

## 중금속 이온 분리를 위한 새로운 네 자리 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 리간드의 합성 및 착 화합물의 안정도상수 결정

김 선 덕 · 김 준 광\* · 이 경 호\*\*

대구대학교 화학 · 응용화학과, 을지대학교 피부관리학과\*, 경주대학교 환경공학과\*\*  
(2007년 3월 13일 접수; 2007년 8월 16일 채택)

## Synthesis of New N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Tetradentate Ligands and Determination of Stability Constants of Metal Complexes for Removal of Heavy Metals

Sun-Deuk Kim, Jun-Kwang Kim\* and Kyung-Ho Lee\*\*

Department of Chemistry and Applied Chemistry, Daegu University, Gyeongbuk 712-714, Korea

\*Department of Skin Management, Eulji University, Sunnam 461-720, Korea

\*\*Department of Environmental Engineering, Gyeongju University, Gyeongbuk 780-210, Korea

(Manuscript received 13 March, 2007; accepted 16 August, 2007)

Hydrochloride acid salts of new N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tetradentate ligands containing amine and phenol N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-o-phenylenediamine(H-BHP), N,N'-bis(5-bromo-2-hydroxybenzyl)-o-phenylenediamine(Br-BHP), N,N'-bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-o-phenylene-diamine(Cl-BHP), N,N'-bis(5-methyl-2-hydroxybenzyl)-o-phenylene-diamine(Me-BHP) and N,N'-bis(5-methoxy-2-hydroxybenzyl)-o-phenylenediamine(MeO-BHP) were synthesized. The ligands were characterized by elemental analysis, mass and NMR spectroscopy. The elemental analysis showed that the ligands were isolated as dihydrochloride salt. The potentiometry study revealed that the proton dissociation constants(logK<sub>a</sub><sup>H</sup>) of ligands and stability constants (logK<sub>ML</sub>) of transition and heavy metals complexes. The order of the stability constants of each metal ions for ligands was Br-BHP < Cl-BHP < H-BHP < MeO-BHP < Me-BHP.

Key Words : Tetradentate ligands, Proton dissociation constants, Stability constants

### 1. 서 론

현대 사회에서는 여러 경로의 산업 발전과 더불어 발생하는 산업폐기물, 공장폐수 및 중금속들로 말미암아 토양뿐만 아니라 대기, 수자원을 크게 오염시키고 있다. 특히 오염된 이들 중금속들은 먹이사슬경로에 의해 섭취, 흡수 되거나 직접적으로 인체 내로 흡수 되어 인체 독성을 일으킬 수 있다. 이와 같이 환경적으로 산업폐수로부터 중금속을 제거하기 위한 많은 연구들이 수행되어 오고 있는데 현재까지 실용화된 연구방법으로 이온교환법<sup>1)</sup>, 활성탄

흡착법<sup>2)</sup>, 침전법<sup>3)</sup>, 킬레이트수지 흡착법<sup>4~8)</sup> 등 여러 가지 처리방법들이 이용되고 있다. 특히 킬레이트수지 흡착법을 통해서 킬레이트 폴리머 수지들이 합성되어져 수용액 중에 이온을 흡착시키거나 특정 금속이온을 다른 이온으로부터 분리시키는 방법들이 개발되어왔다<sup>6)</sup>. 그 중에서 중금속에 오염된 폐수를 처리하는 많은 연구들이 흡착제의 개발로 큰 성과를 얻었으며 일부는 상품화되어 산업 폐기물로부터 금속이온의 선택적 회수에 이용되고 있다.

금속이온의 선택적인 분리 및 흡착에 이용되는 방법은 주로 킬레이트 수지의 작용기인 리간드의 기능에 따라 특정 지을 수 있다. 따라서 금속이온들과 수지의 작용기에서 생기는 착이온의 안정도 상수 값 차이를 이용하여 분리가 가능하므로 수용액 중에서 금속 착물의 안정도는 킬레이트 고리의 주

Corresponding Author : Sun-Deuk Kim, Department of Chemistry and Applied Chemistry, Daegu University, Gyeongbuk 712-714, Korea  
Phone: +82-053-850-6444  
E-mail: sdk@daegu.ac.kr

개 원자의 종류 및 주개 원자 수에 따라 다를 수 있다<sup>9)</sup>. 뿐만 아니라 킬레이트수지법은 환경오염 분석 시 측정하고자 하는 중금속의 농도가 매우 낮고 분석에 방해 작용을 하는 금속염(Ca, Na, Mg 등)의 농도는 상대적으로 높을 경우에 측정하고자 하는 중금속을 농축해야 하는 경우 유용하게 이용되고 있다<sup>9)</sup>.

