성에 관한 연구

리간드를 분리하였다.¹³⁾ 질량스펙트럼의 결과는 두 개의 염산염이 검출되지 않은 리간드의 질량이다.

3.2. 양성자 해리상수 및 안정도 상수 결정

리간드들은 적정 중 표준염기 적가로 변화되는 pH에 따라 리간드의 양성자 해리가 일어난다. 이때 생성되는 pH별 리간드들의 각 화학 종 분포를 곡선은 Fig. 1과 같다. BABEA는 pH=7~10 범위에서 H_2L , HL 및 L 세 화학종이 동시에 존재함을 알 수 있고, pH 9에서 H_2L 종이 15%, HL종이 50%, 리간드내 양성자가 모두 해리된 L종이 35%를 차지하고 있다. 반면에 BAMP는 일차아민의 두 개 양성자가 해리 되는 H_2L , HL 화학종이 pH 6.5~10.5 사이에서 일어나고, H_3L 화학종의 존재 율이나 양성자 해리 분포율은 나타나지 않고 있다. pH 9에서 H_2L 종이 10%, HL종이 70%, 리간드내 양성자가 모두 해리된 L종이 20%를 차지하고 있음을 볼 수 있다.

적정액의 pH값을 PKAS 프로그램을 사용하여 각 리간드들의 양성자 해리상수값을 계산하여 Table 1에 수록하였다. 결과를 보면 각 리간드들의 양성자 해리상수값의 크기 순서는 $\text{dien} > \text{BAEA} > \text{BABEA}$

$> \text{BAMP}$ 로 나타났다.

일반적으로 dien의 첫 번째 양성자 해리반응이 일어나는 $\log K_{\text{H}}^3$ 값은 이차아민 자리 양성자에 해당된다. 마찬가지로 합성된 리간드들은 dien 이차아민의 N-alkylation 통하여 삼차 아민으로 되어져서 첫 번째 양성자 해리에 해당되는 $\log K_{\text{H}}^3$ 값은 삼차 아민의 양성자에 속한다. 따라서 삼차아민 자리의 양성자 영향이 리간드들의 상수값에 지배적이다. BAEA 삼차아민 자리의 알킬그룹은 전자를 밀어주는 그룹이므로 알킬기가 길어질수록 삼차아민의 전자밀도가 증가하게 되어 염기도가 증가된다.¹¹⁾ 그러나 BABEA 경우는 치환된 벤질기가 알킬그룹과는 반대로 전자를 당기는 그룹이므로 리간드 총괄 양성자 해리상수값 ($\log \beta$)이 BAEA보다 작은 값을 가진다.

리간드 BAMP의 경우는 피리딘의 질소 $\log K_{\text{H}}^3$ 값 0.29는 다른 리간드 삼차아민의 해리상수값 중 가장 작은 값을 나타내고 있다. 이는 피리딘기의 질소원자에 물의 자체 해리반응으로 생성된 양성자가 첨가되기 때문에 피리딘 질소의 양성자 해리반응은 낮은 pH 영역에서 측정되어지거나 너무 작은 값으로 인하여 무시된다.

합성된 리간드들을 KOH로 적정할 때 양성자 해리적정곡선과 Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 및 Cu^{2+} 이온들의 착물 안정도상수 결정을 위한 전위차 적정곡선을 Fig. 2와 같이 나타내었다. 금속(II) 이온은 리간드의 아민에 대하여 양성자와 경쟁반응을 한다. 따라서 금속이온에 의하여 아민에서 유리된 양성자는 pH를 낮춘다. 이 그림에서 중화도 a값은 염기를 적가하였을 때 양성자가 중화되는 염기의 당량을 나타낸다.

