

## Dioxouranium(VI) 이온과 Hydrazide Schiff Base 리간드와의 착물형성에 관한 연구

車粉姬 · 許永愛 · 崔善成\*  
경남대학교 자연과학대학 화학과  
(1995. 3. 4 접수)

### A Study on Complexation of Dioxouranium(VI) Ion with Hydrazide Schiff Base Ligands

Bun-Hee Cha, Young-Ae Hur, and Kyu-Seong Choi\*

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received March 4, 1995)

**요 약.** Hydrazide schiff base 리간드인  $N,N'$ -oxalylbis(salicylaldehydehydrazone)(OBSh)과  $N,N'$ -malonylbis(salicylaldehydehydrazone) (MBSH),  $N,N'$ -succinylbis(salicylaldehydehydrazone)(SBSH) 리간드들과  $UO_2^{2+}$  이온과의 착물형성에 따르는 안정도상수와 열역학적 파라미터를 95% DMF 용액에서 전위차 적정법을 사용하여 측정하였다. 안정도상수의 크기는 SBSH < MBSH < OBSh의 순서로 증가함을 보였으며, OBSh 리간드에 대해서는 온도가 증가함에 따라 안정도상수값이 감소하였으나 MBSH 리간드와 SBSH 리간드에 대해서는 온도가 증가함에 따라 증가함을 보였다.  $UO_2^{2+}$  이온과의 착물형성에 대한  $\Delta H$ 는 OBSh에 대해서는 음의 값을 갖는 발열반응임을 알 수 있었고, MBSH, SBSH에 대해서는 양의 값을 갖는 흡열반응임을 알 수 있었다.  $\Delta S$ 는 OBSh < MBSH < SBSH로 증가하였다.

**ABSTRACT.** The stability constant and the thermodynamic parameters of the hydrazide Schiff base ligands such as  $N,N'$ -oxalylbis(salicylaldehydehydrazone)(OBSh),  $N,N'$ -malonylbis(salicylaldehydehydrazone)(MBSH), and  $N,N'$ -succinylbis(salicylaldehydehydrazone)(SBSH) with dioxouranium(VI) ion have been determined by potentiometry in 95% DMF solution at various temperatures. The order of stability constants increased SBSH < MBSH < OBSh, and the complexation of dioxouranium(VI) ion with OBSh ligand was exothermic, but with MBSH, SBSH ligand were endothermic reactions. And the order of  $\Delta S$  increased OBSh < MBSH < SBSH.

### 서 론

Hydrazide Schiff base 리간드는 히드라진류 또는 아미노기를 갖는 hydrazide와 카르복시기와의 반응에 의해 생성되는 리간드로, <sup>1-3</sup> salicylaldehyde benzoylhydrazone, <sup>4-6</sup> salicylaldehyde salicylhydrazone, <sup>7,8</sup> 3-hydroxy-2-naphthaldehyde salicylhydrazone<sup>9</sup>과 Cu(II), Ni(II), Co(II) 이온과의 착물형성에 따르는 착물의 조성 및 그 구조에 관한 연구는 많이 보고되어 있다.<sup>10-12</sup> Schiff base 리간드와 금속착물의 화학양론적인 결합비는 반응조건이나 금속이온의

종류에 따라 달라지는데, salicylaldehyde salicylhydrazone 착물의 경우 에탄올 용액에서 Cu(II)와 Co(II) 착물은 금속 대 리간드가 1:2의 결합비를 갖는 반면 Ni(II) 착물은 1:1의 결합비를 갖는다. 또한 알킬리 용액에서는 Cu(II)나 Ni(II) 착물에 대해 금속 대 리간드의 비가 1:2의 결합비를 가지고, Fe(II)와 Mn(II) 착물에서는 1:1의 결합비를 갖는다.<sup>4</sup> 디옥소우라늄(VI) 이온 역시 여러 Schiff base 리간드들과 1:1 또는 1:2의 결합비로 매우 안정한 착물을 형성하고 있으며,<sup>13-16</sup> 그 구조는 주로 오각쌍뿔(penta-

