DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 32, No. 3, 1988
Printed in the Republic of Korea

디메틸술폭시드 용매중에서 거대고리리간드를 포함한 우라늄(VI)과 희토류(III)금속 착물의 폴라로그램

丁學鎭 · 丁梧鎭† · 崔七男
조선대학교 자연과학대학 화학과
(1987. 12. 4 접수)

Polarograms of Uranium(VI) andRare Earth(III) Metal Complexs with Macrocyclic Ligands in Dimethylsulfoxid Solvent

Hak Jin Jung, Oh Jin Jung,† and Chilnam Choi
Department of Chemistry, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea
(Received December 4, 1987)

요 약. 디메틸술폭시드 용매 중에서 아직 밝혀진 바 없는 불포화계 N_2O_2형 거대고리 리간드들을 포함한 우라늄(VI)과 네오디움(III)착물, 그리고 cryptand 222와 DBC 거대고리 리간드를 가지는 네오디움(III)과 우라늄(VI)착물에 대한 직류폴라로그래프적 거동을 조사하였다. 직류폴라로그래피에 의하여 리간드와 착물의 산화 환원성, 가역성, 환원과정에 관여하는 전자수 및 산첨가에 따른 영향 및 산화—환원전극반응의 메카니즘을 알아 보았다, 그리고 착물들의 안정도 상수와 조성비를 알아보았다. imine계 거대고롤롤 간드를 가지는 네오디움(III)착물의 환원파는 나타나지 않았으나, 우라늄(VI)착물은 6전자 3단계 환원파를 DBC를 가지는 우라늄(VI)착물은 2전자 2단계 환원파를, 그리고 cryptand 222와 DBC를 가지는 네오디움(III)착물은 1전자 1단계 환원파를 각각 나타냈으며 이들 착물들은 확산지배적이며 가역성은 비교적 좋았다. uranyl(II)금속 착이온의 제1,2단계 환원파는 1전자 환원반응이며 제3단계 환원파에서는 4전자 환원반응, 그리고 neodymium(III)착물은 1전자 1단계 환원과정을 가진다. DBC와 imine계 거대고리 리간드를 가지는 우라늄(VI)착물은 pH=7.0 이상에서, cryptand 222와 DBC를 리간드로 하는 네오디움(III)착물은 pH=4.0 이상에서 안정한 착물을 형성한다. imine계 거대고 리리간드를 가지는 UO_2^{2+} 착물의 안정도 상수값은 7.008~7.273이라는 새로운 안정도 상수값들을 얻었고 이 값들은 Odien-Ntn>Trans Otn-Ntn=Cis Otn-Ntn>Oen-Ntn 순이었다. 그리고 UO_2(II)-DBC, Nd(III)-cryptand 222 및 Nd(III)-DBC 착물의 안정도 상수값은 7.614, 12.669, 4.223이었고 DBC리간드 착물에서는 UO_2^{2+} 착물의 안정도 상수값이 Nd^{3+}의 그것보다 크며 Nd^{3+}-cryptand 222 착물의 안정도 상수가 가장 크다.

ABSTRACT. The uranium(VI) complexes with new unsaturated macrocyclic ligands of cryptand types and the neodymium(III) complexes with cryptand 222 and DBC ligands have been investigated polarographically in dimethylsulfoxide solvent. The reduction states, electron numbers involved in the reduction process, effects of the added acid on the polarograns of complexes, and the mechanisms of the reduction electrode reactions have been examined. The stabillity constants and mole-ratio of new complexes were also obtainedby polarographic method. The reaction of ligands was controlled by the diffusion in the reduction with four electrons at a step, whereas the redox reaction with six electrons at three steps in UO_2^{2+} complexes with macrocyclic ligands and the

redox reaction with one electron at a step in Nd^{3+} complexes with cryptand 222 and DBC have been observed. The imine ligands formed stable complexes with uranium(VI) above pH7.0, and the neodymium(III) complexes with cryptand 222 and DBC ligands were stable above pH 4.0.

서 론

거대고리 리간드는 일반적으로 두가지 계열, 즉 고리내에 산소원자만을 가지는 crown계 화합물과 고리내의 산소원자가 질소 또는 황원자로 일부 또는 전부 치환된 cryptand계 화합물로 나뉘어지며 cryptand계 화합물중 질소—산소 주게원자를 포함하고 있는 거대고리 리간드는 crown계 화합물과 질소원자만을 포함한 cryptand계 거대고리 리간드에 비하여 중간적 성질을 가지고 있다.

이들 거대고리 리간드를 포함한 전이금속착물들은 hemoprotein의 보철기등의 모델화합물로서 생물무기화학분야에 상당한 관심의 대상이 되고 있으며, 거대고리효과로 인하여 이들 거대고리 리간드착물의 안정도상수는 선형리간드에 비하여 크므로 거대고리 리간드를 포함한 금속착물의 연구들이 활발하다.

김등은 N_2O_2 및 N_2O_3—H_4계 거대고리 리간드를 포함한 전이금속, 우라늄(VI) 및 희토류(III) 금속착물들의 화학적조성과 안정도상수값을 분광법에 의하여 결정하였다.

이 연구에 의하면 이들의 거대고리 리간드들은 전이금속이나 우라늄(VI) 금속과는 안정한 착물을 형성하지만 희토류(III)금속들은 착물을 형성하지 않았다. 그리고 cryptand 221과 cryptand 222 리간드를 포함한 희토류(III) 착물들이나 동공의 크기를 달리한 N_2O_2계 거대고리 리간드를 포함한 Ni^{2+}금속착물에 대한 안정도상수를 분광법에 의하여 각각 측정계산하였고[10~11] Kulstad[12]등은 아세토니트릴 용매중에서 cryptand 221과 cryptand 222 거대고리 리간드를 포함한 알칼리 및알칼리토금속착물을 합성하여 전기전도도법에 의하여 안정도 상수를 측정계산하였다. 그러나 Spiess등[13]은 수용액 중에서 cryptand 221과 cryptand 222 리간드들은 우라늄(VI)금속과 착물을 만들지 않는다고 하였다.

