

란탄족 원소의 여러자리 리간드 착물에 관한 연구(제 1 보) 물 아닌 용액에서 용액열량계에 의한 열역학적 함수결정

姜三祐[†] · 具原會 · 李秀敏 · 張珠暎 · 徐武烈^{*}

한남대학교 이공대학 화학과

^{*}한국에너지연구소

(1988. 11. 11 접수)

Studies on the Complexes of Lanthanide ion with Multidentate Ligand (I). Determination of Thermodynamic Parameters with Solution Calorimetric Method in Nonaque Solvents

Sam-Woo Kang[†], Won-Hae Koo, Soo-Min Lee, Choo-Hwan Chang, and Moo-Yol Seo^{*}

Department of Chemistry, Han Nam University, Tae Jeon 300-791, Korea

^{*}Korea Advanced Energy Research Institute, Tae Jeon 302-353, Korea

(Received November 11, 1988)

요 약. 아세트니트릴 용액과 메탄올 용액에서 가벼운 란탄족원소인 La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} 이온과 여러자리 리간드로 크라운 에테르류, diaza 거대고리류와 podand 형 리간드인 diamine ether 의 착물형성에 대한 $\log K$, ΔH , ΔS 값을 용액열량계로 결정하였다. 메탄올 용액에서는 금속이온반경과 거대고리 리간드 동공의 비에 따라서 선택적으로 안정한 착물이 형성되며 리간드 주계원자의 영향은 없었다. 아세트니트릴 용액에서는 발열반응으로 엔탈피 주도반응이었으며 거대고리 리간드의 주계원자가 산소인 경우는 최적크기에 따르는 선택적인 착물의 안정도를 나타냈으나 질소원자로 치환되면 공유결합성의 증가로 더욱 안정한 착물이 형성되었다. Diaza[2.2] 착물의 경우 $\text{Eu}^{3+} < \text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+}$ 순으로 안정도가 증가하였으며 이를 최적크기개념과 금속이온의 전하밀도 증가순으로 설명하였다. Diamine ether 착물의 경우는 macrocyclic effect 가 없음으로 작은 안정도상수 값을 나타냈다.

ABSTRACT. $\log K$, ΔH and ΔS for the complexation of La^{3+} , Ce^{3+} and Eu^{3+} with various multidentate ligand containing crown ether, diaza crown ether and diamine ether have been determined in methanol and acetonitril solutions at 25°C by solution calorimetric titration method. The greater stability constant of La^{3+} -15C5 than those of 18C6 diaza [2.2] in methanol are discussed in terms of the size of metal ion and the ligand cavity and of metal ion solvation. The stabilities of Ce^{3+} and La^{3+} ion complexes with a various multidentate ligand in acetonitril are in the order of (diamine ether) $< 18C6 < 15C5 < \text{diaza} [2.1] < \text{diaza} [2.2]$. This result are discussed in terms of the covalent bonding of -NH group in diaza ligand in addition to the ion-dipole interaction and of the optimum size concept and of the macrocyclic effect. The stability constants of Ce^{3+} , La^{3+} and Eu^{3+} -diaza [2.2] complexes in acetonitril are increased with the following order: $\text{Eu}^{3+} < \text{La}^{3+} < \text{Ce}^{3+}$, that is increasing order of the optimum size and of the charge density of metal ion.

서 론

란탄족 금속이온은 이온반경이 알칼리 금속이온이나 알칼리토 금속이온과 비슷하고 4f orbital의 영향이 미소하여 착물형성시 금속이온-리간드결합에서 상대적으로 정전기적 상호작용이 우세하게 작용한다. 그러므로 착물형성시에 란탄족 금속이온의 화학적 거동이 전형원소의 금속이온과 비슷할 것이며, 한편으로는 전이금속으로의 화학적 거동도 가지고 있을 것이므로 이 분야에 대한 많은 연구가 되어 오고있다. 특히 란탄족 금속이온과 여러자리 리간드의 착물형성에 대한 연구는 전형적인 chelate형 리간드들과 착물형성에 대하여 Moeller 등에 의해 review가 발표되었다¹. 한편 Pederson에 의하여 crown류 화합물이 알려진 후², crown ether complex, crown ether의 산소원자 대신 주계원자로 질소와 황을 가진 monomacro cyclic ligand형이 coronates 착물, polycyclic ligand류와의 cryptates 착물 그리고 거대고리 리간드가 open chain된 podates 착물 등에 대하여 Izatt³ 등에 의해 1985년 Review가 될 정도로 근래에 많은 연구를 하고 있다. 그러나 란탄족 금속이온 착물은 주로 고체 착물의 구조결성에 대한 연구가 발표되고 있으며⁴ 용액 내에서는 착물형성에 대한 열역학적 연구는 많지 않다⁵⁻⁸.

