

Phenol-Formaldehyde-Ammonia-Nickel (II) Nitrate 구조에 관한 연구

차 근 식 · 신 두 순

고려대학교 이과대학 화학과
(1986년 6월 25일 접수)

Structural Characters of Phenol-Formaldehyde- Ammonia-Nickel(II) Nitrate

Keun-Sik Cha and Doo-Soon Shin

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

(Received June 25, 1986)

Abstract: A membrane which is responsive to nitrate has been developed. The membrane is nickel (II) nitrate complex of ammonia modified Bakelite A resin which is incorporated in PVC matrix. Chemical structure of the membrane material was characterized by IR and visible spectrometry. IR and visible spectroscopic studies indicate that the amine group exists in the resin. It was also found that the nitrogens of amine groups in the membrane material are strongly coordinated to nickel(II). Based on the chemical composition, the structure of the modified Bakelite-A-nickel(II) nitrate complex and mechanisms for exchange with nitrate ion and for internal electrical conduction have been proposed.

서 론

1969년 Thomas N. Dobbelstein 등¹은 phenol, formaldehyde, ammonia 및 nickel nitrate를 130°C에서 중합반응시켜 Bakelite C상태로 하여 막전극에의 응용을 시도한 바 있다.

그러나 이들 실험결과에는 amine기와 nickel (II)간의 결합에 대한 확인실험이 부족하고 또한 전극으로서의 최적조건을 가질때 이들 중합체 막의 구조에 관한 연구가 되어 있지 않다.

한편 Moody와 Thomas등²은 Orion 92-07(NO_3^- 이온선택성 막) 액체이온 교환체막의 단점을 보완하기 위해 Tris(O-phenanthroline-Ni(II)) (NO_3)₂의 착물형태가 ion exchanger 및 ion carrier 역할을 하며 이 착물을 plasticizer에 용해시켜 PVC를 지지체(Matrix)로 하는 막을 얻은

바 있다.

본 연구실험에서는 Moody와 Thomas 방법²과 같이 Bakelite A-Ni(II)(NO_3)₂ 착물을 ion exchanger 또는 ion carrier로 하고 PVC를 지지체로 한 최적의 막전극을 실험적으로 얻은 다음, 이 전극이 NO_3^- 이온선택성 막임을 확인하고, 이들 Bakelite A와 Ni(II)간에 착물결합 여부를 적외선과 가시선 스펙트럼으로 확인하였다. 한편 원소분석으로 부터 Bakelite A의 분자구조를 확인하고 더 나아가서 이 막이 최적 조건에서 작용하는 Bakelite A-Ni(II)(NO_3)₂의 착물 구조를 확인 고찰하였다.

실 험

시약, 기기 및 기구

시 약 중합체 막의 합성에는 phenol(Jun-

sei E.P.), formaldehyde 37% soln. (Merck G. R.), ammonia water 28% soln. (Nakarai E.P.) 등을 사용하였으며, 금속 염으로는 Nickel(II) nitrate hexahydrate (Merck G.R.)를 썼고, plasticizer로는 dimethyl phthalate (DMP) (Junsei Chem. Co.), 지지체로 poly vinyl chloride (PVC) (Junsei C.P.)를, 용제로는 tetrahydrofuran (THF) (Hayashi E.P.), ethanol (99.8% G.R.) (Riedel deHaër)를, 전위차 측정에는 potassium nitrate (Merck G.R.)을 그대로 사용하였다.

기기 및 기구 전위차는 Methrohm 605 pH Meter로 측정하였으며 기준 전극으로 Methrohm AG 910 Herisau 포화칼로멜 전극을 사용하였다.

적외선 스펙트럼은 Perkin Elmer사의 Infra-red Spectrometer 170 B를 사용하였으며 가시선 스펙트럼은 Varian사의 Cary 17D Spectrophotometer를 사용하였다.

전극 제조

Petri dish에서 막을 성형시킨 다음 떼어내고 이것을 반경 1.0cm (두께 0.13~0.2mm 정도)의 원형으로 잘라낸 후 길이 9cm, 직경 2cm인 시험관 (밀면에 내경 0.6cm의 크기의 구멍이 뚫려 있음)에 에폭시 접착제로 부착시켰다. 완전히 굳게 방치한 후 65°C의 증류수에서 24시간 soaking 시키고, 여기에 기준 용액으로 0.1M potassium nitrate 용액을 넣고, 포화칼로멜 전극을 꽂아 지시 전극으로 사용하였다.