정등은 crown ether들과 Th (IV)착물을 합성하고 분광학적 방법에 의해 착물의 구조 및 배위결합 상태를 검토하고 전기전도도법, 폴라로그래피 및 순환 전류—전압법등에 의해 디메틸술폭시드 용매중에서 이들 착물들에 대한 산화—환원반응 메카니즘을 제안하였고 박등[16]은 극성용매 중에서 거대고리-Ni(II)착물의 광흡수와 폴라로그램 연구를 하였다. 이들의 연구에서 Ni(II)착물 중에서 imine 착이온이 amine 착이온보다 환원이 용이함을 알았고 cis보다 trans isomer 착물이 환원이 용이하게 일어났음을 보고하고 있다. Sevryukov등[17]과 Grosbois[18]는 수용액 중에서 Nd^{3+}의 폴라로그램을 측정하여 지지전해질의 농도 증가에 따라 반파전위값은 증가하고 Nd^{3+}의 폴라로그램은 단일 환원파를 가짐을 알았다. Levepue와 그외 연구자들은 DMF, ethylenediamine, acetone, acetonitrile 및 디메틸술폭시드용매 중에서 란탄족 금속의 3가이온에 대한 폴라로그램을 측정하였다[19~23]. 이 결과에서 희토류 금속이온일지라도 용매의 종류에 따라 같은 용매 중에서 희토류 금속이온종에 따라 환원반파전위 값들이 각각 다름을 알 수 있다. 그리고 Sm^{3+}, Eu^{3+} 및 Yb^{3+}는 2단계 환원파를 La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+} 및 Tm^{3+}는 단일환원파를 각각 보여준다. Zanello와 그외 여러 연구자들은 디메틸술폭시드와 아세틸아세톤 용매 중에서 암민계, 시안계 및 아세틸아세톤계의 리간드를 포함한 UO_2^{2+} 착이온들의 폴라로그램을 각각 측정하였다[24~32]. 이들은 리간드 종류에 따라 같은 리간드에서도 착이온의 조성에 따라 환원 반파전위값은 각각 달리 나타났으며 이들의 환원과정은 1전자 1단계 반응임을 보여주고 있다.

본연구에서는 동공의 크기를 달리한 이민계 N_2O_2계 거대고리 리간드나 cryptand 222 및 DBC 거대고리 리간드들을 포함한 UO_2^{2+}와 Nd^{3+} 착물의 전기화학적 특성을 검토하여 이 새로운 착

물들에 대한 구조적 성질을 밝히고 희토류(III) 금속들로부터 우라늄(VI)금속을 선택적으로 분리회수할 목적으로 유전상수값이 비교적 큰 디메틸술폭시드 용매중에서 이들 착물에 대한 환원성, 가역성, 환원과정에 관여한 전자수 및 산첨가에 따른 폴라로그램의 영향을 검토한 다음 그들에 대한 전극반응의 메카니즘을 제안하였다. 그리고 아직까지 밝혀진 바 없는 불포화계 N_2O_2형 거대고리리간드를 포함한 UO_2^{2+} 착물의 새로운 안정도상수와 조성을 결정하였다.

실 험

시 약. salicylaldehyde, 1,2-dibromoethane, 1,3-dibromopropane, 1,2-diaminoethane, 1,3-diaminopropane, dichloroethylether, tetramethylether, tetramethylammonium hydroxide, ammonium hydrogen oxalate, uranium(VI) nitrate, neodymium nitrate, dbc 및 cryctand 222 등은 Fluka 제 특급 시약을 sodium boro hydride, borax, 무수 Na_2SO_4 등은 Wako 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였고, ligand 합성시 용매로 사용한 methanol, ethanol, aceton, ether, chloroform, methylene chloride 등은 Wako 특급 시약을 사용하였다.

기 기. 녹는점은 Yamato melting point apparatus model MP-2로, 적외선 스펙트럼은 KBr 원판법을 이용한 Shimadzu IR-440(5000~300 cm^{-1})와 IR-420 (4000~400cm^{-1})으로, 원소 분석은 Yanaco CHN Corder MT-3형의 원소 분석기로, ^1H nmr 자료들은 Bruker nmr spectrophotometer(80 MHz)을 이용하여 얻었다. pH 측정은 Tokyo electric 회사의 potentiotitrator 625의 카로멜 유리 조합전기록하였다. 용액의 pH는 Kyoto electronics AT-118의 자동전위차적정계에 부착된 pH전극을 사용하였으며 전해용기는 water jacket가 있는 실린더형을 사용하였으며 온도조절은 Hakke항온 조절기를 사용하였다.

실험방법. 실험에 사용한 디메틸술폭시드의 정제와 보관은 Coetzee[41]의 방법에 따라 정제하였는데, 특급시약 DMSO를 증류플라스크에 넣고 4시간동안 환류시켜 2회 증류하여 매회 증류마다 약 60%의 증류분만을 사용하였다. 이러한 방법으로 정제한 DMSO는 P_2O_5를 넣어둔 데시케이터 속에서 보관하였으며, 증류한 후 1주일 이내에만 사용하였다. 증류한 용매에 지지전해질만을 넣고 직류폴라로그래프법적으로 잔류전류를 조사하여 불순물의 존재여부를 확인하고, 요오드, SO_2 및 피리딘(1 : 3 : 10의 몰비)을 포함하는 CH_3OH 용액을 써서 Karl Fischer법으로 물의 함량을 측정하여 0.03% 이하이면 용매로 사용한다. 지지전해질은 특급시약인 TEAP(tetraethylammonium perchlorate)와 반응물질로 사용한 시료들은 진공건조기에서 50°C로 건조시켜 원소분석 및 IR spectrum을 조사하여 문헌치와 이론치를 비교 확인하여 사용하였다. 일정속도의 측정용액과 지지전해질을 전해용기에 넣고 포화카로멜 전극을 기준전극으로 하고 DME를 작업전극으로 썼다.

