

pH 변화에 따른 Tungstophosphates 화합물의 분자형태 변화에 대한 분광학적 연구

안범수[†]

대진대학교 자연과학대학 화학과
(2011년 8월 9일 접수 ; 2011년 9월 15일 채택)

A Study on the Molecular Changes of Tungstophosphate Species at Different pH Values using Spectroscopy

Beom-Shu Ahn[†]

Department of Chemistry, Dae Jin University, Pocheon 487-711, Korea
(Received August 9, 2011 ; Accepted September 15, 2011)

Abstract : All spectroscopic methods used in this work indicate the instability of tungstophosphates in aqueous solutions and considerable dependence on pH with regard to the dominant species present in the solution. UV spectroscopy indicates that some changes occur in the system but they cannot be specified. IR spectroscopy gives more information on the identification of the dominant species as a function the pH of the solution. NMR spectroscopy provides unique data, which can be used for more accurate interpretation of changes in the solution of various pH values. In the case of aqueous solutions of tungstophosphates, the parent anion was present only in a very acidic solution of ca. pH 1. Some differences in interpretation of the molecular species present under various experimental conditions can be ascribed to some extent to the diversity of chemical shifts of NMR. Under physiological conditions attained with the addition of NaOH, tungstophosphates was dominantly present in the form of the lacunary monovacant anion.

Keywords : polyoxometalates, tungstophosphate, spectroscopy, pH, reversibility.

1. 서론

여러 가지 구조를 갖는 polyoxometalates는 이론적으로나 응용적으로 흥미있는 화합물 중의 하나이다. 이 화합물은 크기, 구조, 전자와 양성자를 저장 전이 시키는 능력, 열 안정도, 격자 산소의 반응성, 높은 Bröndsted 산성도 등

에서 독특한 성질을 갖기 때문에 다양하게 이용될 수 있다. 그러므로 polyoxometalates는 좋은 촉매, 양성자 전도체, 광전도성 물질, 자기적 특성 물질, 그리고 생화학적 활성 물질로 다양하게 활용될 수 있을 것이다 [1-5]. 고체상태의 polyoxometalates 성질에 대해서는 어느 정도 알려져 있으나, 액체상에서의 특성에 대해서는 별로 밝혀지지 않았다. 이 화합물이 액체상에서 어떻게 만들어지고, 분해되는지 알아보는

[†]주저자 (E-mail : bsahn@daejin.ac.kr)

것은 분석적 측면, 생화학적 성질, 촉매 응용 등을 조사하기 위해서 매우 중요하고 의미 있는 일이라고 생각된다. 생화학적으로 polyoxometalates는 정상세포에 대해서 독성을 나타내지 않으나, 효소, 바이러스, 박테리아, 응고에 대해서는 선택적으로 억제 작용을 한다고 알려져 있다 [6,7]. Polyoxometalates는 수용액 상태에서 불안정하기 때문에 응용에 있어 여러 가지 제약을 받는데 이 화합물이 생화학 반응을 하는 동안 처음의 분자상태를 그대로 유지하는지 여부가 이 물질의 생리학적 활성 메카니즘과 관계된다고 생각된다. 생리학적 조건에서 실제 이 화합물이 어떤 형태로 작용하는지 알아보는 것은 흥미있는 일이 될 것이다.