전위차 측정

전위차 측정은 이미 보고된 방법³에 따라 측정하였고, 전지의 연결은 다음과 같이 하였다.

Hg/Hg₂Cl₂, Cl⁻//Test Solution/Membrane / 0.1M KNO₃//Cl⁻, Hg₂Cl₂/Hg

막의 분자구조 확인 실험

적외선 스펙트럼 시료를 에탄올에 용해시킨 후 서서히 증발시키면 점성이 큰 액체를 얻는다.

이 점성이 큰 액체 용액을 KBr Cell (Horiba Ltd.)에 바른 후 건조시켜 스펙트럼을 얻었다. 한편 KBr과 함께 가루로 만든 후 pellet으로 만들어서 얻은 스펙트럼에서는 흡수띠가 잘 분리되지

않았다.

가시선 스펙트럼 Bakelite A와 nickel nitrate는 에탄올과 아세톤에 용해가 가능하다. 본 연구에서 이용하는 파장 영역은 350nm 이상인데 자체 흡수 때문에 이용될 수 없는 최하파장⁴이 에탄올 220nm, 아세톤은 330nm이므로 두 물질 모두 용매로서 이용될 수 있으나 휘발성이 더 적은 에탄올을 용매로서 선택하였다. 시료용기는 Perkin Elmer회사의 10mm pyrex square cell (c 030-0310)인데 350nm이상의 파장을 투과시킨다.

원소분석 Bakelite A의 분석은 Perkin Elmer Model 240D 원소 분석기를 사용하였다. 이때 Bakelite A는 소량의 acetone으로 불순물을 제거시켰다.

몰비법 몰비법에 사용한 시료용액은 5×10⁻² M (질소(N)의 몰수) Bakelite A용액으로 부터 0, 2.5, 5, …, 20, 22.5ml를 취해서 5×10⁻² M Ni(NO₃)₂·6H₂O 용액 2.5ml에 가하고 25ml로 각각 묽힌 후 자석저게로 5분간 저어주고 72시간 보관하였다. 이때 용매는 에탄올을 사용하였다.

Bakelite-A 중합체의 제조

Bakelite A의 중합체는 중합시 사용한 촉매에 따라 다음과 같은 두가지의 Bakelite A를 만들었다.

Phenol-Formaldehyde-NH₃ 중합체 Phenol 15g (0.16몰)을 취하여 formaldehyde용액 (37%) 15ml (0.2몰)를 50ml 둥근 플라스크에 넣어 녹이고 촉매로 ammonia water 28% 용액 4ml (0.03몰)를 넣어 덮개로 밀폐시킨 다음 65°C에서 30분마다 저어주면서 8시간 동안 반응시킨 후 덮개를 제거하고 5시간동안 반응시켰다. 이 초기 반응혼합물에 37% formaldehyde 용액 2ml (0.03몰)를 더 가하고 덮개를 막은 다음 65°C에서 매 10분 마다 저어주면서 30분동안 반응시켰다. 덮개를 제거한 다음 3시간동안 때때로 저어주면서 노란색의 Bakelite A가 만들어질 때까지 반응시켰다.

Phenol-Formaldehyde 중합체 Phenol 15g (0.16몰)에 대해 수산화나트륨 0.6g을 촉매로 하고 모든 실험조건을 NH₃ 촉매를 써서 만들때와

마찬가지로 하여 합성하였다. 이 중합체는 붉은 자주색을 띠었다.

Bakelite A-Nickel Nitrate-Dimethyl Phthalate-PVC막 전극의 제조 Bakelite A 1.7g, Nickel nitrate hexahydrate 0.45g을 tetrahydrofuran 25ml에 용해시켜 이들 사이에 착물을 만들었다.

