

## 란탄족(III)족 이온과 Diaza-18-crown-6-diisopropionic Acid의 착화합물에 관한 연구

金正錫\* · 李昌憲 · 韓善鎭 · 徐武烈 · 嚴泰允 · 朴鎮夏†

한국원자력연구소

† 전북대학교 자연과학대학 화학과

(1992. 4. 3 접수)

## Studies on Complexation of some Lanthanides with Diaza-18-crown-6-diisopropionic Acid

Jung Suk Kim\*, Chang Heon Lee, Sun Ho Han, Moo Yul Suh,

Tae Yoon Eom, and Jin Ha Park†

Korea Atomic Energy Research Institute, P. O. Box 7, Daedukdanji, Taejon 305-353, Korea

† Department of Chemistry, Chonbuk National University, Chonbuk 560-756, Korea

(Received April 3, 1992)

**요 약.** 이온성 거대고리 리간드, diaza-18-crown-6-diisopropionic acid(K22DAP)를 합성하였다. 이 화합물의 양성자화 상수와 몇 가지 란탄족원소와의 안정도 상수를 전위차적정 방법으로 측정하였다. 양성자화 상수는  $\log K_1=9.05$ ,  $\log K_2=8.37$ ,  $\log K_3=1.88$  및  $\log K_4=0.99$ 이고, La(III), Nd(III), Gd(III) 및 Lu(III)와의 안정도 상수( $\log K_{ML}$ )는 각각 11.14, 11.43, 11.74 및 10.88이었다. 거대고리 이온운반 물질로서 K22DAP를 사용하고 TTA(thenoyltrifluoroacetone)를 추출제로 하여 란탄(III)족이온의 추출성질을 연구하였다. pH 8.0의 수상에서 La(III)과 Nd(III)이온은 주로 삼성분착물 Ln(K22DAP)TTA를 형성하였다.

**ABSTRACT.** An ionizable macrocyclic ligand, diaza-18-crown-6-diisopropionic acid(K22DAP) has been synthesized. Protonation constants of this compound and stability constants with some lanthanides were determined by potentiometric titration method. The protonation constants are  $\log K_1=9.05$ ,  $\log K_2=8.37$ ,  $\log K_3=1.88$  and  $\log K_4=0.99$ . The log rithmic values of stability constants with La(III), Nd(III), Gd(III) and Lu(III) are 11.14, 11.43, 11.74 and 10.88 respectively. Extraction behavior of Ln(III) ion was investigated using TTA(thenoyltrifluoroacetone) as extractant in the presence of K22DAP as macrocyclic ionophore. It was observed that Ln(K22DAP)TTA is the dominating species in aqueous complexes of La(III) and Nd(III).

### 서 론

이온선택성을 갖고 있는 거대고리 화합물들을 란탄족원소들의 균분리 또는 상호분리에 이용하려는 노력이 계속되고 있다. 특히, 이온성 거대고리 화합물들(ionizable macrocyclic compounds)은 금속이온들과 안정한 중성착물을 형성하는 능력을 가지므로 여러 가지 이온성 거대고리 화합물들이 합성되어 연구되었다<sup>1-4</sup>. 이들 이온성 거대고리 화합물들이 란탄족원소에 대해 선택성을 갖기 위해서는 알칼리,

알칼리토금속 이온들 및 첫째계열 전이금속이온(II)과 쉽게 결합하지 않아야 하며, 카르복실산 같은 이온성기를 가지고 있어서 란탄족원소와의 큰 결합력을 가져야 한다. 카르복실산을 이온성기로 갖고 있는 거대고리 화합물들(crown ether carboxylic acids)을 금속이온의 용매추출제로 이용하면 리간드 자신의 음의 전하를 띠므로 다른 상대음이온(counter anion)이 필요치 않으며 낮은 pH에서도 쉽게 금속을 추출할 수 있다. 따라서 분리가 어려운 란탄족원소들을

선택적으로 분리하거나 복잡한 수용액이나 자연수로부터 이들을 추출 및 농축하기 위하여 많이 이용하고 있다<sup>15,16</sup>.

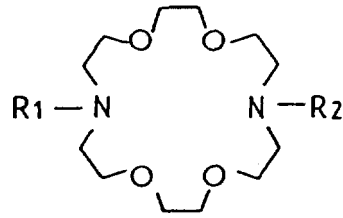
본 연구에서는 란탄족원소들과 안정한 착물을 형성하고 용매추출에 유리한 해리상수를 가지는 이온성 거대고리 화합물을 합성하였다. 이 리간드의 양성자화 상수와 몇 가지 란탄족이온들과의 착물의 안정도 상수를 측정하였으며, 이 리간드를 이온운반물질로 이용하고 TTA를 추출제로 사용하여 몇 가지 란탄족원소들의 용매추출 특성을 조사하였다.

