

용리제의 종류에 따른 금속착물의 크로마토그래피적인 거동에 관한 연구

吳昌泰[†] · 尹斗千
영남대학교 이과대학 화학과
(1986. 4. 29 접수)

Studies on Chromatographic Behaviors of the Metal Complexes by Various Eluents

Chang Eon Oh[†] and Doo Cheon Yoon
Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongbuk 632, Korea
(Received April 29, 1986)

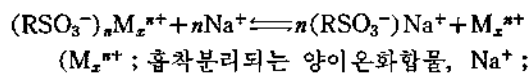
요약. 용리 양이온이 바뀔 때 따른 양이온착물에 대한 용리거동을 조사하였다. 높은 농도의 KCl, NaCl 및 NH₄Cl 수용액을 용리제로 사용하였을 때 친수성 착물의 용리부피는 NH₄⁺ > Na⁺ > K⁺의 순으로 증가하였지만 낮은 농도에서 친수성 착물의 용리부피는 Na⁺ > NH₄⁺ > K⁺의 순으로 증가하였다. 반면에 전 농도 범위의 KCl, NaCl 및 NH₄Cl 수용액을 용리제로 사용하였을 때 소수성 착물의 용리부피는 NH₄⁺ > Na⁺ > K⁺의 순으로 증가하였다. 그리고 용리음이온이 바뀔 때 따른 양이온착물에 대한 용리거동을 조사하였다. 친수성 착물은 할로겐화 이온 중의 Cl⁻과 강하게 회합하였지만 소수성 착물은 I⁻과 더 강하게 회합하였다. SO₄²⁻은 비교적 수화가 강하게 일어나므로 친수성 착물과 회합이 강하였고 소수성 착물과는 회합이 약하였다.

ABSTRACT. We examined eluting behaviors for cationic complexes with the eluting cations. Retention volumes of hydrophilic complexes when eluted by the high concentration of aqueous KCl, NaCl and NH₄Cl solutions, have been increased in the order NH₄⁺ > Na⁺ > K⁺, but in the low concentration, retention volumes of hydrophilic complexes have been increased in the order Na⁺ > NH₄⁺ > K⁺. On the other hand, retention volumes of hydrophobic complexes when eluted by aqueous KCl, NaCl and NH₄Cl solutions, have been increased in the order NH₄⁺ > Na⁺ > K⁺ in the whole concentration range. And we examined eluting behaviors for cationic complexes with the eluting anions. Hydrophilic complexes were associated more strongly with chloride ion among halide ions. However, hydrophobic complexes were associated more strongly with iodide ion. Sulfate ion, a highly hydrated anion, was associated more strongly with hydrophilic complexes than with hydrophobic complexes.

1. 서 론

양이온교환 크로마토그래피에서 분리되는 양이온교환수지에 고정되어 있는 ionic group인 -SO₃⁻에 대한 흡착된 양이온화합물 혹은 극성 분자의 흡착강도와 수지의 관 아래로 내려오는

전해질용액인 용리 양이온(Na⁺)과의 이온교환에 의해 일어난다. 양이온교환에 대한 동적평형은 아래와 같은 식으로 표현될 수 있다.



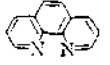
용리양이온)