거대고리 리간드들 0.5mM를 DMSO 50m*l*에 완전히 녹인 다음 이 용액에 0.5mM의 UO_2^{2+}, Nd^{3+}을 각각 혼합시키고 실온에서 3시간이상 교반시킨후 측정용액으로 사용하였다. 폴라로그램측정시 수은주의 높이 80cm에서 수은의 유출속도 $m=1.86$mg/s, 적하시간 $t=5$sec이었다. 전해용액 중에 녹아있는 산소를 제거하기 위하여 사용한 질소기체는 고순도의 시판품 질소이었다.

거대고리 화합물 합성. Lindoy 등[63~64]이 제안한 합성법에 따라 *Fig.* 1과 같은 거대고리 리간드들 OenNtn$_4$[3.4 : 9.10-dibenzo-1,12 diaza-5, 8-dioxacyclotetradeca-1,11-diene($C_{19}H_{20}N_2O_2$)], OtnNtn[3, 4 : 9,11-dibenzo-1,13-diaza-5,9-dioxacyclohexadeca-1,12-diene, ($C_{20}H_{22}N_2O_2$)], OdienNtn [3,4 : 12,13-di-benzo-1,15-diaza-5,8, 11-trioxacy clooctadeca-2,14-diene ($C_{21}H_{24}N_2O_3$)] 및 Trans OtnNth [3,4 : 11,12-dibenzo-1,9-diaza-5,13-dioxacyclohexadeca-1,9-diene ($C_{20}H_{22}N_2O_2$)] 등을 각각 합성하였다.

결과 및 고찰

거대고리 리간드를 포함한 착물들의 폴라로그램. 0.05M TEAP의 지지전해질 용액 속에서

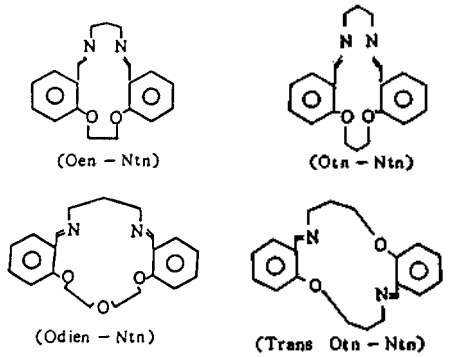

Fig. 1. Structures of Synthetic macrocyclic compounds.

0∼−2.5V vs. SCE의 가전위로 하여 0.5mM의 Odien-Ntn 리간드, oxouranium(VI) nitrate 및 oxouranium-Odien-Ntn 착물의 직류폴라로그램을 측정한 결과는 *Fig.* 2와 같다.

Fig. 2에서 Odien-Ntn-UO_2^{2+} 착물의 폴라로그램은 3단계 환원파를 나타내었으며 다른 imine계 거대고리 리간드를 가지는 착이온의 경우도 같은 결과를 얻었다. 그리고 neodymium nitrate hexahydrate, Odien-Ntn 리간드 및 Odien-Ntn-Nd^{3+} 착물의 폴라로그램을 비교 측정한 결과는 *Fig.* 3과 같다.

Fig. 3의 결과에서 Odien-Ntn-Nd^{3+} 착물의 반파전위는 금속이나 리간드의 반파전위와 거의 일치하였으므로 이 물질은 착물을 형성하지 않음을 알 수 있다. 그러나 cryptand 222와 DBC 리간드를 가지는 Nd^{3+} 착물은 매우 안정한 착물을 형성하였다. 이 착물의 폴라로그램 결과는 여기에 표시하지 않았지만 1단계 환원파를 보여주는데, 그 결과는 *Table* 1에서 논의하고자 한다.

모든 착물들의 폴라로그램의 환원파를 해석한 결과는 *Table* 1과 같다.

Table 1의 결과에서 uranyl(II)착물의 환원파의 반파전위를 uranyl(VI) nitrate hexahydrate 제1단계 환원파의 반파전위와 모든 거대고리 imine계 리간드의 제3단계 반파전위(−2.450 V, −2.475V)와 각각 비교할 때 양전위 방향으로, 그리고 uranyl(II) nitrate hexahydrate의 제2단계 반파전위와 비교할 때 음전위방향으로 각각 이동하였음을 보여주고 있다. 또한 neodymium(III)착물의 반파전위를 neodymium(III) nitrate hexahydrate의 제1단계 단일 반파전위