본 연구에서는 킬레이트 수지의 불용성 탄화수소 지지체에 도입되는 작용기의 개발로서 지지체에 부착하거나 침윤(imbibition)을 시키기 전에 수용액에서 이들 작용기 자체의 산-염기의 역할과 중금속들과의 안정도 상수를 구하여 비교 고찰하고자 한다. 합성된 산소-질소계 리간드는 페놀과 이차 아민기를 포함하는 네 자리 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 리간드 N,N'-bis(2-hydroxy-benzyl)-o-phenylenediamine(H-BHP)이다. H-BHP리간드네 페놀의 파라 위치에 치환기로 브롬, 염소, 메틸기 및 메톡시기를 가지는 N,N'-bis(5-bromo-2-hydroxybenzyl)-o-phenylene-diamine (Br-BHP), N,N'-bis(5-chloro-2-hydro xybenzyl)-o-phenylene-diamine (Cl-BHP), N,N'-bis(5-methyl-2-hydroxybenzyl)-o-phenylene diamine(Me-BHP) 및 N,N'-bis(5-methoxy-2-hydroxy-benzyl)-o-phenylenediamine (MeO-BHP)을 Fig. 1과 같이 합성하였다. 이들 리간드들의 양성자 단계해리상수와 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II)이온과의 착물 안정도상수 값을 전위차 법으로 결정하였고 계산된 각 리간드의 양성자 단계해리상수와 금속 이온(II)들과의 착물 안정도상수 값을 치환기 종류에 따라 비교 검토하였다. 이는 작용기로서 아민기와 페놀성 수산기가 도입된 수지를 중금속 흡착 및 분리목적으로 응용하는데 기초자료로 이용되고 또한 작용기의 여러 가지 치환기의 환경에 따라 금속이온에 대한 다양한 선택성을 알기위한 목적으로 합성하였다.

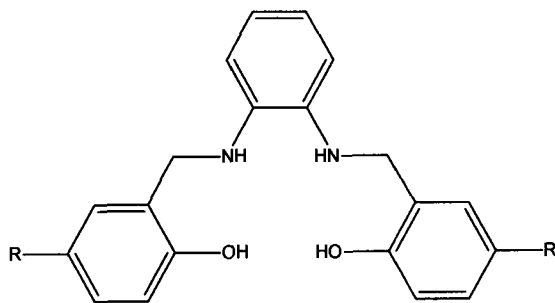


Fig. 1. Structure of BHP ligands compounds.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시약 및 기기

네 자리 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 리간드 합성에 사용된 o-phenyl-enediamine, salicylaldehyde, 5-chloro-salicylaldehyde, 5-bromosalicylaldehyde, 2-hydroxy-5-methyl-benzaldehyde 및 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde는 Aldrich계 시약을 사용하였고, 각종 금속염과 무기산들은 Junsei 제품을 사용하였으며, 각종 유기용매는 Fluka 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 초 순수증류수 제조는 Human Tech 사의 PURE UP을 사용하여 제조하였고, 전위차 적정은 Metrohm 사의 665 Dosimat 자동 적정기와 Metrohm 605 pH meter를 사용하였고, 전위차 적정에서 온도조절은 Metrohm 사의 항온 셀과 Jeio Tech 사의 RC-10V 항온조를 사용하여 25±0.1℃로 고정시켜 실험하였다. 시프염기 리간드의 환원에 사용된 냉각 교반기는 Aldrich 사의 SK-12-1M을 사용하였다. 전자 흡수스펙트럼은 Shimadzu UV-1600 분광광도계를 사용하였고, 적외선 스펙트럼은 Shimadzu IR 440 분광광도계가 사용되었다. <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼은 Varian Mercury 300 NMR 분광광도계로 측정하였고, C. H. N. 원소 분석은 Elementar 사의 Vailo EL를 사용하여 분석하였으며, 질량 스펙트럼은 JEOL 사의 High Resolution Mass 분광기 JMS 700을 사용하여 측정하였다.

### 2.2. 네 자리 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 리간드의 합성

네 자리 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 시프염기 리간드의 합성은 메탄올 100mL에 o-phenylenediamine(0.1 M, 1.08 g)를 녹이고 반응온도를 60℃로 유지하면서 salicylaldehyde(0.2 M, 1.0 mL)를 서서히 가하면 반응용액은 노란색이 된다. 이 반응용액을 4시간 이상 교반 환류 시킨 후 냉장고에 보관 방치하면 노란색의 시프염기가 합성된다. para 위치에 치환기를 가진 시프염기 리간드는 N-methylethane-1,2-diamine(0.2 mol, 1.7 mL)에 5-chloro-salicylaldehyde(0.2 mol, 3.2 g), 5-bromosalicylaldehyde(0.2 mol, 4.0 g), 2-hydroxy-5-methyl-benzaldehyde(0.2 mol, 2.7 g), 및 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde (0.2 mol, 2.6 mL)를 각각 넣어 합성하였다.