BABEA의 Cu^{2+} 이온에 대한 적정곡선에서 중화도가 a=3 일 때 pH 점프가 하나가 크게 생기고 Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 의 경우에는 pH 점프가 a=1.5~2.0에서 그리고 a=4.0~4.5 정도에서 아주 약하게 하나

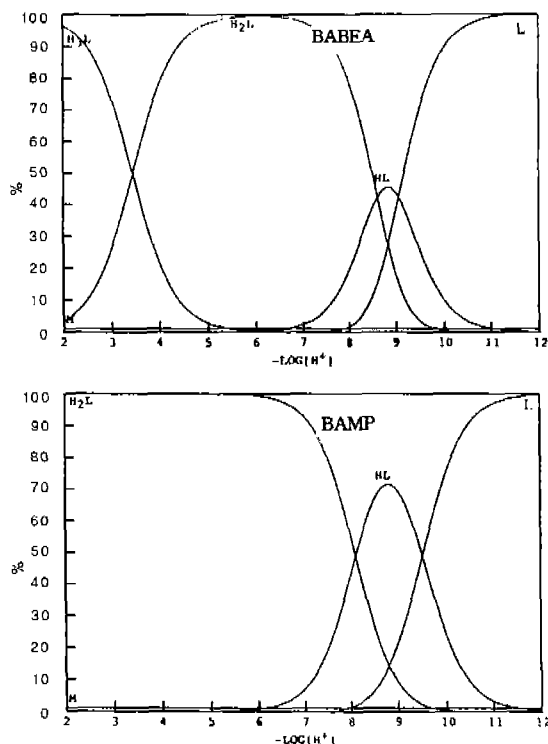


Fig. 1. Relative concentrations of BABEA and BAMP species formed as a function of $-\log[\text{H}^+]$ in aqueous solutions.

Table 1. Proton dissociation constants for ligands in water at 25°C and $\mu=0.1$ (KNO_3)

Ligand	$\log K_1^{\text{H}}$	$\log K_2^{\text{H}}$	$\log K_3^{\text{H}}$	$\log \beta$	ref
dien	9.94	9.23	4.78	23.95	11
BAEA · HBr	10.15	9.27	2.65	22.07	11
BABEA · HCl	9.06	8.62	3.45	21.13	This work
BAMP · HBr	9.52	8.12	0.29	17.93	This work

* Calculated by Fortran program PKAS¹²⁾

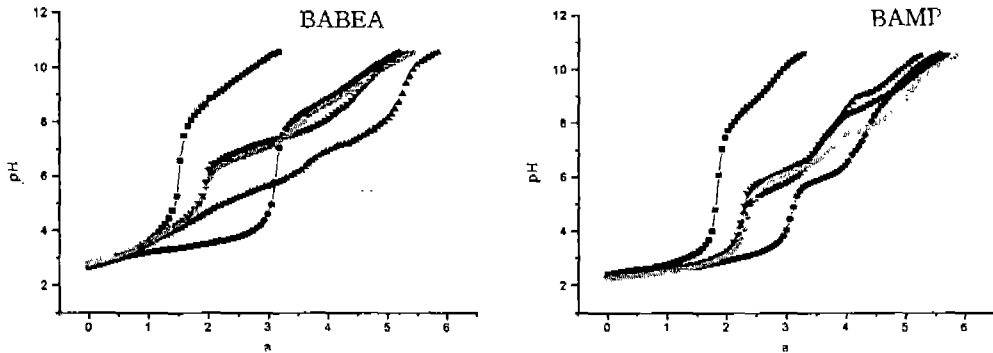


Fig. 2. Potentiometric equilibrium curves for 1:2 molar ratio of BABEA and BAMP with Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} in aqueous solutions.