Polyoxometalates는 여러 성질로 인해 산 촉매 산화반응에서 균일 또는 불균일 촉매로 사용되어 왔다 [8,9]. 이 물질의 촉매적 특성을 향상시키고 촉매과정의 메카니즘, 다른 지지체에서 활성화 착물의 형성, 촉매 착물의 형성 등을 조사하기 위해서는 활성화 화학물의 성질을 알아보는 것이 필수적이다. 용액에서 Keggin형 heteropoly acids의 안정도와 반응경로에 대해서는 어느 정도 알려져 있지만 [10-12], 결과가 서로 일치하지 않고 일관되지 않아 혼란스럽기도 하다. 실리콘, 인, 붕소를 중심 원소로, 텅스텐을 보조 원소로 갖는 Keggin 음이온의 분해 과정에 대해 연구한 바에 따르면 용액상에서 평형 반응은 $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{-8}$, $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{-10}$ 을 중간체로 갖는 3단계 과정을 거쳐 진행된다고 알려져 있다 [13,14]. Heteropoly acids의 안정성은 음이온 구조, 헤테로원자의 성질, 음이온을 이루는 주변 금속원자의 성질, 용액의 조건 등에 따라 달라진다고 볼 수 있다. 텅스텐이나, 몰리브덴을 갖는 polyoxometalates는 산성용액에서는 안정하나 pH가 증가 할수록 복잡한 과정을 거쳐 무기 생성물들의 혼합 형태를 만들고 결국에는 알칼리 형태로 바뀌게 된다. 그러나 평형 조성에서 완충제의 영향은 잘 알려지지 않으며, pH의 증가 또는 감소에 따라 평형에 도달하는데 얼마나 필요한지에 대해서도 아직 알려지지 않고 있다.

본 연구에서는 NaOH, HCl, Buffer 용액 등으로 pH를 조절하면서 여러 pH 수용액에서 tungstophosphates ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) 물질의 다양한 특성을 알아보고자 하였다. 서로 다른 세종류의 분광학적 방법이 사용되었으며 결과를 요약 비

교하여 여러 pH에서 어느 화학종이 가장 우세하게 존재하고 따라서 비슷한 생리학적 조건에서 가장 크게 영향을 나타내는지 조사하였다. 분광학적 스펙트럼으로 부터 용액중에 존재하는 화학물질의 확인을 통하여 tungstophosphates의 분해와 형성 과정의 가역성도 함께 조사하였다.

2. 실험

Tungstophosphates ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, WPA)는 기준에 알려진 방법을 이용하여 얻었고 [27], 그 밖의 화합물(analytical grade)은 Aldrich로부터 구입하여 사용하였다. 용액의 pH는 NaOH, HCl, phosphate buffer를 가하여 조절하였고, 유리전극 pH meter로 측정하였다. 2.5×10^{-5} M의 tungstophosphates 용액 UV 스펙트럼은 Cinta 10e spectrophotometer로 부터 얻었고, 여러 pH에서 5×10^{-2} M WPA 용액의 IR은 물을 증발시킨 후 고체 시료를 KBr pellet를 이용하여 $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ 파수에서 Perkin Elmer 950 spectrophotometer로 부터 얻었다. NMR은 Bruker 300 spectrometer를 사용하여 농도 5×10^{-2} M에서 얻을 수 있었다. Heteropoly acid의 Keggin 구조는 200 nm와 260 nm의 UV 영역에서 각각 $\text{O}_a \rightarrow \text{M}$, $\text{O}_b/\text{O}_c \rightarrow \text{M}$ 전이로 인한 흡수를 보여 주었다. 여러 pH에서 WPA 수용액의 UV 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다, pH 1.0에서 263 nm의 흡수 띠를 볼 수 있는데 이것은 Keggin 음이온의 $\text{O}_b/\text{O}_c \rightarrow \text{M}$ 전자 전이에서 기인한 것으로 pH 3.5에서는 253nm로 옮겨가고 있음을 알 수 있다. pH가 7.0으로 증가하여도 흡수 띠는 변하지 않고 일정하게 그대로 있다. 그러나 pH가 11.5로 되면서 이 흡수 띠가 사라지는 것을 관찰할 수 있는데 이는 Keggin 구조가 파괴되었음을 말해주는 것이라 할 수 있다. 이 결과를 보면 여러 pH 범위에서 다양한 구조가 존재한다는 것을 알 수 있는데 어떤 구조가 각 생성 단계에서 만들어 졌는지는 앞으로 더 많은 연구가 필요하다고 볼 수 있다. 253nm에서 최대 흡수 띠를 나타내는 구조는 pH가 3.5에서 7.0까지 안정하고 그 이상에서는 더 이상 안정하지 않다는 것을 말해준다. 아무튼 pH가 WPA의 안정성에 영향을 주고 WPA의 UV 스펙트럼이 pH

에 따라 변하는 것은 각 영역에서 WPA의 구조가 변하기 때문에 기인한다고 볼 수 있다.