이때 연두색의 Ni(II)이 진한 초록색으로 색깔의 변화를 관찰할 수 있었다. 여기에 plasticizer로 dimethyl phthalate 1 ml와 poly vinyl chloride 0.5g을 넣은 후 petri dish(직경 10cm)에 붓고 20~25°C에서 덮개를 하여 24시간 PVC를 성형시키고 덮개를 제거하여 48시간 방치한 후 막을 떼어 12시간 건조하여 얇은 막을 제조하였다.

결과 및 고찰

Bakelite A-Ni(II) (NO₃)₂-DMP-PVC막

이 막의 특징은 PVC를 지지체로 하고 Bakelite-A와 Ni(II)(NO₃)₂ 착물이 plasticizer(DMP)에 용해하고 있으면서 NO₃⁻ 이온의 이온전도(carrier)와 이온교환 역할을 할 수 있는 막이라는 점이다. 따라서 Bakelite A내에 실제로 amine기가 존재하며 이것이 막전위를 이루는 메카니즘에 관계하는 것을 확인하기 위해 수산화나트륨을 촉매로 하여 합성한 중합체 막과 암모니아를 촉매로 하여 합성한 중합체 막을 비교 실험하였으며 이때 사용되는 암모니아의 최적량도 조사하였다.

각각의 촉매하에서 만든 Bakelite A가 막전극으로의 기능을 할 수 있는지의 여부를 조사하였던 바 다음과 같은 실험 결과를 얻었다. 즉, 수산화나트륨 촉매하에서 합성한 Bakelite A와 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 넣어 만든 전극은 nitrate이온 농도에 대해 전혀 감응을 하지 않았으나, 암모니아를 촉매로 한 Bakelite A와 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 반응시켜 만든 전극은 nitrate 이온농도에 대해 감응을 하였다. 특히 Bakelite A합성때 사용한 암모니아의 양에 따라 감응하는 정도가 달랐다. 즉 phenol 15g(0.05몰)에 대해 ammonia water 28% solution을 2ml(0.014몰) 이하 사용하였을 때는 nitra-

te이온의 농도에 대한 막의 감응성이 좋지 않았으며 7ml(0.05몰) 이상을 사용하여 만든 막은 막내부에 침전이 생겨 전극으로 사용하기가 부적당하였다. 따라서 phenol 15g(0.16몰)에 대해 암모니아 3-6ml(0.02~0.04몰)를 사용하는 것이 Bakelite A resin합성의 최적 조건임을 알 수 있었다.

한편 Bakelite A-Ni(NO₃)₂-DMP-PVC 막에서 리간드로 작용하는 Bakelite A와 Ni(II) 사이의 막전극으로의 최적조건의 무게비를 다음과 같이하여 얻었다. 즉, Ni(NO₃)₂·6H₂O의 무게를 0.45g으로 고정하고 여기에 Bakelite A의 무게를 0.9, 1.70 및 2.45g을 각각 THF에 용해시켜 막을 만들고 이들을 써서 NO₃⁻ 이온에 대한 전위차를 얻었는 바 Fig. 1과 같다.

Bakelite A의 무게를 0.9 및 2.45g을 썼을 때는 막전극으로 불안정 하였고 Nernst 기울기에 못 미치는 막임을 알았다. Bakelite A 1.70g와 Ni(II)(NO₃)₂·6H₂O의 무게 0.45g의 무게비는 최적조건의 막임을 알았으며 이 무게비는 막 구조를 살피는 중요한 실험자료가 된다.

적외선 분광학적 연구 결과

Phenol-formaldehyde 중합체 막의 구조를 확

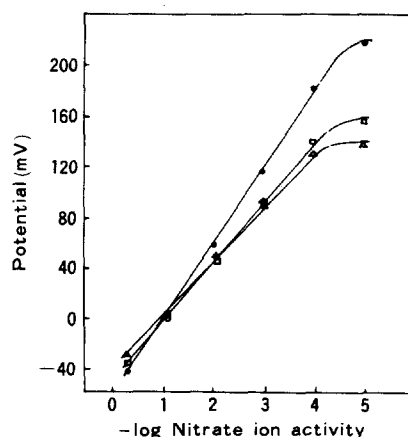


Fig. 1. The effect of varying the amount of Bakelite A into a BA-Ni(NO₃)₂-DMP-PVC membrane.