gonal bipyramid) 구조를 이루는 것으로 알려져 있으나, 그에 대한 열역학적 연구는 아직까지 활발하지 못한 편이다. 이에 본 연구에서는 hydrazide Schiff base 리간드인  $N,N'$ -oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone)(OBSH),  $N,N'$ -malonylbis(salicylaldehydehydrazone)(MBSH),  $N,N'$ -succinylbis(salicylaldehydehydrazone)(SBSH) 리간드들과 디옥소우라늄(VI) 이온과의 착물형성에 따른 안정도상수를 95% DMF 용액에서 전위차 적정법으로 측정하였으며, 열역학 파라미터인  $\Delta H$ 와  $\Delta S$ 를 구하여 착물형성에 영향을 미치는 이들의 효과를 고찰하였다.

## 실 험

본 실험에서 사용한 리간드는 Fig. 1과 같은 hydrazide Schiff base 리간드인  $N,N'$ -oxalylbis(salicylaldehydehydrazone),  $N,N'$ -malonylbis(salicylaldehydehydrazone) 그리고  $N,N'$ -succinylbis(salicylaldehyde hydrazone)을 합성하여 사용하였다.<sup>17</sup>

이들 리간드들과  $UO_2^{2+}$  이온과의 착물형성에 따르는 안정도상수는 전위차제로 Orion 960 Autochemistry System과 Orion SP-2000 printer를 사용하여 측정하였다. 전극은 유리전극과 칼로멜전극의 복합전극(Orion Combination Electrode Cat. No. 81~02)을 사용하였으며, 측정용액의 온도는  $25.0 \pm 0.1$  °C로 유지하였다.

측정 중에  $CO_2$  등의 방해요인을 줄이기 위해 질소가스를 통과시켰으며, 실험에 사용된 시료 용액의 이온세기는  $NaClO_4 \cdot H_2O$ (Fluka사, 순도 99.0%)를 사용하여  $I=0.1$ 이 되도록 하였다. 착물의 안정도상수 결정은  $1.6 \times 10^{-3}$  M HCl 용액을 첨가한 95% DMF 용액에 OBSH, MBSH 및 SBSH가  $2.0 \times 10^{-4}$  M,  $UO_2^{2+}$  이온은  $2.0 \times 10^{-4}$  M의 농도가 되도록 한 후, 이 용액 25 mL에 0.01 M NaOH 용액을 0.1 mL씩 적가하면서 pH를 측정하였으며,<sup>18</sup> 식 (1)을 이용하여

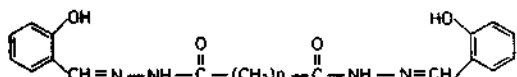


Fig. 1. Structure of OBSH, MBSH and SBSH.  $n=0$ ;  $N,N'$ -oxalylbis(salicylaldehydehydrazone): OBSH,  $N,N'$ -malonylbis(salicylaldehydehydrazone): MBSH,  $N,N'$ -succinylbis(salicylaldehydehydrazone): SBSH.

착물의 안정도상수를 구하였다.<sup>19</sup>

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[L]} = \frac{(2-\bar{n})[L]}{(1-\bar{n})} K_1 K_2 + K_1 \quad (1)$$

## 결과 및 고찰

전위차 적정법에 의하여 95% DMF 용액에서  $UO_2^{2+}$  이온과 각각의  $N,N'$ -oxalylbis(salicylaldehydehydrazone)(OBSH)과  $N,N'$ -malonylbis(salicylaldehydehydrazone)(MBSH),  $N,N'$ -succinylbis(salicylaldehydehydrazone)(SBSH) 리간드와의 착물형성에 따르는 안정도상수는 전위차 적정법으로 측정하였으며, 그 적정곡선을 Fig. 2에 실었다. 안정도상수를 구하기 위해 식 (1)에 대하여 도시한 결과를 Fig. 3~5에 나타내었다. 여기서 매우 직선에 가까운 기울기를 얻을 수 있었으며, 이로부터  $UO_2^{2+}$  이온과 각각의 리간드간에는 1:2로 착물을 형성함을 알 수 있었다. 착물의 안정도상수의 크기는 Table 1에 나

