

有機할로젠化合物的 放射化 Thin Layer Chromatography

原子力研究所 化學研究室

金 裕 善 · 金 純 玉 · 金 奇 洙

(1966. 12. 29 受理)

Radio Thin Layer Chromatography of Organic Halogen Compounds

by

YOU SUN KIM, SOON OK KIM, AND KI SOO KIM

Chemistry Division, Atomic Energy Research Institute

(Received December 29, 1966)

Abstract

Radio thin layer chromatography of organic halogen compounds by neutron irradiation technique was investigated for the purpose of identifying and separating the mixture of halogen compounds. It was found that various halides, organic acids, and aldehyde gave a distinct developing peak both in cases of individual compound and a mixture of two or three components when the samples were developed by solvent methanol. But poly chlorinated compounds and aromatic or alicyclic chlorides gave more than one component peak when the sample was developed after neutron irradiation. Rf value of each compound was distinct and reproducible. The procedures were described and validity of the present method is discussed.

要 約

有機할로젠化合物的 分離方法으로써 試料의 中性子照射에 의한 放射化 Thin Layer Chromatography 를 Methanol 을 展開溶媒로 하여 研究한 結果 各種 할라이드, 할로젠酸, 할로젠알데하이드 등에서 銳敏한 展開 Peak 를 얻었으며 混合物의 展開에서도 定性確認에 充分한 分離 Peak 를 얻었다. 多할로젠化合物, 芳香核鹽化合物에 있어서는 試料의 中性子線 照射에 의하여 한 個 以上の 放射化할로젠化合物이 生成되어 確認이 困難하였으며 其他 할로젠 化合物에서는 再現性있는 Rf 值을 얻을 수 있었다. 그리고 實驗方法을 記述하고 本 方法의 有用性에 關하여 論議하였다.

序 論

微量의 有機할로젠化合物的 分離 및 確認에 Chromatography 方法을 應用하는데 關하여서는 Paper Partition 法이 많이 利用되어 왔으나 이 때 使用되는 着色劑가 化合物의 構造에 따라서는 充分한 色을 나타내지 못하므로 放射性同位元素를 追跡者(Tracer)로 利用하여 展開된 試料를 確認하는 方法이 많이 開發되어 왔다⁽¹⁾.

특히 有機클로린化合物에 對하여서는 追跡者로 使用될 放射性同位元素가 價格問題로 入手하기 容易하지 않고 放射性同位元素와 有機할로젠化合物 中の 할로젠과의 交換反應速度가 化合物의 構造에 따라서 差異가 있으므로 混合物의 展開確認이 원활하지 못하고 放射性同位元素로 有機할로젠化合物을 따로 標識하여 追跡者로 使用하기에는 操作이 너무 複雜하여 不便하므로 이 方式은 標識되기 쉬운 化合物에만 局限되어 왔다.

따라서 一般성이 있는 방법이 될 수 없다. 이러한 問題를 解決하여 주는 方法으로 展開한 濾紙를 中性子에 照射하여 放射化시켜 展開試料를 確認하는 方式을 앞서 研究한 바 있으며⁽²⁾, 그 結果 各種 有機할로젠 化合物을 確認하는 데 有用한 方法이라는 것이 究明된 바 있다. 이 방식에 依하면 特別히 追跡者를 使用하지 않고서도 展開試料의 位置 및 量을 알 수 있었다. 그러나 濾紙 中에 含有된 不純物이 試料와 함께 中性子線에 依하여 活性化되어 相當한 程度의 放射性 Background를 形成하여 展開된 Peak와 混同되므로 特別한 方法⁽²⁾으로 校正하여야만 Peak의 位置를 定性的으로 確認할 수 있었으며 定量的인 實驗에서는 그 誤差가 10% 程度로 컸다⁽³⁾. 濾紙 中의 不純物을 除去하는 方法으로 一般的인 鹽酸法, 無機鹽類法 등⁽⁴⁾이 있으나 中性子線束의 照射에 依하여는 殘留한 微量의 Cl⁻도 放射化되어 Background를 形成하게 되어 本 目的에는 不充分하였다. 油脂性인 有機할라이드는 Paper Chromatography로써는 잘 展開되지 않아 有機薄膜을 濾紙에 被覆하여 Support로 利用하는 方式이 使用되고 있는데 中性子線束으로는 이러한 被覆物까지도 放射化되어 被覆膜의 두께가 放射化度에 影響을 주어 不適合하고⁽⁵⁾ 따라서 油脂性 有機할라이드의 展開方法에 中性子線 照射法을 利用하기 困難하였다. 이런 諸 問題點을 解決하는 方法으로 有機物質을 分離하기 쉬운 Thin Layer Chromatography^{(9),(10)}를 利用하고 中性子照射 대신 試料物質을 中性子線束에 照射하여 放射化 한 것을 展開시켜 앞의 記述한 諸問題點을 解決하고자 하였든 바 微量의 各種 有機할로젠化合物 및 그 混合物의 成分離認에 有用한 方式을 爲先 定性的으로 究明할 수 있었으므로 그 結果를 報告하고자 한다.

