

수용액에서 Poly(N,N'-bispalmitoyl-1, 12-diaza-3, 4;9,10-dibenzo-5,8-cyclopentadecane)를 이용한 전이금속이온들의 흡착특성

신영국 · 권수한 · 김해중[†]
충북대학교 자연과학대학 화학과
(1996. 7. 16. 접수)

Adsorption Behaviors of Transition Metal Ions Using the Poly(N,N'-bispalmitoyl-1, 12-diaza-3, 4;9,10-dibenzo-5,8-cyclopentadecane) in Aqueous Solution

Young-Kook Shin, Soo Han Kwon and Hae Joong Kim[†]
Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea
(Received July 16, 1996)

Abstract: The adsorption behaviors of transition metal ions on the poly(N,N'-bispalmitoyl-1, 12-diaza-3, 4;9,10-dibenzo-5,8-cyclopentadecane) has been determined by adsorption process in aqueous solution. The order of concentration factor(CF) and the amount of adsorption were $\text{Cu(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Co(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cd(II)} < \text{Pb(II)}$ in aqueous solution and the magnitudes were found to be inversely proportional to the hydration free energy of transition metal ions. The concentration factor(CF) of Pb(II) was much higher than thoses of the other transition metal ions and the adsorption time of Pb(II) appears to be completed within 150 min. These experimental results showed good adsorption efficiency of Pb(II) from mixtures of transition metal ions in aqueous solution.

Key words: adsorption behaviors, poly(N,N'-bispalmitoyl NTOE), concentration factor, hydration free energy of transition metal ions

1. 서론

거대고리 리간드는 고리를 구성하고 있는 주개원자 및 치환기의 종류에 따라 특정 금속이온들간의 선택적인 착물형성을 이루기 때문에 이를 이용한 용매추출, 이온선택성 전극, 금속이온들의 흡착 및 액체 크로마토그래피 같은 분야에서의 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻³

최근에는 거대고리 리간드를 포함한 중합체나 실리카겔에 결합된 거대고리 리간드를 금속이온들에 대한 흡착제 또는 액체 크로마토그래피에서 정지상으로 이용한 금속이온들의 분리에 관한 연구도 진행되고 있다.^{4,5} 특히 거대고리 리간드를 포함하고 있는 중합체의 경우 단량체에 비해 선택성과 결합능력이 뛰어나 금속이온들에 대한 흡착제로서의 효율성이 좋을 것이라 예상된다.⁶

Nakagima⁷ 등은 Poly(benzo-15-crown-5)와 Bis(benzo-15-crown-5)에 실리카겔을 결합시킨 거대고리 리간드를 고정상으로, 물과 물+메탄올의 혼합용매를 이동상으로 사용하여 음이온 변화에 따른 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들에 대한 분리효율이 뛰어난 것을 알 수 있었다. Blasius⁸ 등은 dibenzo-18-crown-6와 benzo-15-crown-5를 포함하는 축합중합체를 합성한 후 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들과의 흡착에 따른 분리효과를 금속이온의 종류, counter anion, 용매효과로서 설명하였다. Bartsch⁹ 등은 비고리형과 고리형 polyether기를 포함한 carboxylic acid resin을 사용한 경우로서, crown ether 고리에 이온교환 작용기를 결합시켜 금속 양이온들의 흡착력을 증가시킨 결과 수용액에서의 pH, poly crown unit의 성질, cyclic polyether에 존재하는 carboxylic acid 작용기의 구조적 위치에 따라 흡착 정도가 의존함을 알았다.

본 연구에서는 전이금속이온들을 효율적으로 흡착할 수 있는 새로운 poly(N,N'-bispalmitoyl-1, 12-diaza-3, 4:9,10-dibenzo-5,8-cyclopentadecane)를 합성한 후 금속이온의 농도, 수용액의 흡착시간의 변화에 따른 흡착효율을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

흡착과정에서 Co(NO₃)₂ · 6H₂O(Shinyo, G.R), Ni(NO₃)₂ · 6H₂O(Hanawa, GR), Cu(NO₃)₂ · 3H₂O(Shinyo, E.P), Zn(NO₃)₂ · 5H₂O(Junsei, G.R), Cd(NO₃)₂ · 4H₂O(Junsei, E.P) 및 Pb(NO₃)₂(Shinyo, G.R)를 사용하였으며, 거대고리 리간드 및 중합체 합성에는 Palmitic acid(Junsei, G.R), 1,3-diaminopropane(Junsei, G.R), salicylaldehyde(Junsei, G.R), thionyl chloride(T.C.I., G.R) 및 triethylamine(Aldrich, G.R)를 사용하였다.