실 험

**리간드의 합성 및 구조확인.** Fig. 1과 같은 이온성 거대고리 화합물, diaza-18-crown-6-diisopropionic acid(K22DAP, H<sub>2</sub>L)은 Cryptand 22를 출발물질로 하고 Kulstad 및 Chang 등의 방법<sup>25</sup>을 응용하여 합성하였다. 삼구플라스크에 Cryptand 약 19 g, triethylamine 40 ml를 가하고 계속 환류시킨다. 장치에 부착된 분별 깔때기를 통하여 ethyl 2-bromopropionate 약 28 ml를 소량씩 8시간 동안 적가하면서 72 시간 환류시킨다. 반응이 완료되면 회전 증발기에 옮겨 증발 농축하고 결정을 모아 공기 건조시킨다. 증류수 250 ml에 결정을 녹여 분별 깔때기에 옮기고 chloroform으로 50 ml씩 4회 추출한다. Chloroform 층의 추출액을 모아 다시 공기 건조시킨 후에 증류수 500 ml를 가하고 48시간 계속 환류시키면서 가수분해시킨다. 분별 깔때기에 옮기고 chloroform으로 50 ml씩 4회 추출한다. 수층 용액을 모아서 회전 증발기에 옮겨 증발 건조시키고 이어 진공 건조시킨다. 무수 ethanol 약 100 ml로써 재결정하고 여과 후 80°C 건조오븐에서 건조시킨다. 최종적으로 얻은 백색 생성물은 약 11 g이었으며 37%의 수율을 보였다.

합성 생성물에 대한 구조 확인을 위하여 IR(Beckman IR-4230), NMR(Bruker, 300 MHz) 분광분석과 원소분석(Perkin-Elmer Model 240C)을 하였다.

합성 리간드의 KBr 디스크 상에서 얻은 적외선 스펙트럼으로부터 1640 cm<sup>-1</sup>에서의 강한 COO band (crown ether 아미노산의 쓰비터이온), 1100 cm<sup>-1</sup>에서의 강한 COC band, 그리고 3400 cm<sup>-1</sup>에서의



	R1	R2
K22DAP :	-CH(CH <sub>3</sub> )-COOH	-CH(CH <sub>3</sub> )-COOH
K22 :	H	H
K22MA :	H	-CH <sub>2</sub> COOH
K22DA :	-CH <sub>2</sub> COOH	-CH <sub>2</sub> COOH
K22MP :	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
K22DP :	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH

Fig. 1. Structures of K22 derivatives.

넓은 OH band를 확인하였다. 또한, 2 M 염산을 이용하여 재결정한 이염산염(양성자화된 리간드)의 적외선 스펙트럼은 1740 cm<sup>-1</sup>에서 강한 CO band (양성자화된 카복실기)를 나타내었다. NMR 스펙트럼은 1.4 ppm 부근에서 doublet(H6), 4.0 ppm 부근에서 quartet(H2), 3.7 ppm 부근에서 triplet(CH<sub>2</sub>-N), 3.4 ppm 부근에서 singlet(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 4.7 ppm 부근에서 multiplet와 DOH 봉우리를 나타내었다. 원소분석의 결과는 C, 52.5% : H, 8.5% : N, 6.8%로 나타났으며 이 값들은 예상분자식 C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>의 계산치인 C, 53.2% : H, 8.4% : N, 6.9%와 잘 일치하였다.

**전위차 측정.** 리간드용액(1×10<sup>-3</sup>~5×10<sup>-3</sup> M)은 정제한 K22DAP를 취하고 증류수로 희석하여 만들었다. 0.1060 M(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH 적정용액은 Aldrich A, C, S급 고체시약을 아르곤 분위기에서 취하고 Milli pore를 통과한 탄산염 제거 증류수로 제조하여 표준 0.1018 M HCl 표준용액으로 표정하였다. Gd(III)은 Aldrich사의 질산염, La(III)과 Lu(III)은 염화물시약, Nd(III)은 Hanawa사의 질산염 시약을 이용하여 란탄족원소 표준용액으로 0.0134 M La(III), 0.0142 M Nd(III), 0.0133 M Gd(III) 및 0.0131 M Lu(III)의 수용액을 준비하였으며 Arsenazo I 지시약을 이용한 착물화법 적정으로 표정하였다. 이온세기 유지를 위한 (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl은 Merck GR급 시약을 methanol/acetone으로 재결정 정제하여 사용하였다.

이중싸개로 된 적정용기를  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 항온조(HAAKE A 80 Constant Temperature Circulating Bath)와 연결시켰다. 유리전극, 이중 접촉의 은/염화은 기준전극, 미량뷰렛을 적정용기에 장치하였으며, 공기 중의 탄산가스 흡수를 피하기 위하여 헬륨가스 분위기에서 적정하면서 전위변화를 전위차계(Orion pH/mV Meter Model 901)로 측정하였다. 유리전극을 검정하기 위하여 이온세기  $0.1\text{M}$   $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 의  $0.0204\text{M}$  HCl용액을  $0.1060\text{M}$   $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  표준용액으로 적정하였다. 적정용액의 이온세기는  $0.1\text{M}$   $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 로 유지하고, 리간드는 과량의 염산으로 적정 전에 삼양성자화 형태( $\text{H}_2\text{L} \cdot \text{HCl}$ )를 유지하도록 하였다. 양성자화 상수측정에는  $0.0010\text{M}$ ,  $0.0025\text{M}$  및  $0.0050\text{M}$  리간드용액을, 안정도 상수측정에는 리간드 농도가  $0.0025\text{M}$  또는  $0.0050\text{M}$  이면서 란탄족원소 농도는  $0.0017\text{M} \sim 0.0057\text{M}$ 인 용액들을  $0.1060\text{M}$  또는  $0.0530\text{M}$   $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  표준용액으로 적정하였다.

**용매추출.** 란탄족원소 표준용액은 전위차 적정 실험에서와 같은 용액을 사용하였다. TTA(thenoyltrifluoroacetone)는 Sigma Gr급 시약을 hexane/benzene 용액에서 재결정하고 녹는점( $40 \sim 44^\circ\text{C}$ )과 적외선 분광분석법으로 순도를 확인하여 사용하였다. 일정 pH의 TTA수용액( $5 \times 10^{-5}\text{M}$ )을 만들기 위하여 pH 1은 HCl, pH 5.5는  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 와  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ , pH 7.5와 8.0은 [tris(hydroxymethyl) aminomethane] (TRIS buffer)와 HCl, pH 10은 TRIS buffer와  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ , pH 12는  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 를 사용하였다. 유기 회색제로 사용한 chloroform과 benzene은 Merck GR급을 사용하였다.