實 驗

(1) Thin Layer Plate

Eastman Chromatogram Sheet Type K301R을 使用前에 110~120°C에서 約 半 時間 Activation시켜 巾 0.8 cm로 잘라서 使用하였다.

(2) 展開溶媒(Developing Solvent)

純粹한 Methanol을 使用하였다(試藥 一級).

(3) 試料의 調製

液體 및 固體試料의 少量(0.2g 程度)을 작은 Plastic Vial에 넣어서 氣送管 裝置를 利用하여 原子爐(Neutron flux approx: $1.5 \times 10^{12} \text{n/cm}^2/\text{sec.}$)에서 10 分間 中性子線에 照射시키고 Methonal 少量에 녹인 다음 毛細管으로 Thin Layer Plate에 點滴하고 말린다(Spotting量, 0.4cm의 Dia크기로 퍼지게 한다).

(4) Chromatogram의 展開

試料를 點滴하여 말린 Thin Layer Plate를 Chromatogram Cylinder(Length 30cm, Dia 3cm의 共徑 Cylinder)內에 固定하고 純粹한 Methonal Solvent 中에 끝을 담고서 室溫(22~24°C)에서 約 半 時間 展開시킨다.

(5) Scanning

展開完了한 Thin Layer Plate를 꺼내어 空氣 中에서 건조시킨 後 0.5cm의 間격으로 잘라서 各 細片 中의 Activity를 0.5 分間씩 測定한다. Counter는 Model BC-594(NCA)를 使用하였다. 各 細片의 Activity로부터 Background를 除하여 Net Counts를 求하고 이 Counts와 Chromatogram 原點으로부터 各 細片과의 距離를 中樞軸으로 하여 Linear Graph를 그려서 그 展開 斑點의 形態 및 그 Rf 值를 求한다.

結果 及 討論

有機할로젠化合物 中 入手할 수 있었던 것을 取하여 中性子照方法에 依한 Thin Layer Chromatography를 取한 것을 Fig 1~6에 圖示하였으며, 各 化合物을 Methonal 溶媒로서 展開한 것의 Rf 值를 表示하였다. (Table 1)

Paper Partition 方法⁽²⁾보다 一般的으로 銳敏하고 均衡된 展開 Peak를 얻었으며 混合物의 展開에 있어서도(Fig. 7~10) 各 成分의 Peak가 比較的 確實하게 分離되고 있다.

Table 1. Radio Thin Layer Chromatography of Organic Halogen Compounds

Halogen Compounds	Rf Value
n-Amyl chloride	0.42(3)
n-Amyl iodide	0.46
t-Amyl chloride	0.37(1)
n-Amyl bromide	0.56
Cyclohexyl chloride	0.42(3)
Bromobenzene	0.57
Iodobenzene	0.32
Chlorobenzene	0.48(3)
Dichloacetic acid	0.55
Monochloroethyl acetate	0.55
Dichloroethane	0.56
Chloral hydrate	0.33
Trichloro t-butyl alcohol	0.36
Monochloroacetic acid	0.26

Eastman chromatogram sheet, type K310R
Solvent: methanol

本 방식에 있어서는 試料를 中性子線에 照射하여 放射化시킨 點과 展開된 斑點을 放射化度 計測으로 確認한데에 그 特徵이 있으므로 本 방식의 特徵과 그 實用性에 關하여 몇 項目으로 나누어 論議하고자 한다.