새로운 네 자리 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 리간드의 합성은 합성된 시프염기들을 메탄올 50 mL에 녹인 용액을 냉각교반기로 냉각 교반시키면서 NaBH<sub>4</sub>를 조금씩 가하여 노란색이 모두 사라질 때까지 반응시킨 다음 무색의 용액에 염산을 가해 pH 7정도로 중화시키면 흰색 침전물이 생성된다. 생성된 흰색 침전물은 여과 하여 통하여 제거하고 여액을 5 mL 이하가 되도록 감

Table 1. <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectral data of BHP ligand compounds

Compound	<sup>1</sup> H- NMR (D <sub>2</sub> O)	<sup>13</sup> C-NMR (D <sub>2</sub> O)
Br-BHP	4.06(s, 2H), 6.71(d, J=9Hz, 2H), 7.32(m, 3H)	46.9, 111.4, 117.4, 118.8, 120.0, 130.5, 134.0, 134.4, 134.4, 154.5
Cl-BHP	4.05(s, 2H), 6.73(m, 2H), 7.15(m, 3H)	47.0, 110.0, 117.0, 118.4, 124.4, 126.0, 131.1, 131.2, 131.4, 154.0
H-BHP	4.08(s, 2H), 6.79(m, 2H), 7.19(m, 4H)	47.4, 115.6, 116.7, 120.7, 122.7, 126.6, 128.7, 130.0, 131.8, 155.1
Me-BHP	2.05(s, 3H), 4.06(s 2H), 6.69(d, J=7.8Hz, 1H), 7.01(t J=8.1, 9Hz, 3H), 7.98 (d, J=9Hz 1H)	19.5, 47.4, 115.6, 116.4, 127.4, 127.6, 130.4, 132.0, 132.2, 136.2, 152.7
MeO-BHP	3.23(s, 3H), 4.06(s, 2H), 6.79(m, 5H)	4.73, 5.59, 116.6, 116.8, 117.2, 1173, 120.2, 130.0, 125.9, 149.2, 152.4

압증류하고 다시 메탄올 20 mL를 가하고 여기에 진한 염산 용액을 가하여 냉장고에서 24시간 동안 방치하면 염산염인 Br-BHP · 2HCl, Cl-BHP · 2HCl, H-BHP · 2HCl, Me-BHP · 2HCl 및 MeO-BHP · 2HCl 리간드가 얻어진다. 합성된 리간드들은 다시 30% 에탄올 -70% 메탄올 혼합용매를 사용하여 재결정하여 사용하였다. 앞으로 합성된 각 리간드의 일반적인 표시에는 첨가된 염산염의 표기를 생략하였다.

### 2.3. 전위차 법에 의한 양성자 해리상수 결정

Br-BHP, Cl-BHP, H-BHP, Me-BHP 및 MeO-BHP 리간드들의 양성자 단계별 해리상수는 리간드의 농도를 1.0×10<sup>-3</sup>M 각각 조제하여 9.8×10<sup>-2</sup>M KOH 표준용액으로 전위차 법으로 적정할 때 변화되는 pH 값을 측정하였다. 각 리간드 적정용액의 이온세기(μ)는 0.1M KNO<sub>3</sub>로 0.1이 되게 하였고 적정용액에 존재하는 O<sub>2</sub>나 CO<sub>2</sub>의 영향을 줄이기 위하여 질소기류를 통과시켜 적정하였다. 양성자 단계해리상수 값의 계산은 적정 중에 변화되는 pH값을 PKAS 프로그램을 이용하여 구하였다<sup>10</sup>. 각 리간드 양성자 단계해리상수 값의 계산에 이용되는 물의 이온곱상수(K<sub>w</sub>) 값은 10<sup>-13.78</sup>을 사용하였다<sup>11</sup>.

### 2.4. 전위차 법에 의한 전이금속 착물의 안정도상수 결정

리간드들을 1×10<sup>-3</sup>M이 되도록 수용액에 녹이고 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II)염도 1×10<sup>-3</sup>M이 되도록 수용액에 녹인 후 9.8×10<sup>-2</sup>M KOH 표준용액으로 적정할 때 변화되는 pH 값을 측정하였다. 각 전이금속 이온들과 리간드의 착물 안정도상수 값은 리간드의 몰농도(M)와 부피(mL), KOH의 몰농도(M)와 소모 부피(mL), 용액의 초기 부피 및 양성자의 해리단계 수, 용매인 물의 pK<sub>w</sub> 값, 적가 되는 KOH 부피에 따른 pH값을 기본 값으로 사용하여 BEST 프로그램으로 계산하였다<sup>10</sup>.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 네 자리 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 리간드의 합성

염산염 형태로 합성된 Br-BHP, Cl-BHP, H-BHP, Me-BHP 및 MeO-BHP 리간드의 적외선 흡수스펙트럼의 결과는 1640 cm<sup>-1</sup> 근처에서 나타나는 시프염기의 이민기(-C=N-) 흡수봉우리가 사라지므로 시프염기의 이민 결합이 C-N단일 결합으로 환원되었음을 확인하였다.

<sup>1</sup>H NMR 스펙트럼 결과는 각 리간드들의 탄소사슬에서 메틸기의 3개의 수소는 2.56-3.35 ppm의 범위에서, 에틸기의 4개 수소는 3.25-3.78 ppm 범위에서, 벤젠 옆의 메틸기의 2개 수소는 4.07-5.12 ppm 범위에서 나타났다. 벤젠 수소의 경우는 6.67- 7.29 ppm에서 한 개의 수소가 나타나고, 두개의 수소는 6.98-7.68 ppm에서 봉우리가 나타났다. 그러나 MeO-BHP의 벤젠의 수소는 6.77 ppm한 곳에서 중첩되어 나타났고, Me-BAP 및 MeO-BAP의 메틸기와 메톡시기의 3개 수소는 2.05와 4.07 ppm에서 봉우리가 나타났다. <sup>13</sup>C NMR의 결과는 Br-BHP, Cl-BHP 및 H-BHP 경우 10개의 탄소가 10개의 봉우리로 나타났고, Me-BHP 및 MeO-BHP의 경우는 메틸기와 메톡시기의 탄소를 인해 11개의 봉우리가 나타났다.