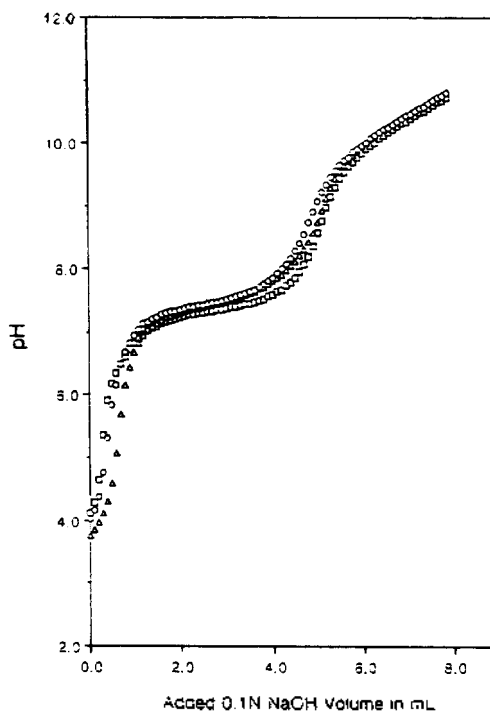


Fig. 2. Potentiometric titration curves of U(VI) complexes at 25 °C. □: U(VI)-OBSH, △: U(VI)-MBSH, ○: U(VI)-SBSH.

gonal bipyramid) 구조를 이루는 것으로 알려져 있으나, 그에 대한 열역학적 연구는 아직까지 활발하지 못한 편이다. 이에 본 연구에서는 hydrazide Schiff base 리간드인  $N,N'$ -oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone)(OBSh),  $N,N'$ -malonylbis(salicylaldehydehydrazone)(MBSH),  $N,N'$ -succinylbis(salicylaldehydehydrazone)(SBSH) 리간드들과 디옥소우라늄(VI) 이온과의 착물형성에 따른 안정도상수를 95% DMF 용액에서 전위차 적정법으로 측정하였으며, 열역학 파라미터인  $\Delta H$ 와  $\Delta S$ 를 구하여 착물형성에 영향을 미치는 이들의 효과를 고찰하였다.

## 실 험

본 실험에서 사용한 리간드는 Fig. 1과 같은 hydrazide Schiff base 리간드인  $N,N'$ -oxalylbis(salicylaldehydehydrazone),  $N,N'$ -malonylbis(salicylaldehydehydrazone) 그리고  $N,N'$ -succinylbis(salicylaldehyde hydrazone)을 합성하여 사용하였다.<sup>17</sup>

이들 리간드들과  $UO_2^{2+}$  이온과의 착물형성에 따르는 안정도상수는 전위차제로 Orion 960 Autochemistry System과 Orion SP-2000 printer를 사용하여 측정하였다. 전극은 유리전극과 칼로멜전극의 복합전극(Orion Combination Electrode Cat. No. 81~02)을 사용하였으며, 측정용액의 온도는  $25.0 \pm 0.1$  °C로 유지하였다.