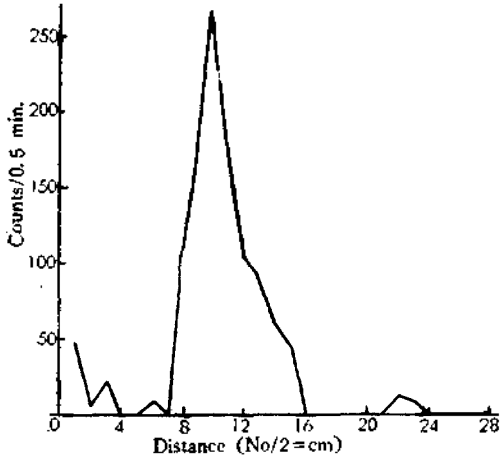


Figure 1. n-Amyl chloride

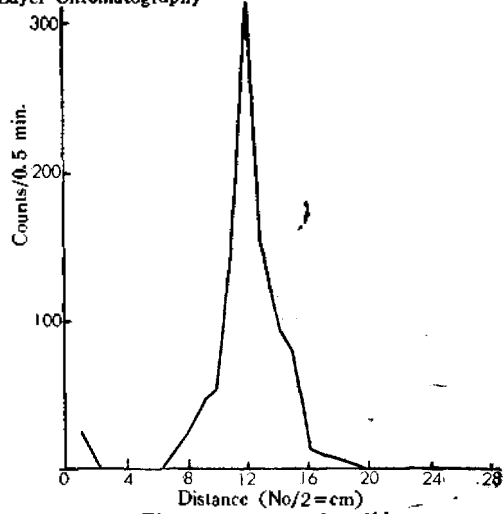


Figure 2. n-Amyl iodide

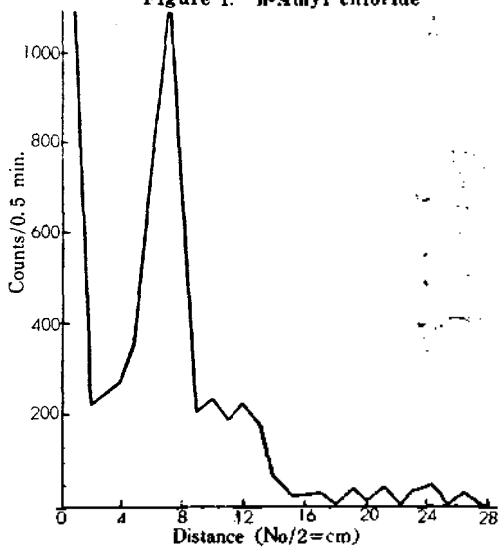


Figure 3. Monochloro acetic acid

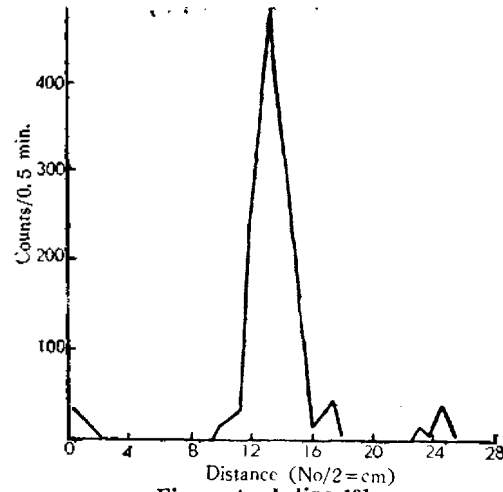


Figure 4. Iodine-131

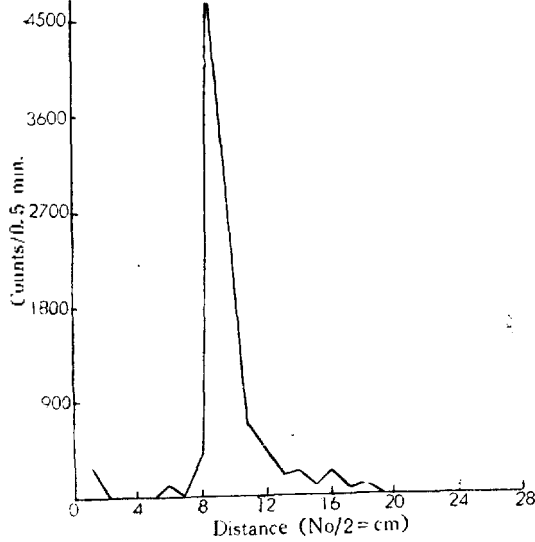


Figure 5. tert-Amyl chloride

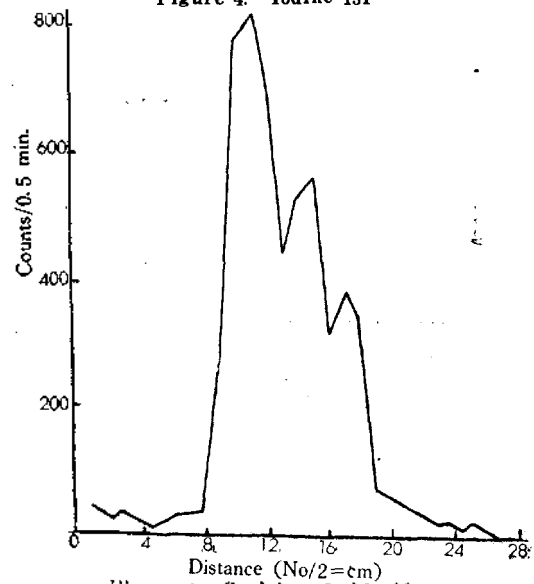


Figure 6. Cyclohexyl chloride

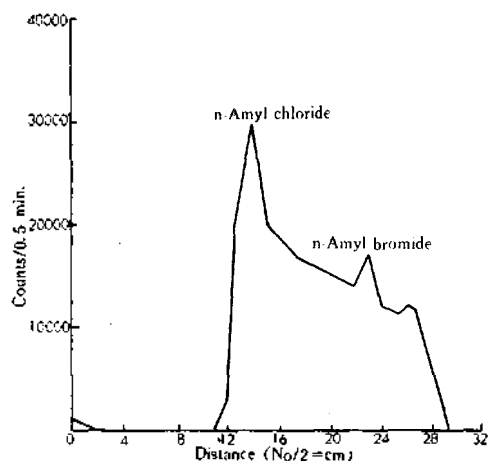


Figure 7. n-Amyl chloride and n-Amyl bromide

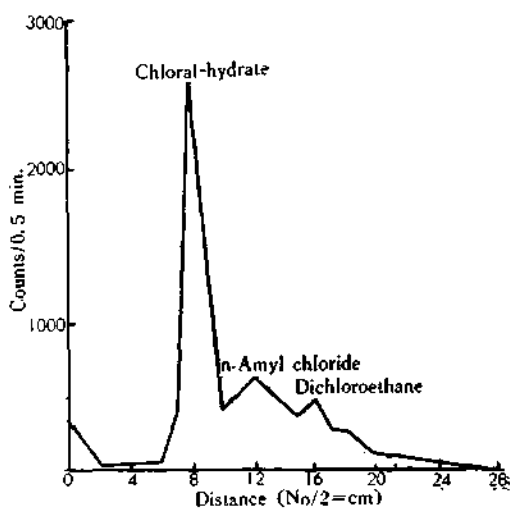