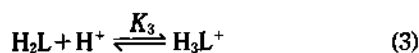
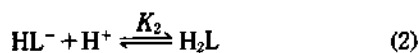
TTA수용액( $5 \times 10^{-5}\text{M}$ )의 pH에 따른 화학종의 변화를 조사하기 위하여 여러 pH에서 TTA수용액의 UV스펙트럼(Perkin-Elmer Lambda 4B)을 관찰하였다. 수상에서의 착물화 특성을 조사하기 위하여 pH 5.5 및 8.0의 TTA수용액에 일정농도의 La(III), Nd(III), Gd(III) 및 Lu(III) 이온과 리간드( $1 \times 10^{-3}\text{M}$ )가 공존할 때의 UV스펙트럼 변화를 관찰하였다. 유기 상과의 평형에 따른 TTA화학종의 변화를 관찰하기 위하여 앞서 준비한 여러 pH의 TTA용액을 각각  $10\text{ml}$ 씩 취하여 chloroform  $10\text{ml}$ 와 함께 분별 깔때기 상에서 12시간 평형시켰다. 평형 후 유기상의

용액을 취하여 UV스펙트럼을 관찰하였다. 또한 Nd(III)이온 및 리간드를 포함하는 pH 5.5와 8.0의 TTA수용액을 각각  $10\text{ml}$ 씩 취하여 chloroform  $10\text{ml}$ 와 함께 분별 깔때기 상에서 12시간 평형시키고 유기상의 용액을 취하여 UV스펙트럼을 관찰하였다. 유기 회색제로서 chloroform 대신 benzene을 사용하여 같은 실험을 하였다.

여러 pH( $7.0 \sim 9.0$ , 5.5), TTA농도( $4.0 \times 10^{-4}\text{M} \sim 4.0 \times 10^{-2}\text{M}$ ) 및 K22DAP농도( $5.0 \times 10^{-4}\text{M} \sim 2.0 \times 10^{-3}\text{M}$ )에서 Nd(III)의 추출거동을 조사하였다. 이때 수상 중의 Nd(III)이온의 농도는  $2.84 \times 10^{-4}\text{M}$ 로 일정하게 유지하고 이온세기는 pH 5.5의 경우  $0.2\text{M}$ , pH  $7.0 \sim 9.0$  범위에서는  $0.4\text{M}$ 로  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 로써 조절하였다. K22DAP의 유사 리간드인 EDDA(ethylenediamine-*N,N'*-diacetic acid)를 이용한 비교실험을 동일한 조건에서 실시하였다. Burrell wrist action shaker를 이용하여 12시간 평형시킨 후 수상 중의 Nd(III)농도를 Arsenazo(III)를 발색제로 이용한 분광광도법( $655\text{nm}$ )으로 정량하였다.

## 결과 및 고찰

**리간드 양성자화 상수.** 양성자화 상수측정 및 안정도 상수측정을 위하여 먼저 이들을 측정하는 용액 조건에서 유리전극의 특성인  $E_0$ 값을 알아야 한다.  $E_0$ 측정은 상수측정과 같은 조건에서 금속과 리간드를 제외한 산염기 적정에 의하여 수행하였으며, MAGEC computer program<sup>17</sup>을 16 bit personal computer에서 사용할 수 있도록 개조하여  $E_0$ 를 계산하였다. 양성자화 상수와 안정도 상수는 MINIQUAD computer program<sup>18</sup>에 의하여 계산하였으며 역시 16 bit personal computer로 사용할 수 있도록 개조하였다. 계산을 위하여 사용된 computer는 삼보 computer(286 AT)이었으며 coprocessor 80287을 부착하여 사용하였다. 이들 일련의 계산조작에 따른 개조의 신뢰성을 확인하기 위하여 이미 보고된 실험값들을 입력하여 얻은 상수 값들과 개조전의 값들의 비교검토를 거쳤다. 또한, 본 연구에서의 전위차 적정실험의 신뢰성은 이미 값이 보고된 glycine의 양성자화 상수를 측정하여 확인하였다. 합성 리간드의 양성자화는 아래의 과정에 의하여 이루어진다.



식 (1)과 (2)는 아민성 질소의 양성자화 반응이며, (3)과 (4)는 카르복실기의 양성자화 반응을 나타낸다. 따라서, 전위차 적정곡선은 리간드의 카르복실산 양성자의 해리와 질소원자에 부착된 양성자의 해리

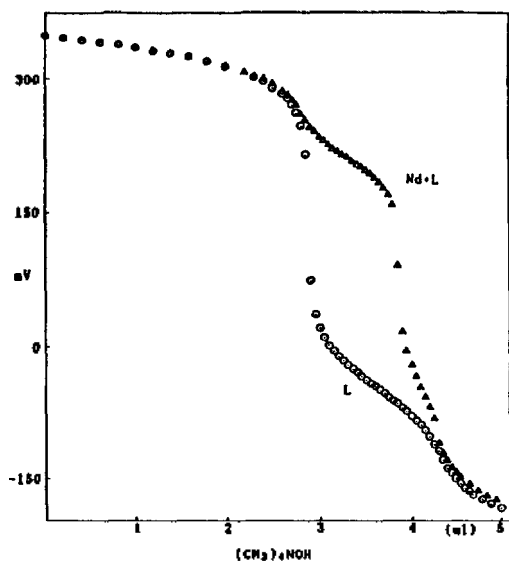


Fig. 2. Potentiometric equilibrium curves for K22 DAP(H<sub>2</sub>L·HCl) and K22DAP complexed with Nd(III) ion at 25°C. [Nd]=1.7×10<sup>-3</sup> M, [L]=2.5×10<sup>-3</sup> M, μ=0.1.