양이온(M_n^{n+})에 대한 수지의 정전기적인 선택성은 화합물의 전하량 혹은 그 극성에 의존하므로 양이온교환수지로부터의 용리순서에 따라 화합물의 전하를 결정할 수 있다. 그리고 팔면체 금속착물의 *cis/trans*의 기하이성질체 확인이 가능하다. 또한 분리는 용리 음이온과 양이온착물과의 이온회합에 의한 이온쌍 결합도 용리순서를 결정하는 중요한 요인이 된다. Yoneda 등^{1,2}은 전해질 용액에서 여러 종류의 $[Co(N)_6]^{3+}$ 형 (N: hexammine형 리간드) 착물들을 알루미늄나 TLC와 전기영동법을 사용, 분리를 행하여 이온쌍들의 수화과 회합사이의 관계를 고찰하였고, 또 silicagel TLC와 종이 크로마토그래피법을 사용하여 여러 종류의 Co(III) 착물의 분리를 행하였다. 여기서 분리는 흡착체에 대한 이들 착물들의 흡착강도의 차이에 영향이 있다고 보고하였다. Searle³은 관크로마토그래피법을 사용하여 Co(III) 착물을 용리음이온과의 이온회합에 의하여 분리시켰다. King과 Walter⁴는 $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]^+$ 의 *cis*-이성질체와 *trans*-이성질체의 이온교환 크로마토그래피적인 분리에서 양이온착물의 극성이 이온교환수지와 상호작용에 주로 기인한다고 보았다. 이에 반하여 Yoneda 등⁵은 *trans*-이성질체 및 *cis*-이성질체에 대한 용리순서의 반전에 대해 연구했다. 그들은 *trans*-이성질체 및 *cis*-이성질체와 dioxane과의 상호작용이 분리에 지배적이라고 보았다. 또한 Yoneda 등⁶은 +2가와 +3가의 양이온착물들의 용리순서에 대한 반전은 용리 음이온과 양이온착물과의 이온회합이 주된 원인이라고 보고하였다.

본 연구에서는 +1가, +2가 및 +3가의 전이금속착물들을 양이온교환수지인 SP-Sephadex C-25의 관에 흡착시켜 용리제로써 여러가지 농도의 전해질용액인 NaCl, KCl 및 NH_4Cl 로써 용리시켜 용리 양이온과 이온교환수지와 상호인력의 차이로 인한 양이온착물의 이온교환의 효과와, 여러가지 농도의 전해질용액 NaCl, NaBr, NaI, Na_2SO_4 의 수용액으로써 용리시켜

양이온착물과 이온교환수지와 상호작용 및 양이온착물과 용리 음이온과의 상호작용을 조사하여 양이온착물의 크로마토그래피적인 분리 메카니즘을 규명하고자 한다.

2. 실험

2.1 착물의 합성. 여러가지 리간드가 배워진 착물, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ⁷, $[Co(en)_3]^{3+}$ ⁸ (en: $H_2NCH_2CH_2NH_2$), $[Co(tn)_3]^{3+}$ ⁹ (tn: $H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$), $[Co(phen)_3]^{3+}$ ¹⁰ (phen: ) , $[Co(dien)_2]^{3+}$ ¹¹ (dien: $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$), $[Ni(en)_3]^{2+}$ ¹², $[Fe(phen)_3]^{2+}$ ¹³, $[Cu(en)_2]^{2+}$ ¹⁴, *cis*- $[Co(en)_2(N_3)_2]^+$ ¹⁵, *cis*- $[Co(en)_2(NCS)_2]^+$ ¹⁶, $[Co(en)_2CO_3]^+$ ¹⁷, 은 문헌에 따라 합성하여 재결정한 후 Hitachi Model 320 spectrophotometer 로써 그 순수성을 확인하였다.

2.2 용리부피 측정. (1) 용리 양이온(K^+ , Na^+ 및 NH_4^+)이 바뀔 때 따른 양이온착물의 용리거동을 조사하기 위하여 SP-Sephadex C-25의 양이온교환수지를 충전시킨 관(1.0×40cm)을 설치하여 크로마토그래피를 행하기전 이동상과 고정상사이에 평형을 유지하기 위하여 양이온교환 관에 용리제 용액 약 200ml를 통과시켜 평형에 이루어도록 하였다. 그 후 금속착물, $[Co(en)_3]^{3+}$, $[Co(dien)_2]^{3+}$, $[Co(phen)_3]^{3+}$, $[Fe(phen)_3]^{2+}$, $[Cu(en)_2]^{2+}$, $[Ni(en)_3]^{2+}$, *cis*- $[Co(en)_2(N_3)_2]^+$, $[Co(en)_2CO_3]^+$ 을 양이온교환 관에 흡착시켜 용리제로써 $0.3mol \cdot dm^{-3}$, $0.5mol \cdot dm^{-3}$, $1mol \cdot dm^{-3}$ 의 NaCl, KCl 및 NH_4Cl 수용액을 사용하였다. 용리부피는 micro flow cell이 장치된 Hitachi Model 320 spectrophotometer를 사용하여 용리곡선을 그려 측정하였다.

