

단 신

질소-산소 주개 원자를 가진 거대고리 화합물을 포함하는 고정상을 이용한 이옥소우라늄(VI) 이온의 분리

金 廷* · 鄭鶴鎮† · 柳漢俊† · 趙大榮† · 金始中†

서남대학교 화학과, †고려대학교 이과대학 화학과, ‡동신대학교 화학과

(1994. 5. 16 접수)

Separation of Dioxouranium(VI) Ion by Stationary Phase Containing Nitrogen-Oxygen Donor Macroyclic Compound

Jeong Kim*, Hak-Jin Jeong†, Han-Joon Yoo†, Dae-Young Cho†, and Si-Joong Kim†

Department of Chemistry, Seonam University, Namwon 590-170, Korea

†Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

‡Department of Chemistry, DongSin University, Naju 520-180, Korea

(Received May 16, 1994)

거대고리 화합물은 분자 고리내의 주개 원자와 고리 치환기의 종류에 따라 여러 금속 이온과 선택적인 착물을 형성하는 특징을 가지고 있어서 이들의 착물에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 이를 거대고리 화합물과 금속 이온간의 착물 형성에 대한 연구의 결과, 착물의 안정도에는 금속 이온과 거대고리 리간드간의 상대적인 크기, 고리내의 주개 원자의 종류와 수, 리간드의 염기도, 고리내 주개 원자의 배열, 금속 이온의 전하, 거대고리 화합물의 입체적 구조 및 용매의 성질 등이 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.¹

이와 같은 기초 연구에서 얻어진 착물의 안정도를 토대로 각 금속 이온에 대한 거대고리 화합물의 인식 기능을 응용한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다. 그 중에서 거대고리 화합물을 포함하는 고정상을 합성하여 금속 이온의 분리를 시도한 연구는 분석화학 분야 뿐만 아니라 환경에 관련된 여러 분야의 관심을 끌고 있다. 거대고리 화합물을 포함하는 고정상의 합성 방법은 대체로 거대고리 화합물에 진알킬사슬을 치환시켜 실리카 겔에 흡착시키는 것^{2~4}과 거대고리 화합물을 작용기로 갖는 중합체를 합성하는 방법^{5~9}이 많이 사용되어 왔으며, 최근에는 거대고리 화합물을 실리카 겔에 직접 결합시키는

방법도 개발되었다.^{10~14}

이러한 고정상들의 금속 이온에 대한 친화력에는 고정상에 포함된 거대고리 화합물의 금속 이온에 대한 친화력, 즉, 착물의 안정도 상수가 가장 큰 영향을 미치고 있으며,^{6,14} 그 밖에 음이온의 종류² 및 용리액의 산도⁹가 금속 이온의 분리 정도를 결정하는 요인임이 알려져 있다.

본 연구에서는 질소와 산소 주개 원자를 가지므로 전이 금속 및 중금속 이온과 안정한 착물을 형성하는 거대고리 화합물인 1,12-diaza-3,4; 9,10-dibenzo-5,8-dioxacyclopentadecane($NtnOenH_4$, 1)과 Nd^{3+} 및 UO_2^{2+} 이온간의 착물 형성에 대한 안정도 상수를 조사하고, $NtnOenH_4$ 의 질소 원자에 결합한 수소 대신에 hexadecyl기를 치환시킨 N,N -dihexadecyl-1,12-diaza-3,4; 9,10-dibenzo-5,8-dioxacyclo-pentadecane(hexadecyl- $NtnOenH_4$, 3)을 합성하여 실리카 겔에 흡착시킨 후 이를 고정상으로 사용하여 UO_2^{2+} 이온의 분리를 시도하였다.

실험

시약. 메탄올은 마그네슘과 요오드를 사용하여 정제한 후에 사용하였고, 물은 1차 증류수에 소량의

과망간산 칼륨을 가하여 중류한 2차 중류수를 사용하였다. 질산은 Merck사 제품 G.R.급 시약을 사용하였고, 산의 농도는 KOH 용액으로 적정하여 결정하였다. 금속염인 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 Merck사 제품 G.R.급 시약, 그리고 KNO_3 및 KOH는 Kanto사 제품 G.R.급 시약을 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다. Thionyl chloride와 monochloro acetic acid는 Kanto사 제품 E.P.급 시약을 사용하였고, 발색제 Arsenazo-III는 Merck사 제품 G.R.급을, 그리고 실리카겔은 70~230 mesh의 Merck사 제품을 사용하였다.