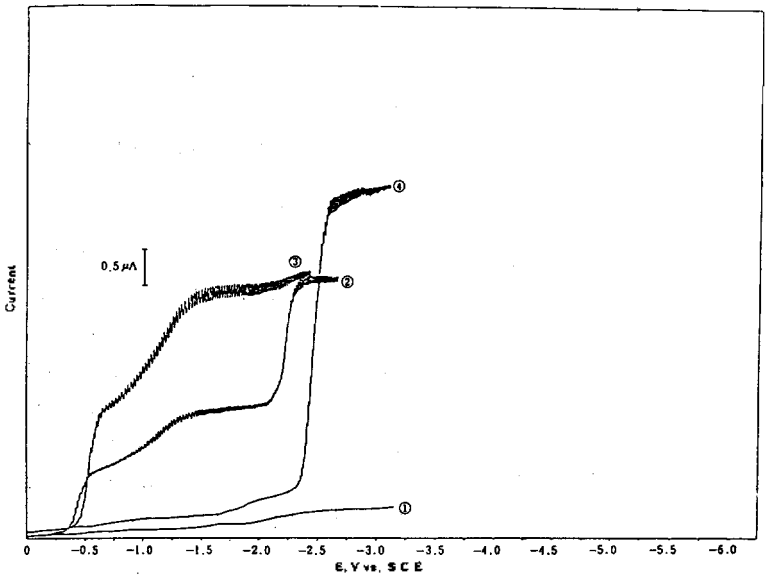

Fig. 2. Polarograms of uranium(VI) complex and its ligand in DMSO solution with 0.05M TEAP as a supporting electrolyte at 25±0.1°C ① 0.05M TEAP. ② 0.5mM UO_2^{2+}-Odien-Ntncomplex+0.05M TEAP. ③ 1.0mM UO_2^{2+}+0.05M TEAP. ④ 0.5mM Odien-Ntn+0.05M TEAP.

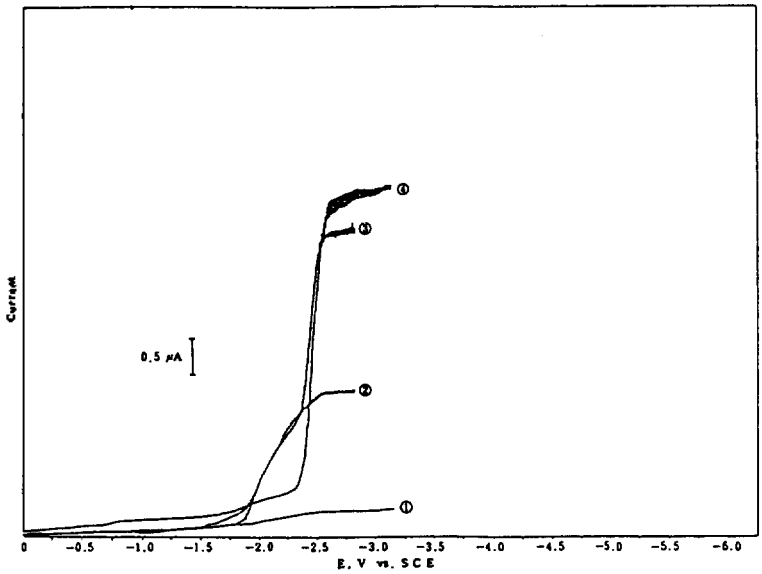

Fig. 3. Polarograms of neodymium(III) complex and its ligand in DMSO solution with 0.05M TEAP as asupporting electrolyte at 25±0.1°C ① 0.05M TEAP. ② 0.5mM Nd^{3+}+0.05M TEAP. ③ 0.5mM Nd^{3+}-Odien-Ntn complex+0.05M TEAP. ④ 0.5mM Odien-Ntn+0.05M TEAP.

와 비교하였을때 양전위 방향으로 크게 이동하였음을 보여주고 있다. 이와 같은 반파전위의 이동은 착물형성으로 인하여 리간드내의 주게원자가 금속이온에 배위함으로서 주게원자들의 비결합전자쌍의 결합성격이 변화되었기 때문이다. 착물생성으로 uranyl(II) ion의 제 1 단계 반파전위값은 양전위로 2단계 반파전위 값은 음전위로 각각 다른 방향으로 이동한 것은 착물 중의 우라늄 금속 전하의 변화에 따라 달라짐을 알 수 있으며 UO_2^{2+} 착이온보다 UO_2^{+} 착이온의 환원이, 그리고 *cis* isomer의 imine 착이온보다 trans형의 착물 환원이 더욱 쉽게 일어남을 알

Table 1. The half wave potential. diffusion current constant and diffusion current of dioxouranium(VI) and neodymium(III) complexes with various macrocyclic ligands at 25.0±0.1°C. concentration of complexes=0.5 mM, TEAP concentration=0.05M, m=1.86mg/s, drop time: 5sec

ligands	metallic ion	reduction wave											
		1st				2nd				3rd			
		$(E_{1/2})_U$ (v)	$E_{1/2}$ (v)	I (μA)	D	$(E_{1/2})_U$	$E_{1/2}$	I	D	$(E_{1/2})_L$	$E_{1/2}$	I	D
Odien-Ntn	UO_2^{2+}		−0.450	1.9	8.81×10^{-6}		−1.375	1.9	8.81×10^{-6}	−2.475	−2.325	6.3	4.95×10^{-6}
Trans Otn-Ntn			−0.425	1.7	6.25×10^{-6}		−1.40	1.7	6.25×10^{-6}	−2.450	−2.30	5.6	3.97×10^{-6}
Otn-Ntn		−0.575	−0.450	1.8	6.64×10^{-6}	−1.125	−1.375	1.8	6.64×10^{-6}	−2.475	−2.325	5.9	4.28×10^{-6}
Oen-Ntn			−0.450	1.5	5.48×10^{-6}		−1.375	1.5	5.48×10^{-6}	−2.475	−2.325	5.4	3.66×10^{-6}
DBC			−0.425	1.6	5.49×10^{-6}		−1.425	1.6	5.49×10^{-6}	—	—	—	—
Cryptand 222	Nd^{3+}		−1.375	1.8	7.91×10^{-6}		—	—	—	—	—	—	—
		−2.125				—							
DBC			−1.875	1.9	8.81×10^{-6}		—	—	—	—	—	—	—

$(E_{1/2})_U$: half wave potential of free UO_2^{2+} ion. $(E_{1/2})_L$: half wave potential of free ligand.