위에서 고찰한 적외선 분광법, <sup>1</sup>H NMR 및 <sup>13</sup>C NMR 분광법의 결과로부터 Br-BHP, Cl-BHP, H-BHP, Me-BHP 및 MeO-BHP의 합성을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 전위차 법에 의한 양성자 해리상수 결정

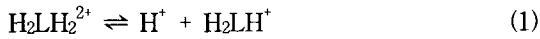
N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 네 자리 리간드들이 해리될 수 있는 네 개의 양성자는 페놀 수산기의 두 개 양성자와 이차 아민에 염산이 첨가되어 두 개의 양성자를 가진다. 따라서 각 리간드의 일반적인 표시에는 첨가된 염산염의 표기를 생략하여 HLH<sub>2</sub><sup>2+</sup>로 사용할 수 있다. 리간드들을 9.8×10<sup>-2</sup>M KOH 염기표준액으로 적

Table 2. Proton dissociation constants for MeO-BHP, Me-BHP, H-BHP, Cl-BHP, Br-BHP in water at 25°C and  $\mu = 0.1(\text{KNO}_3)$

Compound	$\log K_1^{\text{H}}$	$\log K_2^{\text{H}}$	$\log K_3^{\text{H}}$	$\log K_4^{\text{H}}$	$\log \beta_{\text{p}}$
Br-BHP	3.71	4.15	9.78	10.07	27.71
Cl-BHP	4.15	4.77	10.00	10.52	27.71
H-BHP	4.77	5.15	10.13	10.75	27.71
MeO-BHP	4.99	5.77	10.57	10.84	27.71
Me-BHP	5.01	5.98	10.75	10.99	27.71

\* Calculated by Fortran program PKAS

정할 때 양성자 해리단계 반응은 다음과 같이 4단계 양성자 해리반응으로 표현할 수 있다.



위 식에서와 같이 리간드들의 양성자 단계해리반응은 먼저 두개의 이차 아민에 첨가된 양성자가 하나씩 해리되고 다음으로 페놀성 수산기의 양성자가 해리되는 네 단계의 해리반응이 일어난다.

리간드들의 양성자가 단계적으로 해리될 때 얻어지는 양성자 단계해리상수( $\log K_n^{\text{H}}$ ) 값은 수용액에 용해된 각 리간드를 염기 표준액으로 전위차 적정할 때 변화되는 수소이온농도 $[\text{H}^+]$  값을 측정하고 측정값을 PKAS 프로그램을 이용하여 계산하였다. 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2의 결과와 같이 양성자 단계해리상수( $\log K_n^{\text{H}}$ ) 값은 먼저 이차 아민에 첨가된 두 개의 양성자가 해리되어 생성된 1단계 양성자 해리상수( $\log K_1^{\text{H}}$ ) 값은 3.71-5.01 범위에서 나타났고, 2단계 양성자 해리상수( $\log K_2^{\text{H}}$ ) 값은 4.15-5.98 범위에서 나타났다. 이는 리간드 내 아민의 양성자가 해리되는 값에 해당된다. 반면에 9.78-10.99 범위에 해당되는 양성자 해리는 페놀의 수산기의 양성자 해리상수 값에 해당된다.

결과에서와 같이 페놀의 양성자 해리가 이차 아민에 첨가된 양성자 해리보다 높은 pH에서 해리되는 것은 페놀의 양성자 해리평형상수( $K_a$ ) 값이 지방족 아민성 양성자 보다 큰 염기도를 반영하고 있다<sup>12)</sup>. 총괄양성자 해리상수 ( $\log \beta$ ) 값은 각 단계 양성자 해리상수 값을 모두 더한 값에 해당된다. 이 상수 값에 대한 크기 순서를 보면 Br-BHP < Cl-BHP < H-BHP < MeO-BHP < Me-BHP 순으로 증가하였다. 이는 페놀의 치환기에 전자를 밀어주는 그룹( MeO, Me<sup>-</sup>)과 당기는 그룹(Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) 사

이의 치환기효과로 볼 수 있다. 따라서 전자를 밀어주는 그룹은 리간드 내 전자밀도를 높여 양성자를 안정화 시킬 것이며 반대로 전자를 당기는 그룹은 리간드 내 전자밀도를 낮추어 더욱 쉽게 양성자를 해리시키는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 2는 리간드 수용액에 KOH 염기표준액이 적가 되면 용액의 pH가 증가하는 과정에서 생성되는  $\text{HLH}_2^{2+}$ (H<sub>3</sub>L),  $\text{HLH}^+$ (H<sub>2</sub>L), HL 및 L<sup>-</sup> 화학종들의 분포곡선을 나타내고 있다.