한편 용액에서 란탄족원소의 착물형성 특성을 이용하여 이들 거대고리 리간드와 금속이온의 유기용매 내에서의 산화반응, 생체막을 통한 미량금속물질의 이동⁹, 상전이촉매¹⁰, 이온선택성 전극¹¹, 원소들의 분리 및 이온교환체¹², 용매추출¹² 등의 응용분야가 넓음으로 용액 내에서의 란탄족 금속이온과 거대고리 착물형성에 관한 체계적인 연구가 요망된다. 일반적으로 이들 거대고리 리간드들의 금속이온과의 선택적인 착물형성이 최적크기개념과 주계원자들의 수와 기하구조 그리고 금속이온과의 선택적인 착물형성이 최적크기개념과 주계원자들의 수와 기하구조 그리고 금속이온들의 전하밀도 등이 주요인으로 알려져 있으나¹⁴ 이들 요인에 대한 착물형성의 열역학적 자료의 부족으로 이들 착물의 안정도에 대한 논리가 일정치 않고 연구자들에 따라 각기 다른 발표를 하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 적정용액열량계를 제

작하여 착물형성의 직접적인 반응열량을 측정함으로써 열역학적 자료를 얻고 이들 착물의 안정도를 고찰하고자 한다.

본 연구에서는 가벼운 란탄족 금속이온으로는 La³⁺, Cu³⁺ 그리고 Eu³⁺의 질산염 또는 염화물의 염을 메탄올, 아세토니트릴, 탄산프로필렌, 디메틸술폰 용매에 녹여 15-crown-5(15C5), 18-crown-6(18C6), dibenzo-18-crown-6(DBC), dicyclohexyl-18-crown-6(DC18C6), diazacrownether[2.2], diazacrown[2.1] 그리고 podand형 리간드로 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctane(DAE) 등과의 착물형성에 대한 열역학적 함수를 결정하여 이들 착물의 안정도를 고찰하여 보았다.

실 험

시 약

용매는 아세토니트릴(AN: Merck, 특급)과 메탄올(MeOH: Merck, 특급)은 HPLC용을 사용하였으며 디메틸술폰(DMSO: Fluka, 특급)과 탄산프로필렌(PC: Fluka, 특급)은 분별증류하여 molecular sieve 4Å에 보관하여 사용하였다.

여러자리 리간드로 15-crown-5(15C5), dicyclohexyl-18-crown-6(DC18C6)는 PCR Product No11984-2 crown ether kit 중에서, 18-crown-6(18C6)와 1,7,10,16-tetraoxa-4,13-diazacyclo octadecane([2.2]) 그리고 1,4,10-Trioxadiazacyclo pentadecane([2.1])는 Merck 제 특급시약을 dibenzo-18-crown-6(DBC)와 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctane(C₈H₁₈N₂O₂: DAE)는 Fluka 제 특급시약을 사용하였다. 란탄족금속염은 Merck 제 특급시약인 LaCl₃·6H₂O, La(NO₃)₃·6H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O 과 Eu(NO₃)₃·6H₂O를 용매에 녹여 0.1 M 용액으로 제조하여 Arsenazo 지시약을 이용한 EDTA 적정법으로 농도를 결정하여 사용하였다.

용매 이외의 시약은 진공 데시케이터에 보관하여 사용하였으며 특히 조해성이 있는 반응액은 Karl Fisher 적정으로 수분함량이 0.2% 이하인 용액을 사용하였다.

기기 및 측정

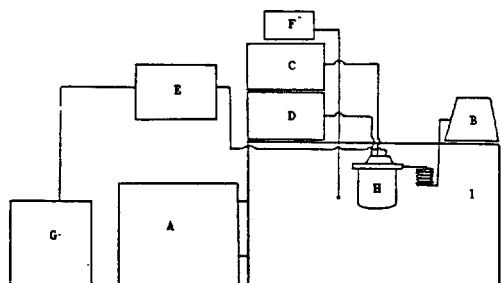


Fig. 1-1. Main components of the thermometric titration apparatus. A; Temperature controller, B; Auto Buret, C; Stirrer Motor, D; Microheater, E; Control panel, F; Digital thermometer, G; Recorder, H; Reaction vessel, I; Water bath.