측정 중에  $CO_2$  등의 방해요인을 줄이기 위해 질소가스를 통과시켰으며, 실험에 사용된 시료 용액의 이온세기는  $NaClO_4 \cdot H_2O$ (Fluka사, 순도 99.0%)를 사용하여  $I=0.1$ 이 되도록 하였다. 착물의 안정도상수 결정은  $1.6 \times 10^{-3}$  M HCl 용액을 첨가한 95% DMF 용액에 OBSh, MBSH 및 SBSH가  $2.0 \times 10^{-4}$  M,  $UO_2^{2+}$  이온은  $2.0 \times 10^{-4}$  M의 농도가 되도록 한 후, 이 용액 25 mL에 0.01 M NaOH 용액을 0.1 mL씩 적가하면서 pH를 측정하였으며,<sup>18</sup> 식 (1)을 이용하여

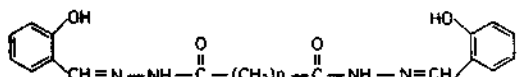


Fig. 1. Structure of OBSh, MBSH and SBSH.  $n=0$ ;  $N,N'$ -oxalylbis(salicylaldehydehydrazone): OBSh,  $N,N'$ -malonylbis(salicylaldehydehydrazone): MBSH,  $N,N'$ -succinylbis(salicylaldehydehydrazone): SBSH.

착물의 안정도상수를 구하였다.<sup>19</sup>

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[L]} = \frac{(2-\bar{n})[L]}{(1-\bar{n})} K_1 K_2 + K_1 \quad (1)$$

## 결과 및 고찰

전위차 적정법에 의하여 95% DMF 용액에서  $UO_2^{2+}$  이온과 각각의  $N,N'$ -oxalylbis(salicylaldehydehydrazone)(OBSh)과  $N,N'$ -malonylbis(salicylaldehydehydrazone)(MBSH),  $N,N'$ -succinylbis(salicylaldehydehydrazone)(SBSH) 리간드와의 착물형성에 따르는 안정도상수는 전위차 적정법으로 측정하였으며, 그 적정곡선을 Fig. 2에 실었다. 안정도상수를 구하기 위해 식 (1)에 대하여 도시한 결과를 Fig. 3~5에 나타내었다. 여기서 매우 직선에 가까운 기울기를 얻을 수 있었으며, 이로부터  $UO_2^{2+}$  이온과 각각의 리간드간에는 1:2로 착물을 형성함을 알 수 있었다. 착물의 안정도상수의 크기는 Table 1에 나

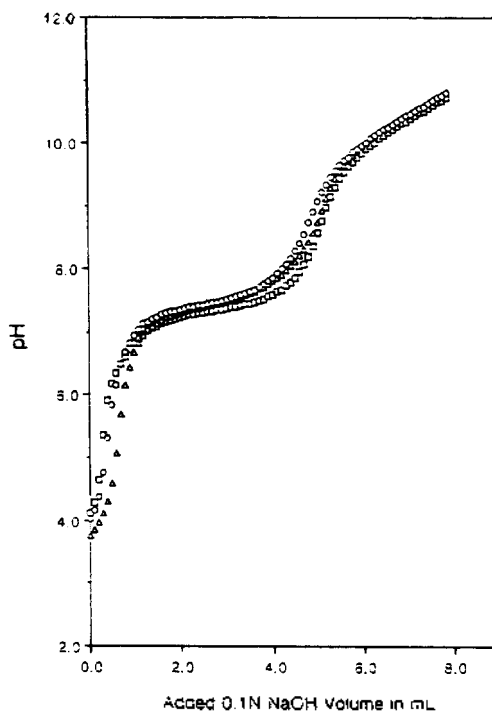


Fig. 2. Potentiometric titration curves of U(VI) complexes at 25 °C. □: U(VI)-OBSh, △: U(VI)-MBSH, ○: U(VI)-SBSH.