수 있다. 그 이유는 전자전이 에너지를 크게하는 리간드일수록, 즉 리간드장이 클수록 d궤도 함수의 에너지 상태를 높여주기 때문에 환원이 용이하게 된다.

uranyl(II)금속 착이온의 제 1과 2환원파의 확산전류상수 I는 리간드 종류에 따라 1.5~1.9 범위 값을 가지며 이 값은 1전자 환원반응에 해당된다[33]. 제 3환원파에서는 착물종류에 따라 5.9~6.3 범위의 값을 가지므로 이는 4전자 환원반응 과정[33]임을 알 수 있으며 이들의 I값은 유리 리간드 I값에 비하여 감소하는 경향을 보여주고 있다. 그리고 Nd^{3+} 착물 I값이 1.8~1.9로 1전자 1단계 환원과정을 거친다. 그리고 확산계수들은 착물의 종류에 따라 3.60×10^{-6}~8.81×10^{-6} 범위의 값을 가진다. 착물의 제 1과 2의 환원파의 확산계수 값들은 같고 제 3환원파의 값은 제 1과나 파 2보다 감소하였다. 그리고 착물의 확산전류 값들은 유리 금속이온이나 유리 리간드의 확산전류 값보다 감소하였음을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 착물생성으로 인하여 금속이온이 리간드의 비결합전자쌍을 끌어 당기어 확산전류 값들을 감소시키기 때문이다. 이들의 결과들은 Given과 Poever의 실험결과와 잘 일치한다.

환원파 유형. 착물의 환원단계전류가 확산전류에 의한 것인지 아니면 반응전류에 의한 것인지 그 유형을 조사하기 위하여 착물의 농도를 0.5~2.0mM로 바꾸어가면서 확산전류를 측정하였다. Odien-Ntn-UO_2^{2+} 착물의 농도변화에 대한 확산전류의 검량선을 *Fig.* 4에 대표적으로 나타내었다.

Fig. 4-A는 제 1과 2환원파에 대한 검량이고 B는 제 3환원파의 검량선이다. *Fig.* 4에서 얻은 두개의 검량선에서 환원파의 확산전류 값은 화합물의 농도에 비례하므로 이 착물의 환원과정은 확산지배적이라고 할 수 있다.

환원파의 반응. 착물의 가역성을 알아보기 위하여 각 전위에서 구한 확산전류 값으로부터 log $\frac{i}{i_d-i}$값을 계산하여 가전위 변화에 대하여 plot한 결과를 *Fig.* 5, 6에 대표적으로 실었다.

Fig. 5는 Odien-Ntn-UO_2^{2+} 착물의 제1, 2 및

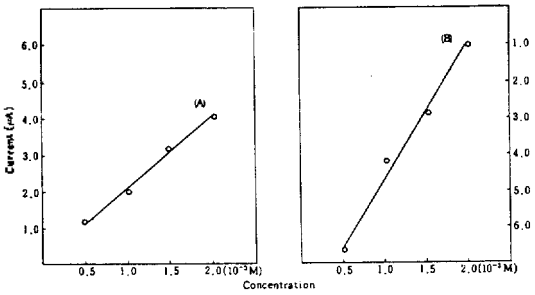

Fig. 4. Calibration curves of Odien-Ntn-UO_2^{2+} complex in 0.05M TEAP-supporting electrolyte solution at 25±0.1°C (A): 1st and 2ndw ave (B): 3rd wave.

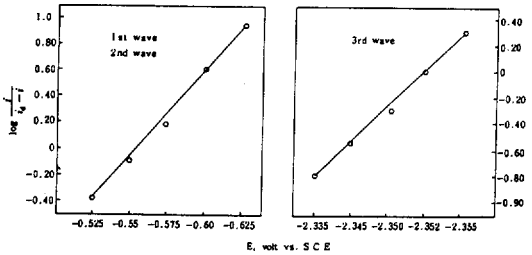

Fig. 5. Log plots of reduction wave of Odien-Ntn-UO_2^{2+} complex in 0.05M TEAP-supporting electrolyte solution at 25±0.1°C.

3환원파에 대한 *Fig.* 6은 DBC-Nd^{3+} 착물의 제 1환원파에 대한 검량선이다. 이들의 검량선은 좋은 직선을 보여주며, *Fig.* 5와 6으로부터 구한 이들의 환원파에 대한 기울기 값들은 *Table* 2와 같다.

Table 2에서 UO_2^{2+} 착물의 제 1단계와 제 2단계 환원파 기울기는 69.6~61.7mV이고 DBC 착물을 제외한 거대고리 imine계 리간드를 포함한 제 3단계 환원파에 대한 기울기 값은 18.4~17.4mV 범위에 있었다. 그리고 Nd^{3+} 착물의 환원파 기울기 값은 65.3~66.7mV이었다. 여기에서 모든 착물의 제 1단계와 제 2단계 환원파 기울기는 1전자 환원파 이론값인 59.2mV와 비슷하므로 1전자 환원과정으로 볼 수 있으며 UO_2^{2+} 착물의 제 3단계 환원파 기울기는 4전자 환원파 이론값인 14.3mV와 가까우므로 4전자 환원과정이라 볼 수 있다. 만일 전이계수 α가 1이면 환원반응은 완전히 가역적이지만 이 값이 1보다 커지거나 작아지면 반응의 가역성은