Figure 8. n-Amyl chloride, Dichloroethane, and Chloral hydrate

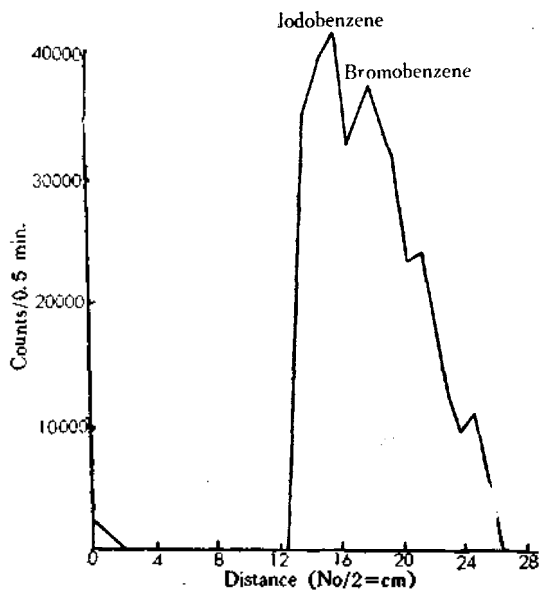


Figure 9. Iodobenzene and Bromobenzene

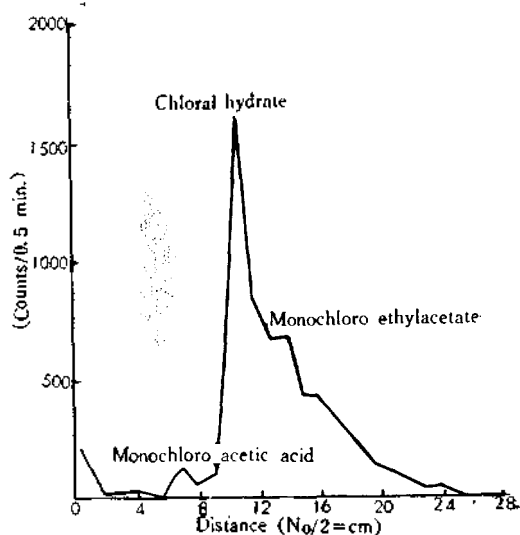


Figure 10. Monochloro acetic acid, Monochloro ethyl acetate, and Chloral hydrate

(1) 試料放射化 問題

할로젠 原子는 熱中性子線에 對한 吸收斷面積이 커서 熱中性子線에 照射하면 短時間 內에 높은 放射能을 가진 放射性同位元素로 變할 수 있으므로⁽⁶⁾ 有機할로젠化合物은 中性子線에 短時間 照射하여도 높은 放射能을 가진 標識化合物로 變할 수 있다. 그러나 照射時間 內에 化合物 自身の 分解 또는 構造變換 等에 依하여 出發物質과 다른 化合物을 副生하게 될 可能性이