3. 결과 및 고찰

시료의 IR 스펙트럼을 UV 에서와 같이 pH 1.0에서 11.5 까지 넓은 범위에 걸쳐 Fig. 2에 나타내었다. Na_2WO_4 의 띠는 시료의 스펙트럼과 서로 비교하기 위하여 함께 나타내었다. 5×10^{-2} M 농도, pH 1.0에서 WPA의 IR 스펙트럼을 보면 Keggin 음이온의 진동밴드 즉 $1080(\nu_{\text{as}} \text{ P-O}_a)$, $990(\nu_{\text{as}} \text{ W-O}_d)$, $890(\nu_{\text{as}} \text{ W-O}_b\text{-W})$, $810(\nu_{\text{as}} \text{ W-O}_c\text{-W}) \text{ cm}^{-1}$ 을 각각 나타내고 있다. pH 2.0이 되면 벌써 Keggin 음이온의 진동밴드와 관계된 띠에서 변화가 생김을 볼 수 있는데 일부는 사라지기 시작하는 반면, 일부는 새로 나타나고 있는데, 이것은 pH 7.0까지 그대로 유지되었다. 스펙트럼을 보면 P-O 신축진동으로 인한 띠(1080 cm^{-1})가 1100 과 1050 cm^{-1} 로 갈라짐을 알 수 있는데 이것은 Keggin 음이온의 T_d 대칭보다 낮은 대칭을 갖는 음이온 구조의 존재를 가리킨다. 이런 구조는 C_{3v} 대칭에 속하는 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{-7}$ 와 같은 형태의 구조를 하고 있다고 볼 수 있다. Keggin 음이온에서 텅스텐, 산소가 하나 비어있는 구조의 띠는 일반적으로 1085 , 1040 , 950 , 900 , 860 , 810 , 725 cm^{-1} 에서 나타나는데, Keggin 음이온의 그것과 조금 차이가 있음을 알 수 있다. IR 스펙트럼은 높은 pH에서 본래 음이온이 완전히 분해되어 tungstate와 phosphate 음이온으로 바뀌었음을 말해주고 있다.

여러 pH에 걸쳐 얻은 WPA 시료의 ^{31}P NMR를 보면(Fig. 3) 본래의 Keggin 음이온 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$ 은 -14.3ppm 에서 강한 피크를 나타내는 것을 볼 수 있으며 이것은 pH 1.0, 1.5에서 잘 보이다가 pH 2가 되면서 사라지는 것을 관찰할 수 있다. pH 1.5와 2.0 사이에서는 -12 ppm 부근에서 피크를 볼 수 있는데 이것은 두 개의 인 원자를 갖는 화합물 즉 $[\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{71}]^{-6}$, $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{-6}$ 와 같은 화합물이다. pH를 점점 증가시키면 3.5까지 약하게 남았던 -12 ppm 의 피크는 그 이상에서는 사라짐을 알 수 있고 새롭게 -9.9 ppm 에서 큰 피크가 나타나서 pH 7까지 유일하게 남아있는데 이는 Keggin 음이온에서 일부의 원자가 제거된 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{-7}$ 에 해

당한다고 볼 수 있다. NMR 스펙트럼을 보면 산성영역에서 Keggin 음이온의 분해가 단순하지 않고 복잡한 과정을 거치게 된다는 사실을 알 수 있다. pH 3.5와 5.0 사이에서 일부원자가 제거된 분자가 형성되기 전에 dimer 형태의 인 원자 화합물이 만들어진다는 사실을 알 수 있다. 그림에서 나타났듯이 pH 7.0까지는 Keggin 음이온에서 일부 원자가 없는 구조를 갖는 화합물만이 있었으나 pH 7.5가 되면서 새로운 화합물이 생기기 시작하여 pH 7.5와 8.0 사이에서 이온 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{-7}$ 가 거의 분해되고 다른 피크들이 나타났음을 볼 수 있다. pH 7.5와 8.0 사이에서 tungstophosphate에 큰 변화가 일어났고 그 이상의 pH에서는 분해 생성물인 phosphate와 tungstate이 존재하게 된다.