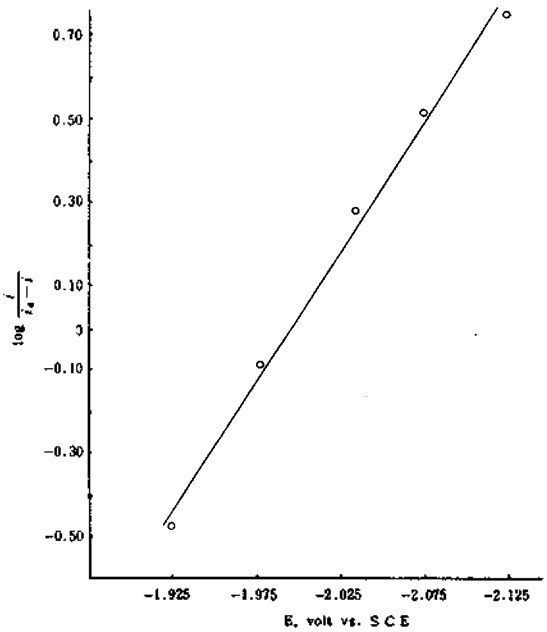

Fig. 6. Log plots of reduction wave of DBC-Nd^{3+} complex in 0.05M TEAP-supporting electrolyte solution at 25±0.1°C.

나빠지게 된다. 이런 관점에서 볼 때 본 실험의 착물들의 환원파는 모두 가역성이 비교적 좋은

Table 2. Nernst slope of dioxouranium(VI) and neodymium(III) complexes with various macrocyclic ligands

ligand	metallic ion	reduction wave		
		1st	2nd (mV)	3rd
Odien-Ntn	UO_2^{2+}	67.6	67.6	17.4
Trans Otn-Ntn		65.2	65.2	18.3
Otn-Ntn		69.9	69.9	18.4
Oen-Ntn		65.2	65.2	18.0
DBC		61.7	61.7	—
Cryptand 222	Nd^{3+}	66.7	—	—
DBC		65.3	—	—

환원과정임을 알 수 있다.

착물의 pH에 대한 영향. UO_2^{2+} 착물에 pH 1~11까지 변화시키면서 폴라로그램을 측정한 결과는 *Fig.* 7과 같다.

Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 pH 7이하에서 imine계 거대고리를 가지는 UO_2^{2+} 착물들의 폴라로그램은 착물의 3단계 환원파 대신에 모두 단일파의 환원파만을 가지며 이들의 환원파는 산도의 증가에 따라 그 반파전위 값도 양전위

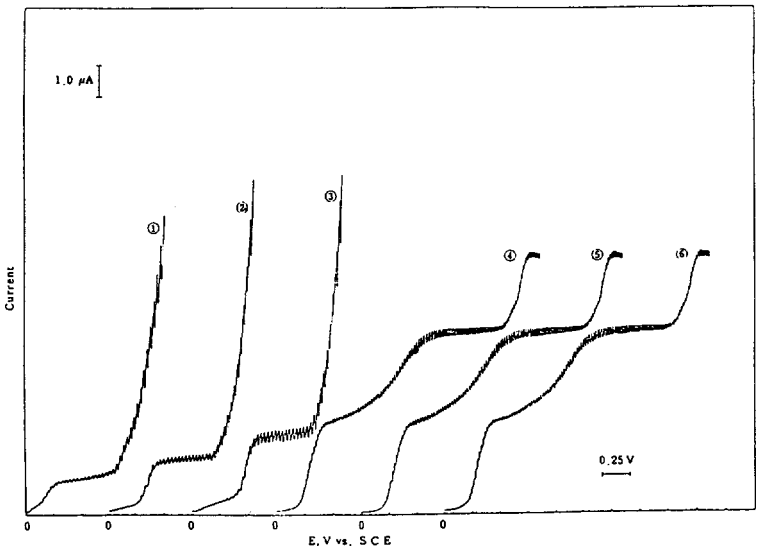

Fig. 7. The effect of pH on the polarograms of UO_2^{2+}-Odien-Ntn complex in 0.05M TEAP-supporting electrolyte solution at 25±0.1°C ① pH=1.0 ② pH=3.0 ③ pH=5.0 ④ pH=7.0 ⑤ pH=9.0 ⑥ pH=11.0.

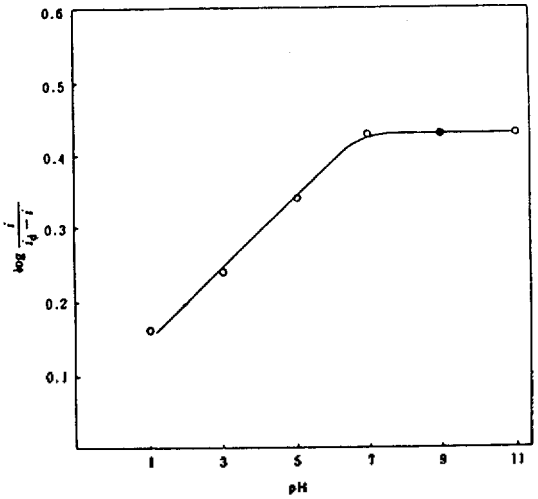

Fig. 8. Effect of pH on thvalue of Odien Ntn-UO_2^{2+} complex in 0.05M TEAP-supporting electrolyte solution at 25±0.1°C.

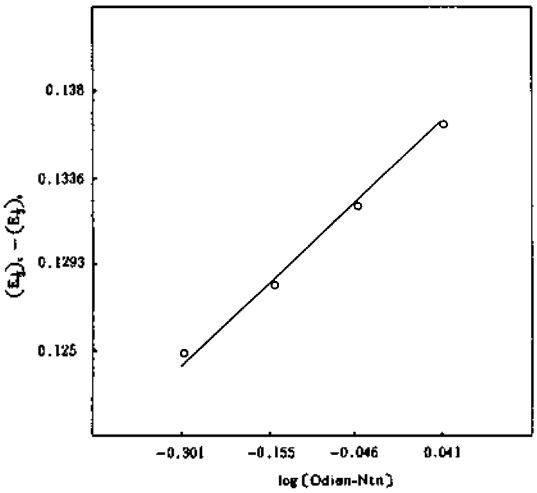

Fig. 9. A plot of $(E_{1/2})_c-(E_{1/2})_s$ vs. log[Odien-Ntn] at 25±0.1°C.