에 의하여 나타난다.

Fig. 2는 리간드 K22DAP의 양성자화 상수측정을 위한 전위차 적정곡선이다. 이온제기는 리간드용액과 적정용액 모두 0.1 M(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl로 조절하였는데 이것은 리간드의 공동크기 보다 이온직경이 훨씬 큰 (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>를 사용하므로써 공동에 포획되지 않기 위함이다. Fig. 3은 컴퓨터 계산으로 얻은 양성자화된 리간드 화학종의 분포이다. 염산에 의해 산성화되어 있는 최초의 용액에 약 6%만이 H<sub>4</sub>L<sup>2+</sup> 형태로 분포되어 있는 것으로 계산되었으며 이것은 리간드의 카르복실기가 강산성으로서 대부분 이온화되어 있음을 의미한다. Table 1에는 3회 측정하여 평균한 4가지 pK값을 다른 유사 리간드의 보고된 값<sup>5,7,19-21</sup>과 비교하여 나타내었다. 표준편차는 적정곡선의 computer 모사과정에서 잔여치(residue)의 제곱으로부터 계산된다. LogK<sub>4</sub>의 표준편차가 큰 이유는 H<sub>4</sub>L<sup>2+</sup>가 6% 정도 존재하여 적정점이 많지 않은데 원인이 있는 것으로 생각된다. 질소원자의 양성자화와 관계되는 logK<sub>1</sub>과 logK<sub>2</sub>값은 각각 9.05와 8.37로서 다른 유사 리간드와 비슷한 값을 보였다<sup>5,7</sup>. 또한

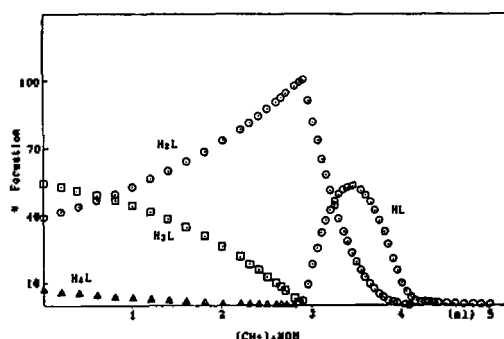


Fig. 3. Formation curves relative to total concentration of protonated K22DAP.

Table 1. Logarithmic protonation constants of K22DAP and some ligands of interest

	Ligands								
	K22DAP*	K22DA	K22DP	K22MP	K22MA	K22	K21DA	EDTA	EDDA
logK <sub>1</sub>	9.05	8.45	8.97	9.01	8.80	9.08	9.02	10.26	9.46
logK <sub>2</sub>	8.37	7.80	8.16	7.79	7.26	7.94	8.79	6.16	6.42
logK <sub>3</sub>	1.88	2.90					2.95	2.67	
logK <sub>4</sub>	0.99							1.99	

μ=0.1, Temp.=25.0±0.1°C. \*This study, std. dev.; logK<sub>1</sub>(±0.02), logK<sub>2</sub>(±0.02), logK<sub>3</sub>(±0.06), logK<sub>4</sub>(±0.30).

Table 2. Logarithmic stability constants of metal complexes of K22DAP and some ligands of interest

	logK <sub>ML</sub>									
	K22DAP <sup>a</sup>	K22DA	K22DP	K22MP	K22MA	K22 <sup>b</sup>	K21DA	EDTA	EDDA	18-C-6 <sup>c</sup>
La	11.14	12.21	6.18	nm	6.62	6.18	10.11	15.46	7.04	3.29
Nd	11.43	12.21	7.40	nm	7.24		11.60	16.56	8.06	2.44
Gd	11.74	11.93	7.02	nm	7.29		11.66	17.35	8.13	1.32
Lu	10.88	10.84	~6	nm	6.01		10.33	19.80	9.09	

K<sub>ML</sub> = [ML]/[M][L], μ = 0.1, Temp. = 25.0 ± 0.1°C, nm: not measurable. <sup>a</sup>This study, std. dev.; La(± 0.02), Nd(± 0.07), Gd(± 0.02), Lu(± 0.20), <sup>b</sup>Measured in MeOH/H<sub>2</sub>O(95 : 5, v/v), <sup>c</sup>Measured in MeOH.

이 결과는 Cryptand 22(K22)의 보고된 값과 매우 비슷하다<sup>19,20</sup>.

**착물의 안정도 상수.** Nd(III)이온과 K22DAP 리간드와의 안정도 상수측정을 위한 전위차 적정곡선을 Fig. 2(Nd+L)에 나타냈으며, 리간드와의 결합에 Nd(III)이온과 양성자 사이의 경쟁반응을 잘 보여 준다. 이 적정자료를 바탕으로 MINQUAD 프로그램에 의해 안정도 상수가 계산되며, 여러 농도비의 리간드와 Nd(III)이온을 이용하여 착물의 안정도 상수를 측정한 결과, 동일한 값을 얻었다. 이것은 형성된 란탄족원소 착물이 단핵착물임을 의미하며, 전산 프로그램의 계산결과에 의하여 착물형성은 다음과 같은 반응에 의하여 1:1 착물이 생성되는 것으로 나타났다.



