

단 신

수용액에서 L-Pyroglutamic Acid와 란탄넘족 금속(III)이온들과의 착물 형성에 관한 열역학적 연구

崔仁校 · 朴善琴 · 金永仁*
부산대학교 사범대학 화학교육과
(1999. 6. 7 접수)

Thermodynamic Parameters of Lanthanide(III) Complexes with L-Pyroglutamic Acid in Aqueous Solution

In-Kyo Choi, Sun-Geum Park, and Young-Inn Kim*

Department of Chemical Education, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received June 7, 1999)

최근에 본 연구자는 란탄넘족 금속(III)이온들을 리간드 교환 크로마토그래프에 이용할 수 있는 가능성을 알아보기 위해 광학활성을 갖는 L-proline과 란탄넘족 금속(III) 이온과의 열역학적 파라미터(ΔG , ΔH , ΔS)를 측정하여 보고하였다.¹ 그 결과 L-proline의 헤테로 질소 원자와 카복실기가 결합에 참여하여 킬레이트를 형성하며, 란탄넘족 양이온들의 열역학적 파라미터(ΔH , ΔS)가 Cu(II)와 매우 비슷한 경향을 나타내어 란탄넘족 양이온들도 리간드 크로마토그래프 분리시 카탈 고정상으로 사용할 수 있을 것으로 예측하였다.² 본 연구에서는 아미노산의 일종으로 광학활성을 갖는 L-pyroglutamic acid를 선택하여 란탄넘족 금속(III) 이온과의 착물 형성의 특성을 조사하였다. L-pyroglutamic acid는 L-proline의 5 위치에 케톤기를 갖고 있는 리간드로써 특히 케톤기의 산소 원자가 착물 형성에 미치는 영향을 알아 보고자 하였다.

착물 형성(1:1)의 안정도상수와 반응열은 각각 pH 적정법과 단열용해열량계(isoperibol solution calorimeter)를 이용한 엔탈피 적정법³을 사용하였으며, 모든 실험은 25.0°C, 0.100 M NaClO₄ 수용액에서 실시하였다.

실 험

lanthanide perchlorate 용액 및 L-pyroglutamic acid 용액의 제조 및 표정은 문헌 방법³과 동일하게 하였다. 모든 용액은 무수 NaClO₄를 사용하여 이온 세기를

0.100 M로 조절하였다.

pH 측정에는 Fisher model 520 digital pH/ion 계기를 사용하였고, 단열용해열량계는 Tronac model 450 isoperibol solution calorimeter를 사용하였다. 단열용해열량계는 THAM[tris(hydroxymethyl)aminomethane]의 양성자 첨가 열량(heat of protonation)을 측정하여 확인하였다. 이때 오차 범위는 $\pm 0.6\%$ 이었다. 단열용해열량계를 이용한 반응열 측정은 문헌 방법³과 동일하게 하였다.

L-pyroglutamic acid의 수소 해리상수는 표준 NaOH 용액을 사용하여 반중화(half neutralization) 방법에 의해 구하였으며, 양성자 첨가 엔탈피는 L-pyroglutamic acid 용액에 표준 NaOH 용액을 적정하여 구하였다. 란탄넘족 양이온과 L-pyroglutamic acid의 착물 형성시의 안정도상수는 pH 적정법을 사용하였다. lanthanide perchlorate 용액 50 mL에 L-pyroglutamic acid를 0.2~0.5 mL씩 첨가하면서 pH 변화를 측정하였다. 이때 사용하는 용액은 $\text{pH} = \text{pK}_a$ 로 조절하였으며, $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 를 유지하도록 이중 비커(jacketed beaker)를 사용하였다. 착물 형성시 엔탈피 변화량은 란탄넘족 금속(III) 용액 50.00 mL를 반응셀에 넣고 L-pyroglutamic acid 용액 2.00 mL를 뷰렛에 넣어 용해열량계 내에서 온도 평형을 시킨 후 적정하면서 열량을 측정하였다. 실험 조건에서 1:1 착물만을 생성시키기 위하여 리간드 전체 농도는 금속 용액 전체 농도의 1/2 이하로 유지하였고, 모든 실험은 이온 세기 0.100 M

NaClO₃로 조절하여 25.0°C에서 실시하였다.

