

Lanthanides-L-proline 착물의 형성에 관한 열역학적 연구

崔任運 · 金永仁* · 崔星浩† · 玄明浩†

부산대학교 사범대학 화학교육과

†부산대학교 자연과학대학 화학과

(1992. 8. 17 접수)

Thermodynamic Parameters of Complexation of Lanthanides by L-proline

Im-Yeon Choi, Young-Inn Kim*, Sung-Nak Choi†, and Myung-Ho Hyun†

Department of Chemistry Education, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

†Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received August 17 1992)

요 약. 수용액내에서 란탄족 금속(III)이온과 광학 활성을 지닌 L-proline간의 안정도 상수(1:1)값들을 pH 적정 방법을 사용하여 이온강도 0.1M NaClO₄, 25°C 조건에서 구하였다. 안정도 상수값은 경란탄족과 중란탄족 금속 사이에 "gadolinium break" 현상을 나타내었으며, 리간드 산도와 안정도 상수값의 관계로부터 L-proline이 두자리 리간드로 작용함을 알 수 있었다. 열역학적 함수값(ΔH , ΔS)들을 같은 조건에서 엔탈피 적정 방법으로 구하였다. lanthanide(III)-L-proline 착물 형성은 흡열 반응 및 큰 엔트로피 변화량(ΔS)을 나타내었으며 엔트로피 변화량은 L-proline 고리의 견고성으로 인해 파랑의 탈수 효과에 의한 것으로 판단되었다. lanthanide(III)-anthranilate 착물 형성의 열역학적 함수값과 비교하여 본 결과, L-proline의 헤테로 고리 질소 원자와 카복실기가 결합에 참여하여 킬레이트를 형성하였으며, anthranilate와 L-proline 착물의 엔탈피 변화량(ΔH) 차이는 두 리간드 내에 존재하는 질소 원자의 염기도 차이에 의한 것으로 판단되었다.

ABSTRACT. The stability constants for lanthanides complexes with optically active L-proline (1:1) were determined in aqueous solution in the ionic medium of 0.1M NaClO₄ at 25°C using a pH titration method. The results show so called "gadolinium break" between lighter and heavier lanthanides. The linear relation between the stability constant ($\log\beta_1$) and the pK_a values of ligands indicates that L-proline acts as a bidentate ligand in the complexation. The thermodynamic parameters (ΔH and ΔS) were also determined using an enthalpy titration method at the same condition. The positive endothermic enthalpy change and positive entropy change clearly indicate that the driving force for the complexation is an entropy effect. The comparison of the thermodynamic parameters of L-proline complexes with anthranilate complexes supports the conclusion that the heterocyclic nitrogen atom and carboxylate of L-proline are involved in the chelate formation. The enthalpy values for L-proline are more positive than the ones for anthranilate complex. The difference in enthalpy change for the complex formation between L-proline complex and anthranilate complex is explained in terms of the basicity of the nitrogen donor atom in the ligand. The relatively large entropy change may be described by the extra dehydration related to the rigidity of L-proline ring.

서 론

광학활성을 갖는 L-proline¹ 또는 치환된 L-proline^{1,2}은 일부 전이금속과 안정한 킬레이트를 형성하여 리간드 교환 크로마토그래프(ligand exchange chromatograph)에 의한 극성물질 또는 라세미체의 분리시 키랄고정상(chiral stationary phase)으로 매우 효과적으로 사용되어 오고 있다. 리간드 교환 크로마토그래프의 분리능력은 사용하는 금속이온과 이동상(mobile phase)의 결합능력, 용매효과, 금속 이온 주위의 배위환경 및 입체적 영향 뿐 아니라, 금속 고정상의 안정도 등 매우 다양한 것으로 알려져 있다³. 그러나 현재까지 키랄고정상에 사용되는 금속이온은 Ni(II), Cu(II), Zn(II) 등 몇가지 전이금속에 국한되어 있다.

란탄족 금속(III)이온은 착물형성시 다른 전이금속에 비해 정전기적 상호작용이 크게 작용하여 카르복산(carboxylate) 또는 아미노카르복실산(amino-carboxylate)과 안정한 결합을 형성하며, 이들 화합물에 대한 열역학적 연구는 매우 활발히 진행되어 오고 있다^{3,4}. 최근에는 거대고리 아미노카르복실(macrocylic aminocarboxylate) 리간드에 대한 연구가 보고되었으며⁵, 이 경우 거대고리 내의 질소 원자 및 카르복실기의 산소원자가 결합에 참여하여 선형구조의 아미노카르복실에 비해 안정한 화합물을 형성하였다⁶.