Table 2. Stability constants for ligands in water at 25°C and $\mu=0.1$ (KNO_3)

Ligand	Cu^{2+}			Zn^{2+}			pb^{2+}			Cd^{2+}		
	ML	ML_2	$\log \beta$	ML	ML_2	$\log \beta$	ML	ML_2	$\log \beta$	ML	ML_2	$\log \beta$
BAEA · HBr	15.18	5.06	20.24	9.12	6.23	15.35	7.56	5.30	12.86	6.65	7.23	10.88
BABEA · HBr	13.87	4.35	18.22	6.89	4.05	10.91	4.98	3.01	7.99	3.73	2.84	6.57
BAMP · HBr	16.14	9.69	25.83	9.45	7.27	16.71	8.05	6.13	14.18	6.85	5.49	12.34

* Calculated by Fortran program BEST¹²⁾

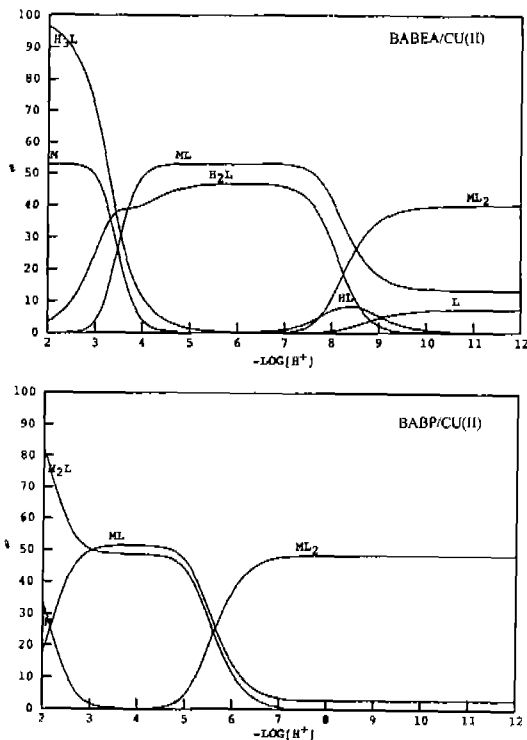


Fig. 3. Species concentrations relative to BABEA and BAMP in aqueous solutions having a 2:1 molar ratio of BABEA/ $\text{Cu}^{2+}(\text{II})$ and BAMP/ Cu^{2+} as function of $-\log[\text{H}^+]$.

가 생성됨을 알 수 있다. 반면에 BAMP와 Cu^{2+} 중화도는 $a=3$ 일 때 pH점프와 $a=4$ 에서 명확하게 나타남을 볼 수 있다. Fig. 2의 결과에서 볼 수 있듯이 BAMP 리간드와 Cu^{2+} 착물의 적정곡선을 보면 먼저 1:1 착물 $\text{Cu}(\text{BAMP})^{2+}$ 을 생성하고 다음에 보다 높은 pH에서 1:2 착물 $\text{Cu}(\text{BAMP})_2^{2+}$ 을 생성한다. 적정곡선의 모양은 두 가지 착물의 안정도에 따른 것이다.

반면에 BABEA 리간드와 Cu^{2+} 의 착물곡선은 낮은 pH에서 $\text{Cu}(\text{II})$ 가 한 개의 BABEA 리간드 분자로부터 나온 양성자와 치환되어 안정한 $\text{Cu}(\text{BABEA})^{2+}$ 의 1:1 착물을 생성하여 센산과 센염기로 적정할 때의 적정곡선과 비슷하다. 그러나 $\text{Cu}(\text{BABEA})_2^{2+}$ 1:2 착물에서 적정곡선은 적정용액의 완충효과로 인해 급격한 pH 변화 값은 나타나지 않는다.

Fig. 3은 BABEA와 BAMP 리간드들의 Cu^{2+} 이온과 적정중 pH변화에 따라 생성되는 각 화학종의 분포를 곡선이다. Cu^{2+} -BABEA의 경우 pH 3.5에서 ML 화학종이 착물을 형성하여 pH 8.5까지 존재하고, pH 8.5 이상에서는 ML_2 화학종이 분포한다. Cu^{2+} -BAMP의 경우 pH 2.0~5.0까지 ML종이 형성되어지고, pH 6.0이상에서부터 ML_2 화학종이 분포한다. BAMP와 Cu^{2+} 이온간에 착물형성은 BABEA보다 더 낮은 pH에서 1:2 착물이 일어나고, ML_2 화학종 분포율도 더 넓은 pH영역에서 존재함을 알

중금속이온(Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+})제거를 위한 질소를 주개원자로 하는 리간드들의 착화합물 형성에 관한 연구

수 있다.