용액 열량계. 착물형성반응의 엔탈피는 온도변화에 따른 안정도상수의 변화를 측정하여 구할 수 있으나 비교적 빨리 평행에 도달하는 반응의 경우는 열량측정법을 이용하여 직접 측정하는 것이 더 정확한 것으로 알려져 있다. 그렇지만 엔탈피변화가 크지 못한 많은 착물형성반응의 경우에는 측정장치가 매우 정교해야만 된다.

본 연구에서는 +3가의 란탄족 금속이온들과 거대고리 화합물의 착물형성반응의 엔탈피를 측정할 수 있는 용액열량측정 장치를 구성하고 측정된 엔탈피로부터 열열학적 함수들을 구하였다.

용액열량측정 장치도는 Fig.1-1과 같으며 signal output system(E)은 PARR 1451 Solution Calorimeter의 일부분을 이용하였고, 반응용기인 Dewar bottle(H)은 Fig.1-2와 같이 제작하였으며, 적가액의 주입장치로는 0.01 ml 단위로 주입이 가능한 Tacussel사의 자동부렛을 사용하였다. 적정액과 적가액의 온도차를 최소화 하기 위해서 Dewar bottle 안에 나선형 유리관을 장치하여 적가액이 들어있는 자동부렛에 연결하여 나선형 유리관 부분에 들어 있는 적가액만으로도 반응의 완결에 충분하도록 고안하였다. 또한 Dewar bottle이 잠겨있는 수조(I)는 Thermo controller(A)의 물이 순환하도록 하여 $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 로 조절하였으며, 반응전의 Dewar bottle 내의 온도는 thermistor에 연결된 0.001 $^\circ\text{C}$ 까지 읽을 수 있는 signal output system, 수조의 물의 온도는 0.0001 $^\circ\text{C}$ 까지 읽을 수 있도록 platinum digital

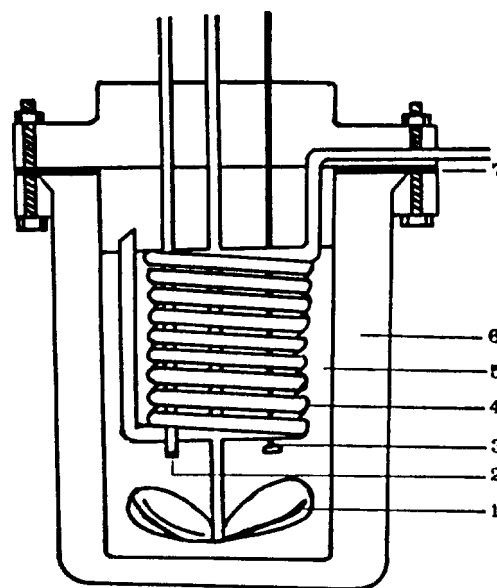


Fig. 1-2. Reaction Vessel. 1; Stirrer, 2; Thermistor, 3; Microheater, 4; Titrate solution, 5; Titrant Vessel, 6; Reaction Vessel; silvered vacuum dewar (volume: 100 ml), 7; Backing (Silicon Rubber).

thermometer(F)를 이용하여 고안하였다. 용액의 교반에 의한 열의 발생을 극소화 하고 일정하게 유지하기 위하여 stirring motor(G)의 속도를 constant current supplier(C)에 의해 10 rpm까지 저속교반이 가능하도록 하였으며, 반응 전후의 Dewar bottle의 열용량측정은 constant current supplier(D)로 조절되는 100 ohm 용량의 microheater를 Dewar bottle 안에 장치하였다.

기존의 PARR 1451 용액열량측정기는 Dewar bottle이 밀폐되어 있지 않으며 교반속도의 조절이 불가능하고 속도가 커서 교반에 의한 열의 발생이 클 뿐 아니라 일정치 못하며, 적정액과 적가액을 일시에 반응시키는 방법에 적합하도록 되어 있어 산염기반응과 같이 엔탈피변화가 매우 큰 반응에 주로 이용되며 microheater가 설치되어 있지 않으므로 반응 전과 반응 후의 열용량측정이 유효하지 못하다. 이에 비해 본 연구에서 구성한 용액열량측정기는 적가액을 반응용기 내에 적정액과 접촉하지 않은 상태로 담을 수 있어 반응용기의 거의 완전한 단열, 적정액과 적가액의 온도차의 극소화, 교반에 의한 열발생 및 온도변화의 극소화

그리고 반응 전후의 반응용액의 열용량 측정이 가능하여 착물형성반응에 수반되는 엔탈피 변화를 측정할 수 있다. 이 장치를 이용한 결과를 Izatt 연구진이 보고한 값과 비교하여 그 값의 유용성을 확인하였다.