그러나 상대적으로 헤테로고리 카르복실산(heterocyclic carboxylate)에 관한 연구는 적은 편이다. furoate⁷, α -picolinate^{4,8}, picolinate-N-oxide⁸, pyrazine-2-carboxylate⁹ 등이 보고되었으며, furoate 헤테로 산소원자는 란탄족 금속 이온과 결합을 형성하지 않는 반면, α -picolinate, pyrazine-2-carboxylate의 헤테로고리 질소원자는 결합에 참여하여 킬레이트를 형성하는 다양한 배위양상을 보여주고 있다.

본 연구에서는 질소원자를 포함하는 헤테로고리 카르복실산인 L-proline과 란탄족 금속이온(III)들과의 안정도(1:1)상수 측정 및 착물 형성시의 엔탈피(ΔH) 및 엔트로피(ΔS)변화량을 측정하여, 란탄족 금속이온들도 리간드교환 크로마토그래프에 이용할 수 있는 가능성을 알아보고자 하였다. 또한 광학활

성을 갖는 L-proline과 란탄족 이온간의 착물 형성에 관한 열역학적 정보는 극성물질 및 라세미체를 광학 분리 메커니즘을 이해하는데 유용하게 활용할 수 있을 것이다. lanthanide-L-proline의 착물 형성시 안정도 상수는 pH 적정방법(pH titration method)¹⁰에 의해 구하였으며, L-proline의 수소첨가반응 및 착물 형성시의 엔탈피 변화량은 단열 용해 열량계(adiabatic solution calorimeter)를 이용한 엔탈피 적정방법(enthalpy titration method)¹¹에 의해 직접 측정하였다. 모든 실험은 25.0°C, 이온 강도(μ) 0.1M NaClO₄ 용액에서 실시하였으며, 실험결과는 이미 보고된 여러가지 아미노카르복실산과의 열역학적 함수값들과 비교 검토하였다.

실 험

시 약. 열역학적 함수값 측정을 위한 lanthanide perchlorate 용액은 lanthanide oxide(Aldrich, Chemical Co. 99.99%)를 진한 HClO₄(Merck) 용액에 녹여 만들었다. lanthanide perchlorate 용액의 표정은 xylenol orange를 사용하여 표정된 EDTA 용액으로 적정하였다. L-proline(Fluka)은 표준 NaOH 용액으로 표정하여 사용하였으며, 모든 용액은 무수 NaClO₄(Merck)를 사용하여 이온 강도를 0.1M로 조절하였다.

기 기. pH 측정에는 Fisher Model 520 Digital pH/ion 계기 및 Fisher Standard Combination Electrode를 사용하였다. 단열 용해 열량계는 Tronac Model 450 Isoperibol Solution Calorimeter를 사용하였다. 용해 열량계의 온도 조절은 Tronac PTC 25 온도조절기를 사용하여 25±0.001°C로 유지하였으며, 용해 열량계의 온도보정을 위한 Digital Voltmeter는 HP Model 8902A를 사용하였다. 기록기는 Huston instrument 제품인 Fisher recordall series 5000을 사용하였고, 항온조는 Rauda model RM6를 사용하였다.

실 험. L-proline의 수소 해리 상수(K_{a1} , K_{a2})는 표준 NaOH 용액($9.653 \times 10^{-3} M$)과 표준 HCl 용액($9.500 \times 10^{-3} M$)을 사용하여 반중화(half neutralization) 방법에 의하여 구하였으며, L-proline 용액을 표준 NaOH 용액으로 적정할 때 종말점에 도달하는

NaOH 용액량의 1/2이 첨가되었을 때 용액의 pH가 pK_{a2} 가 된다. pK_{a1} 은 HCl로 적정하여 구하였다. pH는 pH 4, pH 7과 pH 10인 완충용액으로 보정하였으며, 0.001 단위까지 읽을 수 있었다. 이때 pH의 계기의 신뢰도는 ± 0.004 이며, 실험은 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 를 유지하도록 특별한 반응 용기(jacketed beaker)를 사용하였다. 안정화 상수의 측정은 $\text{pH} = pK_{a2}$ lathanide perchlorate ($\sim 1.0 \times 10^{-2} M$) 50 ml에 L-proline ($9.276 \times 10^{-3} M$)을 0.2~0.5 ml씩 첨가하여 10 ml 정도까지 적정하였다.

