



## 회토류금속의 착화합물 형성반응에 관한 고찰

윤 석 승

충남대학교 이과대학 화학과

尹 錫 昊

한국 핵연료개발 공단

## The Complex Formation Reactions of Rare Earth Elements

Sock Sung Yun

*Department of Chemistry, Chungnam National University,  
Chungnam 300-31, Korea*

Suk Ho Yoon

*Korea Nuclear Fuel Development Institute,  
Chungnam 300-31, Korea*

---

### 요 약

Lanthanide 착화합물 형성반응에 관한 반응기구와 양 3가 이온들의 용매구조를 규명하기 위해서 지난 수십년동안 Lanthanide 착화합물 형성반응에 관한 반응속도론적 연구가 활발하게 진행되어 왔다. 본고에서는 Lanthanide 착화합물 형성반응기구에 관해서 고찰하였다.

### ABSTRACT

To elucidate detailed mechanisms of lanthanide complex formation reactions and the structural features of the solvated plus-three cations, the kinetic studies of the complex formation reactions of lanthanide elements have been carried out for the past couple decades. The mechanisms proposed for the reactions in the literature are discussed.

---

## I. 서 론

우리나라에서도 생산되는 monazite 광물중에 함유되어 있는 lanthanide 원소들은 최근 그 공업적 이용도가 높아지고 있다. Lanthanide 원소들과 actinide 원소들은 외각  $f$  궤도(각각  $4f$ 와  $5f$ )에 전자를 채우기 때문에 그 과학적 성질이 유사하다. 토리움 및 우라늄을 포함하는 actinide 원소들은 대부분 핵분열에 의해서 인공적으로 생산되는 원소들이기 때문에 착화합물 形成반응에 관한 연구가 빈약한 편이다. 따라서 이들 원소들을 분리 분석하는 방법을 발전시키는데, 필요한 착화합물 形成반응에 관한 물리화학적 성질을 lanthanide 원소들의 성질로부터 추정할 수가 있다. 이러한 관점에서 수용액에서 일어나는 lanthanide 착화합물 형성반응에 관한 열역학 및 반응속도론적 연구의 결과들을 조사 고찰하는 것은 가치있는 일이라고 생각된다. 수용액에서 lanthanide 3가 양이온들이 착화합물을 형성하는 반응에 관한 열역학 및 반응속도론적 연구가 지난 수 십년 동안 활발하게 진행되어 왔다.

Lanthanide 원소들은  $d$ -전이금속이온들과는 달리 전기음성도가 큰 산소배위 리간드와 주로 안정한 착화합물을 형성한다. 이는 lanthanide 양이온과  $d$ -전이금속이온 사이의 전자 구조적인 차에 기인한다고 생각되고 있다. 즉 lanthanide 금속이온들이 소유하고 있는  $f$  전자들에 의한 차폐효과는 착화합물 형성에 있어서 외부장의 효과를 감소시킨다. 이로인해서 lanthanide 금속이온은 그 착화합물을 형성할 때 열역학 및 반응속도론적 특성을 갖는다. lanthanide 착화합물 형성반응에 대한 열역학적 특성은 고찰한 바 있으며,<sup>1)</sup> 여기에서는 그 반응 속도론적 특성을 검토 고찰하고자 한다.

용액상에서 빠르게 일어나는 화학반응에 관한 반응속도론적 연구는 Relaxation methods 등이 개발되므로써 가능해졌고 lanthanide 원소들의 착화합물 형성반응에 관한 연구도 이 방법을 이용하여 활발히 진행되어 왔다. 여기에서 말하는

빠르게 일어나는 화학반응이란 그 반감기가  $10^{-2}$  sec 이하로서 일반 분광학적 반응으로는 측정이 불가능한 반응을 말한다. 빠른 반응계는 반응속도와 반응기구를 규명하기 위한 실험적 방법은 Eigen,<sup>2)</sup> Caldin,<sup>3)</sup> Czerlinsk,<sup>4)</sup> 및 Eyring<sup>5)</sup> 등에 의해서 개발되어 왔으며 이미 그 방법의 일부를 소개한 바 있다.<sup>6)</sup>

## II. 확산지배 반응과 이온화합체 형성

Smoluchowski<sup>7)</sup>와 Debye<sup>8)</sup> 등은 확산지배 반응에 대한 속도 상수를 다음과 같이 이론적으로 유도하였다. 이 이론은 용액속에서 분자들의 운동은 거시적인 주변입자들의 운동으로 볼 수 있다는 가정에서 시작된다.

용질분자  $A$ 와  $B$ 를 포함하고 있는 용액에서 적어도 용질분자 중의 하나가 중성입자인 경우를 생각하면 확산지배반응의 속도상수는 그 확산속도가 농도기울기(concentration gradient)에 비례한다고 가정할 때 그 확산지배반응의 속도상수는 다음과 같이 주어진다.

$$k_0 = 4\pi N(D_A + D_B)(\gamma_A + \gamma_B) \quad (1)$$

ml mole<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>

윗식에서  $N$ 은 Avogadro's number 이고  $\gamma_A$ 와  $\gamma_B$ 는 각각 용질분자  $A$ 와  $B$ 의 반경이며  $D_A$ 와  $D_B$ 는 확산계수이다. 또한  $k$ 가 Boltzman constant 이고  $\mu$ 가 용매의 점성도(viscosity)일 때 Stokes-Einstein 식은

$$D = kT/8\pi\mu\gamma \text{ 로 주어지므로}$$

(1) 식은

$$k_D = \frac{2RT}{3000\mu} \left( 2 + \frac{\gamma_A}{\gamma_B} + \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \right) \quad (2)$$

l mole<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>

가 된다. 식 (2)로부터 확산지배반응의 속도상수는 용매의 점성도에 반비례하며 용질입자들의 크기에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 만일 용질입자  $A$ 와  $B$ 가 모두 이온이라면 이온간 상호인력을 고려해야 한다. 이온들의 반경이  $\gamma_A = \gamma_B = \frac{a}{2}$  ( $a$ : 이온들이 가장 급접하게 접근 했을 때의 이온간의 거리) 인전고입자라는 가정을 하므로써 Debye<sup>8)</sup>는 속도상수를 다음과 같이 얻었