전기전도도 측정. 전기전도도 측정은 Tacu-sel 제 conductimetre Type CD78 을 사용하였으며 1 cm dipping conductivity cell 을 이용하였다. 이 때 란탄족 금속이온의 농도는 $1.0 \times 10^{-3} M$ 이었으며 리간드들의 농도는 $0 \sim 2.0 \times 10^{-3} M$ 로 변화시키며 25°C에서 전기전도도를 측정하였다.

반응열 측정 및 열역학적 함수의 계산. 금속 (M) 양이온을 리간드(L)로 적정시 mononuclear 1:1 complex 형성에 대한 열량은 $Q = V \{ [ML] \Delta H_{ML} \}$ 로 나타낼 수 있으며 이 때 V 는 반응액의 부피이다. 여기서 화학반응 열량측정시에 수반되는 화학반응 이외의 여러가지 요인을 보정 하기 위하여 Izatt 등이 제시한 다음 관계식을 이용하였다.

$$Q_c = Q_{app} - Q_{HL} - Q_{TC} - Q_D - \sum_i^R \Delta H_R \Delta nR \quad (1)$$

여기서 Q_c : 반응열에 의한 열량

Q_{app} : Thermogram 으로부터 얻은 열량

Q_{HL} : 반응 전후 온도변화에 대한 보정

Q_{TC} : 적정액과 적가액의 온도차에 대한 보정

Q_D : 적가액의 희석열량

$\sum_i^R \Delta H_R \Delta nR$: 주반응 이외의 반응에 의한 열량

여기서 thermogram 상의 각 P 점들에서의 열량

$Q_{c,p}$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다. $Q_{c,p} = \sum_{i=1}^n \Delta H_i$

$\Delta n_{i,p}$ 이 때 $\Delta n_{i,p}$ 는 각 P 점들에서 생성되는 i 화 학종의 몰수를 나타낸다. 최소 자승법에 의한 오 차 $U(K_i, \Delta H_i)$ 를 최소로 하기 위하여 1:1 complex 에서의 안정도상수(K)와 엔탈피 변화 (H)의 관계식 (2)에다 화학량 혼적관계를 고려하 여 관계식 (3)을 얻을 수 있다.

$$\frac{\Delta H}{K} = \frac{V(M)_p(L)_p(\Delta H)^2}{Q_{c,p}} - ((M)_p$$

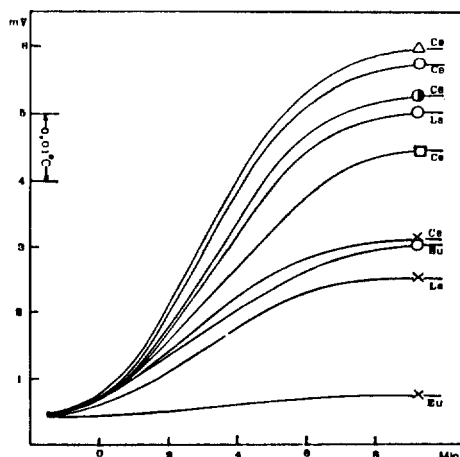


Fig. 2. Thermogram for the titration of Ln^{3+} -multidentate ligand in acetonitrile of 25°C. *Multidentate ligand: -○-, 1,7,10,16-Tetraoxa-4,13-diazacycloctadecane [2.2] -●-, 1,4,10-Trioxa-7,13-diazacyclopentadecane [2.1], -△-, 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctane (DAE) -×-, 15-Crown-5 (15C5) -□-, 18-Crown-6 (18C6)

$$+ (L)_p \Delta H + \frac{Q_{c,p}}{V} \quad (2)$$

$$\Delta H = \frac{\sum_{p=1}^m Q_{c,p} \cdot \Delta n_p \cdot V_p}{\sum_{p=1}^m (\Delta n_p \cdot V_p)^2} \quad (3)$$

따라서 실험에서 얻은 thermogram 상의 임의의 두 점에서 $Q_{c,p}$ 를 식 (2)에 대입하여 K 값을 계산 하였고 각 점 P 에서의 Δn_p 를 식 (3)에 대입하여 ΔH 의 값을 결정할 수 있다. 이 값들로부터 정확한 ΔH 와 K 값을 구하기 위하여 시행착오법 으로 계산하였다. 나머지 열역학적 함수는 Gibbs Helmholtz 식을 사용하여 구하였다.