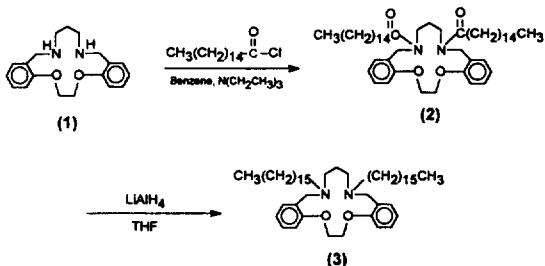
고정상의 합성. NtnOenH_4 는 Lindoy¹⁵ 등의 방법에 의해 합성하였다. 알킬기가 치환된 리간드는 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 즉, palmitic acid 25.6 g(0.1몰)을 벤젠 50 mL에 녹인 다음, 50 mL의 벤젠에 SOCl_2 17.8 g(0.15몰)을 녹인 용액을 한 방울씩 가하면서 질소 분위기에서 5시간 반응시켰다. 반응물이 오일 상태가 될 때까지 중류한 후 진공 중류로 정제하여 palmitoyl chloride를 합성하였다.



NtnOenH_4 3.13 g(0.01몰)과 triethyl amine 2.53 g(0.025몰)을 50 mL의 벤젠에 녹인 후, 50 mL의 벤젠에 palmitoyl chloride 6.32 g(0.025몰)을 녹인 용액을 한 방울씩 가하였다. 이 용액을 55 °C로 유지

시키면서 3시간 반응시킨 다음 실온까지 식히고 여과하였다. 이를 디에틸 에테르로 정제하여 palmitoyl-NtnOenH₄(2)를 합성하였다.

이렇게 합성한 palmitoyl-NtnOenH₄ 0.5 g(6.5×10^{-4} 몰)을 THF 100 mL에 녹이고, LiAlH_4 0.025 g(3.25×10^{-3} 몰)을 THF 300 mL에 녹인 용액에 한 방울씩 가한 후, 질소 분위기에서 18시간 환류시키고, 고체 상태의 생성물이 생길 때까지 중류시킨 후, 디에틸 에테르에서 정제하여 hexadecyl-NtnOenH₄(3)를 합성하였다.



이 화합물의 녹는점은 45~47 °C였으며, ¹H NMR 스펙트럼(Fig. 1)에서 0.91(-CH₃), 1.25(-CH₂), 1.48~1.70(-NCH₂CH₂), 2.32(-NCH₂), 3.62(-ArCH₂), 4.32(-OCH₂), 7.0~7.8(Ar-H), IR 스펙트럼에서 C=O 신호의 사라짐, 그리고 mass 스펙트럼(M.W. 760)으로부터 생성물을 확인하였다. 원소 분석 결과는 다음과 같았다. $\text{C}_{51}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_2$; 측정치: C, 80.15%; H, 11.58%; N, 3.52%; 계산치: C, 80.44%; H, 11.67%;

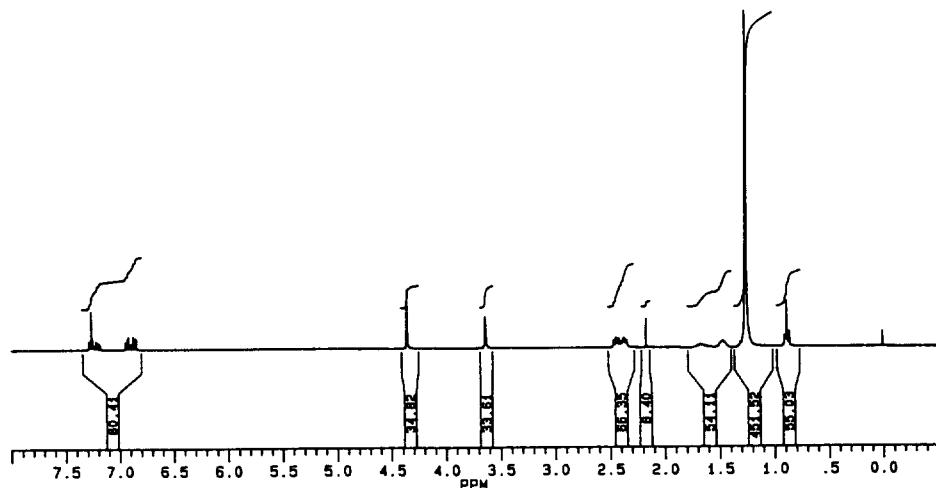


Fig. 1. ¹H NMR spectra of hexadecyl-NtnOenH₄.