용액중에 존재하는 화합물의 확인을 통하여 분광학적 스펙트럼으로 부터 WPA의 분해와 형성 반응과정의 가역성을 조사하였다. 이 계가 매우 복잡하기 때문에 여러가지 요인들에 의해 평형, HPA 농도, pH 등이 영향을 받고 문헌에 있는 데이터들이 서로 일치하지 않는 경우도 생긴다. WPA 용액에 NaOH를 가하여 pH를 1.0에서 부터 점차 증가시켜 8.5 까지 이르게 한 후, 다시 HCl를 첨가하여 pH 1.0까지 다시 내려오게 하였다. Fig. 5는 이와같이 pH를 변화시키면서 얻은 WPA 용액의 UV 스펙트럼을 보여주고 있는데 pH 1.0에서 Keggin 음이온의 특성을 나타내는 흡수 띠가 263 nm 에서 나타나다가 pH 7.0에서 사라짐을 볼 수 있다. 그러나 pH 1.0이 되었을 때는 다시 나타나는 것을 보여준다. UV에서와 마찬가지로 pH를 변화시키면서 용액을 증발 시킨 후 얻은 IR 스펙트럼을 보면 pH가 7.0에서 1.0으로 감소하였을 때 Keggin 음이온이 다시 형성되고 있음을 확인할 수 있었다(Fig. 6). 그러나 pH가 8.5로 부터 감소되었을 때는 앞에서와 다른 모습을 볼 수 있는데 이는 완전한 가역이 일어나지 않는다는 사실을 말해준다. 그러므로 pH의 변화정도에 따라 완전한 가역성 대신에 부분적 가역성도 일어날 수 있음을 알 수 있다. Heteropoly 물질과 같은 화합물을 생화학적 목적에 이용할 경우 pH를 조절하기 위하여 Tris나 phosphate, acetate 같은 완충화합물들이 쓰이기도 한다.

분광학적 자료를 보면 수용액에서 WPA가 안정하지 않다는 사실을 알 수 있고, 용액 중에 존재하는 주 화합물에 대하여 pH의 의존성이

크다는 것을 알 수 있다. UV 스펙트럼을 보면 계에 어떤 변화가 일어났음을 볼 수 있으나 그것이 무엇인지는 확인이 되지 않는다. 그러나 IR을 보면 여러 pH에서 어느 화합물이 주성분인지 알 수 있다. 얻어진 결과를 보면 WPA 수용액에서 본래의 음이온은 강한 산성(pH 1)에서만 존재한다는 사실을 알 수 있었다. pH 1.0 - 3.5 범위의 수용액에서 WPA는 일차적으로 두개의 인 원자를 갖는 $[P_2W_{21}O_{71}]^{-6}$, $[P_2W_{20}O_{70}]^{-7}$, $[P_2W_{18}O_{62}]^{-6}$ 로 되고, pH 3.5 이상에서 이 이온들은 일부가 분해된 형태인 $[PW_{11}O_{39}]^{-7}$ 로 변하는데 이곳은 pH 7 까지 안정하여 주 성분을 이루고 있다. pH 7.5 - 8.0 사이에서 큰 변화가 생기는데 $[PW_{11}O_{39}]^{-7}$ 이 $(PW_9O_{34})^{-9}$ 로 바뀌고 pH 7.5이상에서 Keggin 음이온은 phosphate와 tungstate로 완전히 분해하였다.