L-proline의 수소 첨가 엔탈피(enthalpy of protonation)는 L-proline 용액에 표준 NaOH 용액을 적정하여 구하였으며, 탄산족과의 착물 생성 열량을 측정할 목적으로 L-proline의 수용액을 만들어, 표준 HCl 용액으로 pH를 조절하여 사용하였다.

용해 열량계는 THAM[Tris(hydroxymethyl) aminomethane]의 수소 첨가 열량(heat of protonation)을 측정하여 확인하였으며, 이때 열량 측정 오차는 $\pm 0.6\%$ 이었다. 적정에 사용되는 반응물은 적정 실험전에 열량계의 물중탕에 약 2시간 넣어두어 반응물과 열량계의 온도가 일치하도록 하였으며, 반응물의 온도(25°C)는 기록기로 확인하였다.

착물 형성시 엔탈피 변화량은 탄산족 금속(III)용액($\sim 1.5 \times 10^{-2} M$) 50.00 ml를 취하여 반응셀에 넣고 L-proline 용액($2.0063 \times 10^{-1} M$) 2.00 ml를 뷰렛에 넣어 용해 열량계의 온도 평형을 시킨 후, 적정하여 반응열을 측정하였다. 적정시 pH 변화를 극소하기 위하여 $\text{pH} = pK_{a2}$ 로 조절하였으며, 실험조건에서 1:1 착물만을 생성시키기 위하여 리간드 전체 농도는 탄산 전체 농도의 1/2 이하로 유지시켰다.

모든 실험은 이온강도 $0.1 M$ NaClO_4 로 조절하여 25°C 에서 실시하였다.

결과 및 토의

L-proline의 산도 및 수소 첨가 반응의 열역학적 함수값을 반중화 방법 및 엔탈피 적정방법으로 구

하였으며 실험결과를 Table 1에 나타내었다.

lanthanide 1:1 착물형성시의 안정도상수 값은 pH 적정 방법을 이용하였으며, Table 2는 pH 적정 결과를 보여준다. 모든 실험 데이터에 있어 오차는 1 s.d.을 나타내었다.

Ln^{3+} 이온당 결합된 리간드의 평균수 \bar{n} 는 안정도상수, β_1 은 다음과 같은 관계를 갖는다¹⁰.

$$\bar{n}/(1-\bar{n}) = \beta_1[\text{L}], \quad [\text{L}] = \text{자유리간드 농도}$$

Fig. 1은 대표적으로 Eu^{3+} -L-proline 착물형성시의 $(\bar{n}/(1-\bar{n}))$ 에 대한 $[\text{L}]$ 을 도시한 것이며 좋은 직선 관계를 나타낸다. 안정도 상수값은 최소자승법을 이용하여 직선의 기울기로부터 계산하였으며, 그

Table 2. pH titration data for the formation reaction of Eu^{3+} -L-proline complex ($\mu = 0.1 M$ NaClO_4 , $T = 25.0^\circ\text{C}$)

Volume of titrant(ml)	pH	$[\text{L}] \times 10^4 (M)$	\bar{n}
1.0	3.034	0.606	0.010
1.5	3.025	1.054	0.013
2.0	3.016	1.460	0.016
2.5	3.000	1.495	0.025
3.0	2.988	1.675	0.032
3.5	2.978	1.912	0.037
4.0	2.971	2.260	0.040
4.5	2.961	2.432	0.047
5.0	2.954	2.723	0.051
5.5	2.945	2.887	0.057
6.0	2.938	3.125	0.062
6.5	2.934	3.495	0.064
7.0	2.927	3.689	0.069
7.5	2.923	4.019	0.072
8.0	2.917	4.226	0.076
8.5	2.912	4.468	0.081
9.0	2.907	4.692	0.085
9.5	2.899	4.737	0.092
10.0	2.893	4.873	0.098

*initial volume = 50.00 ml, initial pH = 3.062, $[\text{Eu}^{3+}] = 9.198 \times 10^{-3} M$ and $[\text{HL}] = 5.323 \times 10^{-3} M$, $[\text{L}^-]_T = 9.426 \times 10^{-3} M$.