결과 및 토의

실험에서 구한 L-pyroglyutamic acid의 산도 및 양성자 첨가 반응의 열역학적 파라미터를 Table 1에 나타내었다. 란탄넘족 금속(III) 이온과 L-pyroglyutamic acid의 착물 형성(1:1)의 안정도상수는 $\frac{\bar{n}}{1-\bar{n}} = \beta_1 [L]$ (\bar{n} : 금속 이온당 리간드의 평균수, β_1 : 1:1 착물 형성의 안정도상수, [L]: 자유리간드 농도) 관계식을 이용하여 $\frac{\bar{n}}{1-\bar{n}}$ 를 [L]에 대해 도식한 후 기울기로부터 β_1 을 구하였다. Fig. 1은 대표적으로 Eu³⁺-L-pyroglyutamic acid 착물 형성시의 그래프이며, 좋은 직선 관계를 보여준다. 안정도상수값은 최소자승법을 이용하여 직선의 기울기로부터 계산하였고, 그 결과는 Table 3에 나타내었다.

Fig. 2에 Eu³⁺과 두자리 리간드들의 안정도상수(log β_1)를 각 리간드들의 산도(pKa)에 따라 도식하였다. Choppin 등은 수용액에서 란탄넘족 양이온들의 착물 형성시 유기 리간드들의 산도(pKa)와 안정도상수(log β_1)가 직선적 관계를 나타냄을 보고하였다.⁴ 이러한 직선 관계는 란탄넘족 리간드의 결합력이 대부분 정전기적 상호작용에 의한 결과로 알려져 있다. 본 실험에서 구한 L-pyroglyutamic acid의 경우 이들 두자리 리간드의 직선적 관계에 잘 일치하는 것으로 보아 란탄

Table 1. Thermodynamic parameters of L-pyroglyutamic acid $\mu=0.1$ M NaClO₃, T=25.0°C

pKa	$-\Delta G_p(\text{kJmol}^{-1})$	$\Delta H_p(\text{kJmol}^{-1})$	$\Delta S_p(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$
3.32	18.97	64.78	281.02

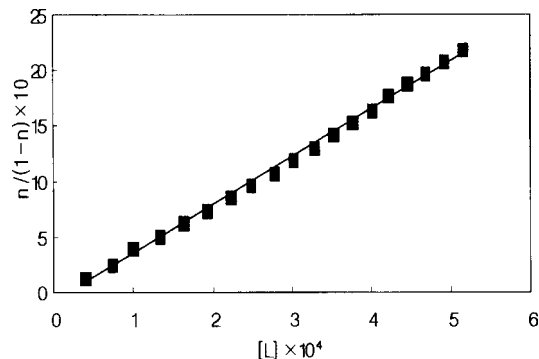


Fig. 1. Plot of $[L^-]$ vs $\bar{n}/(1-\bar{n})$ for Eu³⁺-L-pyroglyutamic acid.

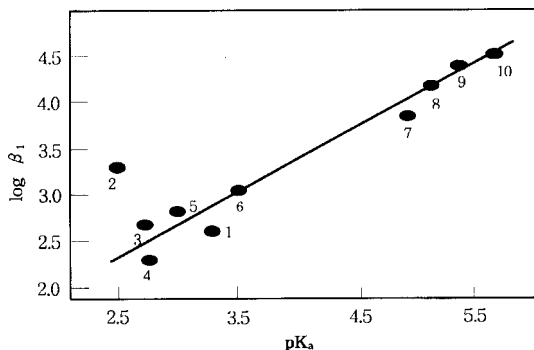


Fig. 2. Correlation of log of the Eu³⁺ complexes and pKa of the ligand. 1. L-pyroglyutamic acid, 2. L-thioproline⁵¹, 3. trans-4-hydroxy-L-proline⁶¹, 4. L-proline¹¹, 5. pyrazine-2-carboxylate⁸¹, 6. α -picolinate-N-oxide⁹¹, 7. gluarate⁹¹, 8. α -picolinate⁹¹, 9. malonate⁹¹, 10. 1,4-cyclohexandicarboxylate⁹¹

넘족과 킬레이트를 이루는 두자리 리간드임을 확인할 수 있다. L-thioproline의 경우⁵¹이 직선에서 벗어나 큰 안정도상수를 보여준다. 이는 황 원자의 비공유 전자쌍과 란탄넘족 금속간의 배위결합성 상호작용의 결과로 해석되었다.

