

# PC1 수용액 중의 중금속( $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cu^{2+}$ )이온 분리를 위한 티오펜 및 퓨란기를 포함하는 리간드들의 합성과 착화합물의 안정도상수 결정

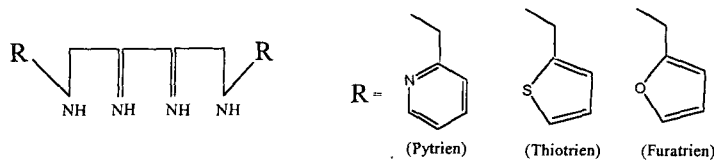
김준광\*, 김정성

대구대학교 사범대학 과학교육학부

## 1. 서 론

최근 산업사회의 급진적인 발달과 도시화, 인구증가 및 생활수준 향상으로 인한 폐기물 발생량이 증가되고 있다. 이와 같이 일반산업 및 원자력 산업 등에서 생성되는 폐액중에 유해 중금속의 제거와 부식성 음이온의 제거, 유기금속의 정제 및 고순도 분리와 회수 방사성 폐기물 처리 등에 관심이 고조되고 있다. 특히 도시 하수에서는 부식 수도관에서 구리, 납, 아연, 카드뮴이 함유되어 있다. 수중에 중금속들은 용해상태 또는 불용해 상태로 아니면 유기금속상태나 침전 또는 흡착된 형태로 존재하고 있고 이렇게 다양한 형태로 존재하는 중금속을 처리 제거하기 위해서는 처리 가능한 상태로 변형시키든지 그 상태대로 처리할 수 있는 방법을 선택하여야 한다. 일반적으로 폐수 용수내의 중금속 제거방법으로 이온교환법, 활성탄 흡착법, 침전법, 킬레이트 흡착법 등이 사용되고 있다.

본 연구에서는 수용액 중의 금속이온들과 킬레이트 착화합물을 잘 형성하는 리간드를 합성하고 이런 리간드를 여러 가지 지지체에 도입시킨 킬레이트 수지를 개발하기 위해 진행되는 과정이다. pytrien 분자구조에서 지방족사슬의 질소와 방향족 피리딘의 질소를 가진 질소-질소계, 방향족에서 황을 포함하는 Thiotrien의 질소-황계, 및 Furatrien의 질소-산소계 리간드를 지지체에 도입시켜 수용액 내에서 어떤 특정한 pH에 따라 금속을 선택적으로 흡착 분리할 수 있는 기본 연구가 착물의 안정도상수값에 기인된다. 따라서 수용액에서 리간드들의 산-염기 거동과 금속이온과의 착물 관계를 pH별로 고찰할 수 있는 장점이 있다. 리간드들은 전에 합성 보고된 두 개의 피리딘기를 포함하는 여섯 자리 폴리아민 리간드 1,12-bis(2-pyridyl)-2,5,8,11-tetraazadodecane 와 두 개의 피리딘기 대신 티오펜기를 포함하는 1,12-bis(2-thiophene)-2,5,8,11-tetraazadodecane (Thiotrien. 4HCl)와 퓨란기를 포함하는 1,12-bis(2-furan)-2,5,8,11-tetraazadodecane(Furatrien.4HCl)을 합성하여 피리딘기, 티오펜기, 및 퓨란기에 따른 양성자 해리상수값( $\log_n^H$ )특성과 중금속(II)이온과의 안정도상수값( $\log K_{ML}$ )을 비교 검토하였다.



Scheme

## 2. 시약 및 연구방법

### 2.1 시약 및 기기

각 리간드들의 합성에 사용한 triethylenetetramine, 2-thiopenecarboxaldehyde 및 2-furaldehyde는 aldrich제 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 염기는 KOH를 사용하였고, 지지전해질 및 완충용액을 만드는데 사용된 시약은 Merck제 또는 Junsei제 특급시약을 사용하였다. 적외선 스펙트럼은 Shimadzu사의 FT-IR 8201 적외선 분광광도계를 이용하여 결과를 얻었으며, C.H.N원소분석은 Carlo Erba사의 원소분석기 1106을 이용하였다. NMR 스펙트럼은 Bruker사의 AM300 FT-NMR Spectrometer를 사용하여 얻었으며, 질량스펙트럼은 Kratos사의 GC-Mass Spectrometer를 사용하여 결과를 얻었다.