방향으로 이동되었음을 알 수 있다. 그리고 pH 7.0 이상에서는, UO_2^{2+} 착물의 환원파의 유형과 그들의 반파전위 값들은 변화하지 않았다. 이상의 사실은 UO_2^{2+} 착물에 산을 첨가함에 따라 불안정해지고 이 착물은 산에 의해서 해리함을 의미한다. 그리고 산성 용액에서는 UO_2^{2+} 착이온에 H^+이 첨가되어 착물의 imine계 리간드가 분해되고 UO_2^{2+}가 UO_2^+로 바꾸어지기 때문에 가전위 −0.78V와 −1.2V에서 각각 극대파가 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 이 결과는 pH가 낮은 용액에서 나타나는 Davis[36]나 Lai[37]의 UO_2(EDTA) 착물의 연구결과와 일치한다. 0.5 mM 착물에 대한 제 1 파의 pH 변화에 따른 확산전류 값을 구하여 $\log\frac{i}{i_d-i}$값을 plot한 결과는 *Fig.* 8과 같다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 pH 7.0 이상에서 $\log\frac{i}{i_d-i}$값들은 0.45의 일정한 값을 가지므로 pH 7.0 이상에서는 imine계 거대고리 리간드를 가지는 UO_2^{2+} 착물은 안정하다고 볼 수 있다.

착물들의 안정도 상수와 mole비 결정. 모든 실험 착물의 안정도 상수와 조성비([UO_2^{2+}] : [L])를 구하기 위하여 리간드 농도를 0.5mM에서 1.1mM까지 변화시킬 때 모든 착물들과 유리 금속들에 대한 제 1 환원파의 반파전위를 각각 측정한 다음 $(E_{1/2})_c-(E_{1/2})_s$에 대한 ligand 측농도변화를 plot한 결과를 *Fig.* 9에 나타내었다.

Fig. 9의 결과는 직선관계를 나타내고 있으므로 Lingane[38]식에 의하여 배위자 결합수와 착물의 안정도 상수를 구할 수 있다. *Fig.* 9의 결과를 Ligane식, $\Delta E=(E_{1/2})_c-(E_{1/2})_s=-\frac{0.0591}{n}\log k-x\frac{0.0591}{n}\log[A]$에 의해서 계산할 때 $(E_{1/2})_c$ 값은 착물의 반파전위, $(E_{1/2})_s$는 배위자가 없을 때 금속만의 반파전위, n는 환원반응에 관여하는 전자수, x는 배위자의 결합수, [A]는 유리 배위자의 농도, $\log k$는 착물의 안정도 상수이다. Lingane식에 의해서 구한 본 실험착물의 안정도 상수와 조성비는 *Table* 3과 같다.

Fig. 9에서 기울기 값으로부터 얻은 UO_2^{2+} 착물의 조성비는 1 : 1이었으며, *Table* 3에서 imine계 거대고리 리간드를 가지는 UO_2^{2+} 착물은 7.008~7.273이라는 새로운 안정도 상수 값들을 얻었다. 이들 값들은 UO_2^{2+}에 배위결합하는 imine계 거대고리 리간드들의 공동크기에 따라 약간씩 다르며 그 값들은 Odien Ntn>Trans Otn Ntn≃Cis−Otn Ntn>Oen Ntn 순이었다. 그리고 UO_2^{2+}−DBC, Nd^{3+}−Cryptand 222 및 Nd^{3+}−DBC 착물들의 안정도 상수($\log k$)는 각각 7.

Table 3. The mole-ratio and stability constants of dioxouranium(VI) and neodymium(III) complexes with various macrocyclic ligands at 25±0.1°C

ligand	metallic ion	mole-ratio	stability constant log k
Odien-Ntn	UO_2^{2+}	1 : 1	7.27
Trans Otn-Ntn		1 : 1	7.13
Otn-Ntn		1 : 1	7.12
Oen-Ntn		1 : 1	7.01
DBC		1 : 1	7.61
Cryptand 222	Nd^{3+}	2 : 1	12.7
DBC		1 : 1	4.22

61, 12.7 및 4.22이었다. 이들은 문헌치[39]와 잘 일치한다. DBC 리간드 착물에서는 UO_2^{2+} 착물의 안정도 상수 값이 Nd^{3+} 그것보다 크며 Nd^{3+}-Cryptand 222 착물의 안정도 상수가 가장 크다. 이것은 공동의 크기와 금속이온의 크기에 따라 안정도 상수가 달라지기 때문이다.

착물의 전극반응 메카니즘. 본 실험의 착물들(pH=7.0)에 대한 환원과정에 관여한 전자수, 환원파 유형 및 전극반응의 가역성등에 대한 연구결과로부터 다음과 같은 거대고리 리간드를 가지는 금속착물들의 산화—환원 전극반응의 메카니즘을 제안하였다.