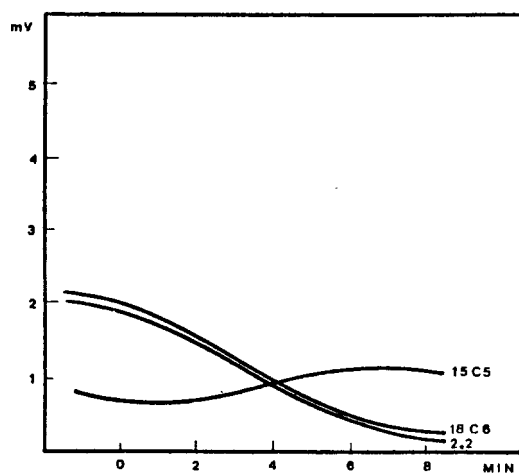
여기에 사용된 계산 program 은 Izatt 등이 개 발한 program 을 modify 하여 계산하였다.

결 과

아세토니트릴 용액에서 얻은 Thermogram 을 Fig.2에 나타내었다. 여기에 사용된 Ce^{3+} , La^{3+} , Eu^{3+} 질산염 용액농도는 $2.8 \times 10^{-3} M$ 이었으며 이 온강도는 0.02 이었고, 적가액인 리간드들의 농도 는 0.1 M 이었으며 적가속도는 0.32 ml/min 이었

Table 1. Log K, *H* and *S* Values for Ln³⁺ Macrocycle interaction in acetonitrile at 25 °C

	La(NO ₃) ₃		Ce(NO ₃) ₃				(Eu(NO ₃) ₃)		
	[2.2]	15C5	[2.2]	15C5	[2.1]	18C6	DAE	[2.2]	15C5
log K	9.6	6.1	10.8	5.6	5.7	4.5	4.2	3.1	—
Δ <i>H</i> (Kcal/mole)	-14.0	-1.9	-22.1	-5.8	-16.6	-10.2	-22.8	-5.3	—
Δ <i>S</i> (cal/mole·K)	-2.7	21.4	-24.8	6.0	-29.5	-14.8	-57.3	-3.7	—

Fig. 3. Thermogram for titration of 15 crown 5, 18 crown 6,2,2azacrown ether with LaCl₃·6H₂O in methanol.

다. 15C5 리간드용액의 경우 적가량의 증가에 따라 반응용액의 온도는 Eu³⁺ < La³⁺ < Ce³⁺ 순으로 증가되고 있으며 6분경 즉 금속이온과 15C5의 몰비율이 1:1 되는 점을 지나서 온도증가가 거의 없음을 보이고 있다. 따라서 La³⁺, Ce³⁺ 이온과 15C5는 1:1 착물을 형성함을 알 수 있었으며 이로 전기전도도 측정으로 얻은 전도도 곡선의 변곡점에서도 같은 결과를 얻을 수 있었다. La³⁺와 Ce³⁺의 15C5 착물형성은 발열반응임을 알 수 있었다. 그러나 Eu³⁺ 질산염의 경우에는 착물형성반응에 따른 온도변화가 미소하여 thermogram 상으로 확인할 수 없었다.

Diaza[2.2] 리간드와 La³⁺, Ce³⁺와 Eu³⁺의 착물 역시 1:1로 형성하며 Eu³⁺ < La³⁺ < Ce³⁺ 순으로 발열반응열량이 증가하였으며 그 값이 15C5 경우보다 매우 큰 것을 알 수 있었다.

그리고 Ce³⁺ 질산염용액의 경우에 리간드에 따르는 thermogram 상의 발열반응열량 증가순위가

Table 2. log K, *H* and *S* Values for LaCl₃ macrocycle interaction in methanol at 25 °C

	15C5	18C6	[2.2]
log K	9.2	2.8	2.9
<i>H</i> (Kcal/mole)	-2.1	2.8	3.1
<i>S</i> (cal/mole·K)	35.2	22.1	23.7

15C5 < 18C6 < diaza[2.1] < diaza[2.2] < diamine ether 순위로 증가함을 보이고 있다.

이 결과로부터 열역학적 파라미터값을 구하기 위하여 Table 1에 보였고 이 값들의 신뢰도를 입증하기 위하여 Ce³⁺-18-crown-6의 경우 Ammann¹⁶ 등의 보고한 문헌값과 3% 이내의 오차범위에서 일치함을 확인하였다.