있고⁽⁶⁾ 이것이 放射性할로젠原子와 反應하여 標識되므로 中性子線에 照射된 有機할로젠化合物 卽 出發物質 外에 副生成物이 混在되어 있을 우려가 있었다. 그러나 Fig. 1~5 에서 보듯이 모노할로젠化合物에서는 原化合物에 該當하는 展開 Peak 外에는 다른 Peak 가 없거나 있어도 微少하여 確認에 支障을 주지 않는 程度였다. 폴리할로젠化合物 또는 酸, 알데히드 等에서는 副生成物 Peak 가 앞서 境遇에서 보다는 큰 것이 나

타났으나 確認에 支障을 招來하지는 않았다. 특히 Cyclohexyl系 化合物에서는 큰 Peak가 세 개 이상 나타나 있어서 確認에 困難하였다(Fig. 6). 이 原因이 試料 中에 原來 存在하였던 不純物에 依한 것인지 또는 試料의 中性子線照射에 의하여 생긴 것인지는 앞으로 究明될 것이지만 放射線反應에 依한 것이라면 흥미 있는 結果라 할 수 있다. Willard氏 등의 研究에서도 炭素數가 적은 有機할로젠化合物이 γ -線에 依하여서는 주로 氣體狀 副生物을 生成하고 炭素數가 많은 化合物에서는 沸點이 높은 副產物이 生成됨을 報告하고 있으며 그 生成物의 種類確認에는 Chromatography法 其他 여러 가지 複雜한 方法을 利用하고 있다.