Table 2에는 K22DAP와 몇 가지 란탄족(III)이온의 착물의 안정도 상수를 3회 측정하여 계산한 평균값과 유사 리간드에 대해 보고된 결과<sup>4,5,7,22~24</sup>를 함께 나타내었다. Lu(III)이온의 표준편차가 다른 이온들 보다 큰 이유는 평형에 도달하는 시간이 긴데 원인이 있는 것으로 생각된다.

K22DAP 및 K22 유도체 리간드들은 같은 모양의 거대고리와 4개의 산소 및 2개의 질소를 가지고 있으나 착물 안정도에 대한 열역학적 기여가 다르다. 즉, 킬레이트 고리형성, 정전기적 상호작용, 착물화에 대한 리간드 형태 등이 영향을 미친다. K22 유도체 중에서 K22DA에 대한 안정도 상수값이 가장 크며, K22MP는 착물화 능력이 매우 약하여 전위차 적정이 불가능 즉, 금속이온이 가수분해하여 착물화가 일어나기 전에 수화물 침전이 생성되는 것으로 보

고되었다<sup>5</sup>. K22DA가 K22MA보다 안정도가 큰 것은 K22DA의 2개의 이온성 카르복실산이 중심 금속이온과 부가적인 킬레이트 고리를 형성하기 때문으로 설명되었다<sup>5</sup>. 즉 거대고리 중의 산소, 질소 원자들에 의한 배위에 2개의 카르복실기에 의한 정전기적 기여가 추가되어 더욱 안정화되며 결국 8배위 착물이 형성되는 것으로 생각된다. K22DA가 K22DP보다 안정도가 큰 것은 K22DA의 경우 5각형의 카르복실염 킬레이트 고리를 형성하지만 K22DP는 6각형의 카르복실염 킬레이트 고리를 형성하므로써 열역학적 안정도가 감소한다고 설명되었다<sup>5</sup>. K22DP와 K22MA의 경우 착물의 안정도는 작지만 비슷하다. K22MA는 5각형 킬레이트 고리를 형성하므로써 열역학적으로 유리하지만 K22DP는 2개의 카르복실산에 의하여 중심금속과의 정전기적 인력이 크다. 그러나 입체적으로 금속과 산소사이의 결합 길이가 길기 때문에 충분히 배워하지 않는다.

본 연구에서의 K22DAP 리간드는 K22DA 및 K21DA와 비슷한 안정도 상수를 보인다. 이것은 K22DAP가 결사슬의 카르복실산을 가졌을지라도 금속과 리간드 사이의 거리는 길지 않기 때문에 입체효과에 의한 착물의 안정도 감소는 없으며 먼거리의 6각형 킬레이트 고리를 형성하는 K22DP보다 훨씬 높은 안정도를 보인 것으로 생각된다. 또한 4종의 란탄족이온들의 안정도 상수값은 큰 차이는 없으나 Gd(III)이온 부근에서 최대값을 나타내었다. 이러한 경향은 각각 Ce(III) 및 Eu(III)이온과 가장 큰 안정도를 보이는 K22DA와 K21DA 리간드를 비교할 수 있다<sup>4,7</sup>. 그러나 금속이온의 전하밀도 증가에 따라 착물의 안정도가 증가(La→Lu)하는 EDTA 리간드와는 다른 경향을 보인다<sup>22</sup>.

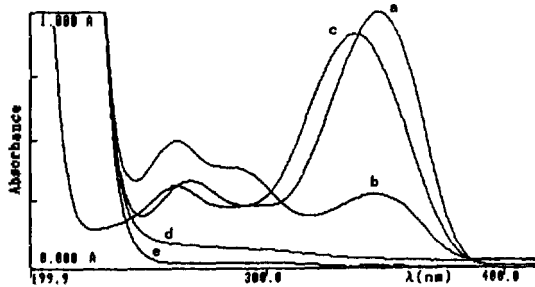


Fig. 4. UV spectra of  $5.0 \times 10^{-5} M$  TTA at pH 8.0 under different complexing conditions. (a) TTA +  $5.7 \times 10^{-4} M$  Nd(III) +  $1.0 \times 10^{-3} M$  K22DAP, (b) TTA +  $5.7 \times 10^{-4} M$  Nd(III), (c) only TTA, (d) only  $5.7 \times 10^{-4} M$  Nd(III), (e)  $5.7 \times 10^{-4} M$  Nd(III) +  $1.0 \times 10^{-3} M$  K22DAP.

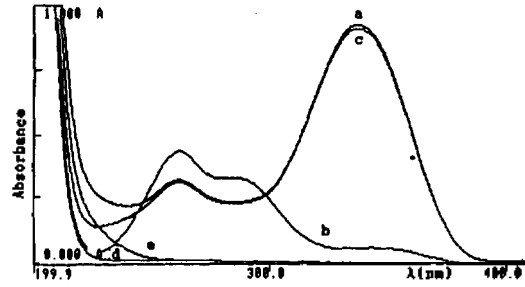


Fig. 5. UV spectra of  $5.0 \times 10^{-5} M$  TTA at pH 8.0 under different complexing conditions. (a) TTA +  $5.2 \times 10^{-4} M$  Lu(III) +  $1.0 \times 10^{-3} M$  K22DAP, (b) TTA +  $5.2 \times 10^{-4} M$  Lu(III), (c) only TTA, (d) only  $5.2 \times 10^{-4} M$  Lu(III), (e)  $5.2 \times 10^{-4} M$  Lu(III) +  $1.0 \times 10^{-3} M$  K22DAP.