△ : nickel nitrate(0.45g)/Bakelite-A(0.9g)
○ : nickel nitrate(0.45g)/Bakelite-A(1.70g)
□ : nickel nitrate(0.45g)/Bakelite-A(2.45g)

인하고 amine기와 Ni(NO₃)₂·6H₂O와의 결합의 성격을 판단하기 위해 암모니아를 촉매로 하여 합성한 phenol-formaldehyde 중합체가 nickel nitrate를 포함하지 않았을 때와 포함할때의 적외선 스펙트럼을 Fig.2에 나타내었다.

암모니아를 촉매로 한 Bakelite A 중합체의 스펙트럼 (solid line)에서는 3300cm⁻¹ 부근에서 N-H 신축진동의 흡수띠를 볼 수 있고 1250cm⁻¹ 부근에서 C-N 신축진동에 해당하는 흡수띠가 나타나 있다. 또한 1640cm⁻¹ - 1560cm⁻¹에서 나타나는 N-H 굽힘진동 흡수띠는 방향족 C=C 이중결합의 영역에 겹쳐서 나타나고 있는 것으로 보인다. 이상과 같은 결과로 미루어 보아 암모니아를 촉매로 하여 합성한 중합체 구조 내에는 amine기가 있음을 알 수 있다.

Bakelite A 중합체에 nickel nitrate를 반응시켰을 때의 적외선 스펙트럼 (dashed line)을 보면 흡수띠의 변화를 찾을 수가 있다.

C-N 신축진동에 해당되는 흡수띠가 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 포함하지 않을 때는 1250cm⁻¹에서 나타났으나 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 포함시켰을 때는 약 10cm⁻¹ 이동하여 1260cm⁻¹에서 나타난 것을 볼 수 있다. 또한 N-H 신축진동의 흡수띠가 나타나는 3300cm⁻¹ 부근에서도 심한 변화를 나타내고 있으나 확실한 해석은 어려운 것으로 보인다.

따라서 적외선 분광학적 연구로는 중합체 amine기의 질소(N)가 Ni(NO₃)₂·6H₂O와 어떤 양상

의 결합을 하고 있는 것으로 추측할 수 있으나 결합의 성격을 판단하기에는 부족한 것으로 생각된다.

한편 NaOH 촉매로 하여 얻은 Bakelite A의 적외선 스펙트럼에서 N-H의 신축진동이나 C-N의 신축진동을 발견할 수 없었고, 또한 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 넣었을때도 1200~1500cm⁻¹ 근처에서 NO₃에 기인한 넓은 흡수띠의 변화 이외의 아무 변화를 찾을 수 없었다. 이것으로 미루어 보아도 NH₃ 촉매로 하여 얻은 Bakelite A에는 amine기가 있으며 또한 이들은 Ni(II)과 배위결합을 한층 더 확증하여 줄 수 있다.

가시선 분광학적 연구 결과

Ni(NO₃)₂·6H₂O의 nickel(II) 이온과 중합체 amine기의 질소(N) 사이의 결합이 금속착물을 형성하는 배위결합임을 확증하기 위해 다음과 같이 가시선 분광학적 실험을 하였다. 그 결과 Fig. 3과 같다.

먼저 에탄올을 용매로 하여 얻은 Ni(NO₃)₂·6H₂O의 스펙트럼을 (---) 고찰한다.

Nickel(II)은 d⁸ 궤도 함수에 8개의 전자를 가지며 6개의 리간드와 배위하여 팔면체 구조를 갖는 착물을 만들 수 있으며 문헌⁵에 나와있는 대표적인 8면체 착물[Ni(H₂O)₆]²⁺와 같은 파장에서 같은 모양을 나타내고 있다.

이 흡수띠는 d⁸ 팔면체 착물의 3개의 spin-allowed d-d transition에 의해 설명할 수 있다. 즉 Ni(NO₃)₂·6H₂O의 흡수 스펙트럼에서 1200nm 부근에서 나타나는 넓은 흡수띠는 ground ³A_{2g}→ex-

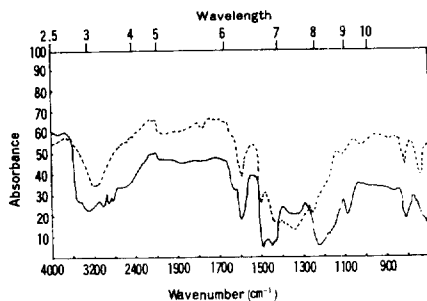


Fig. 2. Infrared spectrum of a phenol-formaldehyde (Bakelite-A) polymer (with NH₄ OH as catalyst) (—) and phenol-formaldehyde-nickel nitrate (---) complex.