다.

$$k_D = \frac{8RT}{3000\mu} [-b/(e^b - 1)] \quad \text{l mole}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (3)$$

$$k_{-D} = \frac{2kT}{\pi\mu a^3} [-b/(1 - e^b)] \text{ sec}^{-1} \quad (4)$$

따라서 평형식  $A^+ + B^- \rightleftharpoons AB$ 에 대한 이온회합 (Ion pair formation) 평형상수는

$$K_A = \frac{k_D}{k_{-D}} = \left( \frac{4\pi N a^3}{3000} \right) e^b \text{ l mole}^{-1} \quad (5)$$

이 된다.

윗식에서  $b = \frac{|Z_A Z_B| e^2}{E k T a}$ 이며  $E$ 는 투전상수(Dielectric constant).  $Z_A$ 와  $Z_B$ 는 각각 이온들의 원자가이다.

식 (5)는 묽은 용액에서 유용하며, 진한용액에서는 반응속도에 관한 이온강도(ionic strength)의 효과를 고려해 주어야 한다. 따라서 식 (5)는

$$K_A = \left( \frac{4\pi N a^3}{3000} \right) e^b \gamma_{\pm}^2 \quad (6)$$

과 같이 되고 여기에서

$$\gamma_{\pm}^2 = [e^{-b k' a / (1 + k' a)}]$$

$$k' = \left( \frac{8\pi N e^2}{1000 E k T} \right)^{1/2}$$

이다.

**Table 1.** The Theoretical Ion Pair Constants ( $K_A$ ) and Diffusion Controlled Rate Constants at 25°C. ( $a=5.5\text{\AA}$ )

( $Z_1=+3, Z_2=-1$ )

$U$	$K_A(\text{M}^{-1})$	$K_D(\text{M}^{-1} \text{ sec}^{-1})$	$K_{-D}(\text{sec}^{-1})$
0.20	3.7	—	—
0.10	5.2	—	—
0.05	7.5	—	—
0.00	20	$2.7 \times 10^{10}$	$1.3 \times 10^9$

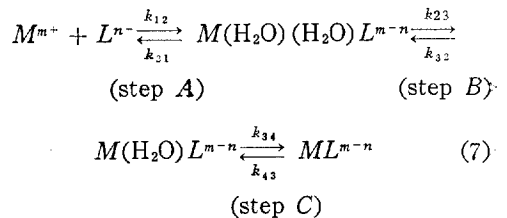
( $Z_1=+3, Z_2=-1$ )

$U$	$K_A(\text{M}^{-1})$	$K_D(\text{M}^{-1} \text{ sec}^{-1})$	$K_{-D}(\text{sec}^{-1})$
0.20	33	—	—
0.10	65	—	—
0.05	125	—	—
0.00	880	$5.4 \times 10^{10}$	$6.1 \times 10^7$

전형적인 확산지배반응은 수용액에서  $H^+$ 와  $OH^-$ 의 용매를 포함하는 재회합반응을 들 수 있으며 이상의 식을 이용해서 얻은 이론적인 값  $K_A$ 는 실험적으로 얻은 값과 비슷하다는 보고<sup>9)</sup>가 있다. 그러나 금속 착화합물 형성반응에 있어서의 확산지배단계에 대한 평형상수는 실험적으로 구해진 바가 없으며 식 (6)에 의해 계산된 이론적인 값을 사용하고 있다. Table 1은 lanthanide 착화합물 형성반응에 주로 이용될 수 있는 3가 양이온과 1가 음이온계에 3가 양이온과 2가 음이온계에 관한 여러가지 이온강도에 대해서 계산된  $K_A$  값을 보여준다.

### III. 금속 착화합물 형성 반응기구

금속 착화합물 형성반응에 관한 여러가지 반응기구들이 제안 되어왔다.<sup>10), 11), 12)</sup> 가장 기본적인 mechanism은 Eigen<sup>10)</sup> 등에 의해서 제안된 식 (7)과 같다.



step A는 수화된 양이온과 음이온이 이온회합을 하기 위하여 접근하는 단계이다. 이 단계는 각 이온의 내부층(inner sphere)이 수화물분자와 강하게 결합되어 있다. step B는 회합한 이온들중 음이온에 수화된 물분자가 이탈하므로서 바깥착물(outer sphere complex)를 형성하는 단계이다. step A와 step B는 한단계로 묶어서 확산지배반응(diffusion controlled reaction) 단계로서 볼 수 있다. 마지막 step C에서는 이온화합체의 금속 양이온의 내부층으로부터 수화물 분자가 완전히 이탈하므로서 속착화합물(inner sphere complex)을 형성하는 단계를 말한다. chelate 리간드의 경우는 완전한 chelate 형성과정이 마지막 단계에 포함되어진다. step C가 일반적으로 가장 느린 반응으로 반응속도를 결정하는 단계로 알려져 있다.