타낸 것과 같이 SBSH < MBSH < OBSH의 순으로 증가하였으며, OBSH 리간드가  $UO_2^{2+}$  이온과의 착물형성에 대한 안정도상수가 가장 큼을 알 수 있었다. 이는 이들 리간드의 양성자 첨가반응에 대한 평형상수의 크기와는 다른 경향으로,<sup>18</sup> 착물형성에 미치는 요인은 리간드의 염기도 보다는 입체적 장애요인이

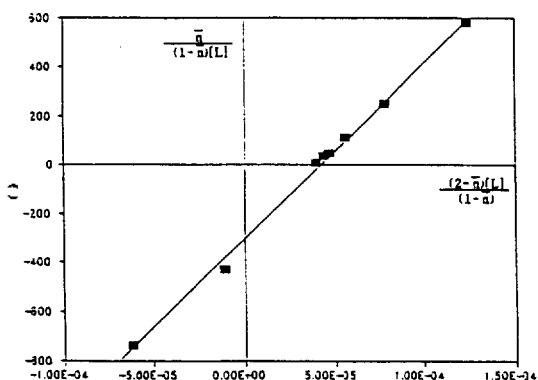


Fig. 3. Plot of titration data of U(VI)-OBSH in 95% DMF solution at 25.0 °C.

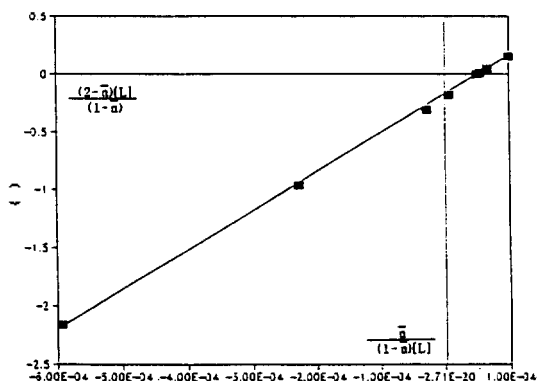


Fig. 4. Plot of titration data of U(VI)-MBSH in 95% DMF solution at 25.0 °C.

더 크게 작용한 것으로 예측할 수 있다.

착물형성에 대한 열역학적 파라미터를 구하기 위해 각각의 온도에서 수행한 전위차 적정의 결과를 Fig. 6에 나타냈으며, 그 결과 이들 리간드와 디옥소우라늄(VI) 이온간의 착물의 안정도상수는 온도 변화에 따라 불안정함을 보였으나, OBSH 리간드의 경우 안정도상수는 온도가 감소함에 따라 증가함을 보였고, 이와 달리 MBSH, SBSH 리간드의 경우는 안정도상수가 온도가 증가함에 따라 같이 증가하는 경향을 보였다. 각각의 온도에서 이들 안정도상수로부터 얻은 열역학적 데이터는 Table 2에 실었다.  $UO_2^{2+}$  이온과 OBSH 리간드와의 착물형성에 대한  $\Delta H$ (kJ/mol)는 음(-)의 값으로 반응이 발열반응임을 알 수 있었으며, 반면 MBSH, SBSH 리간드와의 착물형성에 대한  $\Delta H$ (kJ/mol)는 양(+)의 값으로 반응이 흡열반응임을 보였다.

$\Delta S$ (J/mol K)값의 크기는 OBSH < MBSH < SBSH로 SBSH가 가장 큰 값을 보여주고 있으며, 이는 SBSH 리간드가  $UO_2^{2+}$  이온과의 착물형성에 의해

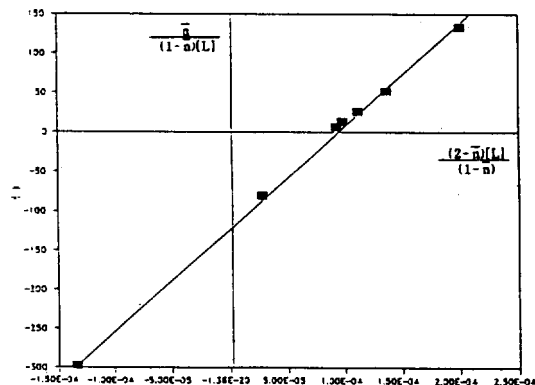


Fig. 5. Plot of titration data of U(VI)-SBSH in 95% DMF solution at 25.0 °C.