한편 dicyclohexyl-18-C-6과 dibenzo-18-C-6와 Ce³⁺의 착물의 thermogram은 거의 변화가 없어 반응열을 감지할 수 없었다.

메탄올 용액에서는 란타늄 질산염의 용해도가 좋지 않아서 LaCl₃의 메탄올 용액에서는 15C5, 18C6와 diaza[2.2] 리간드들과의 착물형성에 대한 thermogram을 얻었으며 Fig.3에 보였다. 1:1 착물이 형성되며 15C5 착물은 발열반응, 18C6와 diaza[2.2]는 흡열반응임을 알 수 있었으며 이로부터 열역학적 파라미터를 계산하여 Table 2에 나타냈다.

고 찰

메탄올 용액에서 La³⁺ 이온과 15C5, 18C6 그리고 diaza[2.2] 착물의 안정도상수 값을 보면 18C6 < [2.2] < 15C5 순위로 15C5 경우에 큰 값으로 안정한 착물을 형성하고 있다. 이는 이미 밝혀져 있듯이 La³⁺(이온반경: 1.03Å)과 최적으로 동공크기를 가진 15C5(1.7~2.2Å)가 선택적으로 안정한 착물을 형성한 것으로 해석할 수 있다.

La³⁺ 거대고리 리간드 착물형성반응의 엔탈피 변화는 15C5는 발열반응 18C6와 diaza[2.2]는 흡열반응을 나타낸다. 일반적으로 금속이온과 리간드의 착물형성반응에서의 총 엔탈피는 Hopkins¹⁷ 등이 제안한 열역학 cycle에서 금속이온의 용매화 에너지(이온-쌍극자 상호작용)가 주요인으로 그들 에너지 차가 총엔탈피로 결정된다. 메탄올은 금속이온에 비교적 강하게 용매화되는 용매(Donor Number¹⁸: 20.0)이므로 착물형성에 앞서 일어나는 탈용매화에너지가 클 것이다. 따라서 최적 크기의 동공을 가지지 못한 18C6와 diaza[2.2] 경우는 금속-리간드 결합에 의해 방출되는 에너지보다 탈용매화 에너지가 크게되어 흡열반응이 되었고 최적 크기의 동공을 가진 15C5와는 착물형성이 용이하므로 착물의 결합에너지가 탈용매화에너지를 상쇄하고 발열반응을 일으킨 것으로 설명할 수 있다. 이 현상은 알칼리 금속이온 착물에서도 같은 보고가 되었다¹⁹. 그러나 La³⁺의 안정도 상수값이 최적 크기의 반지름을 갖는 Na⁺(1.02) 보다 매우 큰 탄탄족 금속이온의 전하밀도가 큰 것에 기인한 것으로 금속-거대고리 결합력이 이온-쌍극자 상호작용인 때문이라 하겠다.

아세트니트릴 용액에서는 메탄올 용액에서와 달리 착물형성 과정이 발열반응으로 나타났다. 이는 아세트니트릴이 양이온과 용매화를 약하게 하는 중성용매(donor number: 14.1)로써 금속이온의 탈용매화에너지가 금속이온-리간드 결합에너지보다 작은 때문으로 생각된다. 그리고 diaza[2.2] 착물의 경우는 안정도상수 값 순위가 Eu³⁺ < La³⁺ < Ce³⁺를 보이고 있는데 이는 Eu³⁺(이온반경: 0.95Å)의 경우는 최적크기개념에 따라 보다 작은 안정도상수 값을 보였으며 La³⁺(이온반경: 1.03Å)과 Ce³⁺(이온반경: 1.01Å)의 경우에 Ce³⁺이 La³⁺보다 약간 큰 값의 안정도상수를 가짐은 거의 같은 최적크기의 조건하에서는 금속이온의 전하밀도가 큰 Ce³⁺이 보다 강한 이온-쌍극자 상호작용에 의하여 약간 큰 안정도상수를 보인 것으로 생각된다.