란탄넘족 원소들은 La에서 Gd에 이르는 경란탄넘족 원소(lighter lanthanides)와 Tb에서 Lu에 이르는 중란탄넘족 원소(heavier lanthanides)로 분류할 수 있다. 란탄넘족의 ΔG 값의 경향성은 가도리늄 차단(gadolinium break)이라 불리우는 불연속성을 띠는데 일반적으로 경란탄넘족의 경우 리간드의 종류와는 무관하게 이온 반지름이 감소함에 따라 금속 이온과 리간드의 정전기적 상호작용이 증가함에 의해 안정도상수값이 증가하는 경향을 보이다가 Gd를 분기점으로 리간드의 종류에 따라 안정도상수에 다른 특성을 나타낸다. 이 특성은 크게 3가지로 나누어 생각할 수 있다. (1) 경란탄넘족 원소와 마찬가지로 원자번호가 증가함에 따라 안정도상수가 증가하는 경향 (2) Gd³⁺-Lu³⁺사이에서 거의 일정한 값을 유지하거나 (3) Dy³⁺주위까지 증가하여 최대값을 이룬 후 Lu³⁺까지 감소하는 경향 등으로 나뉜다. Fig. 3을 보면 L-pyroglyutamic acid와 란탄넘족 금속간의 log β_1 의 거동은 경향성 (1)을 따름을 알 수 있다. 경향성 (1)은 적어도 한 개 이상의 킬레이트 고리를 가지는 경우 흔히 볼 수 있는 특징인데 이러한 양상은 경란탄넘족 경우와 마찬가지로 금속의 이온 반지름이 감소함에 따른 정전기적인 인력의 증가로 설명될 수 있다.

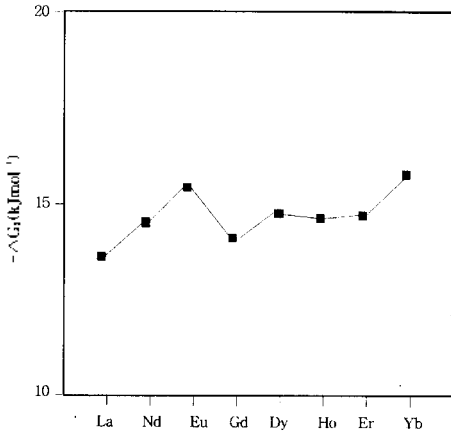


Fig. 3. The variation of the free energy of the L-pyroglutamic acid complexation across lanthanide series.

착물 형성시의 반응열을 구하기 위해 단열용해열량계를 이용하여 란탄넘족 용액을 리간드 용액으로 적정하여 열량을 측정하였다. 이때 용해열량계에서 얻은 총 열량은 착물 형성시에 발생하는 열량 외에, 적정으로 인한 용액의 희석열량 및 적정 전, 후의 pH 변화에 따른 물 생성열량(heat of water formation)과 L-pyroglyutamic acid의 수소 이온 첨가열량을 포함한다. 희석열량은 금속 바탕 용액(blank solution)을 리간드 용액으로 적정하여 구하였으며, 실험 결과 이 열량은 무시할 수 있었다. 또한 물 생성열량은 문헌 값¹⁰⁾에서 $\Delta H_{\text{water}} = -55.81 \text{ kJmol}^{-1}$ 로 계산하였으며, L-pyroglyutamic acid의 수소 이온 첨가열량은 실험에서 직접 구하

Table 2. Enthalpy titration data for Eu^{3+} -L-pyroglyutamic acid $\mu=0.1 \text{ M NaClO}_4$, $T=25.0^\circ\text{C}$

Volume of titrant (ml)	$-Q_{\text{total}}$ (mJ)	$-Q_{\text{corrected}}$ (mJ)	$[\text{L}]_{\text{T}} \times 10^3$ (M)
1.0	150	609	1.906
1.1	165	669	2.096
1.2	180	730	2.287
1.3	195	791	2.477
1.4	210	852	2.668
1.5	225	913	2.858
1.6	240	974	3.049
1.7	255	1034	3.240
1.8	270	1095	3.430
1.9	285	1156	3.620
2.0	300	1217	3.811

initial volume=50.00 ml, $[\text{M}]_{\text{T}}=5.115 \times 10^{-2} \text{ M}$, initial $[\text{H}^+]=2.133 \times 10^{-4} \text{ M}$, final $[\text{H}^+]=7.014 \times 10^{-4} \text{ M}$