IR과 UV 스펙트럼을 보완하고 구조를 좀 더 확인하기 위하여 여러 pH의 ^{31}P NMR를 조사하였다. NMR에서 보는 바와 같이 본래의 Keggin 음이온은 강한 산성용액에서 -14.3 ppm의 뚜렷한 피크를 나타내고 있으나 점점 사라진다. pH 2에서 나타나는 -12 ppm의 피크는 두개의 phosphorus 원자를 갖는 화합물에 해당되는데 pH를 더 증가시키면 작아지기 시작하여 사라지고 새로운 강한 피크가 나타나면서 pH 7.5 까지 유일하게 유지됨을 볼 수 있다. 이것은 Keggin 음이온에서 일부가 떨어진 형태의 분자에 $[PW_{11}O_{39}]^{-7}$ 해당 한다고 볼 수 있다. 그러므로 Keggin 음이온이 분해될 때 직접 되지 않고 산성용액에서 이분자 형태의 분자를 만들고 pH가 증가하면서 이것이 분해하여 최종 생성물을 형성한다고 볼 수 있다. pH 7.0에서 $(PW_{11}O_{39})^{-7}$ 분자가 거의 유일한 것이었으나 pH 8.0 부터 시작하여 알칼리성이 강해지면서 phosphate와 tungstate로 완전히 분해되어 3.5 ppm(HPO_4^{-2})과 5.1 ppm(PO_4^{-3})에서 각각 나타나고 있음을 알 수 있다. 여러 스펙트럼을 이용한 구조 분석을 이용하여 다양한 pH에서 WPA 화합물의 분해와 형성과정에 대한 가역성(reversibility)을 조사하였다. 산성 용액에서 시작하여 NaOH를 가하여 pH를 증가시키면서 구조를 확인하고, 알칼리성에서는 HCl 용액을 첨가 가하면서 pH가 1.0 까지 감소될 때의 구조를 살펴보았다. UV 스펙트럼은 pH 1.0에서 시작하여 각각 7.0, 8.5까지 pH를 증가하게 한 후

다시 1.0 까지 되돌아오게 하여 그 과정의 흡수 띠를 보았다. pH 1.0 에서 Keggin 음이온의 263 nm 특징적인 띠가 7.0에서 사라졌다가 다시 나타나고 있음을 보여주고 있다. IR에서도 같은 방법으로 실험을 하였는데 pH가 다시 본래의 위치로 왔을 때 UV에서와 비슷하게 Keggin 음이온을 관찰할 수 있었다. 따라서 pH가 변하면서 나타나는 분자구조는 pH가 다시 본래의 위치로 되돌아 왔을 때 가역적임을 확인 할 수 있다.

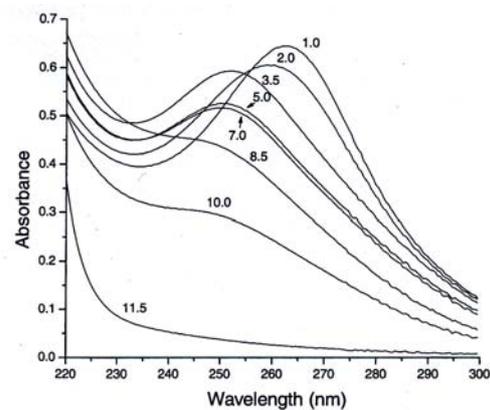


Fig. 1. UV spectra of WPA solutions at varying pH.

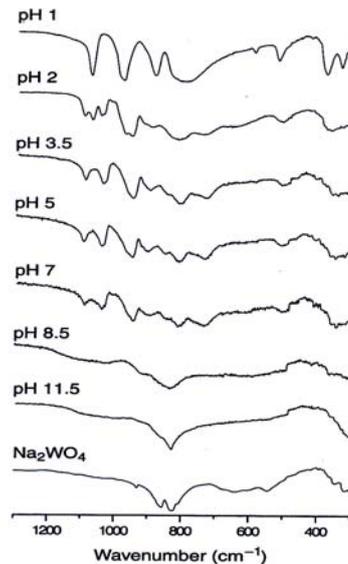


Fig. 2. IR spectra of WPA solutions at varying pH.