Table 1. Thermodynamic parameters of L-proline ($\mu = 0.1 M$ NaClO_4 , $T = 25.0^\circ\text{C}$)

pK_{a2}	pK_{a1}	$-\Delta G_p(\text{kJM}^{-1})$	$\Delta H_p(\text{kJM}^{-1})$	$\Delta S_p(\text{kJM}^{-1})$
2.72 ± 0.01	10.54 ± 0.04	15.60 ± 0.20	0.13 ± 0.04	52.6 ± 2.2

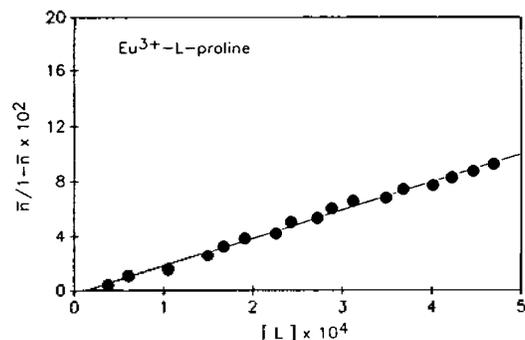


Fig. 1. Plot of $\bar{n}/(1-\bar{n})$ vs. $[L]$ for Eu^{3+} -L-proline.

결과는 Table 4에 나타내었다.

lanthanide(III)-L-proline 1:1 착물 형성시의 안정도 상수($\log\beta_1$)값은 2.12~3.16로 나타났으며 Cu^{2+} , Zn^{2+} 등 3d 전이금속 이온들에 비해서 안정도 상수값이 적지만 매우 안정된 착물을 형성하였다. 안정도 상수값은 La에서 Gd까지는 서서히 증가하다가 Gd를 기점으로 Yb까지 다소 감소하는 경향을 나타내어, 경란탄족원소(lighter lanthanides)와 중란탄족원소(heavier lanthanides) 사이에 소위 "gadolinium break"¹² 현상이 나타남을 관찰할 수 있었다.

Fig. 2는 Eu^{3+} 과 한 자리 리간드 또는 두 자리 리간드들의 $\log\beta_1$ 를 각 리간드들의 pK_a 에 도시한 것이다. 모든 데이터는 0.1M 이온 강도 내에서 얻은 값이다²¹. 정성적으로 비교할 때 pK_a 에 따라 $\log\beta_1$ 이 한 자리 또는 두 자리 리간드들에 각각 직선적으로 증가하는 경향을 보여주는데 본 실험에서 측정된 L-proline의 경우, 두 자리 리간드의 직선적 관계에 잘 일치하였다. 따라서 L-proline의 질소 원자가 전자 주개원자로서 결합에 참여하여 란탄족 금속과 킬레이트를 형성하여 착물을 안정화시키는 것으로 판단된다.

착물 형성시의 반응 열량을 구하기 위해 단일 용해 열량계를 이용하여 란탄 용액을 리간드 용액으로 적정하여 열량을 측정했으며, 이때 적정으로 인한 용액의 희석 열량(heat of dilution) 및 적정 전과 후의 pH 변화에 따른 물 생성 열량(heat of water formation)과 L-proline의 수소 첨가 열량을 포함한다¹¹. 희석 열량은 바탕용액(blank solution)을 리간드 용액으로 적정하여 구하였으며, 실험 결과가 이 열량을 무시할 수 있었다. 또한 물생성 열량은

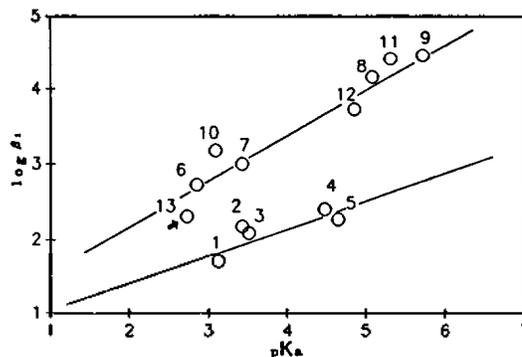


Fig. 2. Correlation of $\log\beta_1$ of the Eu^{3+} complexes with pK_a 's of the ligands. 1, furoic acid⁷; 2, thioglycolate¹³; 3, methoxyacetate¹³; 4, acetate¹³; 5, propionate¹³; 6, pyrazine-2-carboxylate⁹; 7, α -picolinate-N-oxide¹³; 8, α -picolinate¹³; 9, 1,4-cyclohexanedicarboxylate¹⁴; 10, croconate¹⁵; 11, malonate¹³; 12, glutarate¹⁴; 13, L-proline.