**용매추출 연구.** 수용성 착화제가 없는 상태에서 TTA(해리상수, 5.87)를 이용한 란탄족원소의 추출은 일반적으로 낮은 pH(~4)에서 수행한다. 본 연구에서의 수용성 리간드는 질소원자에 부착된 양성자의 해리상수가 8.3~9.0 범위에 있으므로 거대고리 착물화 효과를 조사하기 위해서는 질소 주개원자가 양성자화되지 않고 TTA가 분해되지 않는 pH 5.5와 8.0에서 추출하는 것이 효과적으로 생각된다. 완충 용액으로 조정된 여러 pH의 TTA수용액에 대한 UV스펙트럼을 관찰한 결과 pH 1과 5.5에서 TTA의 ketohydrate 형태, pH 10과 12에서 TTA의 분해 생성물(acetylthiophene과 trifluoroacetate)의 특성 봉우리를 보였으며, pH 7.5와 8.0에서는 거의 일치하는 enol형태의 봉우리를 보였다. 란탄족이온 및 K22DAP와의 착물화에 따른 변화를 관찰하기 위하여 각각의 란탄족이온과 K22DAP를 포함하는 pH 8.0의 TTA수용액을 만들고 스펙트럼을 관찰하였다(Fig. 4와 5). Nd(III)이온과 착물화한 TTA수용액의 극대 흡수파장은 착물화하지 않는 TTA의 enol형태의 그것보다 장파장으로 약 10 nm 이동하였다(348 nm). 또한 K22DAP가 공존한 경우에는 봉우리 높이는 더 크게 나타났다. 그러나 무거운 란탄족원소인 Lu(III)이온과 K22DAP를 포함하는 pH 8.0의 수용액에 대한 스펙트럼은 La(III)이나 Nd(III)이온의 경우처럼 봉우리의 장파장 이동과 높이의 증가가 관찰되지 않았다. 반면 pH 5.5의 TTA수용액에 대한 동일한 실험에서는 약 8 nm가 이동한 346 nm에서 약한

enol형태의 봉우리를 보일 뿐 K22DAP 공존에 따른 봉우리 높이의 증가는 관찰되지 않았다. 따라서 pH 8.0에서 Nd(III)-TTA착물이 형성되는 것으로 생각되며, K22DAP를 더 첨가시에 이 과정에서 흡광도가 크게 증가되는 것으로 보아 Nd(III)-TTA착물화 반응에 K22DAP의 기여가 있는 것으로 생각된다. 그러나 Lu(III)이온은 동일한 조건하에서 Nd(III)이온과 같이 리간드와 강한 삼성분 착물을 형성하지 않는다. 이것은 Lu(III)이온 반경이 Nd(III)보다 작아(lanthanide contraction) 원인이 있으며, 가벼운 란탄족원소에 대한 리간드의 선택성을 보이는 것이라 할 수 있다. 유기상에서의 거동을 살피기 위하여 여러 pH의 TTA수용액을 chloroform 회석제와 함께 12시간 평형 후 추출한 유기상 용액에 대하여 스펙트럼을 관찰하였다. 스펙트럼은 pH에 따라 다른 TTA의 keto와 enol형태를 나타내었다. Nd(III)이온 및 K22DAP를 포함하는 pH 8.0의 TTA수용액을 추출한 후에 유기상 용액에 대하여 스펙트럼을 관찰한 결과 TTA 수상에서와 거의 동일한 피크를 나타내었다(Fig. 6). 이것은 chloroform 회석제를 사용할 경우 거의 정량적인 추출이 가능함을 보여 준다. TTA 추출제가 없이 Nd(III)이온과 K22DAP만을 포함하는 pH 8.0의 수용액의 경우 수상 및 유기상에서 특성 봉우리를 보이지 않았다. 이것은 K22DAP가 TTA와 결합할 때 이온운반물질의 기능을 가지며, 추출효과를 높이는 상승작용의 역할을 하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 pH 5.5의 TTA수

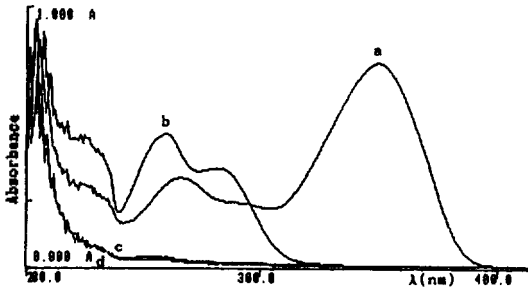


Fig. 6. UV spectra of organic phase equilibrated with aqueous phase of pH 8.0. (a)  $5.0 \times 10^{-5} M$  TTA +  $5.7 \times 10^{-4} M$  Nd(III) +  $1.0 \times 10^{-3} M$  K22DAP, (b)  $5.0 \times 10^{-5} M$  TTA +  $5.7 \times 10^{-4} M$  Nd(III), (c)  $5.7 \times 10^{-4} M$  Nd(III) +  $1.0 \times 10^{-3} M$  K22DAP, (d) only  $5.7 \times 10^{-4} M$  Nd(III).