N, 3.68%.

관크로마토그래피의 고정상은 110 °C에서 15시간 방치하여 활성화시킨 실리카 겔과 질량비로 10%의 hexadecyl-NtnOenH₄를 클로로포름에 넣은 후, 클로로포름을 증발시켜 hexadecyl-NtnOenH₄를 실리카 겔의 표면에 입혀서 제조하였다.

이렇게 얻은 고정상을 사용하여 UO₂²⁺, Cu²⁺ 및 Nd³⁺ 이온의 혼합물로부터 UO₂²⁺ 이온의 분리를 시도하였다.

측정기기. 원소 분석에는 Elementar Analysensysteme의 Vario E1을 사용하였으며, 전위차 적정은 전위차계(Fisher-Accumment Model 525 pH/Ion Meter)와 결합 전극(Orion Combination Electrode Cat. No. 810200)을 사용하여 행하였다. UV/VIS 스펙트럼은 Shimadzu W-240 분광광도계를 사용하여 얻었으며, 이 때 용액은 1 cm quartz. cell을 사용하였다. IR 스펙트럼은 Bruker IFS-45를 사용하여 얻었고, NMR 스펙트럼은 Bruker AC-300p 300 MHz FT-NMR 분광기를 사용하여 얻었다. Cu(NO₃)₂·6H₂O의 정량은 Perkin-Elmer A.A.2380을 이용하여 행하였다.

실험방법. NtnOenH₄의 양성자화 상수 및 금속착물의 안정도 상수의 결정에 사용된 pH 미터는 phthalate와 phosphate 완충 용액을 사용하여 보정하였고, 모든 수용액은 KNO₃를 사용하여 이온 강도를 0.1로 조절하였다. 리간드의 양성자 첨가 평형 상수 및 착물의 안정도 상수는 리간드 및 금속 염의 농도를 약 1.0×10⁻³ M, 산의 농도를 2.5×10⁻³ M로 하여 0.0653 M의 KOH 수용액으로 적정하여 측정하였으며, Beck¹⁶ 등이 제안한 식을 이용하여 이미 보고된 바와 같은 방법으로 그래프적 처리에 의해 결정하였다.¹⁷

크로마토그래피의 관내에서 pH 변화에 따른 UO₂²⁺ 이온의 흡착 특성을 조사하기 위하여 1×10⁻³~1×10⁻² M의 금속염 용액을 만들어 질산 또는 암모니아 수로 pH를 조절한 후 5 g의 충진제를 채운 관에 천천히 통과시켜 충분히 흡착시키고, 0.1 M HNO₃ 용액으로 흡착된 금속 이온을 용출시킨 다음 UO₂²⁺와 Nd³⁺ 이온은 Arsenazo-III로 발색시켜 665 nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였고, Cu²⁺ 이온은 원자 흡광 분석법에 의해 정량하였다.

금속 이온의 분리 실험에서는 95% 메탄올을 용리액으로 사용하였다. 70~230 mesh의 충진제를 95% 메탄올에 풀어 내경 2 cm의 파이렉스 유리관에 높이가 14 cm가 되도록 채우고 용리액으로 충분히 씻어주었다. Nd³⁺, Cu²⁺ 및 UO₂²⁺ 이온의 농도가 각각 1×10⁻² M인 혼합 용액 0.1 mL을 분리관의 상단에 흡착시켰다. 용리액의 pH는 HNO₃로 조절하였으며, 이 때, pH 미터는 옥살산 염과 숙신산염의 완충 용액으로 보정하였다.

결과 및 고찰

금속이온의 흡착특성. 거대고리 화합물을 포함하는 고정상을 이용한 금속 이온의 분리 가능성은 금속 이온과 거대고리 리간드간의 착물 형성에 대한 안정도 상수로부터 예측할 수 있다. 즉, 착물의 안정도 상수가 클수록 금속 이온과 고정상간의 친화력이 증가될 것이므로 고정상내에서 금속 이온의 머무름 시간은 길어질 것이다.