수용액에서의 착화합물 형성반응은 용매 물분자와 리간드의 교환반응으로서, 용매교환(solvent exchange)과 리간드 진입사이의 경쟁반응으로 볼 수 있다. 일반적으로 이러한 금속 착화합물 형성반응은 반응속도가 진입하는 리간드의 성질에 무관하는 경우와 진입하는 리간드의 염기성에 크게 영향을 받는 두경우가 있으며  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ 와  $\text{Al}^{3+}$  등은 후자에 속하며  $\text{Ln}^{3+}$  이온들은 전자에 속하는 것으로 알려져 있다.

silver<sup>12)</sup>는  $\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{D}_2\text{O}$  상에서 neodymium sulfate 形成반응에 관한 연구결과로부터 ligand assisted complexation mechanism을 제안하였다. 즉 식 (7)로부터  $\text{H}_2\text{O}$  용액에서는  $k_{34} = 1.9$

$\times 10^8 \text{ sec}^{-1}$ ,  $k_{43} = 4.8 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$ 를  $\text{D}_2\text{O}$ 에서는  $k_{34} = 0.8 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$ ,  $k_{43} = 7.1 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$ 를 얻었다. 용매를  $\text{H}_2\text{O}$ 에서  $\text{D}_2\text{O}$ 로 바꾸었을 때  $k_{34}$ 가 2.3배 감소한다는 것은 속착물 형성단계에서 수소교결합 파괴가 포함되기 때문이라고 생각되고 lanthanide 양이온과 용매 물분자사이의 상호작용력은 이차수화지역(secondary hydration sphere)까지 미치고 양이온의 일차수화지역(primary hydration sphere)으로부터 물분자가 이탈할 때 적어도 한개의 수소교결합이 깨어져야 한다고 생각하였다.

Kustin<sup>11)</sup> 등은 전이금속 착화합물 형성반응에 있어서 여러자리 리간드(poly dentate ligand)의

Table 2. Overall Forward Rate Constants ( $k_f$ ) for several Lanthanide (III) Complexes (1 : 1)

Ligand.	Conditions.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Murexide (19)	$u=0.1$ 12°C $k_f \times 10^{-7}$ ( $\text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$ )	8.6	9.5	8.6	9.3	9.6	8.2	5.2	3.0	1.7	1.4	1.0	1.1	1.1	1.3
Anthranilate (20)	$u=0.2$ 12.5°C $k_f \times 10^{-7}$ ( $\text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$ )	5.5	—	4.6	—	6.3	10.5	5.9	3.5	1.4	—	5.8	—	6.9	9.5
Acetate (20)	$u=0.2$ 12.5°C $k_f \times 10^{-7}$ ( $\text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$ )	—	—	—	—	—	—	7.4	—	9.2	—	—	—	—	—
Acetate (13)	$u=0.2$ 25°C $k_f \times 10^{-8}$ ( $\text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$ )	9.6	13	—	—	35	—	—	—	14	—	—	—	—	—
Oxalate (24)	$u=0$ 25°C $k_f \times 10^{-7}$ ( $\text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$ )	8.0	—	—	8.6	8.2	7.7	4.6	2.4	1.3	1.0	0.6	0.6	—	—
Oxalate (22)	$u=0.1$ 28.5°C $k_f \times 10^{-7}$ ( $\text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$ )	4.3	—	—	5.8	—	—	4.7	—	4.0	—	—	4.1	—	—
Tartrate (21)	$u=0$ 25°C $k_f \times 10^{-8}$ ( $\text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$ )	4.1	—	—	4.6	5.6	—	2.9	—	2.5	3.9	—	3.0	—	1.9
Nitrate (25)	$u=0$ 25°C $k_f \times 10^{-9}$ ( $\text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$ )	1.6	1.9	2.6	2.6	—	—	1.7	—	—	—	—	—	1.4	—
CyDTA (26)	$u=0.1$ 25°C $k_f \times 10^{-7}$ ( $\text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$ )	0.8	1.0	1.6	2.1	5.6	3.4	2.2	3.0	3.4	2.7	2.2	2.8	3.9	3.7

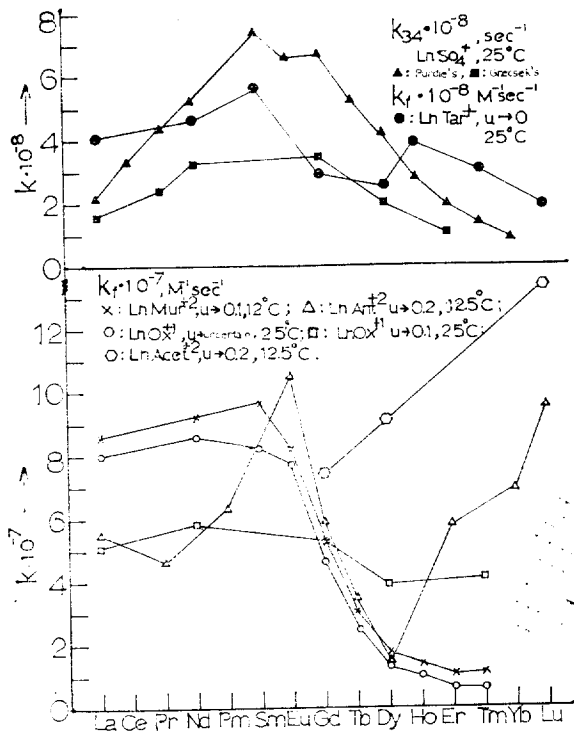


Fig. 1.  $k_f$  vs Atomic Number of Lanthanide Elements

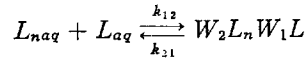
경우에는 고리형성단계 (ring formation step)가 중요한 역할을 한다는 결과를 얻었으며, Purdie<sup>13)</sup> 등은 Lanthanide 이온이 두자리 리간드(bidentate ligand)와 착화합물을 형성하는 반응에서 고리형성단계가 반응속도결정단계가 된다는 것을 제안하였다.