용액에 대한 추출에서 관찰되지 않았다. 따라서 TTA를 이용한 란탄족원소의 용매추출을 pH ~5.0에서 행할 경우 주로 이성분 착물,  $\text{Ln}(\text{TTA})_3$ 이 추출되는 것으로 알려져 있으며<sup>25</sup>, TTA와 K22DAP를 이용한 pH ~8.0에서의 용매추출은 주로 삼성분 착물,  $\text{Ln}(\text{K22DAP})\text{TTA}$ 로서 추출되는 것으로 생각된다. 회석제로서 benzene을 사용하여 같은 용매추출 실험을 하였으나 추출효과는 좋지 않았다. 이것은  $\text{Nd}(\text{K22DAP})\text{TTA}$ 의 삼성분 착물이 benzene같은 비극성 용매에 쉽게 추출되지 않으며, 이온성 거대 고리 리간드를 이온운반물질로서 이용할 경우 추출은 사용한 회석제의 유전상수가 클수록 효과적이었다는 연구결과와 일치한다<sup>8</sup>.

Nd(III)이온의 용매추출에 따른 분포를 pH 효과, TTA농도 효과, K22DAP농도 효과에 대하여 조사하였다. pH 7.5 이하와 pH 8.5 이상에서 TRIS buffer의 완충작용이 낮기 때문에 pH 7.0~9.0 범위에서의 용매추출은 TRIS buffer와 HCl로 pH를 조절하였으며  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 을 이용하여 이온세기를 0.4 M로 유지하였다. Chloroform 회석제를 이용하여 추출하고 수상용액 일정량을 취하여 Arsenazo III 발색제를 이용한 분광광도법으로 Nd(III)을 정량하였으며, 아래의 관계식으로 분포비(D)를 구하였다.

$$D = \frac{[\text{Nd}]_i - [\text{Nd}]_e}{[\text{Nd}]_e}$$

$[\text{Nd}]_i$ 는 수상에서의 Nd의 초기농도이고,  $[\text{Nd}]_e$ 는

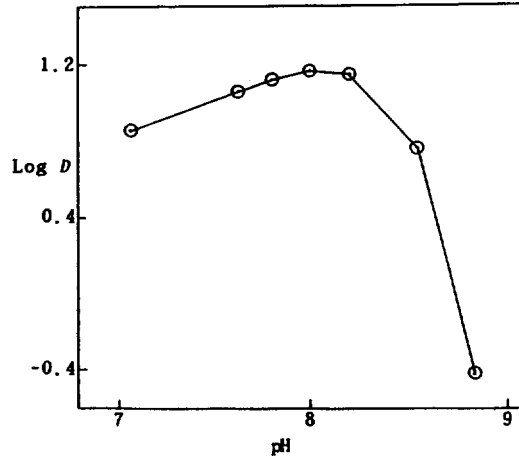


Fig. 7. Distribution of Nd(III) as a function of pH in the presence of complexing agents.  $[\text{TTA}]_0 = 4.0 \times 10^{-3} M$ ,  $[\text{Nd}] = 2.84 \times 10^{-4} M$ ,  $[\text{K22DAP}] = 1.0 \times 10^{-3} M$ ,  $\mu = 0.4$ .

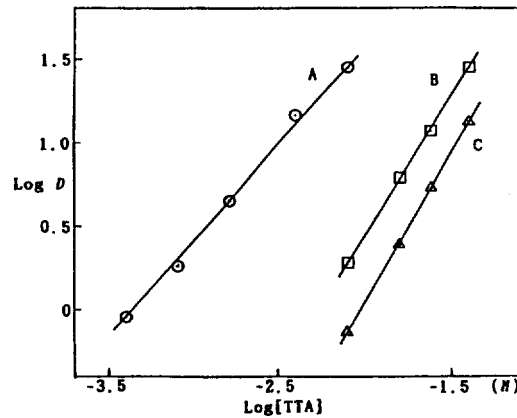


Fig. 8. Variation of  $\log D$  as a function of  $\log [\text{TTA}]_0$ . A:  $[\text{Nd}] = 2.84 \times 10^{-4} M$ ,  $[\text{K22DAP}] = 1.0 \times 10^{-3} M$ , pH 8.0,  $\mu = 0.4$ , B:  $[\text{Nd}] = 2.84 \times 10^{-4} M$ ,  $[\text{K22DAP}] = 1.0 \times 10^{-3} M$ , pH 5.5,  $\mu = 0.2$ , C:  $[\text{Nd}] = 2.84 \times 10^{-4} M$ ,  $[\text{EDDA}] = 2.84 \times 10^{-3} M$ , pH 5.5,  $\mu = 0.2$ .

평형 후 수상에서의 Nd의 농도이다.

Fig. 7에는 Nd(III)의 추출에 대한 분포비의 변화를 pH의 함수로서 나타내었다. 분포비는 pH 8 부근까지 점차 증가하다가 감소하였다. 이러한 감소경향은 추출된 착물  $\text{NdL}^+$  ( $L = \text{K22DAP}$ )의 가수분해와 수상에서의 TTA의 분해에 의한 결과로 생각된다. Fig. 8에는 pH 8.0과 5.5에서 TTA농도 변화에 따른 분포비의 변화를 나타내었다. pH 8.0의 수용액은 일정