(2) 용리 음이온(Cl^- , Br^- , I^- 및 SO_4^{2-})이 바뀔 때 따른 양이온착물의 용리거동을 조사하기 위하여 SP-Sephadex C-25의 양이온교환수지를 충전시킨 관(1.0×29cm)을 설치하여 위와 동일한 조작으로 평형에 이루어도록 하였다. 그 후 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(en)_3]^{3+}$, $[Co(tn)_3]^{3+}$, $[Co(phen)_3]^{3+}$, $[Ni(en)_3]^{2+}$, $[Fe(phen)_3]^{2+}$, $[Cu(en)_2]^{2+}$, *cis*- $[Co(en)_2(N_3)_2]^+$, *cis*- $[Co(en)_2]$

Table 1. Retention volumes of cationic complexes obtained when eluted with aqueous KCl, NaCl and NH₄Cl solutions on SP-Sephadex C-25 in column 1.0×40cm

Complexes	Eluents			KCl (ml)	0.5M NaCl (ml)	NH ₄ Cl (ml)	KCl (ml)	1M NaCl (ml)	NH ₄ Cl (ml)
	KCl (ml)	0.3M NaCl (ml)	NH ₄ Cl (ml)						
{Co(en) ₃ } ³⁺	906.3	1194.8	1069.6	237.8	293.8	289.6	67.1	76.6	78.5
[Co(dien) ₂] ³⁺	755.8	984.4	932.9	203.3	257.5	251.8	60.6	70.1	70.6
[Co(phen) ₃] ³⁺	333.5	363.2	380.0	108.3	132.5	141.0	39.5	45.1	51.1
[Fe(phen) ₃] ²⁺	273.5	298.2	310.4	123.8	149.5	157.2	74.9	84.6	87.4
[Cu(en) ₂] ²⁺	182.2	211.6	240.5	86.0	100.5	107.5	42.6	48.6	50.4
[Ni(en) ₃] ²⁺	152.2	169.9	187.2	71.6	84.7	101.8	38.0	43.3	49.2
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (N ₃) ₂] ⁺	86.3	86.4	92.7	57.2	63.6	64.3	41.1	43.6	44.8
[Co(en) ₂ CO ₃] ⁺	67.9	71.7	72.6	46.1	47.8	51.1	33.0	34.3	36.2

(NCS)₂⁺의 착물들을 양이온교환 관에 흡착시켜 용리제로써 0.3mol·dm⁻³, 0.5mol·dm⁻³, 1mol·dm⁻³의 NaCl, NaBr, NaI와 0.15mol·dm⁻³, 0.25mol·dm⁻³Na₂SO₄의 수용액을 사용하였다. 용리부피는 위와 동일한 방법으로 용리곡선을 그려 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용리 양이온에 의한 양이온금속착물의 용리거동. 여러가지 양이온금속착물에 대하여 SP-Sephadex를 충전시킨 관(1.0×40cm)에 KCl, NaCl 및 NH₄Cl 수용액을 용리제로 사용하였을 때 용리거동의 결과를 Table 1에 나타내었다. 용리제의 농도가 0.3mol·dm⁻³과 0.5mol·dm⁻³일때 [Co(en)₃]³⁺과 [Co(dien)₂]³⁺의 용리부피는 Na⁺>NH₄⁺>K⁺의 순서로 증가하였고, 용리제의 농도가 1mol·dm⁻³일때와 Table 1에 나타낸 착물중 대응하는 전 농도범위에서 위의 두 착물을 제외한 착물들의 용리부피는 NH₄⁺>Na⁺>K⁺의 순서로 증가하였다. 용리음이온(Cl⁻)은 동일하기 때문에 수지에 흡착된 양이온착물에 대한 용리 음이온의 효과는 동일하다. 그러므로 분리는 수지에 대하여 양이온착물과 용리양이온 사이의 경쟁흡착의 세기에 의존한다. 그리고 +3가 착물인 [Co(en)₃]³⁺과 [Co(phen)₃]³⁺의 용리부피를 비교해 보았을때 용리제의 대응하는 전 농도범위에서 [Co(en)₃]³⁺의 용리부피가 [Co(phen)₃]³⁺보다 많았다. 이것은 수지에 대한 흡착의 세기가 [Co(phen)₃]³⁺보다 [Co(en)₃]³⁺