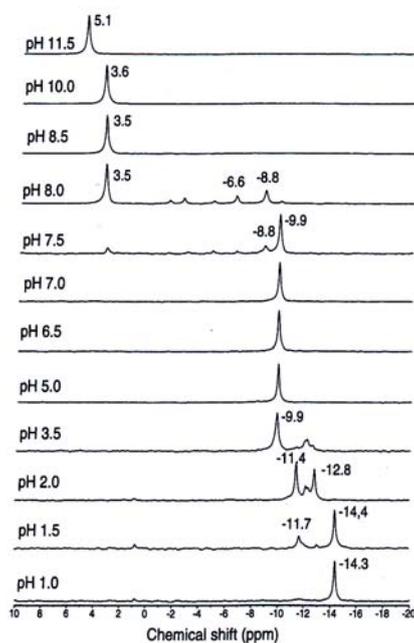


Fig. 3. ³¹P NMR spectra of WPA solutions at varying pH.

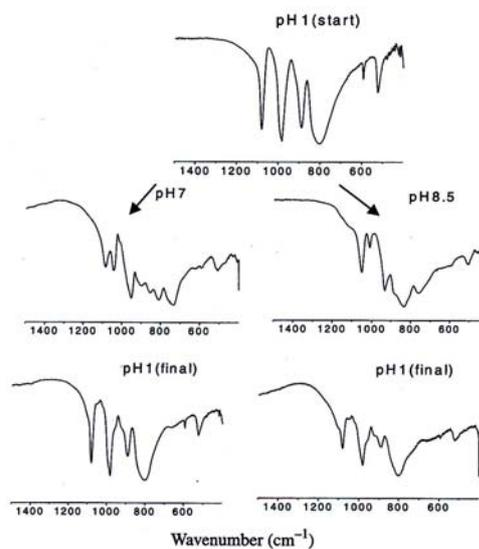


Fig. 5. IR spectra of WPA solutions at several pH values after HCl addition (left) with pH 7 and (right) with pH 8.5.

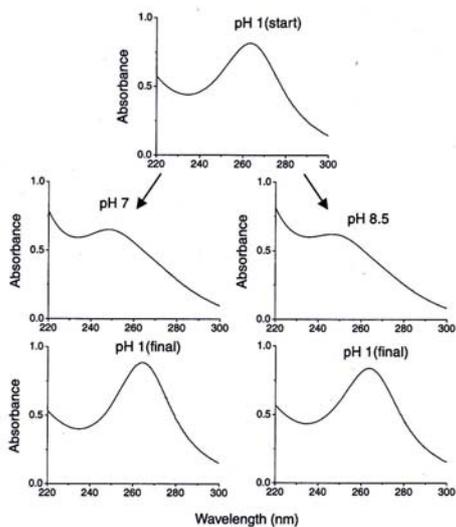


Fig. 4. UV spectra of WPA solutions at several pH values after HCl addition (left) with pH 7 and (right) with pH 8.5.

4. 결론

여러 종류의 스펙트럼을 이용하여 WPA 화합물이 pH가 변함에 따라 어떻게 변화하는지 살펴보았다. UV 스펙트럼의 최대 흡수 띠, IR에서의 흡수 스펙트럼 변화 그리고 ³¹P NMR에서의 chemical shift 변화를 통하여 용액의 산성도가 변함에 따라 달라지는 화합물의 형태를 확인할 수 있었다. WPA 수용액의 UV 스펙트럼은 pH 1.0에서 시작하여 각각 7.0, 8.5까지 pH를 증가시킨 후 다시 1.0 까지 되돌아오게 하여 그 과정의 흡수 띠를 보았다. pH 1.0에서 Keggin 음이온의 263 nm 특징적인 띠가 7.0에서 사라졌다가 본래의 상태가 되었을 때 다시 나타나고 있음을 보여주었다. IR에서도 같은 방법으로 실험을 하였는데 pH가 다시 본래의 위치로 왔을 때 UV에서와 비슷하게 Keggin 음이온을 관찰할 수 있었다. 따라서 pH가 변하면서 나타나는 분자구조는 pH가 다시 처음의 위치로 되돌아 왔을 때 가역적임을 확인할 수 있다. ³¹P NMR를 보면 Keggin 음이온은 pH 1에서 -14.3 ppm의 뚜렷한 피크를 나타내다 pH 증가