2.2. 기기

합성된 거대고리 리간드 및 중합체 확인과정에서 IR(Mattson사, Galaxy 2020), ¹H-NMR(Bruker사, AC-250, 250MHz), Ostwald Viscometer 등을 이용하여 확인하였다. 수용액상에서의 금속이온의 농도는 원자흡수분광도계(Hitachi사, Z-8000)로서, pH 측정

은 Dong Woo 의료기서 제품인 DP-215 pH meter를 사용하였으며, 흡착실험은 수조형 shaker(Dong Yang Science사, 7-85)를 사용하였다.

2.3. 리간드 및 중합체의 합성

N,N'-bispalmitoyl 1, 12-diaza-3, 4:9, 10-dibenzo-5, 8-cyclopentadecane(N,N'-bispalmitoyl NTOE) : 1, 12-diaza-3, 4:9, 10-dibenzo-5, 8-dioxacyclopentadecane(NTOE)는 1,5-bis-(2'-formylphenyl)-1,5-dioxapentane과 1,3-diaminopropane을 Lindoy 등의 방법을 이용하여 합성하였다.¹⁰ 3.13g(0.01mol)의 NTOE와 2.53g(0.025mol)의 triethyl amine을 50mL의 benzene을 녹인 용액에 50mL의 benzene에 6.32g(0.025mol)의 palmitoyl chloride를 녹인 용액을 서서히 첨가하였다. 이 용액을 55℃에서 3시간 동안 저어 준 후 냉각시키면 흰색의 고체를 얻을 수 있었다. 이 생성물을 diethyl ether로 재결정하여 6.3g을 얻었다. 수득률 : 80%, 녹는 점 : 111~112℃, IR(KBr) : 3950cm⁻¹~2850cm⁻¹(C-H), 1720cm⁻¹(C=O), 1250cm⁻¹, 1125cm⁻¹(C-O)임을 확인하였다.

Poly(N,N'-bispalmitoyl NTOE)의 합성 : 11.03g(0.014mol)의 N,N'-bispalmitoyl NTOE를 150mL의 formic acid에 녹인 후 100mL의 formaldehyde(37%)를 연속적으로 첨가시킨 다음 24시간 동안 환류시켰다. 이 반응물을 냉각시켜 침전물을 얻은 후 formic acid와 물로 세척한 다음 건조시켜 중합체를 얻었다. 이렇게 얻은 중합체를 1M NaOH와 1M HCl을 이용하여 교대로 세척한 다음 마지막으로 증류수로 세척하여 정제하였다. 수득률 : 85%, 녹는 점 : 85~87℃, IR(KBr) : 3950cm⁻¹~2850cm⁻¹(C-H), 1720cm⁻¹(C=O), 1250cm⁻¹, 1125cm⁻¹(C-O). Anal. Calcd for

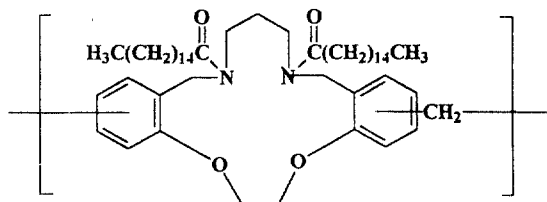


Fig. 1. Structure of the poly(N,N'-bispalmitoyl-1, 12-diaza-3, 4:9, 10-dibenzo-5, 8-cyclopentadecane).

C: 76.53, H: 11.01, N: 3.81, O: 8.66 Found: C: 76.18, H: 11.21, N: 3.78, O: 8.86. 점성도 측정으로부터 분자량이 약 3000임을 알 수 있었다. 합성한 poly(N, N'-bispalmitoyl NTOE)의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

2.4. 흡착 과정

모든 금속용액은 0.1M 질산염의 stock solution을 제조한 후 묽혀 사용하였다. 금속용액(0.1M~0.005M, 5mL)과 poly(N, N'-bispalmitoyl NTOE)(0.06g)의 혼합용액을 10mL 시험관에 넣고 밀폐시킨 다음 150r.p.m으로 3시간 동안 흔들어 주어 완전히 평형에 도달시켰다. 이 혼합물을 원심분리기(5000r.p.m, 10min)를 이용하여 상층만 분리하여 취한 후 원자흡수분광광도계로 농도를 확인하였다. 또한 예비실험 결과 Pb^{2+} - M^{n+} 의 혼합용액과 Pb^{2+} 만 존재하는 용액에서의 중합체에 흡착되는 양의 차이는 무시할 정도로 나타났다.