本 方式은 이러한 機器法에 比하여 容易하고 簡便하므로 Cyclohexyl系 化合物의 中性子線 照射結果를 더 研究한다면 放射線反應 生成物 確認에 本 方式을 適用시킬 수 있을 것이다. 試料을 中性子線에 照射하여 얻은 展開 Peak 中에 大部分의 化合物의 境遇 큰 不純物이 包含되어 있지 않으므로 特殊한 化合物을 除하고는 試料放射化 問題가 Chromatography 確認에 크게 영향을 주지 않고 있다. 그러나 定量 Chromatography에서는 試料의 分解度가 Chromatography의 實驗誤差에 영향을 미치게 될 것이므로 그 相互關係를 充分히 考慮할 必要가 있다고 생각된다. 이 問題에 對해서는 앞으로 研究가 進行되어 갈 것이다. 試料放射化方式은 앞서 研究한 바 있는^{(2),(3)} 展開濾紙 照射方法에 比한다면 Chromatography Support 中의 不純物에 依한 放射化 Background가 없어 特殊한 校正을 하지 않아도 각 展開 Peak를 充分히 確認할 수 있는 利點이 있었으며 特別한 追跡者 없이도 微量의 成分을 確認할 수 있는 簡便性이 있었다.

(2) Chromatography 斑點確認上的 問題

本 方式으로 確認할 수 있었던 展開斑點의 放射化는 앞서 研究한 濾紙法에 比하여 그 Peak의 모양이 좁고 均衡되어 있어서 展開斑點이 濾紙法보다 더 좁은 領域에 모여 있고 넓은 領域에 퍼져 있지 않음을 나타내고 있으며 이것은 Thin Layer Chromatography와 濾紙法의 基本的인 Chromatography 上의 差異點에 起因한다고 볼 수 있다. 특히 本 方式에서는 放射化法을 利用한 關係로 微量의 Tailing 까지 正確히 觀察할 수 있어 이러한 差異點이 明確히 나타난 것 같다. Thin Layer Plate로서 從來 使用하여 오던 Glass Plate代身 Plastic Plate를 使用하며 被覆物을 긁어 내지 않고 그냥 計測하였으

므로 被覆物을 긁어낼 때 操作上의 時間損失에 따른 實驗誤差를 防止할 수 있었다. 展開에 使用한 溶媒로서는 여러 가지 溶媒系를 使用하여 보았으나 極性인 溶媒에서는 展開가 不充分하였고 가장 銳敏한 展開分離가 된 것이 Methanol系 溶媒이었다. 混合溶媒系도 여러 가지 試圖하였으나 現在로서는 展開溶媒로서 Methanol이 가장 優秀하였다. 中性子線에 短時間(5分內外) 照射하여 얻어진 短壽命 할로젠同位元素의 放射化度를 計測하는 關係上 展開時間, 操作時間, 計測時間을 可及의 短縮할 必要가 있었는데 Methanol 溶媒에서 Paper法에서는 25~26°C에서 4~6時間 展開時間이 걸렸던 것이 Thin Layer에서는 平均 두 時間 內外였으므로 이러한 點에서도 本 方式이 앞서 研究된 것보다 有利하였다.

(3) 化合物構造와 Rf 值의 關係

Table 1에 表示한 有機할로젠化合物의 Methanol 展開에 依한 Thin Layer Chromatography Rf 值와 그 化學構造의 相互關係를 살펴 보면 다음과 같다. 化學構造가 같은 모노할라이드에서는 臭化物, 鹽化物, 沃化物 相互間에서는 Rf 值에 큰 差異가 없고 비슷한 領域에 모이나 化學構造가 差異가 있으면 Rf 值에도 相當한 差異가 있다. 脂肪族과 芳香族間에서도 Rf 值엔 差異가 있으나 芳香族化合物 相互間에서는 큰 差異가 없다. 모노할라이드와 폴리할라이드 및 Functional Group가 相異한 것에 있어서는 各 Rf 值에 差異가 있었으며, 이와 같은 化合物의 混合物에서는 그 成分別 展開分離가 可能하게 보였다. 即 各 化合物 中 Rf 值가 相異한 것을 取하여 두 개 또는 세 개 混合하여 中性子線에 照射한 다음 展開시킨 結果(Fig 7~10) 確認할 수 있는 程度의 分離 Peak를 얻었으며 各 成分의 Rf 值가 單 化合物 Rf 值와 一致되어 있다. 그러나 앞서 말한 바와 같이 各 展開 Peak의 Base가 넓어서 即 微量의 Tailing 까지 放射化度 計測으로 나타나는 關係로 各 展開 Peak의 Maximum Point는 分離되어 있어도 各 Peak의 Base는 Overlapping 되고 있다. Thin Layer Chromatography의 分離能의 銳敏하고 分離帶 또는 分離領域이 좁은 것을 考察한다면 이러한 現象은 化合物의 Chromatography 上의 展開能優劣에 依한다고 하기보다 放射化度計測에 依한 것으로 보이며, 化合物의 定性確認엔 큰 支障이 없는 것으로 생각된다. 특히 放射化度測定法에서는 各 斑點의 Maximum Concentrated Point(最高 Activity Point)가 量的으로 表示되므로 微量의 成分이 包含되어도 이 Point의 差만 나타나 있으면 各 成分을 確認할 수 있는 것으로서 差色法에서 서로 Overlap 되어 區別하기 힘든 近接된 展開斑點도 이 方式에서는 銳敏하게 區分할 수 있다는 特點이 있다. 앞으로 Methanol 以外の 여러 가지 溶媒系 특히 混合