Table 2.는 란탄족 착화합물 형성반응들의 전체반응속도상수( $k_f$ )를 보여주고 있다. Fig. 1에서는 반응속도상수의 란탄족원소의 원자번호에 따른 변화를 보여주고 있는데 대체적으로 반응속도가  $\text{Eu}^{3+}$ 와  $\text{Tb}^{3+}$  부근에서부터 현저하게 감소하기 시작하는 것을 볼 수 있다.

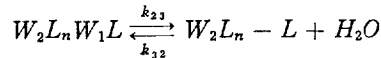
### (1) Limiting Case A

식 (7)에서 Diffusion controlled reaction step A와 B를 묶고 step C를 두가지 리간드의 경우에 관해서 고리형성단계를 분리하면 다음과

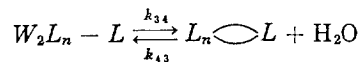
같은 식 (8, 9, 10)이 된다.



$$K_A = \frac{k_{12}}{k_{21}} \quad (8)$$



$$K_2 = \frac{k_{23}}{k_{32}} \quad (9)$$



$$K_3 = \frac{k_{34}}{k_{43}} \quad (10)$$

윗식에서  $\text{W}_1$ 과  $\text{W}_2$ 는 lanthanide 3가 양이온에 수화된 물분자들을 말하고  $\text{W}_2\text{LnW}_1\text{L}$ 은 이온회합체이며  $\text{W}_2\text{Ln} - \text{L}$ 은 한자리 치환된 중간체를 말한다. 또한  $\text{Ln} \text{---} \text{L}$ 은 완전히 킬레이트를 형성한 착화합물을 뜻한다. 여기서 이온종들의 원자가는 편의상 생략하였다.

위의 반응기구에 관한 반응식은 다음과 같이 유도될 수 있다. 즉

$$\frac{d[\text{Ln} \text{---} \text{L}]}{dt} = k_{34}[\text{W}_2\text{Ln} - \text{L}] - k_{43}[\text{Ln} \text{---} \text{L}] \quad (11)$$

이며 정류상태근사법(steady state approximation)에 의하면  $\frac{d[\text{W}_2\text{Ln} - \text{L}]}{dt} = 0$  이고

$$\frac{d[\text{Ln} \text{---} \text{L}]}{dt} = \frac{k_{23} k_{34}}{k_{32} + k_{34}}[\text{W}_2\text{LnW}_1\text{L}] - \frac{k_{32} k_{43}}{k_{32} + k_{34}}[\text{Ln} \text{---} \text{L}] \quad (12)$$

이 된다.

이온회합체 형성이 가장 빠른 단계이므로 평형에서 식 (12)는 다음과 같이 쓰여진다.

$$\frac{d[\text{Ln} \text{---} \text{L}]}{dt} = \frac{K_A k_{23} k_{34}}{k_{32} + k_{34}}[\text{Lnaq}][\text{Laq}] - \frac{k_{32} k_{43}}{k_{32} + k_{34}}[\text{Ln} \text{---} \text{L}] \quad (13)$$

따라서 킬레이트 착화합물 형성반응에 관한 전체속도상수는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k_f = K_A k_{23} \left( \frac{k_{34}}{k_{32} + k_{34}} \right) \quad (14)$$

$$k_r = k_{32} \left( \frac{k_{43}}{k_{32} + k_{34}} \right) \quad (15)$$

$k_f$ 와  $k_r$ 는 각각 전체반응식 ( $L_n + L \rightleftharpoons L_nL$ )에 대한 정반응 속도상수와 역반응 속도상수를 뜻한다. 만일 lanthanide 착화합물 형성반응의 전체속도가 금속이온의 속도화지역으로부터 첫 물 분자가 이탈하는 속도에 의해서 결정된다면  $k_{34} \gg k_{32}$ 가 되고 식 (14)와 (15)는 각각  $k_f = K_A k_{23}$ ,  $k_r = \frac{k_{32}}{K_3}$ 가 된다. 이러한 경우를 "limiting case A"라고 부른다. 이러한 경우에 대한  $k_{23}$  값은 Table 1에 주어진  $K_A$  값과 실험적으로 얻은  $k_f$  Table 2 값을 이용해서 계산될 수 있다. 식 (14)는  $k_{21} \gg k_{23}$ 라는 가정으로부터 얻어졌으므로  $k_{21}$ 이  $k_{23}$ 보다 적어도 두단위 더 큰 값을 갖는 대부분의 d-전이원소들의 착화합물 형성반응에 적용될 수 있다. 그러나  $\text{Cu}^{2+}$ 의 경우에는 Jahn-Teller effect 때문에 수화물분자의 교환속도( $k_{23}$ )가 확산지배속도( $k_{21}$ )와 비슷하므로 적용될 수가 없다.<sup>14)</sup> lanthanide 이온들의 경우에는 몇몇의 예외를 제외하고는 이 경우가 유용할 수가 있다. 3:1과 3:2 전해용액에 대한 이론적 값 Table 1 으로부터 각각  $k_{21} \approx k_D = 1.3 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ 와  $6.1 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$ 임을 알 수 있다. lanthanide 이온에 대한 수용액 상에서의 용매교환 반응속도상수는 nmr 방법에 의해서 구하였으며,<sup>15), 16)</sup> Table 3은 그 값들을 보여준다. 따라서  $k_{23} \approx k_{\text{exch}} = 9 \times 10^8 \text{ sec}^{-1} \sim 6 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ 로서