Table 2는 적정 중 변화되는 pH값을 얻어 BEST 프로그램을 이용하여 각각의 리간드와 금속 이온간의 착물 안정도상수값을 계산하여 나타냈다. 각 리간드들의 Cu^{2+} 이온 착물에 대한 총괄 안정도상수 값($\log \beta$)은 Cu^{2+} -BAMP < Cu^{2+} -BAEA < Cu^{2+} -BABEA의 순서였고

Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 금속에서도 같은 경향을 나타내었다.

착물의 안정도상수값은 일반적으로 리간드의 양성자 해리상수값에 큰 영향을 받는다. 즉 Table 1에서 각 리간드들의 양성자 해리상수값의 결과와 같이 리간드들의 전체 염기도($\log \beta$)값은 이차 아민기에 치환된 형태에 따라 BAEA가 가장 크게 나타났다. 따라서 중금속 이온과의 착물 안정도상수값도 리간드들의 양성자 해리상수값의 결과와 같이 염기도가 가장 큰 BAEA의 경우가 착물의 안정도상수값이 가장 클 것으로 예상된다. 그러나 BAMP의 가장 작은 전체 염기도에 불구하고 모든 금속이온 착물의 안정도상수값이 가장 크게 나타났다. 그 이유는 BAMP 리간드내의 피리딘의 π 또는 π^* 궤도와 금속이온의 d 궤도 사이 결합이 금속과 안정도를 부분적으로 증가시키기 때문일 것으로 생각된다.¹⁴⁾ Fig. 3에서도 볼 수 있듯이 pH별 BAMP와 Cu^{2+} 착물 형성에서도 더 낮은 pH에서 형성이 되고 ML_2 화학종도 더 넓은 영역에서 형성되므로 안정도상수 값을 증가시킨 것을 볼 수 있다. 그리고 Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 금속에서도 같은 경향을 나타내고 있다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 대구대학교 교내연구비 지원에 의해서 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- 1) Connell, D. W. and G. J. Miller, 1984, Chemistry and ecotoxicology of pollution, John Wiley & Sons, NY, 128-233pp.
- 2) Maruyama, T., S. A. Hannah and J. M. Cohen, 2002, Mwtal removal by physical and chemical treatment processes, JWPCF, 47(5), 962-975.
- 3) 김광수, 1988, 공업용수 처리의 이론과 실제, 기적연구사, 5-6pp.
- 4) 최경주, 2002, 이온교환에 의한 폐수중의 중금속 제거, 대한환경공학회지, 10(2), 25-30.
- 5) Adamski, W., 1984, Adsorption in Wastewater Treatment, Effluent and Water Treatment Journal, 225-229.
- 6) 이종집, 유용호, 조병린, 2002, 입상활성탄에 의한 중금속 킬레이트 흡착 제거, 대한 환경공학회지, 10(3), 1-15.
- 7) Tchobanoglous, G., 1988, Waste Engineering McGraw-Hill, 2, 201-202pp.
- 8) R. Noyes, 1994, Unit Operation in Environmental Engineering, Noyes, 213-220pp.
- 9) Lessi, A., 1990, Journal of Applied Polymer Science, 54, 889.
- 10) Suzuki, M., 1990, Adsorption Engineering, Elsevier, 128-130pp.
- 11) 김선덕, 김준광, 고문수, 2003, 한국분석과학회, 15(2), 135-141.
- 12) Motekaitis, Y. S., A. E. Martell and M. Welchi, 1989, Journal of Inorganic. Chemistry, 30, 2738.
- 13) 김선덕, 신윤열, 장기호, 1995, 대한화학회, 38(4), 319-327.
- 14) Kim, S. D., J. K. Kim, W. S. Jung, 1996, Bull. Korea Chem. Soc., 17(1), 80-83.