Table 3. Enthalpy titration data for the formation of 1:1 Eu^{3+} -L-proline complex ($\mu=0.1M$ NaClO_4 , $T=25.0^\circ\text{C}$)^a

Volume of titrant(ml)	Q Total (mJ)	Q Corrected (mJ)	$[L_r] \times 10^3$ (M)
1.0	1866	1824	3.934
1.1	2052	2006	4.319
1.2	2239	2119	4.702
1.3	2425	2371	5.084
1.4	2612	2553	5.465
1.5	2799	2736	5.844
1.6	2985	2918	6.221
1.7	3172	3101	6.597
1.8	3359	3283	6.972
1.9	3545	3466	7.345
2.0	3732	3648	7.716

^ainitial volume = 50.00 ml, $M_r = 1.9816 \times 10^{-2} M$ and initial pH = 3.134 final pH = 2.866.

문헌값¹⁶에서 $\Delta H_{\text{water}} = -55.81 \text{ kJ M}^{-1}$ 계산하였으며, L-proline의 수소 첨가 열량은 실험에서 직접 구하여 사용하였다.

Table 3은 대표적으로 Eu^{3+} 와 L-proline과의 착물형성에 따른 열량만을 나타낸 것으로 보정된 열량은 위와 여분의 열량을 제외한 것이며, 이로부터 착물 형성 반응의 엔탈피 변화량을 계산하였다.

본 연구 결과 Lanthanide-L-proline 계의 특성은

Table 4. Thermodynamic parameters for the formation of lanthanide-L-proline (1 : 1) complex ($\mu=0.1 M NaClO_4$, $T=25.0^\circ C$)

Metal	$\log\beta_1$	$-\Delta G_1(kJM^{-1})$	$\Delta H_1(kJM^{-1})$	$\Delta S_1(kJ^{-1}M^{-1})$
Cu ¹⁷	3.51 ± 0.05	20.30 ± 0.13	8.96 ± 0.03	97.2 ± 2.3
Zn ¹⁷	3.30 ± 0.05	18.85 ± 0.21	8.44 ± 0.03	90.8 ± 0.4
La	2.12 ± 0.06	12.07 ± 0.43	13.03 ± 0.13	84.2 ± 8.0
Nd	2.34 ± 0.65	13.36 ± 0.26	12.05 ± 0.22	85.2 ± 6.9
Sm	2.44 ± 0.17	13.92 ± 0.09	12.13 ± 0.12	87.4 ± 3.1
Eu	2.32 ± 0.04	13.23 ± 0.13	11.73 ± 0.13	83.7 ± 3.8
Gd	3.16 ± 1.23	18.01 ± 0.04	11.10 ± 0.39	97.6 ± 6.2
Dy	2.83 ± 0.45	16.14 ± 0.17	10.24 ± 0.17	88.5 ± 4.9
Ho	2.34 ± 0.08	13.38 ± 0.34	12.59 ± 0.38	87.1 ± 9.3
Er	2.51 ± 0.55	14.32 ± 0.08	12.52 ± 0.09	90.0 ± 2.5
Yb	2.32 ± 0.37	13.23 ± 0.12	12.38 ± 0.34	85.9 ± 6.6

Table 5. Thermodynamic parameters of some europium(III) complexes

Ligand	$-\Delta G_1(kJM^{-1})$	$\Delta H_1(kJM^{-1})$	$\Delta S_1(kJ^{-1}M^{-1})$	Ref
L-proline	13.23	11.73	83.7	This work
α -picolinate	20.58	-6.36	47.7	(4)
pyrazine-2-carboxylate	16.09	-0.29	53.0	(9)
anthranilate	24.31	4.60	97.01	(18)
acetate	11.59	6.11	59.11	(3a)
benzoate	13.81	12.09	87.03	(19) ^a

^aThis value is for Gd(III)-benzoate complex.