**Table 3.** Water Exchange Rates of Lanthanide Ions  
(16) Temp =  $24^\circ \pm 1^\circ \text{C}$

Cation	Coordination Number	$k_e \times \text{ch. (sec}^{-1}) \times 10^{-7}$	
		upper limit	lower limit
Tb	8	7.8	2.6
	9	7.4	2.1
Dy	8	3.2	1.7
	9	3.1	1.4
Ho	8	6.1	1.1
	9	5.7	0.93
Er	8	13.5	0.66
	9	13.0	0.54
Tm	8	0.66	0.40
	9	0.64	0.33

$k_{21} \gg k_{23} \approx k_{\text{exch}}$ 인 가정이 음 1가 이온 리간드와의 반응에서는 적용될 수 있으나, 음 2가 이온 리간드와의 반응에는 적용될 수 없을 것 같다. 그러나 만일 이 단계 반응기구만을 생각한다면 식 (8, 9)에서 속도상수는

$$k_f = \frac{k_{12} k_{23}}{k_{21} + k_{23}} \quad (16)$$

이 되고

$$k_{23} = \frac{k_f k_{21}}{k_{12} - k_f} \quad (17)$$

이 된다(이 경우 두번째단계는 완전한 착화합물 형성단계까지 포함하고 있다고 생각한다). 이때 반응계에서  $k_f \ll k_{12}$ 이면 식 (17)은  $k_{23} = k_f / K_3$ 가 되고 "limiting case A"와 동일하다.

Table 1과 Table 2부터  $k_f$ 는 일반적으로  $k_{12}$  ( $\approx k_D$ )보다 약 두단위 작은 값을 알 수 있다. 즉  $k_f = 10^7 \sim 10^8 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 인 반면  $k_D = 2.7 \times 10^{10} \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  (3:1 electrolyte) 및  $5.4 \times 10^{10} \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  (3:2 electrolyte)이다. 따라서 몇몇 예외를 제외하고는  $k_f = K_3 k_{23}$ 은 lanthanide 착화합물 형성반응에 유용하다고 볼 수 있고  $k_{23}$  값을 구할 수 있다. Table 4는  $k_{23}$  값을 수록하고 있다. 실험적 방법에 의해서 구한 값은 Table 5에 보여준다.

이상의 결과들을 종합해보면  $k_f$  값은  $k_{23}$  값과 달리 리간드의 종류에 따라 어떤 특별한 규칙성을 가지고 변화하는 것 같지는 않다.  $k_{23}$ 의 값들의 경우에 있어서는 킬레이트 리간드 반응계의 반응속도가 단자리리간드 반응계에 비해서 느리다는 것을 알 수 있다. 즉 킬레이트 리간드인 murexide Anthranilate oxalate와 Tartrate들의  $k_{23}$  값은 용매 물분자 교환속도상수 값보다 약 한단위 내지 두단위작다. 이는 lanthanide 착화합물 형성반응중 킬레이트 리간드계의 경우에는 용매교환속도가 전체반응속도를 결정하지 않고 따라서 전체반응속도는 리간드의 영향을 받는다는 것을 뜻한다고 볼 수 있다. 그러나 sulfate, acetate와 nitrate 등은  $k_{23}$ 의 값이  $k_{\text{exch}}$  값과 비슷하거나 그 크기에서 한단위 이상을 벗어나지 않고 있다. 이는 이 리간드들이 단자리리간드라고 생각할 때 고리형성단계가 존재하지 않으므로 실험적 오차 내에서 예상된 결과라 하겠다.

Table 4. Rate Constants of Solvent Exchange Step ( $k_{23}$ ) for Lanthanide (III) Comolexes (1 : 1)

Ligand.	Conditions.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Murexide	$u=0.1$ $13^\circ\text{C}$ $k_{23}\times 10^{-6}$ ( $\text{S}^{-1}$ )	17	18	17	18	19	15	10	5.8	3.3	2.7	1.9	2.1	2.1	2.5
Anthranilate	$u=0.2$ $12.5^\circ\text{C}$ $k_{23}\times 10^{-6}$ ( $\text{S}^{-1}$ )	15	—	12	—	17	28	16	9.5	3.8	—	16	—	—	—
Acetate	$u=0.2$ $12.5^\circ\text{C}$ $k_{23}\times 10^{-7}$ ( $\text{S}^{-1}$ )	—	—	—	—	—	—	2.0	—	2.5	—	—	—	—	—
acetate	$u=2$ $25^\circ\text{C}$ $k_{23}\times 10^{-7}$ ( $\text{S}^{-1}$ )	9.6	13	—	—	35	—	—	—	14	—	—	—	—	—
Oxalate	$u=0$ $25^\circ\text{C}$ $k_{23}\times 10^{-4}$ ( $\text{S}^{-1}$ )	13	—	—	13	—	—	6.8	—	2.3	—	—	1.2	—	—
Oxalate	$u=0.1$ $28.5^\circ\text{C}$ $k_{23}\times 10^{-5}$ ( $\text{S}^{-1}$ )	6.6	—	—	8.9	—	—	7.2	—	6.1	—	—	6.3	—	—
Tartrate	$u=0$ $25^\circ\text{C}$ $k_{23}\times 10^{-5}$	4.7	—	—	5.2	6.4	—	3.3	—	2.8	4.4	—	3.4	—	2.2