흡착 전·후에 따른 금속이온의 농도변화는 다음과 같이 농도인자(concentration factor, CF)로서 계산하여 나타낼 수 있다.

$$CF = \frac{\text{상용액 속에 존재하는 금속이온의 나중 농도}}{\text{상용액 속에 존재하는 금속이온의 초기 농도}}$$

3. 결과 및 고찰

금속이온들의 종류, 농도, 흡착시간 등의 변화 및 메탄올 함량의 변화에 따른 poly(N, N'-bispalmitoyl NTOE)에 흡착되는 전이금속이온들의 흡착특성을 조

사하였다. 수용액에서 poly(N, N'-bispalmitoyl NTOE)에 일정한 농도($5.0 \times 10^{-2}M$)의 전이금속이온들의 흡착에 따른 농도인자(CF)를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 Pb(II)의 농도인자는 다른 전이금속이온들의 농도인자(0.115~0.324)값에 비해 큰 값인 0.423을 나타냈으며, 농도인자의 순위는 Cu(II) < Ni(II) < Co(II) < Zn(II) < Cd(II) < Pb(II)로 나타났다. 또한 Table 1에서 보듯이 이러한 세기의 경향성은 전이금속이온들의 이온크기¹¹의 순위(Ni(II) < Co(II) < Cu(II) < Zn(II) < Cd(II) < Pb(II))와는 일치하지 않았으며, 전이금속이온들이 갖는 수화자유에너지의 크기가 음의 값이 작을수록 농도인자가 증가하였으며¹², 전이금속이온들이 수용액에서 거대고리 리간드와의 착물형성에 따른 안정도상수의 크기와는 무관함을 알 수 있었다.¹³ Pb(II)의 경우 다른 전이금속이온들에 비해 수화자유에너지값이 작기 때문에 탈수가 용이하게 일어난 것임을 알 수 있었다. 이러한 사실로 중합체에 의한 전이금속이온들의 흡착과정에서 금속이온의 수화자유에너지가 중요한 인자임을 알 수 있었다.

금속이온의 농도 변화에 따른 poly(N, N'-bispalmitoyl NTOE)에 흡착되는 흡착효율을 알아보기 위해 Pb(II)의 농도가 $5.0 \times 10^{-3}M$ 에서 $1.0 \times 10^{-1}M$ 인 범위에서의 흡착되는 양과 흡착효율을 조사하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보듯이 Pb(II)의 흡착되는 양은 점차적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, $5.0 \times 10^{-2}M$ 에서의 흡착된 양은 0.0705mmol/g로서 $1.0 \times 10^{-1}M$ 에서의 흡착량(0.0723mmol/g)보다는 다소 적지만 흡착효율의 경우 $1.0 \times 10^{-1}M$ 에 비해 2배 이상 증

Table 1. Concentration factor(CF) of transition metal ions in aqueous solution containing 0.06g poly(N, N'-bispalmitoyl NTOE) and metal($5.0 \times 10^{-2}M$) at 25°C

metal	adsorption efficiency(%)	conc. factor (CF)	hydration free energy ^a ($-\Delta G_{w \rightarrow g}^0$, kcal/mol)	NtnOenH ₄ (NTOE) ^b log K(H ₂ O)
Co(II)	18.62	0.186	479.4	3.39
Ni(II)	14.74	0.147	494.2	4.39
Cu(II)	11.51	0.115	498.7	6.94
Zn(II)	19.24	0.192	484.6	4.02
Cd(II)	32.45	0.325	430.5	3.48
Pb(II)	42.32	0.423	359.8	6.22

a: reference 12, b: reference 13

Table 2. Concentration dependence of adsorption amount for the poly(N,N'-bispalmitoyl NTOE)-Pb(II) in aqueous solution

entry	conc. of Pb(II), M	adsorption amount (mmol/g)	adsorption efficiency(%)	conc. factor (CF)
1	1.0×10^{-1}	0.0724	21.7	0.217
2	5.0×10^{-2}	0.0705	42.3	0.423
3	2.5×10^{-2}	0.0168	54.4	0.544
4	1.0×10^{-2}	0.0021	62.5	0.625
5	5.0×10^{-3}	0.0013	81.8	0.818

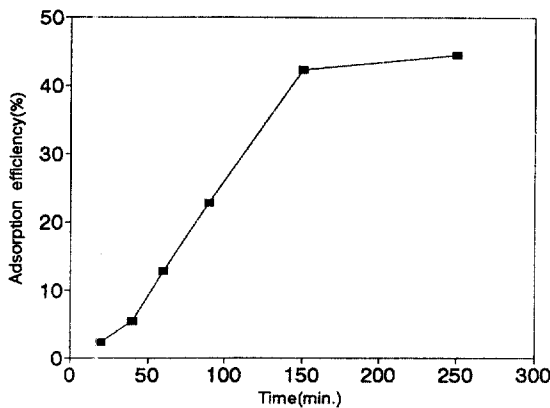


Fig. 2. Time dependence of adsorption efficiency of Pb(II) in aqueous solution

가함을 알 수 있었다. 그러므로 흡착량과 흡착효율을 고려한 결과 poly(N,N'-bispalmitoyl NTOE)에 흡착되는 Pb(II)의 효율적인 농도는 5.0×10^{-2} M임을 알 수 있었다.