이런 분포곡선들은 페놀계의 치환기 종류에 따라 아민들의 양성자 및 페놀의 양성자 해리 특성을 나타내고 있다. 즉 전자를 밀어주는 MeO-BHP와 Me-BHP리간드 경우는 H<sub>4</sub>L, H<sub>3</sub>L 화학종이 pH2-6 영역에서 존재하고 있지만 전자를 당기는 Br-BHP와 Cl-BHP 리간드들은 pH2-4영역에서 존재하고 있다. 이는 파라 위치에 전자를 당기는 브롬 및 염소 치환기로 인해 페놀성 수산기의 산소(C-O)에 부분적으로  $\delta^+$ 의 증가로 염기도가 감소하여 낮은  $-\log[\text{H}^+]$ 값에서 양성자 해리가 일어나기 때문이고 MeO-BHP, Me-BHP 경우는 그 반대 이유라 할 수 있다<sup>10,13)</sup>. 또한 페놀성 양성자해리 상수에 해당하는 H<sub>2</sub>L 및 HL 화학종은 치환기의 직접적인 영향을 받아서 Br-BHP와 Cl-BHP리간드는 pH3-10영역에서 분포곡선을 가지고 있고, 전자를 밀어주는 그룹에 속하는 MeO-BHP와 Me-BHP리간드는 보다 넓은 pH 5-10 영역에서 분포율을 나타내고 있다.

### 3.3. 전위차 법에 의한 전이금속 착물 안정도상수 결정

리간드들의 양성자 해리상수에 의한 금속(II)이온들과 안정도 상수는 표준염기 KOH로 전위차 적정할 때 금속 이온과 양성자와 경쟁반응에 의해 변화되는 pH값으로부터 계산된다. 따라서 Fig. 3은 대표적으로 표준염기 KOH로 H-BHP를 적정할 때 pH 변화에 따른 중화도(a)값과의 관계를 나타낸 것으로 H-BHP의 양성자 해리 전위차 적정곡선과 H-BHP와 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) 및 Cd(II) 이온의 착물 생성 전위차 적정곡선이다.

중금속 이온 분리를 위한 새로운 네 자리 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 리간드의 합성 및 착 화합물의 안정도상수 결정