Table 5. Rate Constants of Solvent Exchange Step ( $k_{23}$ ) for Lanthanide (III) Complexes (1 : 1)

Ligand.	Conditions.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Nitrate (25)	$u=0$ $25^\circ\text{C}$ $k_{23}\times 10^{-7}$ ( $\text{S}^{-1}$ )	8.0	9.5	13	13	18	—	8.5	—	—	—	6.0	—	7.0	—
Sulfate (27)	$u=0$ $25^\circ\text{C}$ $k_{23}\times 10^{-8}$ ( $\text{S}^{-1}$ )	—	2.0	2.5	3.1	4.7	4.9	4.9	3.8	2.9	1.6	—	—	—	—
Sulfate (28)	$u=0$ $25^\circ\text{C}$ $k_{23}\times 10^{-8}$ ( $\text{S}^{-1}$ )	2.1	3.3	4.4	5.2	7.4	6.6	6.7	5.2	4.2	2.8	1.9	1.4	0.8	0.6
CyDTA (26)	$u=0.1$ $25^\circ\text{C}$ $k_{23}\times 10^{-5}$ ( $\text{S}^{-1}$ )	0.8	1.0	1.6	2.1	5.6	3.4	2.2	3.0	3.4	2.7	2.2	2.8	3.9	3.7

Neodymium nitrate의 경우 실험적으로 구한  $k_{21} = 6 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$ <sup>17)</sup>은 수화물분자 교환속도보다 한단위 큰 값이며 전체반응속도상수( $k_f$ )는 확산지배반응속도( $k_D$ )보다 한단위 작은 값이 됨을

알 수 있다. 따라서 nitrate와 acetate, sulfate와 같은 간단한 단자리리간드의 경우에는 수화물분자 교환반응이 반응속도 결정단계가 된다고 보겠다.<sup>18)</sup>

**Table 6.** Rate Constants for Samarium(III) Complex Formation (1 : 1) Reactions at 25°C,  $\mu=0$ .

Ligand.	$k_f \times 10^{-8}$ (M <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> )	$k_{23} \times 10^{-7}$ (S <sup>-1</sup> )	$k_{34} \times 10^{-7}$ (S <sup>-1</sup> )
Murexide (29)	8.2	4.0	6.14
Malonate (30)	6.0	0.68	10.2
Tartrate (21)	5.6	0.64	9.5

Table 6는 samarium 착화합물 형성반응에 대한 유사한 용매조건에서의 반응속도상수들을 보여준다. Table 4와 6의  $k_{23}$  값은  $k_{21} \gg k_{23}$  이고  $k_{34} \gg k_{32}$  라는 가정에 의해서 구해졌다. 이와같은 킬레이트 리간드 반응계에서의  $k_{23}$  값은 murexide > anthranilate > oxalate > cyclohexylene diamine tetra acetate (cy DTA) 순으로 감소하는 것을 알 수 있다. 이와같은 현상은 이 리간드들의 둘째배위자의 용매효과와 입체효과를 고려할 때 이해될 수가 있다.

## (2) limiting case B

만일 반응의 셋째단계 즉 고리형성단계가 속도결정단계라면  $k_{32} \gg k_{34}$  가 되고 식 (14)와 식 (15)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k_f = K_0 K_2 k_{34} \quad (18)$$

$$k_r = k_{43} \quad (19)$$

이와같은 경우를 "limiting case B"라고 한다.

둘째반응단계는 물분자 교환반응과정을 포함하고 있으므로 "limiting case A"에 속하고 있는 nitrate 반응의  $k_{23}$ 와  $k_r$ 을 각각 킬레이트 리간드 반응계의  $k_{23}$ 와  $k_{32}$  값과 유사한 값이 될 것으로 가정할 수 있다. 따라서 식 (18)과 nitrate 반응계의  $k_{23}$ ,  $k_r$  값을 이용해서 킬레이트 반응계의  $k_{34}$  즉 고리형성 반응단계의 속도상수를 구할 수 있겠다. nitrate 반응계의  $k_r$  값은  $1.2 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$ 로 보고 되었다.<sup>25)</sup>

Samarium murexide, malonate, Tartrate에 대한 고리형성단계의 속도상수가 Table 4에 주어지고 있다. murexide의 경우 "limiting case

A"를 가정하고 구한  $k_{23}$  값과 "limiting case B"를 가정하고 구한  $k_{34}$  값이 유사하며 또한 수화물분자 교환반응속도와 같은 단위에 있음을 알 수 있다. 또한  $\mu = 0.2$ , 12.5°C에서 구한 anthranilate에 관해서 분석해도 murexide와 비슷한 결과를 얻게 된다. 따라서 이러한 음 1가 킬레이트 리간드의 경우는 limiting case A와 B 사이의 중간 반응구조를 갖는다고 볼 수 있겠다. 식 (19) ( $k_r = k_{43}$ )로 부터 킬레이트 리간드반응계의 경우에 있어서의 역반응 속도는 단지 킬레이트고리의 해체반응의 함수가 됨을 알 수 있다. 이는 lanthanide 양이온과 킬레이트 리간드의 둘째배위자 사이의 결합이 가장 약한 착화합물부터 가장 큰 역반응 속도상수( $k_r$ )를 갖는다는 것을 뜻한다. 또한 lanthanide 착화합물의 형성반응이 순수히 정전기적 상호작용에 의한다고 생각하며 anthranilate의 경우와 같이 양이온과 질소배위자 사이의 결합이 dicarboxylate 착화합물에 있어서 결합보다 약하리라고 예상할 수 있다. 따라서 anthranilate의 역반응속도는 dicarboxylate들의 역반응속도보다 빨라야하고 실험 결과들은 lanthanide murexide<sup>19)</sup> anthranilate<sup>20)</sup> tartrate<sup>21)</sup> oxalate<sup>22)</sup>에 대하여 각각  $k_r = 3.2 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ ,  $5.2 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ ,  $7.4 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ ,  $9.3 \times 10^1 \text{ sec}^{-1}$ 가 됨을 보여주고 있다.