또한 이들의 착물형성반응은 모두 발열반응이면서 엔트로피의 감소를 보이고 있는데 이는 착물의 구조적 특성으로 보아 중심 금속이온에 리간드의

산소와 질소의 주계원자가 가까이 놓이면서 거대고리 리간드 분자로써는 불편한 변형을 일으키고 탈용매화에 의한 분자수 증가보다는 착물형성의 금속이온-리간드 결합에 기인하여 정돈된 상태로 된 때문이라 하겠다. diaza[2.2]의 경우 18C6(동공의 크기: 2.6~3.2Å) 착물의 안정도상수 값보다 큰 값을 주고 있는데 이는 비슷한 동공의 크기를 가지고는 있으나 18C6의 2개의 산소원자가 NH로 치환되어 탄탄족 금속이온과 상호작용시에 산소 주계원자와의 정전기적인 결합에다가 질소 주계원자에 의한 공유결합성이 첨가되기 때문으로 생각된다.

한편 15C5의 경우는 산소만을 주계원자로 가진 최적크기를 가진 경우로 18C6보다는 큰 안정도상수값을 보이고 diaza[2.2]보다는 작은 안정도상수 값을 보이고 있다. 이는 최적크기에 의한 선택성보다는 주계원자가 산소대신 질소원자가 치환됨으로 인해 공유결합성이 안정도상수에 크게 기여함을 알 수 있다^{20,21}. Eu³⁺와 15C5의 경우는 본 용액열량계의 온도변화가 0.02°C 이상 있어야 감지할 수 있는데 반하여 이에 상응하는 만큼의 반응 전후에서 온도차를 볼 수 없었기 때문에 열역학적 함수들을 얻지 못하였다.

그리고 diaza[2.1]의 경우는 안정도상수 값이 15C5 착물의 안정도상수와 비슷하다. 산소 주계원자 대신 질소 주계원자가 치환되면서 ΔH 값이 음의 큰 값을 가지는 데 이는 Ce³⁺ 이온과의 결합이 강하게 되었음을 의미하는 것으로 같은 동공의 크기를 가지고는 있으나 diaza[2.1] 분자구조의 비대칭성으로 인하여 착물형성시 리간드구조의 큰 변형이 따르거나²⁴ 리간드의 동공에 Ce³⁺ 이온이 끼어들지 않고 주계원자들의 평면 위에 Ce³⁺ 이온이 위치하여 착물이 형성되는 것으로 생각된다.

그리고 podand형 리간드인 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane의 경우는 안정도상수 값이 제일 작는데 비해 ΔH 값이 diaza[2.2] 경우와 비슷하고 훨씬 큰 음의 엔트로피 값을 가지고 있다. 이는 open-chain의 리간드와 착물을 형성하면서 구조가 크게 변형되면서 금속이온을 에워싸기 때문에 큰 엔트로피의 감소를 초래하고 소위 macrocyclic effect가 없으므로 인하여 안정도 상수가 작

아진다고 할 수 있다.

아세트니트릴 용액에서 dibenzo 18-crown-6 (DBC), dicyclohexyl(DC18C6)와 La^{3+} , Ce^{3+} 및 Eu^{3+} 이온들간의 착물형성에 대하여는 반응열에 따른 온도변화가 미소하여 열역학적 함수들을 결정할 수 없었다.

결 론

가벼운 란탄족 금속이온-여러자리 리간드 착물형성의 특성은 La^{3+} 이온과 용매화가 용이한 메탄올 용액에서 최적크기의 동공을 가진 15C5 리간드와 착물형성은 발열반응이었다. 그러나 최적크기보다 큰 동공을 가진 18C6와 diaza[2.2]의 착물형성은 흡열반응으로 비슷한 안정도상수 값을 얻었다. 따라서 선택적 착물형성의 주 요인은 최적크기를 가지는 이온-동공비에 따르는 이온-쌍극자 결합이며 거대고리 리간드의 주계원자의 영향은 거의 없었다.

한편 란탄족 금속이온에 약하게 용매화하는 아세트니트릴용액에서 La^{3+} , Eu^{3+} 및 Ce^{3+} 이온과 diaza[2.2], diaza[2.1], 18C6, 15C5, diamine ether, DBC 그리고 DC18C6 등의 리간드와 착물형성반응의 특성은 다음과 같다. 첫째, 발열반응으로 엔탈피 주도반응이었다. 둘째, 산소 주계원자를 -NH 그룹으로 치환된 diaza[2.2]는 질소 주계원자의 공유결합성 때문에 리간드 동공의 크기가 비슷한 18C6보다 안정도상수가 컸으며 착물형성시 구조적 변형과 분자수 감소에 따른 엔트로피 감소반응이었다. 그리고 최적 크기의 동공을 가진 diaza[2.1] 경우는 안정도상수 값이 15C5 착물과 비슷하였으며 이는 diaza[2.1] 분자구조의 비대칭성 때문에 금속이온이 동공에 끼어들지 못하고 주계원자들의 평면위에 위치함으로 엔탈피가 음의 큰 값을 나타냈다. 셋째, 산소만을 주계원자로 가진 리간드의 경우는 최적크기개념에 따라 착물의 선택적 안정도가 결정된다. 넷째, diaza[2.2] 착물의 경우 안정도 순위가 $\text{Eu}^{3+} < \text{La}^{3+} < \text{Ce}^{3+}$ 로 얻어졌다. 이를 최적크기 개념과 금속이온의 전하밀도 증가순으로 설명하였다. 다섯째, diaza[2.2]와 유사한 podand형 리간드인 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane 착물의 안정도상수 값은 제일 작