이 더 강하다고 할 수 있다. 이들 구조를 비교해 볼때 [Co(en)₃]³⁺의 en중의 N-H기는 물과 수소결합에 의해 수화할 수 있는 능력이 있는 반면 [Co(phen)₃]³⁺의 phen은 수화할 수 있는 능력이 없다고 볼 수 있다. 따라서 [Co(en)₃]³⁺은 친수성착물이라 할 수 있고 [Co(phen)₃]³⁺은 소수성착물이라 할 수 있다. Yoneda 등¹은 친수성 물질은 친수성 물질과 소수성 물질은 소수성 물질과 상호작용이 강하다고 보고하였다. 이와 같이 생각할때 [Co(en)₃]³⁺이 수지의 관능기인 -SO₃⁻와 흡착력이 강한 것은 수지의 관능기인 -SO₃⁻가 수화능력이 있다고 보여진다. 위에서 언급한 결과로 볼때 Na⁺, NH₄⁺ 및 K⁺으로 용리시켰을 경우 K⁺의 용리부피가 대응하는 전 농도 범위에서 가장 적다는 것은 수지에 대하여 양이온 착물과 용리 양이온 K⁺사이의 경쟁적인 이온교환의 세기가 양이온착물과 용리 양이온 Na⁺ 혹은 NH₄⁺사이 보다 더 강하다는 것을 의미한다. 이것은 양이온착물이 수화가 큰 수지의 관능기 -SO₃⁻에 흡착되었을때 수화가 큰 용리 양이온(Na⁺, NH₄⁺)은 일체적인 장애로 인해 수지와 양이온착물이 흡착된 위치로 용이하게 접근할 수 없는 결과라고 볼 수 있다. 또한 NH₄⁺과 Na⁺을 용리제로 사용했을 때 그 농도범위가 0.3mol·dm⁻³과 0.5mol·dm⁻³에서 친수성착물인 [Co(en)₃]³⁺ 및 [Co(dien)₂]³⁺의 경우 용리부피의 양이 Na⁺>NH₄⁺의 순이었다. 이것은 수화반경이 작은 NH₄⁺이 수화반경이 큰 Na⁺보다 친수성착물이 흡착된 수지의 관능기에 접근

Table 2. Retention volumes of cationic complexes obtained when eluted with aqueous NaCl, NaBr, NaI and Na₂SO₄ solutions on SP-Sephadex C-25 in column 1.0×29cm