## IV. Activation Parameters

Table 7은 란탄족원소의 Anthranilate<sup>20)</sup>와 tartrate<sup>21)</sup> 착화합물 형성반응의 활성화에너지를 보여준다. Tartrate 착화합물 형성반응에 있어서 정반응의 활성화엔탈피와 엔트로피는 란탄족원소의 원자번호의 변화에 따라 실험적 오차범위 내에서 대체적으로 일정함을 알 수 있다. 반면에 역반응 활성화엔탈피와 엔트로피 값은 중란탄족 원소들이 경란탄족 원소들에 비해서 약 4~5kcal/mole 더 크게 나타나고 있다. 역반응 활성화에너지 ( $\Delta H_r^\ddagger$ ,  $T\Delta S_r^\ddagger$ )의 중란탄족 원소와 경란탄족 원소들 사이의 차는 이 두그룹 사이의 반응에너지<sup>23)</sup> ( $\Delta H^\circ$ ,  $T\Delta S^\circ$ )에서의 차에 상당하다는 것은 흥미있다.



Table 7. Activation Parameters for Lanthanide (III) Complexation (1:1) Reactions in Aqueous Solution ( $\Delta H^\ddagger$  (kcal/mole),  $\Delta S^\ddagger$  (eu))

Cation	Tartrate (25°C, $u=0$ )				Anthranilate (12.5°C, $u=0.2$ )			
	$\Delta H_f^\ddagger$	$\Delta H_r^\ddagger$	$\Delta S_f^\ddagger$	$\Delta S_r^\ddagger$	$\Delta H_f^\ddagger$	$\Delta H_r^\ddagger$	$\Delta S_f^\ddagger$	$\Delta S_r^\ddagger$
La	4.9	7.1	-2.6	-16	5.3	4.8	-5	-20
Ce	—	—	—	—	—	—	—	—
Pr	—	—	—	—	5.2	3.4	-6	-25
Nd	3.5	6.6	-7.1	-18	—	—	—	—
Sm	3.7	6.4	-6.1	-21	2.9	3.5	-13	-31
Eu	—	—	—	—	3.3	—	-12	—
Gd	4.8	7.7	-3.8	-16	9.1	6.5	+9	-14
Tb	—	—	—	—	—	—	—	—
Dy	2.9	1.7	-10.4	-38	4.4	4.3	-10	-24
Ho	4.3	3.5	-4.7	-31	—	—	—	—
Er	—	—	—	—	3.4	1.1	-11	-33
Tm	4.4	1.6	-4.9	-39	—	—	—	—
Yb	—	—	—	—	5.4	5.5	-4	-18
Lu	4.7	2.7	-5.0	-35	9.5	2.0	+10	-24

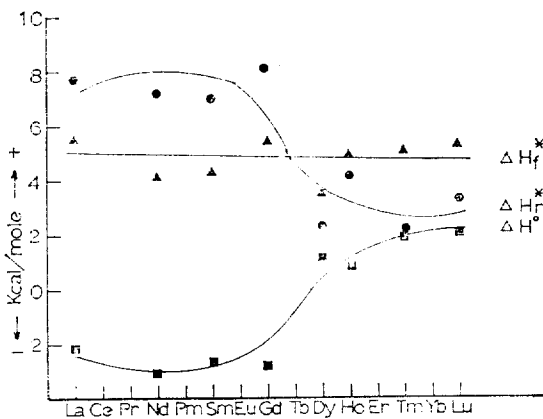


Fig. 2. Comparison of  $H_f^\ddagger$ ,  $H_r^\ddagger$ , and  $H^\circ$  of Lanthanide (III) Tartrate (1:1) Complex Formation Reactions

Fig. 2는 lanthanide tartrate 착화합물 형성 반응의  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta H_f^\ddagger$ 와  $\Delta H_r^\ddagger$ 의 란탄족원소의 원자번호에 따른 변화를 나타내고 있는데  $\Delta H_f^\ddagger$ 의 변화모양은  $\Delta H^\circ$  변화모양과 정반대 임을 알 수 있다.  $\Delta H_f^\ddagger$ 가 대체적으로 일정한 것은  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta H_r^\ddagger$ 의 상호상쇄효과에 기인한다고 볼 수 있다. 엔트로피( $\Delta S^\circ$ ,  $T\Delta S_f^\ddagger$ ,  $T\Delta S_r^\ddagger$ ) 값에 대해서도 대

체적으로 비슷한 경향을 찾을 수 있다.  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta S^\circ$ 에 있어서의 변화하는 모양은 란탄족원소의 수화상태가 계열의 중간(Gd) 부근에서 변화하는 것으로 설명되어진다.<sup>1),23)</sup> 따라서 같은 방법으로  $\Delta H_r^\ddagger$ 과  $\Delta S_r^\ddagger$ 의 변화는 란탄계열 원소들이 두 가지 다른 수화수(Hydration number)를 갖는 원소들로 나누어지는 현상으로 설명될 수 있다. 수화내부(inner sphere)에 더 많은 물분자에 의해서 수화된 중간란족 원소들이 경란탄족 원소들 보다 낮은 엔탈피 상태에 있다고 볼 수 있으며, 마찬가지로 반응중간체와 활성화착물들의 엔탈피 상태도 중간란족 원소가 경란탄족 원소보다 낮은 상태에 있다고 볼 수 있겠다. 반면에 완전히 고리가 형성된 착물에 있어서의 엔탈피 상태는 양이온과 음이온 사이의 정전기적 상호작용과 고리의 안정도에 달려 있으므로 모든 란탄족원소들의 Tartrate 착화합물들은 비슷한 엔탈피상태에 놓여 있다고 볼 수 있겠다.