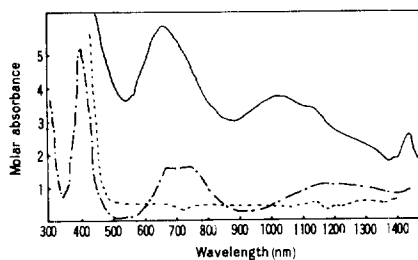


Fig. 3. Absorption spectrum of Ni(NO₃)₂·6H₂O mixed with Bakelite A (solid curve), Bakelite A [NH₄OH catalyst] (dashed curve) and Ni(NO₃)₂·6H₂O (---).

cited ${}^3T_{1g}$ 의 전이에 의한 것이며, 750nm 부근에서 나타나는 흡수띠는 ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, 400nm의 흡수띠는 ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ 에 의한 것이다. 중앙의 흡수띠가 두개로 분리된 것은, 에너지 준위가 비슷한 ${}^3T_{1g}(F)$ 와 1E_g 의 spin-orbit coupling에 의해 ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ 의 spin forbidden transition이 허용되었기 때문이다.

암모니아를 촉매로 하여 합성한 Bakelite A와 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 혼합하였을 때의 스펙트럼(solid line)을 살펴보자(Bakelite A만의 스펙트럼은 점선으로 표시하였다). 400nm에서 나타나는 흡수띠는 Bakelite A의 흡수띠에 완전히 가리워져 나타나지 않았다. 그러나 1200nm에서의 넓은 흡수띠가 단파장인 1040nm로 약 160nm정도 이동했다. 또한 중앙의 분리된 흡수띠가 670nm에서 한개의 흡수띠로 나타난 것을 볼 수 있는데 이것은 670nm의 ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ 의 흡수띠가 사라지고 750nm의 ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ 의 흡수띠가 670nm로 이동한 것으로 생각된다. 이런 현상은 $[Ni(en)_3]^{2+}$ 의 스펙트럼에서도⁵ 같은 현상을 찾을 수 있다.

이것은 다음과 같이 설명할 수 있다. $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 의 d^8 팔면체 착물에서는 ${}^3T_{1g}(F)$ 와 1E_g 의 에너지가 비슷하였으므로 spin-orbit coupling에 의해서 ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ 의 transition이 가능하였다. 그러나 H_2O 보다 더 세게 배위하는 리간드에 의해 ${}^3T_{1g}(F)$ 와 1E_g 의 에너지 차이를 더욱 크게 할 수 있으며 이때 spin-orbit coupling은 잘

일어나지 않는다. 그러므로 ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ 의 transition은 일어나지 않고 분리되었던 흡수띠는 한개의 흡수띠로 나타나게 된다.

그러므로 Bakelite A의 amine기가 H_2O 보다 더욱 세 리간드로 작용할 것이며, mole-ratio method에 의해 얻은 스펙트럼(Fig.4)에서도 이같은 사실을 더 확실히 확인할 수가 있다.

따라서 가시선 분광학적 연구에 의해 중합체 amine기의 질소(N)가 리간드로서 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 H_2O 와 치환되어 nickel(II)과 비교적 강한 배위결합을 하고 있는 것을 알 수 있다.

원소분석

최적조건의 막전극에서 $Ni(II)$ 한 원자와 결합

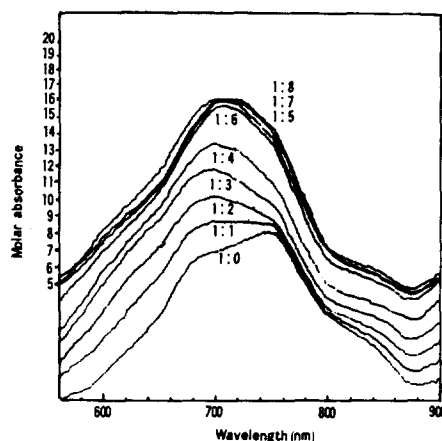


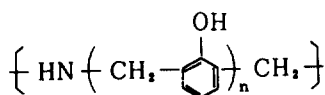
Fig. 4. Absorption spectrum of $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ mixed with Bakelite A by mole-ratio method.