Complexes	Eluents			0.3M			0.5M			1M			0.15M	0.25M
	NaCl (ml)	NaBr (ml)	NaI (ml)	NaCl (ml)	NaBr (ml)	NaI (ml)	NaCl (ml)	NaBr (ml)	NaI (ml)	NaCl (ml)	NaBr (ml)	NaI (ml)	Na ₂ SO ₄ (ml)	Na ₂ SO ₄ (ml)
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	775.2	897.7	ppt.	201.1	281.7	ppt.	64.2	ppt.	ppt.	169.6			169.6	58.6
[Co(en) ₃] ³⁺	475.3	519.0	623.6	136.2	159.0	173.4	45.0	47.0	49.4	143.1			143.1	55.8
[Co(tn) ₃] ³⁺	349.2	477.2	526.2	119.8	130.7	146.3	39.8	40.7	42.7	182.9			182.9	67.2
[Co(phen) ₃] ³⁺	213.9	144.8	ppt.	69.7	50.0	ppt.	27.2	21.1	ppt.	629.8			629.8	240.2
[Ni(en) ₃] ²⁺	88.4	85.7	79.4	48.9	43.9	41.5	28.5	26.1	23.5	130.3			130.3	73.4
[Fe(phen) ₃] ²⁺	172.4	177.7	87.5	79.7	65.6	46.7	44.3	37.5	30.1	357.8			357.8	223.1
[Cu(en) ₂] ²⁺	123.1	105.9	100.2	58.1	53.1	48.4	29.7	28.5	26.4	114.3			114.3	58.0
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (N ₃) ₂] ⁺	61.3	57.6	53.8	41.8	39.4	38.1	30.1	28.3	26.4	61.9			61.9	44.9
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NCS) ₂] ⁺	60.3	60.0	57.2	44.8	43.1	39.5	31.5	29.9	27.5	60.5			60.5	44.9

이 더 용이하기 때문이라고 본다. 그러나 용리제의 농도가 1mol·dm⁻³인 경우에 있어서 [Co(en)₃]³⁺ 과 [Co(dien)₂]³⁺ 을 용리시켰을 때 용리부피는 역으로 NH₄⁺ > Na⁺의 순이었다. 이것은 용리제의 농도가 진해질수록 용리제의 수화가 약해져서 Na⁺ 과 NH₄⁺의 수화반경보다 오히려 이온반경만이 고려될 수 있다. 그러므로 이온반경이 작은 Na⁺이 친수성착물이 흡착된 수지에 NH₄⁺보다 더 쉽게 접근될 수 있다. 한편 소수성착물인 [Co(phen)₃]³⁺, +2가 및 +1가 착물의 용리는 용리제의 전 농도범위에서 용리부피의 양이 Na⁺이 NH₄⁺보다 더 적었다. 이것은 Na⁺과 NH₄⁺의 경쟁흡착 반응에서 수화가 큰 수지의 관능기인 -SO₃⁻와 소수성착물과의 흡착력이 약하므로 수화가 큰 Na⁺이 NH₄⁺보다 수지와 더 강하게 회합할 수 있는 결과라고 볼 수 있다.

3.2 용리 음이온에 의한 양이온금속착물의 용리거동. 수지에 흡착된 양이온착물과 용리 음이온과의 이온회합이 또한 분리에 영향을 미친다. +1가, +2가 및 +3가 양이온착물에 대하여 SP-Sephadex를 충전시킨 관(1.0×29cm)에 여러농도의 NaCl, NaBr, NaI 및 Na₂SO₄ 수용액을 용리제로 사용하였을 때의 용리부피를 Table 2에 나타내었다. +1가, +2가 및 +3가 착물에 대하여 할로겐화나트륨수용액의 농도와 종류에 따라 용리부피가 서로 다른 현상을 보이고 있다. 농도가 높은 할로겐화나트륨의 수용액에

서 양이온착물의 용리부피는 M⁺ < M²⁺ < M³⁺ (Mⁿ⁺: 양이온금속착물)의 순으로 증가하였다. 이때 용리는 양이온착물과 이온교환수지와와의 흡착에 의존하므로 착이온의 전하에 따른 일반적인 용리순서와 일치하였다. 그러나 용리부피가 용리제의 농도가 진해짐에 따라 +3가 착물의 감소된 양의 비율은 +2가 및 +1가 착물의 감소된 양의 비율보다 더 컸다. 특히 0.5mol·dm⁻³과 1mol·dm⁻³의 할로겐화나트륨수용액에서 [Co(phen)₃]³⁺과 [Fe(phen)₃]²⁺의 용리부피를 비교해 볼 때 [Co(phen)₃]³⁺의 용리부피가 [Fe(phen)₃]²⁺보다 더 적었다. 그러므로 양이온착물의 분리는 양이온착물과 수지와와의 흡착의 세기보다는 오히려 양이온착물과 용리 음이온 사이의 이온회합이 더 우세하게 작용된 결과라고 볼 수 있다.