Lanthanide anthranilate (1:1)는 양 2가 착화합물이고 lanthanide tartrate (1:1)은 양 1가 착화합물이다. 또한 anthranilate 리간드의 질소배위자는 tartrate 리간드의 둘째 carboxy

late의 음 1가 산소배위자보다 열거도가 작기때문에 anthranilate는 약한 고리결합을 형성하였다. 따라서 lanthanide anthranilate 착물의 엔탈피 상태는 고리의 성질 뿐 아니라 양이온의 수화효과에 의해서 영향을 받게 되겠으며 이러한 이유로 양이온의 수화상태는 역반응 활성화 에너지에서 서로 상쇄된다고 볼 수 있다. Table 7에서 볼 수 있듯이 anthranilate의 착물의 경우 활성화에너지의 값들은  $G_d$ 와  $L_u$ 의 경우를 제외하고는 란탄족원소 전역에서 실험적 오차범위에서 일정하다.

## V. 결 론

수용액에서의 lanthanide 착화합물 형성반응기구는 다음의 두가지 경우로 나눌수 있다. 즉 수화물분자 교환속도가 반응속도를 결정하는 경우인  $k_{31} \gg k_{32}$ 이고  $k_f = K_0 k_{23}$ 와  $k_r = k_{32}/K_3$ 가 되는 "limiting Case A"와 반응속도 결정단계가 고리형성단계가 되는 경우인  $k_{32} \gg k_{31}$ ,  $k_f = K_0 K_2 k_{34}$ 와  $k_r = k_{13}$ 가 되는 "limiting case B"의 경우이다.

nitrate, sulfate와 Acetate 등 단자리리간드는 전자에 속하고 oxalate, tartrate, malonate cy DTA 등 두자리 이상의 킬레이트 리간드는 후자에 속한다. 또한 murexide와 Anthranilate 등과 같이 음 1가 두자리리간드는 위 두경우의 중간형태의 반응기구를 갖는다고 볼 수 있다.

## 참고 문헌

1. S.S. Yun, Progr. in Chem. and Chem. Ind., **18**, 80(1978).
2. M.Eigen and L. DeMaeyer, "Technique of Organic Chemistry," VIII, Part 2. "Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions" Interscience, New York(1963)
3. E.F.Caldin, "Fast Reactions in Solution." John Wiley and Sons, New York(1964).
4. G.Czerlinski, "Chemical Relaxation," Marcel Dekker, New York(1966).
5. E.M. Eyring, "Fast Reactions in Solutions," in Survey of Progress in Chemistry II, A.F. Schott, Ed., Academic Press, New York, 57(1964).
6. S.S. Yun, Progr. in Chem. and Chem. Ind., **16**, 160(1976).
7. M.V. Smoluchowski, Z. Phys. Chem., **92**, 129(1917).
8. P.Debye, Trans. Electrochem. Soc., **82**, 265(1942).
9. S.W.Benson, "The Foundation of Chemical Kinetics," McGraw-Hill, New York(1960).
10. M. Eigen and K. Tamm, Z. Elektrochem., **66**, 107(1962).
11. K.Kustin, R.F.Pasternack and E.M. Weinstock, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 4610(1960).
12. H.B.Silber, Chem. Comm., 731(1971).
13. V.L. Garza and N. Purdie, J. Phys. Chem., **74**, 275(1970).
14. P.Hemmes and S.Petrucchi, J. Phys. Chem., **72**, 3986(1968).
15. J.Reuben and D.Fiat, J. Chem. Phys., **51**, 4909 (1969).
16. J.Reuben and D.Fiat, J. Chem. Phys., **51**, 4918(1969).
17. H.B. Silber, N.Scheinin, G. Atkinson and J.J. Grecsek, Faraday Trans. I (J. Chem. Soc.), **68**, 1200(1972).
18. M.M Farrow and N.Purdie, Inorg. Chem., **13**, 1211(1974).
19. G.Geier, Ber. Bunsenges Phys. Chem., **69**, 617(1965).
20. H.B. Silber, R.D.Farina and J.H. Sweinhart, Inorg. Chem., **8**, 819(1969).
21. S.S. Yun and J.L. Bear, J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 1041(1976).
22. S.S. Yun and J.L. Bear, Unpublished data, U of Houston.
23. S.S. Yun and J.L. Bear, J. Inorg. Nucl. Chem., **37**, 1757(1975).
24. A.J. Graffeo and J.L. Bear, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 1577(1968).
25. G.S. Darbari, F.Fittipaldi, S. Petrucci and P.Hemmes, Acustica, **25**, 125(1971).
26. G.A. Nyssen and D.W. Margerum, Inorg. Chem., **9**, 1814(1970).

27. D.P. Fay and N. Purdie, J.Phys, Chem., **74**, 1160(1971).
28. D.P. Fay, D. Litchinsky and N. Purdie, J.Phys. Chem., **73**, 544(1969).
29. M.M. Farrow, N. Purdie and E.M.Eyring, Inorg. Chem., **13**, 2024(1974).
30. M.M Farrow and N.Purdie Inorg. Chem., **13**, 2111(1974).