Table 3. Thermodynamic parameters for the formation of lanthanide-L-pyroglyutamic acid $\mu=0.1 \text{ M NaClO}_4$, $T=25.0^\circ\text{C}$

Metal	$-\Delta G_{\text{f}}$ (kJmol ⁻¹)	ΔH_{f} (kJmol ⁻¹)	ΔS_{f} (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
La	13.82	7.90	72.9
Nd	14.40	6.52	70.2
Eu	15.03	10.93	87.1
Gd	13.98	8.12	74.1
Dy	14.76	8.88	79.3
Ho	14.66	9.49	81.0
Er	14.71	17.80	109.0
Yb	15.64	5.97	72.5

여 사용하였다(Table 1 참조). Table 2는 대표적으로 Eu^{3+} 와 L-pyroglyutamic acid와의 착물 형성에 따른 열량을 나타낸 것이다. 보정된 열량은 희석열량, 물 생성 열량 및 리간드의 수소 이온 제거 반응의 열량을 제외한 것이다. Table 3은 이러한 보정된 열량으로부터 계산된 란탄넘족 금속(III) 이온들과 L-pyroglyutamic acid의 착물 형성에 관한 열역학적 파라미터이다. 모든 반응은 흡열 반응($\Delta H > 0$)으로 진행되고, 반응 엔트로피는 양의 값을 ($\Delta S > 0$)을 나타내어, L-pyroglyutamic acid과 란탄넘족(III)의 착물 형성 반응은 엔트로피 효과로 진행됨을 알 수 있다. 이러한 결과로 란탄넘족(III)과 L-pyroglyutamic acid의 착물 형성 과정이 란탄넘족이온들의 수화 구조로부터 물 분자의 분리에 따른 수화 구조의 파괴에 지배되며, 내부된 착화합물이 형성되는 것으로 판단된다.

Table 4는 L-pyroglyutamic acid와 유사한 몇가지 리간드와 Eu^{3+} 의 착물 형성에 관한 열역학적 파라미터를 나타내었다.

본 실험에서 측정된 Eu^{3+} 와 L-pyroglyutamic acid의 착물 형성 반응의 안정도상수값은 앞서 보고된 L-thioproline 및 trans-4-hydroxy-L-proline 보다는 작고, cyclopentanecarboxylic acid 및 L-proline 보다는 큰 값을 나타내었다. cyclopentanecarboxylic acid는 란탄넘족 금속(III)과 착물 형성시 한자리 리간드로 작용하는 것으로 추정된다. L-pyroglyutamic acid와 cyclopentanecarboxylic acid의 열역학적 파라미터를 비교할 때 L-pyroglyutamic acid가 상대적으로 흡열적으로 진행되지만, 큰 엔트로피 효과에 기인하여 높은 안정도상수값을 보여주고 있다. 한편 L-proline과는 엔트로피 변화량이 비슷하며, L-pyroglyutamic acid가 L-proline

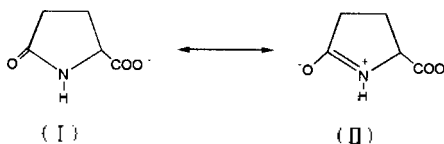
Table 4. Thermodynamic parameters of the europium complexes

Ligand	$-\Delta G_1$ (kJmol ⁻¹)	ΔH_1 (kJmol ⁻¹)	ΔS_1 (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	Ref.
L-pyroglutamic acid	15.03	10.9	87	this work
L-thioproline	19.06	1.8	70	(5)
trans-4-Hydroxy-L-proline	15.58	2.2	60	(6)
L-proline	13.23	11.7	84	(1)
cyclopentane-carboxylic acid	12.83	4.4	58	(7)

보다 상대적으로 발열 반응으로 진행되어 높은 안정도 상수를 나타내고 있다.