Pb(II)가 일정한 농도(5.0×10^{-2} M)인 상태에서 시간 변화에 따른 흡착효율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 흡착시간이 20min 이하에서의 흡착률은 작게 나타남을 알 수 있었지만, 흡착시간이 150min 이상에서의 흡착효율은 최대치에 근접하였으며, 150min 이상에서 흡착이 완결되어짐을 알 수 있었다. 그러므로 흡착과정에서 흡착평형에 도달하는 데 최소 150min이 걸리는 것을 알 수 있었다.

메탄올-물계에서 메탄올 함량과 Pb(II)의 흡착효율과의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이, 수용액상에서 메탄올 함량이 증가할수록 poly(N,N'-bispalmitoyl NTOE)에 흡착되는 흡착효율이 점차적

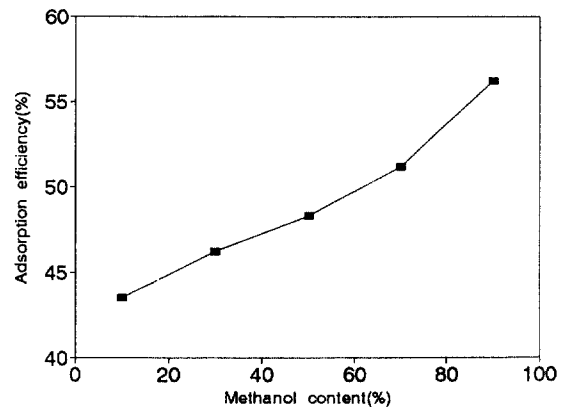


Fig. 3. Correlation between adsorption efficiency of Pb(II) and methanol content in methanol-water system

으로 증가함을 알 수 있었다. 이 사실은 순수한 물에서 보다는 메탄올-물에서의 poly(N,N'-bispalmitoyl NTOE)가 용해도가 증가하기 때문에 금속이온의 흡착 정도가 증가한다고 설명할 수 있었다. 이상의 실험 결과로부터 수용액상의 흡착과정에서 Pb(II)가 다른 전이금속이온들보다 poly(N,N'-bispalmitoyl NTOE)에 흡착되는 흡착효율이 가장 뛰어나 전이금속이온을 포함한 여러 가지 혼합용액에서의 제거 및 분리과정에서 응용시킬 수 있을 것이라 생각된다.

참고문헌

1. K. Kimura, T. Maeda, and T. Shono, *Talanta*, **26**, 945(1979).
2. R. L. Bruening, K. E. Krakowiak, and J. S. Bradshaw, *Anal. Chem.*, **63**, 1014(1991).
3. K. Kimura, H. Harino, and T. Shono, *Anal.*

- Chem.*, **58**, 2233(1986).
4. A. Haoyun, W. Yangjie, R. M. Izatt, and J. S. Bradshaw, *J. Inclu. Pheno. & Mole. Recog. Chem.* **11**, 303(1991).
 5. T. Hayashita, J. H. Lee, S. Chen, and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **63**, 1844(1991).
 6. J. Anzai, A. Ueno, and Y. Suzuki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 55(1982).
 7. M. Nagajima, K. Kimura, and T. Shono, *Anal. Chem.*, **55**, 463(1983).
 8. E. Blasius and M. Keller, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **284**, 337(1977).
 9. T. Hayashita, M. J. Koo, J. C. Lee, J. S. Kim, and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **62**, 2283(1990).
 10. L. F. Lindoy and J. T. Baker, *Aust. J. Chem.*, **30**, 2095(1977).
 11. J. D. Lee, *Concise Inorganic Chemistry*, 4th ed., p.147, Chapman & Hall, 1991.
 12. H. L. Friedman and C. V. Krishnan, "Water, a *Comprehensive Treatise*", Frank, F. Ed.: Plenum, New York, **3**, 54(1973).
 13. J. Kim, Yoon, C. J. Yoon, H. B. Park, and S. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**, 119(1991).