Table 1. The stability constant of hydrazide schiff base ligands with dioxouranium(VI) ion at various temperature

	OBSH			MBSH			SBSH		
	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K$
20 °C	5.59 ± 0.01	4.50 ± 0.01	10.10 ± 0.01	5.24 ± 0.01	4.27 ± 0.01	9.51 ± 0.01	5.06 ± 0.01	4.02 ± 0.01	9.08 ± 0.01
25 °C	5.47 ± 0.01	4.38 ± 0.01	9.86 ± 0.01	5.27 ± 0.01	4.26 ± 0.01	9.52 ± 0.01	5.08 ± 0.01	4.03 ± 0.01	9.11 ± 0.01
30 °C	5.45 ± 0.01	4.37 ± 0.01	9.82 ± 0.01	5.30 ± 0.01	4.30 ± 0.01	9.60 ± 0.01	5.12 ± 0.01	4.11 ± 0.01	9.23 ± 0.01
35 °C	5.44 ± 0.01	3.37 ± 0.01	9.81 ± 0.01	5.30 ± 0.01	4.28 ± 0.01	9.58 ± 0.01	5.14 ± 0.01	4.10 ± 0.01	9.25 ± 0.01

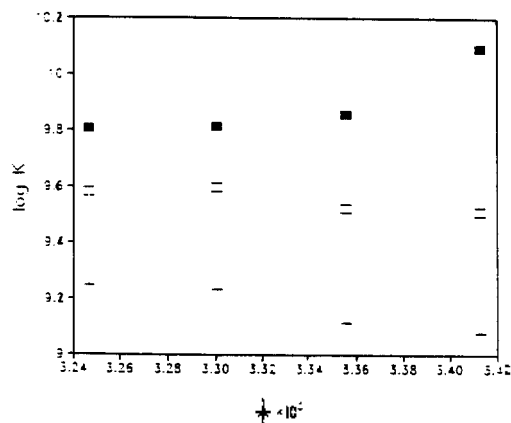


Fig. 6. Van't Hoff plots of stability constants as a function of  $1/T$  U(VI) complexes. ■: OBSH, □: MBSH, \*: SBSH.

Table 2. Thermodynamic parameter  $\Delta H$  and  $\Delta S$  values for dioxouranium(VI) complexes at  $25^\circ\text{C}$

	$\log K$ ( $\text{dm}^3/\text{mol}$ )	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol K)
OBSH	$9.86 \pm 0.01$	$-31.62 \pm 0.01$	$84.13 \pm 0.01$
MBSH	$9.52 \pm 0.01$	$9.97 \pm 0.01$	$216.04 \pm 0.01$
SBSH	$9.11 \pm 0.01$	$21.71 \pm 0.01$	$247.77 \pm 0.01$

리간드의 유연성이 감소하는에서 비롯되는 structure-making 효과보다는 착물형성에 따른 탈용매화 현상이 가장 크게 작용한 것으로 보인다. 또한 MBSH, SBSH 리간드와  $\text{UO}_2^{2+}$  이온과의 착물형성 반응이 흡열반응임에도 불구하고 OBSH에서보다 엔트로피적으로 유리하고, SBSH와  $\text{UO}_2^{2+}$  이온간의 안정도상수가 OBSH와  $\text{UO}_2^{2+}$  이온간의 안정도상수보다 작은 값을 갖는 것은 SBSH 리간드가 OBSH 리간드보다 더 부피가 크고 유연성이 크므로 탈용매화에 의한 엔트로피적인 관점에서는 유리하지만, 여러 구조적인 요인에 의하여, 특히 입체적 장애에 의한 요인에 의해 엔탈피적인 면에서 상대적으로 불리하다. 반면에 OBSH와  $\text{UO}_2^{2+}$  이온의 착물형성은 엔탈피적인 관점에서는 유리하지만 OBSH 리간드가 구조적인 면에서 다른 리간드들에 비해 상대적으로 덜 유연하고 착물형성에 따른 유연성의 감소가 상대적으로 큰데서 기인한 엔트로피적 불안정성에 의한 것으로 여겨진다.