Table 1. Elemental Analysis of Bakelite A

Membrane	Elements	Found per cent	Atom ratio (%/M)	Atom ratio (per atom of nitrogen)	Ash	Atom ratio (mean value)
Bakelite-A	C	70.99	5.92	26.9	55 μ g/2788 μ g	27.1
	H	6.20	6.20	28.1		28.1
	N	3.09	0.221	1.00		1.00
	O*	19.72	1.23	5.57		5.62
	C	71.13	5.92	27.3	48 μ g/2687 μ g	
	H	6.11	6.11	28.2		
	N	3.04	0.217	1.00		
	O*	19.70	1.23	5.67		

* By difference

한 Bakelite A 중 amine기의 수를 정량적으로 확인함과 동시에 이들 착물구조가 ion carrier 역할을 할 수 있는지를 살피기 위해 먼저 Bakelite A의 원소분석을 하였다. 그 결과는 Table 1과 같다. 여기서 N 1원자에 대하여 C:H:O의 비를 보면 27:28:5.5이다. 대체로 Bakelite A의 구조를 다음과 같다고 보면^{6,7} amine기를 가진 Bakelite-



by NH₃, catalyst

A의 구조에서 N 1원자에 대하여 n=4일때 이론적인 C:H:O의 무게비 계산값은 29:27:4로 C, H, O에 약간의 차는 있지만 대략 phenol 중합도 n이 4임을 알 수 있다.

이와같은 결과는 N-H 1개당의 분자량을 이론적으로 계산할 수 있으며 그 값은 약 453임이 계산된다. Bakelite A의 평균 분자량이 300~700인 정도^{6,7}로 보아 Bakelite A의 구조는 1분자당 N의 수가 1개 또는 2개 정도를 가진 분자로 볼 수 있다.

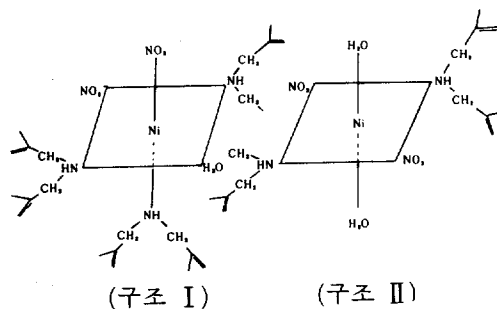
따라서 본 실험에서 Bakelite A 합성시 막의 최적 조건에서의 NH₃ 양에 의해 얻어진 분자구조는 4개의 phenol group마다 1개의 amine group를 가진 구조라고 생각할 수 있다.

한편 최적조건의 이온 carrier 역할을 할 수 있는 Ni(II)-Bakelite A의 착물구조에 대해서는 다음과 같이 고려할 수 있다.

즉, Ni(NO₃)₂·6H₂O(분자량=291)와 Bakelite A(분자량=453)의 최적조건의 무게비, 0.45:1.7의 비는 Ni(II) 1원자당 리간드로 작용하는 N수가 1:2.4비로 계산되며, 이것은 Ni 1원자당 N수 2~3개가 배위결합하고 있음을 뜻한다. 따라서 Ni(II)의 배위수가 6이라면 나머지 배위자리에는 2개의 NO₃⁻ 이온과 1~2개의 H₂O가 차지하는 착물구조임을 짐작할 수 있다.

이상의 결과로부터 ion carrier 역할을 하는 Ni(II) 착물 구조는 다음과 같은 가상적인 입체구조

로 생각할 수 있다(구조 I 및 구조 II 참조).