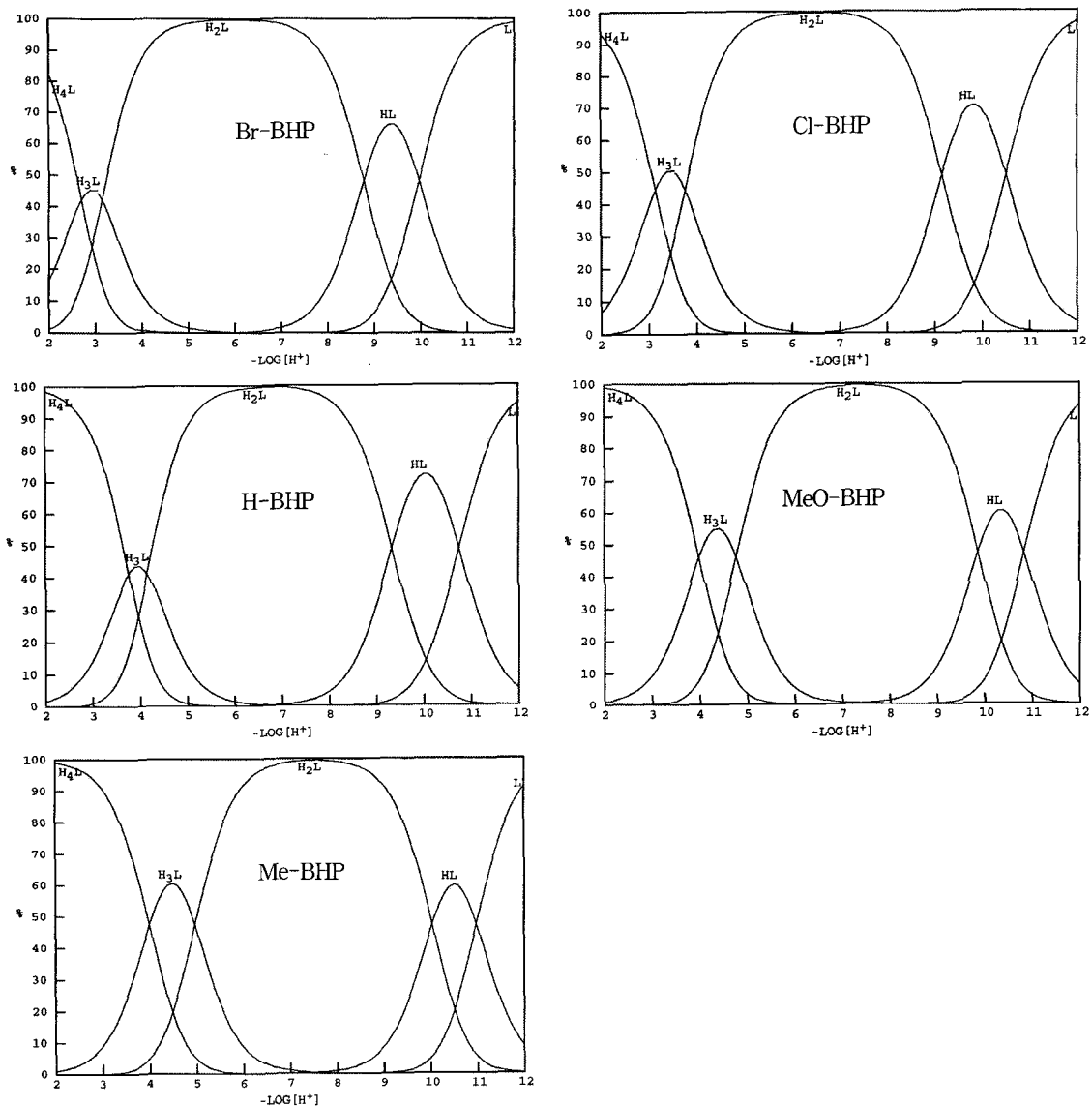


Fig. 2. Relative concentrations of Br-BHP, Cl-BHP, H-BHP, Me-BHP and MeO-BHP species formed as a function of  $-\log[H^+]$  in water.

결과에서 H-BHP의 양성자 해리 전위차 적정곡선은 네 자리 리간드이므로 중화도 값이  $a=4$  일 때 양성자가 완전히 해리된다. Cu(II)이온들의 착물 생성 전위차 적정곡선을 보면 ML 착물은 중화도 값이  $a=3.0$  범위에서 생성됨을 알 수 있다. 여기서 중화도  $a$ 값은 KOH염기를 적가할 때 양성자를 중화하는 염기의 당량을 나타내므로 염기를 적가하면서 적정을 진행하면 적정용액의 수소이온농도  $[H^+]$ 는 감소하게 되고 금속이온은 리간드분자와 착물을 생성하는데 양성자와의 경쟁반응에서 유리하게 되어 착

물 생성이 용이하게 된다.

Table 3에는 전위차 적정 중에 변화되는 pH값을 이용하여 BEST 프로그램으로 계산한 착물 안정도상수( $\log K_{ML}$  및  $\log K_{MLH}$ ) 값을 나타내었다. 결과와 같이 계산된 착물 안정도상수( $\log K_{ML}$ ,  $\log K_{MLH}$ )값은 리간드의 총괄 양성자 해리상수( $\log \beta$ ) 값과 같이 Br-BHP < Cl-BHP < H-BHP < MeO-BHP < Me-BHP 순서로 증가하였다. 금속(II) 이온들에 대한 착물 안정도상수( $\log K_{ML}$ )값의 크기순서는 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Pb(II) > Cd(II) 순서

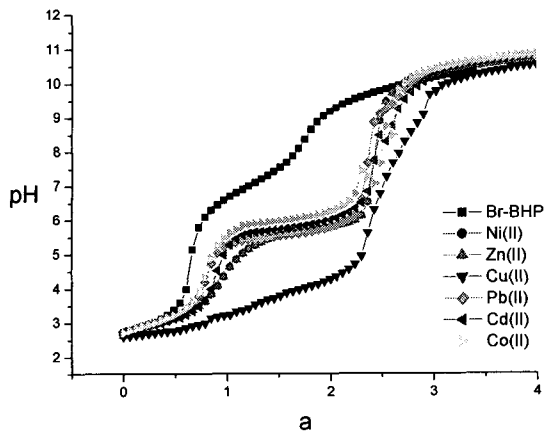


Fig. 3. Potentiometric equilibrium curves for H-BHP and 1:1 complexes of Ni(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) and Co(II) in water solution at 25°C ( $\mu=0.1\text{KNO}_3$ ,  $\text{KOH}=9.8\times 10^{-2}\text{M}$ ,  $T_L=1.0\times 10^{-3}\text{M}$ ,  $T_M=1.0\times 10^{-3}\text{M}$ ). a is the number of equivalents of KOH added.

로 Irving Williams 계열의 순서와 잘 일치함을 알 수 있다<sup>14)</sup>. 따라서 금속이온에 대한 안정도 상수 값들로부터  $\text{N}_2\text{O}_2$ 계 네 자리 리간드들이 불용성 탄화수소 지지체에 작용기로 도입되었을 때 금속이온에 대한 흡착능 또는 분리에 연관이 되어 질 수 있다.

Fig. 4에는 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) 및 Cd(II) 금속 이온과 H-BHP 용액을 KOH 염기로 전위차 적정을 할 때 생성되는 각종 화학종분포곡선이다. 금속이온들과 H-BHP 혼합물은 표준염기

KOH 적정을 통하여 pH 2-5.5 범위에서 H-BHP의 양성자 해리가 일어나고 pH 6에서부터 모든 금속이온들과 1 : 1 착물이 형성되어져 거의 모든 금속이 pH 8에서 착물이 완성되어지는 것을 볼 수 있다. 따라서 공장폐수 및 산업 폐수에 포함된 Pb(II), Cd(II) 및 Zn(II) 이온들을 포획하기 위하여 킬레이트 수지의 작용기로 네 자리  $\text{N}_2\text{O}_2$ 계 리간드를 이용하고자 할 때 pH 조건은 pH 8의 염기성이 킬레이트 착물 생성에 적기임을 알 수 있고 흡착된 금속의 분리에서는 pH 5.5-2사이에서 이루어짐을 알 수 있다.