았으며 엔탈피값은 diaza[2.2]와 비슷하고 엔트로피값은 큰 음의 값이었는데 이는 선형리간드가 착물형성시 금속이온을 에워싸며 배위함으로 구조변형은 있으나 macrocyclic effect가 없음에 기인하였다.

DBC와 DC18C6 리간드들은 La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} 용액에서 용액열량계의 온도변화를 감지할 수 없었다. 이에 계속적인 연구가 필요하며 탄산프로필렌과 디메틸-술폰시드용액에서 전기전도도법을 병행하여 연구 중인 바 차후에 그 결과를 발표코자 한다.

본 연구는 문교부 기초과학연구 지원연구비로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. T. Moeller, D. F. Martin, L. C. Thomson, R. Ferrus, G. R. Feistel, and W. J. Randall, *Chem. Revs.*, **65**(1), 1-50 (1965).
2. (a) C. J. Person, *J. Am. Soc.*, **89**, 7017 (1967); (b) I. M. Kolthoff, *Anal. Chem.*, **51**(5), (1979).
3. Reed M. Izatt, Jerald S. Bradshaw, Steven A. Nielsen, John D. Lamb, and James J. Christensen, *Chem. Rev.*, **85**, 271 (1985).
4. (a) R. B. King and Paul R. Heckley, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3118 (1974); (b) G. Bombier, G. De Paoli and F. Benetollo, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1417 (1980).
5. M. Ciampolini, C. Mealli, and N. Nardi, *J. C. S. Dalton*, 376 (1980).
6. J. H. Burn and C. F. Bases, *J. Inorg. Chem.*, **20**, 616 (1981).
7. R. Pizer and R. Selzer, *Inorg. Chem.*, **22**, 1459 (1983).
8. J. Moeller, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol.4, Pergamon Press, Oxford, 1973.
9. R. J. P. Williams, *Quart. Rev.*, **24**, 331 (1976).
10. G. W. Gokel and W. P. Werver, *J. Chem. Ed.*, **55**, 350 (1978).
11. Ehud Shchori and Joseph J. Grodzinski, *J. of Applied Polymer Science*, **52**, 1668 (1980).
12. Ehud Shchori and Joseph J. Grodzinski, *Anal. Chem.*, **20**, 773 (1976).
13. (a) E. I. Morosanova, Yu. A. Zolotov, V. B. Bodnya and A. A. Fomanovsky, *Microchemical. Acta*, 389

- (1984); (b) G. S. Vasilikioties, L. N. Papadoyanni and Th. A. A. Kouimtzi, *Microchemical Journal*, **29**, 356 (1984).
14. (a) E. Choi, N. Nae, and J. J. Grodzinski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2381 (1975); (b) R.M. Izatt, J.D. Lamb, G. E. Mass, R. E. Assay, J. S. Bradshaw and J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2365 (1977).
15. D. J. Eayough, J. J. Christensen and R. M. Izatt, "Experiments in Thermometric titrimetry and titration calorimetry" p.87, Brigham Young University, U.S.A., 1973.
16. B. Ammann, Buzli, *J. C. G. Experimentia, Suppl.* **37**, 49-53 (1979).
17. H. P. Hopkins, Jr. and A. B. Norman, *J. Phys. Chem.*, **84**, 309 (1980).
18. V. Gutman, *Coord. Chem. Rev.*, **18**, 225 (1976).
19. D. F. Evans, S. L. Wellington, J. A. Nadis and, E. L. Cussler, *J. Sol. Chem.*, **1**(6), 499 (1972).
20. J. F. Desreux, A. Renard, and G. Duyckaerts, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1587 (1977).
21. J. J. Christensen, J. O. Hill, and R.M. Izatt, *Science*, **174**, 459 (1971).