(1) $UO_2(II)\cdot L \underset{E_{1/2}=-0.450V}{\overset{e^-}{\rightleftharpoons}} UO_2(I)\cdot L$

$\underset{E_{1/2}=-1.375V}{\overset{e^-}{\rightleftharpoons}} UO_2(0)\cdot L$

$UO_2(0)\cdot L+4H^++4e^- \underset{E_{1/2}=-2.475V}{\rightleftharpoons} UO_2\cdot L-H_4$

L : Odien-Ntn, Otn-Ntn, Oen-Ntn

(2) $UO_2(II)\cdot L \underset{E_{1/2}=-0.425V}{\overset{e^-}{\rightleftharpoons}} UO_2(I)\cdot L$

$\underset{E_{1/2}=-1.40V}{\overset{e^-}{\rightleftharpoons}} UO_2(0)\cdot L$

$UO_2(0)\cdot L \underset{E_{1/2}=-2.450V}{\rightleftharpoons} UO_2\cdot L-H_4$

L : trans Otn-Ntn

(3) $UO_2(II)\cdot DBC \underset{E_{1/2}=-0.425V}{\overset{e^-}{\rightleftharpoons}} UO_2(I)\cdot DBC$

$\underset{E_{1/2}=-1.425V}{\overset{e^-}{\rightleftharpoons}} UO_2(0)\cdot DBC$

(4) Nd(III)·Cryptand 222 $\underset{E_{1/2}=-1.375V}{\overset{e^-}{\rightleftharpoons}}$ Nd(II)·Cryptand 222

(5) Nd(III)·DBC $\underset{E_{1/2}=-1.875V}{\overset{e^-}{\rightleftharpoons}}$ Nd(II)·DBC

끝으로 본 연구는 1985~1986년도 한국과학재단의 일부 연구비로 이루어졌으며 연구수행에 협조하여 주신 당재단에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
2. 長哲郎, ホストゲストの化學, 共立出版社(日本), 156 1979.
3. L. M. Bender, and M. Komyama, Springerverlag (1979).
4. F. Cramer, and W. Dietche, *Chem. Ber.*, **92**, 378(1959).
5. M. Mikolajczyk, J. Drabowicz, and F. Cramer, *J. Chem. Soc.* D, **7**, 317 (1971).
6. D. K. Cabbines and D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6540 (1969).
7. D. T. Sawyer and J. C. Valentine, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 393(1981).
8. Si-Joong Kim, Cheul-Gyu Chang, and Young-Kook Shin, *J. Kor. Chem. Soc.*, **30**, 6, 526 (1986).
9. S. J. Kim, C. W. Nam and M. Y. Suh, The 12th International Symposium on Macrocyclic Chemistry, hiroshima, Japan, 71 (1987).
10. A. Seminara, and A. Musumeci, *Inorg. Chim. Acta.*, **39**, 9 (1980).
11. G. Anderegg, A Ekstrom, L. F. Lindoy & R. J. Smith, *J. Am. Chm. Soc.*, **102**, 2670 (980).
12. S. Kulstad, L. A. Malmsten, *Acta. Chem. Scand* **B33**, 469 (1979).
13. P. F. Arnaud-Neu, B. Spiess, and M. J. Schwingweil, *Helv. Chim. Acta.*, **60**, 8 (1977).
14. Hak-Jin Jung, Oh-Jin Jung, and Hyouck-Choon Suh, *J. Kor. Chem. Soc.*, **31**, 3, 250 (1987).
15. *Ibid.*, **31**, 3, 258(1987).

16. Yu-Chul Park, and Jong-Chul Byun, *J. Kor. Chem.* Soc., **31**, 2, 168 (1987).
17. N. N. Sevryukov, and M. Z. Hassan, *Zh. Anal. Khim.*, **22**, 487 (1967).
18. J. Grosbois, "Memoire Conservatoire National des Arts et Metiers," Paris 1967.
19. A Leveque, and R. Rosset, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4205 (1971).
20. L. C. Hall, and D. A. Flanigan, *Anal. Chem.*, **35**, 2108 (1963).
21. C. K. Mann, and K. K. Barnes, Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems, Dekker, New York, 453, 1970.
22. V. Gutmann, and E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2**, 257 (1966).
23. G. Gritzner, V. Gutmann, and G. Schöber, *Monatsh. Chem.*, **96**, 1056 (1965).
24. P. Zanello, G. R. Cinquantini, and G. A. Mazzocchin, *J. Electroanal. Chem.*, **131**, 215 (1982).
25. P. Zanello, G. R. Cinquantini, G. A. Mazzocchin, and O. Traverso, *Inorg. Chim. Acta.*, **27**, 157 (1978).
26. P. Zanello, A. Cinquantini, and G. A. Mazzocchin, *Inorg. Chim. Acta.*, **21**, 195 (1977).
27. P. Zanello, A. Cinquantini, R. Seeber, and G. Pieri, *ibid.*, **29**, 171 (1978).
28. J. L. Jones, S. Adisesh, R. M. Smith, and J. H. Karnes, *Anal. Chim. Acta*, **49**, 487 (1970).
29. T. Fuginaga, and H. L. Lee, *Talanta*, **24**, 395 (1977).
30. M. Fleischer, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **33**, 65 (1969).
31. M. Michlmayer, G. Gritzner, and V. Gutmann, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2**, 227 (1966).
32. A. Cinquantini, P. Zanello, G. A. Mazzocchin, and O. Traverso, *ibid.*, **25**, 141 (1977).
33. A. J. Bard, and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods," John Wiley & Sons, New York, 153 (1980).
34. P. H. Given, and M. E. Peover, "Advances in Polarography," **3**, 984, Oxford, 1960.
35. M. E. Peover, *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 93 (1963).
36. D. G. Davis, *Anal. Chem.*, 492 (1961).
37. Tsai-Teh Lai, and Tah Liang Chang, *ibid.*, **33**, 1193 (1961).
38. J. J. Lingane, and I. M. Kolthoff, Polarography, Vol., I, Interscience Publischers, New York, 1952.
39. G. Anderegg, A. Ekstron, L. F. Lindoy, and R. J. Smith., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**(8), 2670 (1980).
40. L. C. Amstrong and L. F. Lindoy, *Inorg. Chem.* **14**, 1322 (1975).
41. J. E. Goetzee, *Anal. Chem.*, **34**, 1139 (1962).