#### 4. 결론

폐놀을 포함하는 새로운  $\text{N}_2\text{O}_2$ 계 세 자리 리간드 H-BHP, Br-BHP, Cl-BHP, Me-BHP 및 MeO-BHP의 염산염을 합성하였다. 합성된 각 리간드는 C, H, N 원소분석, 자외선 분광법, 적외선 분광법,  $^1\text{H}$  NMR 및  $^{13}\text{C}$  NMR 분광법 및 질량분석법으로 합성을 확인하였다. 합성된 각 리간드들의 양성자 단계 해리상수( $\log K_n^H$ )와 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온에 대한 착물 안정도상수( $\log K_{ML}$ ,  $\log K_{MLH}$ )는 전위차 적정 법으로 구하였다. 계산된 총괄 양성자 해리상수( $\log \beta_p$ ) 값과 착물 안정도상수( $\log K_{ML}$ ) 값의 크기는 Br-BHP < Cl-BHP < H-BHP < MeO-BHP < Me-BHP 순서로 Hammett 치환기상수( $\sigma_p$ ) 값의 크기순서와 비슷한 경향을 나타낸다. 금속이온들의 착물 안정도상수 값의 크기는 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II)의 순서이었다.

Table 3. Stability constants for Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) complexes of BHP ligands in water at 25°C and  $\mu=0.1(\text{KNO}_3)$

Metal ion \ Ligand		Br-BHP	Cl-BHP	H-BHP	MeO-BHP	Me-BHP
Cu(II)	$\log K_{MLH}$	8.36	8.53	10.61	11.45	11.55
	$\log K_{ML}$	13.59	13.97	15.59	16.35	16.38
Ni(II)	$\log K_{MLH}$	7.81	8.25	8.88	10.12	10.41
	$\log K_{ML}$	13.03	13.88	14.58	15.16	15.26
Co(II)	$\log K_{MLH}$	6.75	7.36	8.78	10.04	10.38
	$\log K_{ML}$	12.55	13.31	13.48	14.54	15.38
Zn(II)	$\log K_{MLH}$	6.48	6.82	8.63	10.13	10.70
	$\log K_{ML}$	11.71	12.98	13.48	14.51	15.40
Pb(II)	$\log K_{MLH}$	6.63	6.89	8.31	9.91	10.41
	$\log K_{ML}$	11.63	12.78	13.39	13.89	14.59
Cd(II)	$\log K_{MLH}$	6.59	7.51	7.88	9.90	10.28
	$\log K_{ML}$	11.49	12.59	14.08	13.73	14.69