### 2.2 연구방법

합성된 리간드들의 양성자 해리상수 및 착물의 안정도 상수는 Metrohm 665 Dosimat 자동적정기와 Metrohm 682 pH 미터를 이용하여 전위차 적정법으로 pH를 측정하였다. 항온은 Metrohm 항온셀과 Jeio Tech사의 RC-10V항온조를 사용하여 측정용액의 온도를  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1$ 로 고정시켜 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Table 1. Stability constants for  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  complexes of ligands at  $25^{\circ}\text{C}$  in  $0.10\text{ M KNO}_3$

Ligands	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
Pytrien	24.15	16.03	15.58	12.33
Thiotrien	17.49	11.67	9.87	6.93
Furatrien	20.38	15.37	12.09	9.70

방향족 고리의 특성에 따른 여섯 자리 질소-질소, 질소-황, 질소-산소계 리간드인 Pytrien, Thiotrien, Furatrien을 합성하였다. 합성된 리간드의 화학구조는 C.H.N 원소분석, 핵자기 공명 분광법, 적외선 분광법 및 질량분석법으로 확인하였고 각 리간드들의 금속에 대한 전체 염기도( $\log\beta$ )값은 Pytrien > Furatrien > Thiotrien 순으로 나타났다. 이들 여섯 자리 리간드들의  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  금속이온에 대한 안정도상수값 ( $\text{Log}K_{ML}$ ) 크기는 Pytrien > Furatrien > Thiotrien 순으로 증가하였으며 이는 중금속이온을 포획하기 위하여 Pytrien이 금속이온에 대하여 흡착력이 가장 컸었고 표준염기 적정중 pH변화에 따라 생성되는 각 화학종 분포곡선을 통하여 일반적으로 pH 5.5에서 리간드의 양성자가 점점 해리 되면서 pH 8.5에서 완전한 1:1 착물이 형성됨을 알 수 있었다.

### 참 고 문 헌

Connell, D. W. and G. J. Miller, 1984, Chemistry and ecotoxicology of pollution, John Wiley & Sons, NY, 128.

- Maruyama, T., S. A. Hannah, and J. M. Cohen, 1975, Metal removal by physical and chemical treatment processes, *JWPCF*, 47(5), 962-975.
- 김광수, 1988, 공업용수 처리의 이론과 실제, 기적연구사, 5pp.
- 최경주, 1988, 이온교환에 의한 폐수중의 중금속 제거, *대한환경공학회지*, 10(2), 25-30.
- Adamski, W., 1984, Adsorption in Wastewater Treatment, *Effluent and Water Treatment Journal*, 34(12), 1984, 225-229.
- 이종집, 유용호, 조병린, 1988, 입상활성탄에 의한 중금속 킬레이트 흡착 제거, *대한 환경 공학회지* 10(3), 1-15.
- Tchobanoglous, G., 1988, *Waste Engineering*, 2nd., McGraw-Hill, 201pp.
- Noyes, R., 1994, *Unit Operation in Environmental Engineering*, Noyes, 121pp.
- Lessi, A., 1994, *Journal of Applied Polymer Science*, 54, 889-893.
- Suzuki, M., 1994, *Adsorption Engineering*, Elsevier, 125.
- 이철규, 김해중, 1998, 수용액에서 NTOE, NDOE가 결합된 Merrifield 수지를 이용한 Ag(I)의 흡착 및 분리 특성, *한국분석과학회*, 12(2), 159-165.
- 김준광, 김선덕, 박면용, 1990, 디에틸렌트리아민 킬레이트수지의 합성 및 특성, *한국분석 과학회*, 3(2), 203-214.
- 김선덕, 박정은, 박면용, 1991, 트리에틸렌테트라아민 킬레이트수지의 금속이온 흡착 분리, *한국분석과학회*, 4(3), 311-318.
- Kim, S. D., J. K. Kim, and W. S. Jung., 1996, Potentiometric Study of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) Complexes of Pyridyl- and Pyrrol- Containing Triethylenetetramine Ligand, *Bull. Korea Chem. Soc.*, 17(1), 80-83.
- Kim, S. D., J. K. Kim, and W. S. Jung., 1998, Protonation and Stability constants for  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  do two open-chain hexadentate  $\text{N}_6$  ligands containing two pyridyl groups. Crystal structures of their Ni(II) complexes, *Polyhedron*, 17, 1223.
- Martell, A. E. and R. J. Motekaitis, 1989, *Determination and Use of Stability Constants*, VCH, New York, 12pp.
- 김선덕, 김준광, 이우식, 2000, 질소-산소계 여섯자리 리간드들의 전이금속이온 착물에 대한 전위차법 연구, *대한화학회*, 44(6), 518-525.
- Motekaitis, R. J., A. E. Martell, J. P. Lecomte, and J. M. Lehn, 1983, Stabilities of Mononuclear Macrocyclic Complexes of bisdien, *Inorg. Chem.*, 22, 609-614.
- Motekaitis, R. J., A. E. Martell, and A. N. David, 1983, Formation and Stability of Cobalt(II) Chelates of N-Benzyl Triamine Schiff Bases and Their Dioxygen Complexes, *Inorg. chem.*, 23, 275-283.
- Arago, J., Andrea, B., Antonio, B., Jose, A., and Paola, P., 1991, Interaction of "long" Open-Chain Polyazalkanes with Hydrogen and Copper(II) Ions, *Polyhedron*, 30, 1843-1849.