* 할로젠原子를 中性子線에 照射하여 얻은 放射性同位元素는 短壽命이므로 展開時間이든가 實驗操作에서 時間이 消耗되면 그 放射化度가 되어 放射度計測時에 實驗誤差가 커지고 確認에도 支障이 있다

溶媒系를 취하여 化合物別로 個別的인 研究를 하여 가장 適合한 溶媒를 얻기 위하여 努力할 것이며, 이 結果에 따라 더 銳敏한 分離 Peak 를 얻어 定性的 確認 뿐만 아니라 定量的인 分離分析에도 應用될 수 있게 하고자 한다. Thin Layer Medium 에 있어도 Silica Gel 만을 使用하였으나 앞으로 Alumina 또는 其他 Media 를 使用하여 그 Rf 值를 比較하여 보코져 한다. 本 研究에 있어서는 中性子照射法에 依한 方法의 可能性인 方法의 有用性만을 주로 研究 確認하였다.

結 論

앞서 研究에서 隘路點이었던 Chromatography Support 의 不純物의 問題, 展開時間 問題, 分離能 問題 등을 中性子線에 照射한 試料를 直接 展開하여 確認하는 方法으로 解決할 수 있었다. 卽 展開時間이 짧았고, 좁고 均衡된 展開 Peak 를 나타내어 定性 確認法으로 優秀하고 定量的인 確認에도 應用될 수 있는 可能性을 보여 주었다. 微量成分의 混合物에 있어서도 各成分의 分離가 銳敏하여 定性的 確認이 容易하였으나 定量的 分離에는 앞으로의 研究에 期待되는 바가 있다.

本 方式은 追跡者를 따로 必要로 하지 않는 簡便한 方式으로서 着色法으로 分離 確認하기 困難한 化合物 取扱에 有用하며 特히 微量成分의 分離 確認에는 다른 方法보다 優秀한 結果를 나타내 주고 있다고 思料된다.

References

- (1) A. A. Benson et al; *J. Am. Chem. Soc.* **72** 1720 (1950) and related literature.
A. Dimitriodow et al; *Nature* **197** 446-9(1963)
- (2) Y. S. Kim and S. C. Chae; *This Journal* **8**, 47(1964)
- (3) Y. S. Kim; *Bull. Atomic Energy Research Institute* Vol. 3 No. 1-7 (1966) Atomic Energy Research Institute, Seoul, Korea
- (4) Okata et al; *Experimental Organic Chemistry Suppl.* **1**, pp 123(1957) Nankods, Japane
- (5) Y. S. Kim; Private Communication(1964)
- (6) J. E. Willard et al; *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4672(1957) and related literatures by the same author.
- (7) Stahl et al; "The thin layer chromatography"(English) Academic press, New York(1965)
- (8) F. Snyder; *Symposium in Medicine* No. 9 Oct. 1965 Oakridge Tenn. U. S. A.
- (9) Kors F. W. and Jerchel D.; *Radio Chim. Acta.* **3**(4), 220(1964)
- (10) Shikita M. et al; "Kagaku No Ryoichi, Zokan" No 64 54(1964)