NtnOenH₄ 리간드는 전이금속, 후전이금속 및 희토류 금속 이온과 안정한 착물을 형성하는 것으로 알려져 있다.^{15,17} Table 1은 NtnOenH₄ 리간드의 UO₂²⁺, Nd³⁺ 및 Cu²⁺ 금속 착물에 대한 안정도 상수를 나타낸 것이다. Table 1을 보면 NtnOenH₄ 리간드의 금속 착물에 대한 안정도 상수, log K값은 Nd³⁺<Cu²⁺<UO₂²⁺의 순이다. 그러므로 NtnOenH₄를 포함하는 고정상에서 각 금속 이온의 머무름 시간은 Nd³⁺<Cu²⁺<UO₂²⁺의 순이 될 것임을 예측할 수 있다.

그러나 고정상으로 사용한 hexadecyl-NtnOenH₄는 NtnOenH₄에 진 알킬 사슬을 치환시킨 diamine 이므로 물이나 알코올에 녹지 않는다. 그러므로 금속

Table 1. Stability constants of NtnOenH₄ macrocyclic ligands with metal ions in aqueous solutions at 25 °C

Metal ion	Stability constant (log K)
UO ₂ ²⁺	11.4
Nd ³⁺	4.62
Cu ²⁺	6.94 ^a

^aKim, J.; Yoon, C. J.; Park, H. B.; Kim, S. J. *J. Kor. Chem. Soc.* 1991, 35, 119.

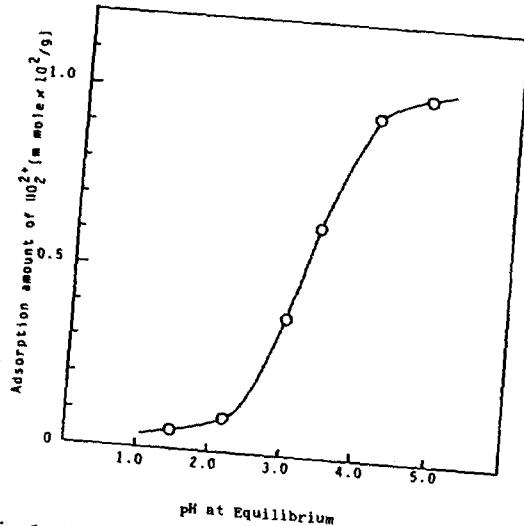


Fig. 2. Amount of UO_2^{2+} ion adsorbed on stationary phase at various pH in 95% methanol.

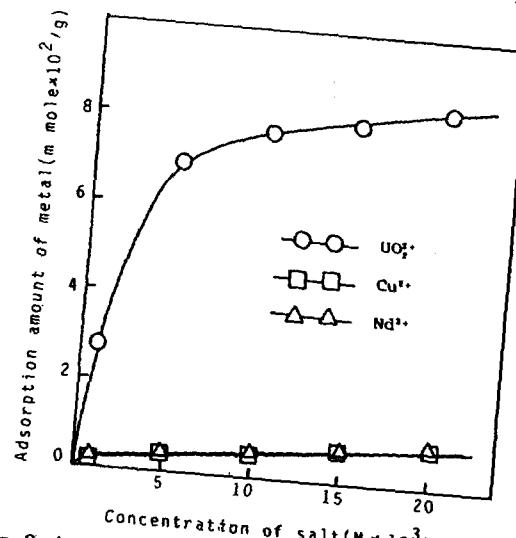


Fig. 3. Adsorption of metal cations on stationary phase at various concentration of metal cations at $\text{pH}=3.0$