Cu²⁺, Zn²⁺와 마찬가지로 흡열반응 및 과량의 엔트로피(excess entropy) 효과로 나타났다. 란탄족 반응에 있어서 속착화합물(inner sphere complex) 형성시 엔탈피 및 엔트로피 변화는 수용액상에 이온들의 수화구조에서 물분자의 분리에 따른 수화구조 파괴에 지배받게 되어 ΔH 및 ΔS 의 값이 크게 증대하는 것으로 알려져 있다. L-proline의 ΔH 는 L-picolinate 및 pyrazine-2-carboxylate가 발열적으로 진행되는 것에 비해 흡열적으로 진행되었으며 매우 큰 ΔS 를 보여주었다.

α -picolinate⁴ 및 pyrazine-2-carboxylate⁹의 경우 pyridine 고리의 질소 원자가 결합에 참여하여 안정한 킬레이트를 형성하며, 이 경우 엔트로피 뿐만 아니라 엔탈피 효과에 의해 착물이 안정화되는 것으로 보고되었다.

Table 5에 Eu³⁺-L-proline 외에 몇 개의 아미노카르복실 리간드의 1:1 착물 형성의 열역학적 함수값을 적었다.

L-proline의 ΔS_1 변화량은 benzoate 및 anthranilate와 매우 비슷한 값을 보여준다. anthranilate¹⁸의 경우 아미노기의 질소 원자는 카르복실기와 함께 결합에 참여하여 두 자리 리간드로 작용하여 안정한 6-고리화합물의 킬레이트를 형성하며, benzoate¹⁹의 경우에는 비록 벤젠 고리의 공액효과에 의해 안정도가 증가하기는 하나 한자리 리간드로 작용하는 것으로 보고되었다.

따라서 두자리 리간드로 작용하는 L-proline의 경우, anthranilate와 비슷한 결합 형태를 이루는 것으로 예측된다. 그러나 ΔH_1 변화량은 L-proline의 경우, anthranilate에 비해 약 7.5 kJ/mol의 양의 값을 나타내어 흡열 반응이 진행되었다.

Choppin⁴ 등은 많은 아미노카르복실 리간드의 열역학적 실험결과, 리간드내의 질소 원자와 란탄 이온과의 반응에 의한 소위 잔여 엔탈피(residual enthalpy)는 질소 원자들의 전체 염기도 $pK_a(N)$ 에 약 3의 기울기로 정비례함을 보고하였다. Eu(III)과

많은 카르복실 리간드의 카르복실기(-COO)의 평균 엔탈피 변화량은 약 6.5 kJmole^{-1} 로써 잔여 엔탈피 변화량($\delta\Delta H_f$)은 $\delta\Delta H_f = -6.5n$ (n 은 carboxyl group 수)로 계산되어질 수 있다. 즉 잔여 엔탈피 변화량은 아미노카르복실 리간드에서 카르복실을 제외한 Eu(III)과 질소 원자와의 반응 엔탈피로써 anthranilate의 경우 $4.60 - 6.5 = -1.9 \text{ kJmole}^{-1}$ 인 반면, L-proline은 $11.73 - 6.5 = 5.23 \text{ kJmole}^{-1}$ 로 계산된다. 또한 두 리간드의 질소원자의 염기도 차이, $\delta pK_a(N) = 4.84 - 2.72 = 2.12 \text{ kJmole}^{-1}$ 이며, 따라서 Choppin의 관계식으로 계산되는 잔여 엔탈피 변화량은 6.36 kJmole^{-1} 로 계산되어, 실험에서 구한 엔탈피 변화량 차이와 유사한 결과를 보여준다. 즉 Eu(III)-anthranilate, L-proline과의 ΔH_f 차이는 두 리간드의 질소 원자의 염기도 차이에 기인함을 알 수 있다.

일반적으로 polyminocarboxylate ΔS 변화량은 carboxyl group 수에 따라 선형적 관계를 나타내나, DCTA(trans-1,2-diaminocyclohexane tetraacetate)의 경우 cyclohexane 고리의 경직성으로 인한 과량의 탈수효과에 의해 매우 큰 ΔS 를 보여주는 것으로 알려져 있다⁷. L-proline 화합물의 큰 ΔS 변화량도 DCTA와 마찬가지로 리간드의 L-proline 고리의 경직성에 의해 착물형성시 수반되는 과량의 탈수 효과에 의한 것으로 예측된다.