## 결론

Hydrazide Schiff base 리간드인 OBSH, MBSH, 그리고 SBSH 리간드와 디옥소우라늄(VI) 이온과의 착물형성에 따른 안정도상수 및 열역학적 파라미터를 구해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 디옥소우라늄(VI) 이온과 hydrazide Schiff base 리간드들은 모두 1:2의 조성비로 착물을 형성하였다.

둘째, 착물형성에 따른 안정도상수값은  $\text{SBSH} < \text{MBSH} < \text{OBSH}$ 로 증가하였으며, OBSH와  $\text{UO}_2^{2+}$  이온의 착물형성에 대한  $\Delta H$ 값은 음의 값을 보였으며, MBSH, SBSH 리간드와  $\text{UO}_2^{2+}$  이온과의 착물형성에 대해서는 양의 값을 보였다.

셋째,  $\Delta S$ 값은 모두 양의 값으로 이는  $\text{UO}_2^{2+}$  이온이 첨가됨에 따라 리간드의 탈용매화 현상이 증가하였기 때문이며, 그 순위는  $\text{OBSH} < \text{MBSH} < \text{SBSH}$ 의 순으로 SBSH가 가장 큰 값을 보였다.

본 연구는 1993년도 교육부 기초과학 육성연구비의 지원에 의하여 연구되었음을 밝히고 이에 감사하는 바이다.

## 인용문헌

- Gillard, R. D.; McCleverty, J. A. *Comprehensive Coordination Chemistry*; Pergamon Press: Oxford, 1987; Vol. 2, p 716.
- Oh, S. O.; Koo, B. K. *J. Kor. Chem. Soc.* 1985, 29, 3, 226.
- Schiff, H. *Ann.* 1869, 150, 193.
- Narang, K. K.; Yadav, U. S. *Indian J. Chem.* 1980, 19A, 697.
- Narang, K. K.; Duhey, R. M. *ibid.* 1982, 21A, 830.
- Narang, K. K.; Aggarwal, M. A. *Inorg. Chim. Acta* 1974, 9, 137.
- Narang, K. K.; Lal, R. A. *Transition Met. Chem.* 1976, 1, 260.
- Narang, K. K.; Singh, M. K. *Inorg. Chim. Acta* 1987, 131, 241.
- Nagano, K.; Kinoshita, H.; Hrakawa, A. *Chem. Pharm. Bull.* 1964, 12, 1198.
- Alcock, J. F.; Baker, R. T.; Diamatis, A. A. *Aust. J. Chem.* 1972, 25, 289.

11. Pickart, L.; Goodwin, W. H.; Murphy, T. B.; Johnson, D. K. *J. Cell. Biochem. Suppl.* **1982**, *6*, L-482.
12. Sorensen, J. R. *J. Chem. Br.* **1984**, *20*, 1110.
13. Bandoli, G.; Clemente, D. A.; Cingi, M. B. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 1709.
14. Clemente, D. A.; Bandoli, G.; Benetollo, F.; Vidali, M.; Vigato, P. A.; Casellato, U. *ibid.* **1974**, *36*, 1999.
15. AKhtar, M. N.; McKenzie, E. D.; Paine, R. E.; Smith, A. J. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, *5*, 673.
16. Bandoi, G.; Clemente, D. A. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1975**, 612.
17. Choi, K. S.; Kim, Y. K.; Kim, Y. N. *J. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *35*, 2, 142.
18. Cho, H. K.; Cha, B. H.; Hur, Y. A.; Choi, K. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1995**, *39*, 4.
19. Rossotti, H. *The Study of Ionic Equilibria*; Longman: London, 1978; p 36~41.