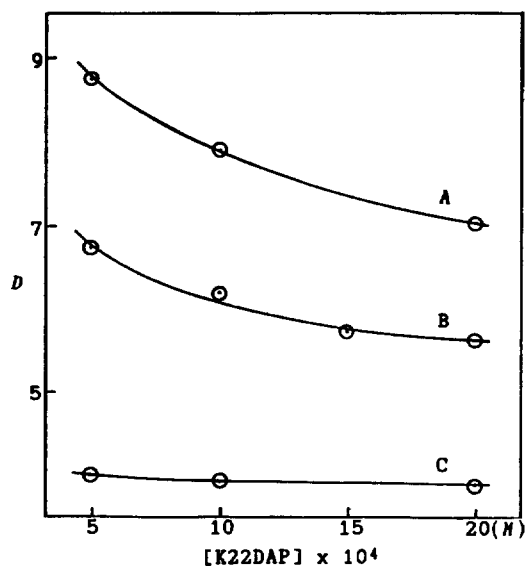


Fig. 9. Variation of  $D$  with  $[K22DAP]$  in  $[Nd]=2.84 \times 10^{-4} M$ , pH 8.0, and  $\mu=0.4$ . A:  $[TTA]_0=1.6 \times 10^{-3} M$ , B:  $[TTA]_0=1.6 \times 10^{-3} M$ , C:  $[TTA]_0=8.0 \times 10^{-4} M$ .

Nd(III)농도 ( $2.84 \times 10^{-4} M$ )와 이온세기(0.4 M)에서 TTA농도를  $4.0 \times 10^{-4} M \sim 8.0 \times 10^{-3} M$  범위에서 변화시켰다. pH 5.5의 수용액은 일정 Nd(III)농도와 이온세기(0.2 M)에서 TTA농도를  $8.0 \times 10^{-3} M \sim 4.0 \times 10^{-2} M$  범위에서 변화시켰다. TTA농도에 대한 분포비로부터 pH 8.0에서는 기울기  $\sim 1$ , pH 5.5에서는 기울기  $\sim 2$ 를 나타내었다. 이것은 추출된 착물이 pH 8.0의 경우 주로 삼성분 착물인 Nd(K22DAP)TTA이며, pH 5.5의 경우 삼성분 착물과 이성분 착물인 Nd(TTA)<sub>3</sub>의 혼합물임을 증명하고 있다. 또한 이 두 pH사이에서는 삼성분 착물과 이성분 착물이 같이 추출될 수 있음을 암시한다. 비교실험으로 EDDA를 사용하여 pH 5.5와 같은 이온세기에서 실시한 결과는 K22DAP와 동일한 기울기를 나타내었다. Fig. 9에는 pH 8.0에서 일정한 TTA와 Nd(III)농도 및 이온세기(0.4 M)를 유지하고 K22DAP의 농도변화에 대한 분포비의 변화를 나타내었다. 그 결과 K22DAP농도 증가에 따른 분포비는 지수함수적으로 감소하였다. 이것은 TTA농도가 클 때 Nd(K22DAP)TTA와 Nd(TTA)<sub>3</sub> 착물이 형성되어 추출되다가  $L^{2-}$ 농도가 증가되면 Nd(K22DAP)TTA로 추출되는 것

으로 생각된다.

### 인용문헌

1. C. W. McDaniel, J. S. Bradshaw, and R. M. Izatt, *Heterocycles*, **30**(1), 665 (1990).
2. S. Kulstad and L. A. Malmsten, *Acta. Chem. Scand.*, **B33**, 469 (1979).
3. C. A. Chang, B. S. Garg, V. K. Manchanda, V. O. Ochaya, and V. C. Sekhar, *Inorg. Chim. Acta*, **115**, 101 (1986).
4. C. A. Chang and M. E. Rowland, *Inorg. Chem.*, **22**, 3866 (1983).
5. C. A. Chang, P. H. L. Chang, V. K. Manchanda, and S. P. Kasprzyk, *Inorg. Chem.*, **27**, 3786 (1988).
6. V. K. Manchanda and P. K. Mohapatra, *Polyhedron*, **9**(20), 2455 (1990).
7. C. A. Chang and V. O. Ochaya, *Inorg. Chem.*, **25**, 355 (1986).
8. C. A. Chang, V. K. Manchanda, and J. Peng, *Solv. Extr. & Ion Exch.*, **6**(5), 835 (1988).
9. V. K. Manchanda and C. A. Chang, *Anal. Chem.*, **58**, 2269 (1986).
10. V. K. Manchanda and C. A. Chang, *Anal. Chem.*, **59**, 813 (1987).
11. J. Tang and C. M. Wai, *Anal. Chem.*, **58**, 3233 (1986).
12. C. A. Chang, V. K. Manchanda, and J. Peng, *Solv. Extr. & Ion Exch.*, **7**(3), 413 (1989).
13. R. A. Kolinski and J. Mrozinski, *Polyhedron*, **2**(11), 1217 (1983).
14. S. P. Kasprzyk and R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, **27**, 1834 (1988).
15. J. Tang and C. M. Wai, *Talanta*, **36**(11), 1129 (1989).
16. J. Tang and C. M. Wai, *Analyst*, **114**, 451 (1989).
17. D. J. Leggett, "Computational Methods for the Determination of Formation Constant", Chap. 3, Plenum Press, New York, U.S.A., 1985.
18. D. J. Leggett, "Computational Methods for the Determination of Formation Constant", Chap. 5, Plenum Press, New York, U.S.A., 1985.
19. G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 1218 (1975).
20. S. Kulstad and L. A. Malmsten, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1299 (1981).



21. J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", Sec. 5, McGraw-Hill, New York, U.S.A., 1985.
22. S. P. Sinha, "Complexes of the Rare Earths", Chap. 5, Pergamon Press, London, 1966.
23. G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 1790 (1981).
24. R. M. Izatt, J. D. Lamb, J. J. Christensen, and B. L. Haymore, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8344 (1977).
25. Y. Marcus and A. S. Kertes, "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", Chap. 3 and 8, Wiley-Interscience, New York, U.S.A., 1969.