에 따라 점차 사라지면서 두개의 인 원자를 같은 화합물이 형성됨을 알 수 있다. pH를 더 증가시키면 새로운 강한 피크가 나타나면서 pH 7.0 까지 유일하게 유지됨을 볼 수 있는데 이것은 Keggin 음이온에서 일부가 떨어진 형태의 분자 $[PW_{11}O_{39}]^{-7}$ 에 해당 한다고 볼 수 있다. 그러나 pH 7.5부터 시작하여 알칼리성이 강해지면서 이 이온은 phosphate와 tungstate로 완전히 분해되어 3.5 ppm (HPO_4^{-2})과 5.1 ppm (PO_4^{-3})에서 새로운 피크를 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러므로 Keggin 음이온이 분해될 때 직접 되지 않고 산성용액에서 이분자 형태의 분자를 만들고 pH가 증가하면서 이것이 분해하여 최종 생성물을 형성한다고 볼 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2011년 대전대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometalates, 126, *Springer*, Berlin, Germany (1983).
2. C. Hill, Polyoxometalates from platonic solids to antiretroviral activity, *Chem. Rev.*, **98**, 1 (1998).
3. A. Muller and M. T. Pope, Polyoxometalates chemistry from topology via self-assembly to applications, 212, *Kluwer publishers*, Netherlands (2001).
4. U. Mioc, P. Colombari, and A. Novac, Aqueous preparation of spherical powders for varistor Applications, *J. Mol. Struct.* **218**, 123 (1990).
5. U. Moic, M. R. Todorovic, M. Davidovic, and P. Colombari, Effective synthesis of hydroxytriconazole, *Solid State Ionics*, **176**, 2837 (2005).
6. D. A. Judd, J. T. Rhule, and R. F. Schinazi, Influences of reactant concentrations on the synthesis of nanoparticles, *Chem. Rev.*, **98**, 327 (1998).
7. A. Teze and G. Herve, Investigation on stability in emulsion stabilized with different surface, *Inorg. Synth.*, **27**, 85 (1990).
8. H. S. Kim and N. H. Jeong, Light emitting properties of organic luminescent devices using zinc complexes, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **20**, 316 (2003).
9. A. Rodriguez and M. Moya, Surface tensions for the slat solutions and aqueous solutions, *Langmuir*, **12**, 4090 (1996).
10. B. K. Ku and S. W. Jeong, Effect of curing condition on the chemical compositions, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23**, 347 (2006).
11. M. C. Kim, C. S. Lee, and H. K. Park, Emulsion stability of water/oil emulsified fuel with emulsifier, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **25**, 395 (2008).
12. A. B. Foster and P. A. Lovell, Control of adhesive properties through structured particle design, *Polymer*, **50**, 1654 (2009).
13. Z. Chen, W. Li, and X. Hu, Influence of solution concentration on the hydrothermal preparation of crystallites, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1547 (2001).
14. T. Ung and P. Mulvany, Influence of coating on the rate of chemical reactions, *Langmuir*, **14**, 3740 (1998).
15. C. Santano, F. Cicoira, and P. Bellutti, Organic lighting method using concentric source electrode, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 163511 (2006).
16. X. Liu, W. Linghu, and K. Asami, Effects of solvent on fisher tropsh synthesis, *Appl. Catal. A. General*, **303**, 251 (2006).