이 구조에서 Ni(II) 쪽에 NO₃⁻ 이온으로 치환되지 않은 배위자리가 있다. 이것은 음이온, 특히 NO₃⁻ 이온의 이온교환 자리를 제공하여 주며 또한 리간드 membrane의 특징인 diffusion 현상을 제공하여 줄 수 있다. 이러한 이온선택성 막전극의 행동에 대해 T. Teorell⁸ 및 T. L. Hwang⁹은 표면에서의 막과 용액간의 이온교환성질(donnan potential), 막 내부의 이온전도 현상(diffusion potential) 등에 의해 막전위가 생성된다고 보고한 바 있다. 따라서 Ni 착물에 들어간 NO₃⁻ 이온은 Ni(II) 이온의 배위권으로 부터 떨어져 막 내부를 자유롭게 움직일 수 있으므로 막의 전기전도성에 대한 전해 과정이 일어날 수 있다.

그리고 Ni(II) 0.45g에 대해 Bakelite-A 0.9 및 2.45g을 썼을 때의 착물구조는 Ni(II) 1원자에 대해 N수가 1.5 또는 3.5개의 비로 배위결합한 착물로 계산되는 바 이러한 구조에서는 막전극으로의 불안정했던 점으로 미루어 보아 ion carrier 역할을 할 수 있는 착물구조는 구조 I 및 II임을 더 확실히 확인할 수 있었다.

막의 전위차 감응도와 몇가지 막의 안정성을 실험 및 원소분석 data 등 만으로 ion carrier의 분자구조 및 위의 전도과정을 예측하는 것은 물론 무리이다. 그러나 음전하의 교환자리를 갖고 있는 이러한 구조의 가정은 어느 정도 타당한 것으로 생각된다.

물 비 법

금속이온인 Ni(II)과 중합체 Amine기와의 결합형태를 조사하기 위해 물비법으로 최대 배위수

를 700nm에서 결정하였다(Fig.4).

그 결과 중합체 amine기의 질소(N)가 리간드로서 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 H_2O 와 5개까지 치환되어 안정한 착물을 형성할 수 있음을 알 수 있다.

$\text{Ni}(\text{II})$ 은 리간드를 6개까지 치환 배위할 수 있으나, 몰비법에 의해 얻은 결과는 5개로 얻어졌다. 이 원인에 대해 고찰하여 보면 리간드가 Bakelite A상태의 중합체이므로 매우 bulky하기 때문에 4개 이상 배위하면 큰 입체장애효과를 받아서 그 이상의 리간드를 갖는 착물이 형성될 수 없을 것으로 생각되며 또 한가지는 원소 분석 결과로부터 얻은 N 1개당 분자량의 값이 정확하지 않은 값을 사용하였다는데 문제점이 있었다고 볼 수 있다.

결 론

1) PVC를 지지체로 하고 Bakelite A와 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 사이의 착물을 이용한 새로운 NO_3^- 이온 선택성 막전극을 얻었다.

2) 적외선 및 가시선 분광학적 방법으로 Bakelite A 중합체내 amine기가 리간드로서 $\text{Ni}(\text{II})$ 과 센 배위결합함을 확인하였다.

3) 막전극에 사용한 Bakelite A는 4개의 phenol group마다 1개의 amine기를 가지고 있는 중

합체 구조임을 확인하였다.

4) 막전극에 적합한 Bakelite A와 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 사이의 착물구조로부터 막전극의 전위형성 및 전도 mechanism을 규명하였다.

끝으로 이 연구는 1984년도 과학재단의 연구비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. T. N. Dobbelsstein and H. Diehl, *Talanta*, **16**, 1341 (1969).
2. J. E. W. Davies, G. J. Moody, and J. D. R. Thomas, *Analyst*, **97**, 87 (1972).
3. 신두순, 이선천: 대한화학회지 **28**, 86 (1984).
4. D. A. Skoog and D. M. West "Principle of Instrumental Analysis", 1971, p. 82.
5. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 1980, p. 786.
6. D. F. Gould "Phenolic resins" Reinhold Publishing Co., New York, 1959.
7. K. J. Saunders "Organic Polymer Chemistry" Chapman and Hall, London, 1973, p. 282.
8. T. Teorell, *Faraday Soc. Trans act.*, **33**, 1086 (1937).
9. T. L. Hwang and H. S. Cheng, *Anal. Chim. Acta*, **100**, 341 (1979).