[Co(en)₃]³⁺ 및 [Co(tn)₃]³⁺은 용리제의 대응하는 농도에서 Cl⁻, Br⁻, I⁻으로 바뀔 때 따라 용리부피는 점점 증가하였고, [Co(NH₃)₆]³⁺은 Cl⁻과 Br⁻을 용리제로 사용했을 때 대응하는 농도 범위에서 Cl⁻의 용리부피가 Br⁻보다 더 적었다. 반면에 [Ni(en)₃]²⁺, [Cu(en)₂]²⁺, [Fe(phen)₃]²⁺, *cis*-[Co(en)₂(N₃)₂]⁺, *cis*-[Co(en)₂(NCS)₂]⁺은 용리제의 대응하는 농도에서 Cl⁻, Br⁻, I⁻으로 바뀔 때 따라 용리부피가 감소하는 경향을 보이고 있고 [Co(phen)₃]³⁺도 대응하는 농도의 Cl⁻에서 Br⁻으로 바뀔 때 따라 용리부피가 감소하였다. 이 결과를 고찰해 보면 할로겐

화 이온이 Cl^- , Br^- , I^- 으로 바뀔 때 따라 전하 밀도가 감소하므로 수화능력이 감소한다고 할 수 있다. 그리하여 Cl^- 은 I^- 에 비해서 친수성이라 할 수 있고, I^- 은 Cl^- 에 비해서 소수성이라 할 수 있다. 따라서 물과 수소결합을 강하게 할 수 있는 착물들은 Cl^- 과 강하게 회합되고 수화능력이 약한 착물들은 I^- 과 강하게 회합된다고 볼 수 있다. +3가 착물인 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ 및 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ 의 구조를 비교해 볼 때 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ 은 물과 수소결합을 할 수 있는 N-H결합의 수가 각각 18개, 12개, 12개를 가지고 있으므로 친수성으로 작용하여 용리 음이온과의 회합정도가 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 의 순으로 되나 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ 은 다른 양이온착물과 같은 Co-N₆결합으로 되어 있으나 N-H결합을 가지고 있지 않다. 따라서 수용액중에서 물과 수소결합을 할 수 있는 정도가 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ 들과 현저하게 달라 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ 은 소수성이라 할 수 있고 용리 음이온인 Cl^- 에 비해서 약간 소수성인 Br^- 과의 회합이 더 크다고 할 수 있다.

$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 및 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 을 포함하는 +1가 및 +2가 en 착물에 있어서는 용리부피가 Cl^- , Br^- , I^- 로 바뀔 때 따라 감소하고 있다. 그러나 같은 en 착물이지만 전하가 +3가인 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 에 대해서는 위의 +1가 및 +2가 en 착물에서와 반대로 용리부피가 Cl^- 보다 I^- 이 더 많았다. $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 과 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 을 포함하는 +1가 및 +2가 en 착물은 물분자와 수소결합을 할 수 있는 N-H결합을 가지고 있지만 중심금속의 유효 핵전하에 의한 N-H결합의 극성이 +3가 착물의 극성의 효과보다 더 적은 것으로 예측된다. 따라서 감소된 극성이 물분자와의 수소결합 형성을 약화시켜 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 과 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 은 친수성인 Cl^- 보다 소수성인 I^- 과 더 강하게 회합한다고 볼 수 있다.