\* Calculated by Fortran program BEST

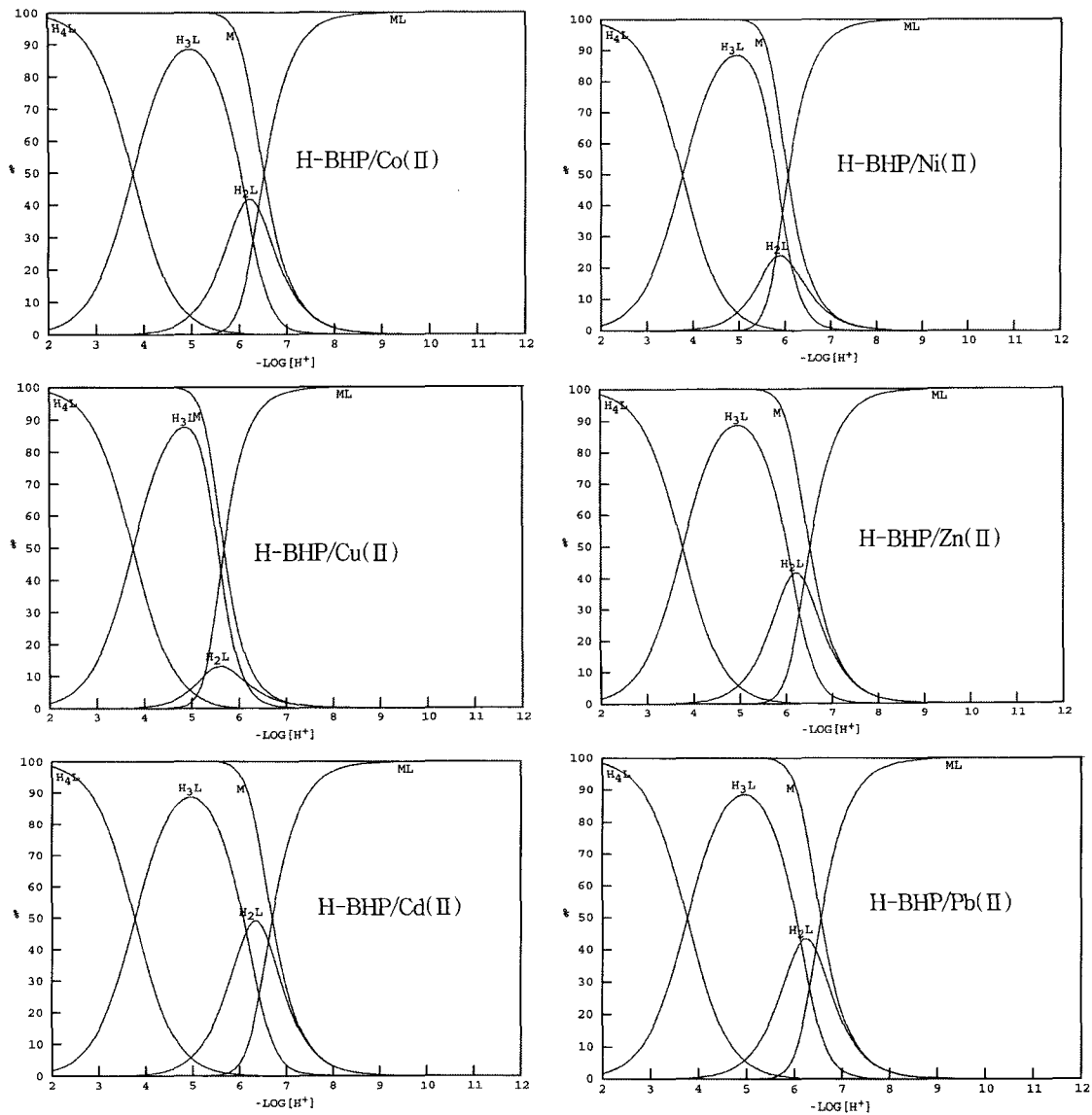


Fig. 4. Relative molar contentation of H-BHP in water solution having a= 1:1 molar ratio of H-BAB/Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) as a function of  $-\log[H^+]$ .

참 고 문 헌

- 1) Choi K. S., 1988, Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater by Ion Exchange, J. Kor. Soc. Env. Eng., 10(2), 25-30.
- 2) Lee J. J., Yu Y. H., Cho B. R., 1988, Removal of Heavy Metal Chelates by Granular Activated Carbon, J. Kor. Soc. Env. Eng., 10(1), 1-15.
- 3) Tchobanoglous G., 1988, Waste Engineering, 2nd., McGraw-Hill, 201pp.
- 4) Choi K. S., Lee I. H., Kim Y. N., 1991, A Study on Complex Formation of Heavy Metal Ions with N,N'-Oxalybis(salicylaldehyde hydrazone), J. Kor. Chem. Soc.,35(2). 135- 139.
- 5) 장병두, 박찬일, 계연희, 이익모, 2004, 킬레이트수지에서 유기용매에 이용한 구리함유 폐수의 처리방법, 한국폐기물학회지, 21(8), 913-916.
- 6) 김선덕, 김준광, 박면용, 1990, 디에틸렌트리아민 킬레이트수지의 합성 및 특성, 한국 분석과학

- 회지, 3(2), 203-213.
- 7) 이우식, 김준광, 2002, 수용액 중의 중금속 ( $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ )이온 제거를 위한 킬레이트 착화합물의 안정도 상수 결정, 한국환경관리학회지, 8(3), 275-280.
  - 8) 이원, 이창열, 김미경, 김인환, 2004, XAD-16-Chromotropic Acid 킬레이트 수지에 의한 몇 가지 금속이온의 선택적 분리 및 농축에 관한 연구, 한국분석화학회, 17(3), 199-210.
  - 9) Tandon S. S., Chander S., Thompson L. K., 2000, Ligating properties of tridentate Schiff base. 2-[[2-(2-pyridinylmethyl)imino]methyl]phenol (HSALIMP) and 2-[[[2-(2-pyridinyl)ethyl]-imino]methyl]phenol(HSALIEP) with zinc(II), cadmium(II), nickel(II) and manganese(III) ions. X-ray crystal structures of the  $[Zn(SALIEP)(NO_3)_2]$  dimer  $[Mn(SALIEP)_2](ClO_4)$  and  $[Zn(AMP)_2(NO_3)_2]$ , Inorg. Chim. Acta. 300(302). 683-692.
  - 10) Martell A. E., Motekaitis R. J., 1992, "Determination and use of stability constant", 2nd Ed. VCH, N. Y., 7-128.
  - 11) Motekaitis R. J., Martell A. E., 1992, Stabilities of metal complexes of the meso and isomers of oxyisuccinic acid, Inorg. Chem., 31, 11-15.
  - 12) Choi Y. K., Song M. S., Rim C. P., Chjo K. H., 1995, Synthesis of tridentate schiff base molybdenum(v) complexes and their electrochemical properties in aprotic solvents, J. Kor. Chem. Soc., 39(1), 47-56.
  - 13) Xie Y. S., Liu X. T., Zhang M., Wei K. J., Liu Q. L., 2005, Supramolecular structures of Co(III) and Cu(II) complexes of a novel alcohol and phenol cotaining polyamine ligand  $H_2L$  ( $H_2L=N,N'$ -bis(2-hydroxybenzyl)-1,3-bis[(2-aminoethyl)amino]-2-propanol), Polyhedron, 24, 165-171.
  - 14) Kim S. D., Kim J. K. Jung W. S., 1998, Protonation and stability constants for  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  of two open-chain hexadentate  $N_6$  ligands containing two pyridyl groups: crystal structures of their Ni(II) complexes, Polyhedron, 17, 1223-1229.