일반적으로 케톤기의 산소는 결합에 참여하지 않는 것으로 알려져 있으나, 헤테로 고리내에 있는 케톤기를 포함하고 있는 antipyrine¹¹의 경우 케톤기의 산소는 수화된 La³⁺이온과 2차 배위권인 외부권 착화합물의 형태로 약한 결합을 이루는 것으로 보고되기도 하였다. Eu³⁺이온과 benzoate¹²($\Delta G=12.33$ kJmol⁻¹, $\Delta H=7.9$ kJmol⁻¹, $\Delta S=68$ Jmol⁻¹), 그리고 케톤기를 포함하고 있는 benzoyl formate¹³($\Delta G=16.58$ kJmol⁻¹, $\Delta H=-1.85$ kJmol⁻¹, $\Delta S=49.4$ Jmol⁻¹)의 경우에는 benzoyl formate가 큰 안정도를 나타내었다. 이는 benzoate 착물은 벤조산의 리간드 내의 카르복실기만이 결합에 참여하는 한자리 리간드로 작용하는 반면, benzoyl formate 착물의 경우에는 리간드 내의 케톤기의 산소 원자와 카르복실기가 결합에 참여하여 킬레이트를 형성하기 때문으로 보고되었다. 이러한 결과들은 케톤기의 음전하량이 란탄넘족(III) 이온과의 결합 형성에 중요한 인자로 작용하는 것을 의미한다.

L-pyroglutamic acid은 다음과 같이 공명구조를 나타낼 수 있다.



공명구조(II)는 케톤기의 산소 원자의 음전하량이 증가하여 benzoyl formate의 경우처럼 킬레이트 형성에 참여할 수 있을 것이다. 결국 L-pyroglutamic acid가 L-proline보다 큰 안정도상수를 나타낸 결과로 미루어 볼 때 공명구조(II)가 착물의 안정도에 다소 기인하는 것으로 예측할 수 있다. L-pyroglutamic acid가 L-proline에 비해 엔탈피 변화량이 발열적으로 진행되는 것이 이러한 예측을 뒷받침하고 있다. L-thioproline의

황 원자는 구조적 어려움으로 전자주개로 직접 참여는 어려우나 비공유 전자쌍의 간접적 상호작용으로 다른 두자리 리간드보다 높은 안정도상수를 가짐이 확인된 바 있다.⁵

결론적으로 L-pyroglutamic acid와 란탄넘족(III) 이온간의 착물 형성(1:1)은 L-pyroglutamic acid 내에 포함된 케톤기의 산소 원자가 공명에 의한 음전하량의 증가로 킬레이트 형성에 다소 기여함으로써 L-proline 보다 큰 안정도상수를 나타내며, 착물 형성시 여분의 수화구조 파괴에 따른 광량의 엔트로피 효과로 볼때 내부권 착화합물을 형성하는 것으로 판단된다.

본 연구는 부산대학교 학술연구 조성비 및 교육부 기초과학연구소 학술연구 조성비(BSRI-97-3410) 지원에 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

인용문헌

- Choi, I. Y.; Kim, Y. I.; Choi, S. N.; Hyun, M. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 105.
- Hyun, M. H.; Ryoo, J. J.; Choi, S. N.; Kim, Y. I.; Jyung, K. K. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1994**, *15*, 86.
- Eatough, D. J.; Christensen, J. J.; Izatt, R. D. *Experiments in Thermometric Titrimetry and Titration Calorimetry*; Brigham Young University: Provo, UT, **1973**.
- Choppin, G. R.; Graffeo, A. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1925.
- Kim, J. A.; Kim, Y. I. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1996**, *17*, 398.
- Cho, J. J.; Kim, Y. I.; Choi, S. N. *J. Kor. Chem. Soc.* **1995**, *39*, 466.
- Song, C. K.; Kim, Y. I. *unpublished results* **1999**.
- Kim, G. S.; Kim, Y. I.; Yun, S. S. *Polyhedron*. **1983**, *2*, 663.
- Perrin, D. D. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part 2: Organic Ligands and references therein*, Pergamon Press: New York, **1979**.

10. Christensen, J. J.; Izatt, R. M.; Hansen, L. D. *Rev. Sci. Instr.* **1965**, *36*, 779.
11. Preez, A. L.; Robert, J. P. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1425.
12. Choppin, G. R.; Bertrand, P. A.; Hasegawa, Y.; Rizkall, E.N. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3722.
13. Kim, Y. I.; Park, S. G. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 442.
-