$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 과 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 에 있어서 할로젠화나트륨 수용액으로 용리시켰을 때 수지에 대한 흡착력은 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 이 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 에 비해 강해 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 의 용리부피가 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 보다

많을 것으로 예측되지만 그 반대로 용리제인 할로젠화나트륨의 대응하는 농도에서 용리부피가 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 이 많았다. 이것은 평면사각형인 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 의 용리는 이 착물의 형식전하 및 en에 의한 수지와와의 정전기적인 인력 이외에 수지의 관능기인 $-\text{SO}_3^-$ 의 산소원자가 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 의 평면 위, 아래에 배위함으로써 흡착이 강하다고 볼 수 있다. 그러나 Na_2SO_4 로 용리시켰을 때 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 의 용리부피가 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 보다 더 적었다. 이것은 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 의 평면 위, 아래에 용리제인 SO_4^{2-} 의 산소원자가 배위하여 용리되기 때문이라고 본다.

Na_2SO_4 를 용리제로 사용하였을 때 친수성으로 작용하는 착물인 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ 의 용리부피는 대응하는 농도의 할로젠화나트륨을 용리제로 사용하였을 때 보다 감소하였고, 이와 반대로 소수성으로 작용하는 착물인 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^+$, $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]^+$ 의 용리부피는 대응하는 농도의 할로젠화나트륨을 용리제로 사용하였을 때 보다 증가하였다. 이것은 대응하는 용리 양이온(Na^+)의 농도는 같으므로 수지에 흡착된 양이온착물에 대한 용리 양이온의 효과는 동일하고, 분리는 양이온착물과 용리 음이온과의 이온회합의 지배를 받는다. 따라서 수화능력이 크고 친수성으로 작용하는 착물인 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ 은 할로젠화 이온보다 -2가 음이온인 SO_4^{2-} 과 더 강하게 회합되었고, 수화능력이 작고 소수성으로 작용하는 착물인 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^+$, $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]^+$ 은 SO_4^{2-} 보다 할로젠화 이온과 이온회합을 더 강하게 하여 용리되었다고 볼 수 있다. 그러므로 SO_4^{2-} 은 할로젠화 이온보다 더 친수성이라고 할 수 있다. 그러나 소수성으로 작용하는 착물인 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 의 경우에 있어서 친수성 용리 음이온인 SO_4^{2-} 과 Cl^- 의 용리부피를 비교해 볼 때 SO_4^{2-} 의 용리부피가 더 적었다. 이것은 평면형 착물인 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 의 평면 위, 아래에 SO_4^{2-} 의 산소원자가 배위되기 때문이라고 볼 수 있다.

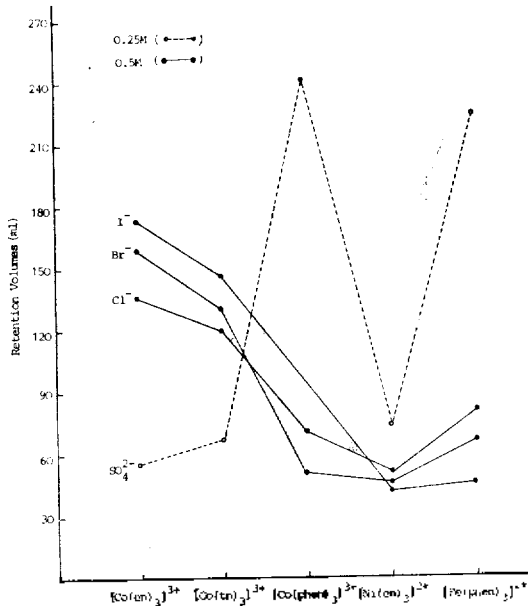


Fig. 1. Retention volumes of cationic complexes when eluted with aqueous 0.5M NaCl, NaBr and NaI, and 0.25M Na₂SO₄.