이온과 고정상간의 치물 형성에 따른 안정도 상수를 측정할 수 없을 뿐만 아니라 산성 용액에서는 리간드의 질소가 양성자화되어 금속 이온에 대한 고정상의 흡착 능력도 줄어들 것임을 예측할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 치물의 안정도 상수 대신 분배 계수를 구하여 금속 이온의 분리 가능성을 알아보았다. Kimura² 등의 연구에 의해 거대고리 화합물에 소수성 작용기를 치환시킨 고정상의 금속 이온에 대한 친화력은 물에서 보다 알코올에서 더 증가함이 알려졌기 때문에 본 연구에서는 95% 메탄올을 용매로 사용하였다. 분배 계수를 구하기 전에 먼저 금속 이온의 흡착이 가능한 산도 영역을 알아보기 위하여 고정상에 가장 잘 흡착될 것으로 예상되는 UO_2^{2+} 이온에 대해서 pH 변화에 따른 흡착 특성을 조사하였다. Fig. 2는 이를 나타낸 것이다. Fig. 2를 보면 pH=2.5 이상에서는 고정상의 흡착 능력이 급격하게 증가하고 있다. 따라서 금속 이온의 분리는 pH=2.5 이상에서 가능할 것이라는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 pH=3.0인 95% 메탄올에서 구한 UO_2^{2+} , Nd^{3+} 및 Cu^{2+} 이온의 농도 변화에 따른 흡착곡선을 보인 것이다. 치물 형성이 잘되는 UO_2^{2+} 이온은 흡착이 잘되며, 치물을 잘 형성하지 않는 Nd^{3+} 및 Cu^{2+} 이온은 적은 흡착을 나타내고 있다.

이들 평형의 결과로부터 분배 계수와 분리 인자를

Table 2. Distribution coefficients and separation factors of metal cations in 95% methanol solutions

Cation	Distr. Coeff. (mL/g)	Sep. factor
UO_2^{2+}	3.6	18
Cu^{2+}	0.24	1.2
Nd^{3+}	0.20	1.0

다음 식에 의해 계산하였다.

$$D(M^{n+}) = \frac{\{\text{고정상 중의 } M^{n+} \text{의 농도}(mmol/g)\}}{\{\text{용액 중의 } M^{n+} \text{의 농도}(mmol/g)\}}$$

$$\alpha(M^{n+}/N^{n+}) = D(M^{n+})/D(N^{n+})$$

여기서 $D(M^{n+})$ 와 $D(N^{n+})$ 는 금속 양이온 M^{n+} 와 N^{n+} 의 분배 계수이며, (M^{n+}/N^{n+}) 는 N^{n+} 에 대한 M^{n+} 의 상대 분리 인자이다. Table 2는 이를 식에 의한 계산 결과를 나타낸 것이다.

Table 2를 보면 분배 계수와 분리 인자는 $\text{UO}_2^{2+} \gg \text{Cu}^{2+} \approx \text{Nd}^{3+}$ 의 순으로써 UO_2^{2+} 의 높은 분배 계수는 NtnOenH_4 치물을 안정도 상수로부터 예측한 결과와 잘 일치하고 있다. 그러나 NtnOenH_4 의 Cu^{2+} 치물에 대한 안정도 상수는 6.94로써, 상당히 안정한 치물을 형성하고 있지만 고정상에서의 분배 계수는 0.24로써 예상보다 훨씬 작은 값일 뿐만 아니

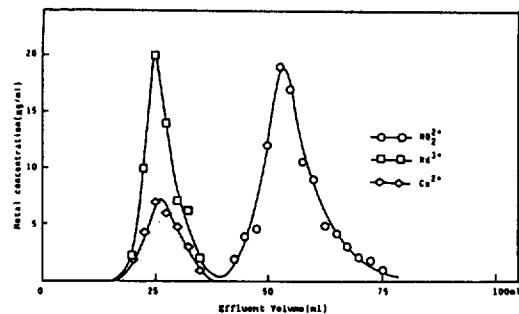


Fig. 4. Elution curve for Nd³⁺-Cu²⁺-UO₂²⁺ mixture; Eluent: pH=3.0, 95% methanol, Elution rate: 1 mL/min.

라 안정도 상수가 4.62인 Nd³⁺ 이온과 거의 같은 값을 나타내었다. 이와 같은 현상이 나타난 것은 hexadecyl-NtnOenH₄의 금속 이온에 대한 친화력이 NtnOenH₄에 비해 현저히 감소했음을 의미한다. Merlin¹⁴ 등의 연구에 의하면 거대고리 화합물을 포함하는 고정상의 금속 이온에 대한 친화력은 고정상의 구조상 요인과 용매 효과 등에 의해 순수한 거대고리 리간드 착물의 안정도 상수에 비해 log값으로 1~2 정도가 감소하고 있다. 본 연구의 고정상으로 사용된 hexadecyl-NtnOenH₄는 NtnOenH₄에 알킬기를 붙인 것이므로 금속 이온과의 착물 형성시 치환기인 알킬 사슬에 의해서 입체적인 장애를 받을 것이고 금속 이온은 용액 상태의 착물 형성이 아닌 실리카겔의 표면에 임혀진 리간드와의 흡착이므로 흡착능은 크게 감소하게 될 것이다. 또한 용리액의 산도가 pH=3.0인 상태이므로 고정상의 질소 주개 원자는 양성자화되어 금속 이온에 대한 친화력은 더욱 감소할 것이다. 따라서 Nd³⁺와 Cu²⁺ 이온은 고정상에 거의 흡착되지 않으며, 착물의 안정도가 이들보다 훨씬 더 강한 UO₂²⁺ 이온만이 흡착됨을 알 수 있다.