결 론

수용액 내에서 란탄 금속(III) 이온과 L-proline과의 1:1 착물형성 반응은 흡열적으로 진행되었으며, Cu^{2+} , Zn^{2+} 이온 보다는 안정도 상수값이 다소 떨어지기는 하나, L-proline 고리의 질소 원자가 결합에 참여하여 두자리 리간드로 작용하므로 안정한 킬레이트를 형성하였다. 착물 형성은 과량의 탈수 효과에 의해 큰 ΔS 를 나타내며, 엔트로피 효과에 의해 반응이 진행되었다. 란탄족 금속들의 열역학적 함수값(ΔH , ΔS)은 Cu^{2+} , Zn^{2+} 와 매우 비슷한 경향을 나타내어 란탄족 금속도 리간드 교환 크로마토그래프 분리시 키랄고정상으로 사용할 수 있을 것으로 예측된다.

본 연구는 1991년도 교육부 기초과학연구소 학

술연구조성비(BSRI-91-307) 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. W. H. Pirkle and T. C. Pochapsky, "Chiral Stationary Phase for the Direct LC Separation of Enantiomers", "Advanced in Chromatography", Vol. 27, 73 Marcel Dekker, Inc, (1987) and references therein.
2. (a) S. H. Lee, T. S. Oh, and H. W. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **13**(3), 280 (1992); (b) S. H. Lee, T. S. Oh, and H. W. Lee, *ibid.*, **13**(3), 285 (1992).
3. (a) G. Degischer and G. R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 2823 (1972); (b) I. Grenthe, *Acta. Chem. Scand.*, **18**, 283 (1964); (c) G. R. Choppin, A. Dadgar, and R. Stampfli, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 875 (1973); (d) G. R. Choppin and H. G. Friedman, *Inorg. Chem.*, **5**, 1599 (1966); (e) A. D. Jones and G. R. Choppin, *ibid.*, **31**, 3523 (1969); (f) G. R. Choppin and L. A. Martinez-Perez, *ibid.*, **7**, 2657 (1968).
4. (a) T. F. Gritmon, M. P. Goedken, and G. R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 2021 (1977); (b) M. P. Goedken and T. F. Gritmon, *ibid.*, **39**, 2025 (1977).
5. M. Kodama, T. Koike, A. B. Mahatma, and E. Kimura, *Inorg. Chem.*, **30**, 1270 (1991).
6. (a) M. F. Loncin, J. F. Desreux, E. Merciny, *Inorg. Chem.*, **25**, 2646 (1986); (b) E. Bruche, G. Laurenzy, and Z. Makra, *Inorg. Chimica Acta.*, **139**, 141 (1987); (c) M. Spirlet, J. Rebizant, J. F. Desreux, and M. F. Loncin, *Inorg. Chem.*, **23**, 359 (1984).
7. S. S. Yun, G. R. Choppin, and D. Blakeway, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 587 (1976).
8. H. Yoneda, G. R. Choppin, and J. L. Bear, *Inorg. Chem.*, **4**, 244 (1965).
9. S. S. Yun, I. H. Kim, and Y. I. Kim, *Thermochim. Acta.*, **162**, 341 (1990).
10. M. T. Beck, "Chemistry of Complex Equilibria" Van Nostrand Reinhold comp. London (1970).
11. D. J. Eatough, J. J. Christensen, and R. D. Isatt, "Experiments in Thermometric Titrimetry and Titration Calorimetry", Brigham Univ. Pre., Utah. (1973).

12. R. M. Smith, A. E. Martell, and R. J. Motekaitis, *Inorg. Chimica Acta*, **99**, 207 (1985).
13. D. D. Perrin, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes, part 2, Organic Ligands" and references therein, Pergamon Press (1979).
14. G. R. Choppin, A. Dadgar, and E. N. Rizkalla, *Inorg. Chem.*, **25**, 3581 (1986).
15. G. R. Choppin and E. Orebaugh, *Inorg. Chem.*, **17**, 8 (1978).
16. C. E. Vanderzee and J. A. Swanson, *J. Phy. Chem.*, **67**, 285 (1963).
17. I. Y. Choi and Y. I. Kim, unpublished results.
18. Y. I. Kim and S. S. Yun, *Thermochimica Acta*, **59**, 299 (1982).
19. Y. I. Kim, H. J. Park, S. N. Choi, and S. S. Yun, *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**, 2121 (1992).