Fig. 1에서 친수성으로 작용하는 용리 음이온인 Cl⁻과 SO₄²⁻을 비교해 볼때 [Co(en)₃]³⁺과 [Co(tn)₃]³⁺은 Cl⁻에 비해서 SO₄²⁻의 용리부피가 훨씬 감소하는 것으로 보아 SO₄²⁻과의 이온회합이 더 강하다고 볼 수 있다. 소수성착물인 [Co(phen)₃]³⁺, [Ni(en)₃]²⁺ 및 [Fe(phen)₃]²⁺의 용리부피는 SO₄²⁻과 I⁻ 혹은 Br⁻과 비교해 볼때 SO₄²⁻이 현저하게 증가하였다. 이것은 SO₄²⁻이 소수성으로 작용하는 I⁻ 혹은 Br⁻보다 훨씬 이온회합이 약하다는 것을 의미하고 또한 소수성착물이 Cl⁻에 비해서 SO₄²⁻의 용리부피가 훨씬 증가한다는 것은 Cl⁻보다 SO₄²⁻이 더 친수성이라는 것을 나타낸다.

[Co(en)₃]³⁺과 [Co(tn)₃]³⁺을 비교해 보면 대응하는 농도의 할로젠화나트륨으로 용리시켰을 때 용리부피는 [Co(en)₃]³⁺이 [Co(tn)₃]³⁺보다 더 많았다. 이것은 전하가 같고 착물내의 N-H 결합의 수도 같으나 tn에서 CH₂기가 en에서 보다 하나 더 있어 Co(III)과의 결합에서 ring의 크기가 en은 5원환, tn은 6원환으로 되어 수용액속에서 [Co(tn)₃]³⁺이 [Co(en)₃]³⁺보다 그 형태가 변형되기 쉽다. 따라서 수지에 대

한 인력이 [Co(tn)₃]³⁺이 [Co(en)₃]³⁺보다 약한 결과라고 추측된다. 그리고 대응하는 농도의 Na₂SO₄로 용리시켰을때의 용리부피는 [Co(tn)₃]³⁺이 [Co(en)₃]³⁺보다 많았다. 이것은 [Co(en)₃]³⁺의 en중의 N-H기들이 C₃축을 형성하여 SO₄²⁻의 3개의 산소원자와 회합을 강하게 하지만 수용액 중에서 그 형태가 변형되기 쉬운 [Co(tn)₃]³⁺에서의 N-H기들은 C₃축을 형성하기 어려워 SO₄²⁻의 산소원자와 회합을 강하게 하지 못한 결과라고 볼 수 있다.

본 논문은 1985년도 문교부 기초과학 특성화분야 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

인용문헌

- H. Yoneda, M. Muto, T. Baba, and T. Miura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 689 (1971).
- H. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 2442 (1967).
- G. H. Searle, *Aust. J. Chem.*, **30**, 2625 (1977).
- E. L. King and R. R. Walters, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4471 (1952).
- H. Yoneda and S. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1859 (1979).
- H. Yoneda, C. E. Oh, and S. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2403 (1980).
- W. C. Fernelius, *Inorg. Synth.*, **2**, 217 (1947).
- W. C. Fernelius, *Inorg. Synth.*, **2**, 221 (1947).
- J. C. Bailar and Jr. J. B. Work, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 232 (1946).
- B. R. Baker, F. Basolo, and H. M. Neumann, *J. Phy. Chem.*, **63**, 371 (1959).
- A. Wold and J. K. Ruff, *Inorg. Synth.*, **14**, 61 (1973).
- E. G. Rowchow, *Inorg. Synth.*, **6**, 200 (1960).
- K. Madeja and E. König, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 377 (1963).
- T. Moeller, *Inorg. Synth.*, **5**, 18 (1957).
- P. J. Staple and M. L. Tobe, *J. Chem. Soc.*, **9**, 4812 (1960).
- D. A. House, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3103 (1973).
- F. P. Dwyer, A. M. Sargeson, and I. K. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1215 (1963).