금속 이온의 분리. 질산으로 산도를 조절한 pH=3.0의 95% 메탄올 용리액을 사용하여 얻은 크로마토그램을 Fig. 4에 보였다. Fig. 4를 보면 UO₂²⁺ 이온은 Nd³⁺와 Cu²⁺ 이온으로부터 효과적으로 분리되었지만 Nd³⁺ 이온과 Cu²⁺ 이온은 거의 같은 위치에서 용리되었다. 이는 Table 2의 분배 계수와 분리 인자로부터 예측된 결과와 잘 일치하는 것

이다. 즉, UO₂²⁺ 이온의 분리 인자는 Cu²⁺ 이온이나 Nd³⁺ 이온에 비해 상대적으로 큰 값을 갖는데 비하여 Nd³⁺과 Cu²⁺ 이온의 분리 인자는 거의 같은 값을 가지므로 UO₂²⁺ 이온은 Cu²⁺ 이온이나 Nd³⁺ 이온과는 다른 위치에서 용리되었고 Cu²⁺ 이온과 Nd³⁺ 이온은 거의 같은 위치에서 용리되었다.

이상의 결과로부터 Nd³⁺ 및 Cu²⁺ 이온으로부터 UO₂²⁺ 이온의 분리 뿐만 아니라 거의 비슷한 크기의 착물의 안정도 상수를 가진 란탄족 이온 및 전이 금속 이온군으로부터 UO₂²⁺ 이온의 분리가 가능할 것이라 예상된다.

본 연구는 1991년도 교육부 국내교류교수연구비 및 1992년도 교육부 학술연구조성비의 일부에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

인용 문헌

- Melson, G. A. *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*; Plenum Press: New York, 1979; pp 145~166.
- Kimura, K.; Hayata, E.; Shono, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 271.
- Kimura, K.; Harino, H.; Hayata, E.; Shono, T. *Anal. Chem.* **1986**, 58, 2233.
- Cssidy, R. M.; Elchuk, S. *Anal. Chem.* **1982**, 54, 1588.
- Hayashita, T.; Lee, J. H.; Chen, S.; Bartsch, R. A. *Anal. Chem.* **1991**, 63, 1884.
- Hayashita, T.; Noguchi, H.; Oka, H.; Igawa, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 39, 561.
- Hayashita, T.; Koo, M. J.; Lee, J. C.; Kim, J. S.; Krzykowski, J.; Bartsch, R. *Anal. Chem.* **1990**, 62, 2283.
- Montanari, F.; Tundo, P. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2125.
- Suh, M. H.; Eom, T. Y.; Suh, I. S.; Kim, S. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1987**, 8, 366.
- Anzai, J.; Sakada, Y.; Ueno, A.; Osa, T. *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, 3, 399.
- Izatt, R.; Bruening, R.; Bruening, M.; Tarbet, B.; Krakowiak, K.; Bradshaw, J.; Christensen, J. *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1826.
- Bruening, R.; Tarbet, B.; Krakowiak, K.; Bruening, M.; Izatt, R.; Bradshaw, J. *Anal. Chem.* **1991**,

- 63, 1014.
13. Waddell, T.; Leyden, D. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2406.
14. Merlin, L.; Bruening, R.; Mitchell, D.; Bradshaw, J.; Izatt, R. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 21.
15. Adam, K.; Leong, A.; Lindoy, L.; Lip, H.; Skelton, B.; White, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4645.
16. Beck, N. *The Chemistry of Complex Equilibria*; Van Nostrand Reinhold: London, 1970.
17. Kim, J.; Park, H. B.; Yoon, C. J.; Kim, S. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1991**, *35*, 119.