

방사화학 분리기술 개발

**Development of Radiochemical
Separation Technology**

악티늄족금속의 산화가별 선택적 분리를 위한 환경친화적
아미드 유도체 합성

Syntheses of environmentally friendly amide derivatives for the
selective separation of actinides based on oxidation states

KAERI
한국대학교

한국원자력연구원

제 출 문

한국원자력연구원장 귀하

본 보고서를 “방사화학 분리기술 개발”과제의 위탁과제 “악티늄족 금속의 산화가별 선택적 분리를 위한 환경친화적 아미드 유도체 합성”의 최종 보고서로 제출합니다.

2007. 8.

주관연구기관명 : 단국대학교

주관연구책임자 : 김 종 승

연 구 원 : 최 정 규

” : 이 연 옥

” : 윤 준 희

요 약 문

I. 제 목

악티늄족 금속의 산화가별 선택적 분리를 위한 환경친화적 아미드 유도체 합성

II. 연구개발의 목적 및 필요성

악티늄족 금속의 산화가별 선택적 분리는 현재 선진국에서 많은 연구의 대상으로 되고 있다. 분리 방법에 있어서는 선택성이 우수한 유기추출제를 디자인하고 합성하여 그 추출제로 An/Ln 상호 분리하는 방법이 최근에 많이 개발되었는데 국내에서는 이러한 합성 방법 및 공정개발이 아직 연구되지 않고 있어 악티늄족 금속의 산화가별로 선택적 분리를 할 수 있는 추출제의 개발 연구가 절실히 필요하다. 이에 본 연구에서는 악티늄족 금속의 산화가별 선택적 분리를 할 수 있는 아미드 유도체 DHOA (*N,N*-Dihexyloctaneamide), TODGA (*N,N*-Tetraoctyldiglycol amide), D2EHBA (*N,N*-Di(2-ethyl)hexylbutaneamide)들의 합성에 관한 전반적인 메커니즘의 규명과 최종 물질을 합성하였다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 0 합성방법에 관한 조사 및 기술현황 분석
- 0 Octanoyl chloride의 합성 방법 개발
- 0 DHOA 최종물질 합성
- 0 TODGA 최종물질 합성
- 0 D2EHBA 최종물질 합성
- 0 각 단계별 합성 물질의 구조 분석(최소 ± 2 % 오차 범위)
- 0 종합적인 합성방법 보고서로 작성

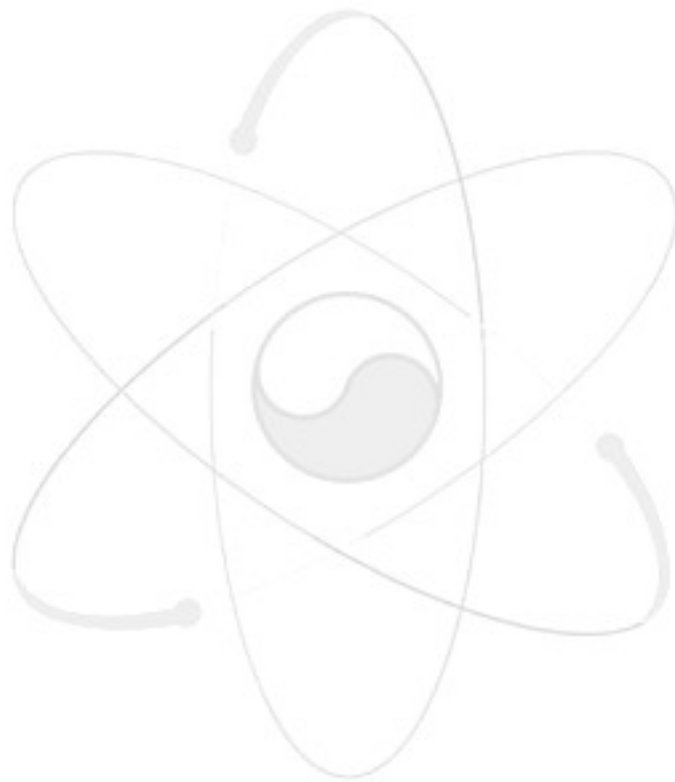
IV. 연구개발결과

- 0 Octanoyl chloride 합성 (수득률 90%)
- 0 DHOA (*N,N*-Dihexyloctaneamide) 합성 (수득률 92%)
- 0 Glycolic dichloride 합성 (수득률 100%)

- 0 TODGA (*N,N*-Tetraoctyldiglycolamide) 합성 (수득률 88%)
- 0 Butyryl chloride 합성 (수득률 100%)
- 0 D2EHBA (*N,N*-Di(2-ethyl)hexylbutaneamide) 합성 (수득률 72%)

V. 연구개발결과의 활용계획

- 0 아미드 반응에 대한 수득률의 극대화 방법을 활용케 함
- 0 추출용매의 다양화를 통한 추출능 최적화 연구
- 0 산업계와 공동으로 기술적용을 위한 연구 수행



S U M M A R Y

I. Project Title

Syntheses of environmentally friendly amide derivatives for the selective separation of actinides based on oxidation states

II. Objective and Importance of the Project

Mutual separation of actinide ions has been one of research targets in developed foreign countries. As one of the separation methods, highly selective organic extractors for actinide metals have been designed and synthesized. However, the separation techniques including the synthesis of organic extractors have never been investigated in Korea. Therefore, new extractant capable of selective sensing actinide ions over rare earth metal ions are now highly demanded. So, in this study, total synthesis of the amide derivatives, DHOA (*N,N*-Dihexyloctaneamide), TODGA (*N,N*-Tetraoctyldiglycol amide), D2EHBA (*N,N*-Di(2-ethyl)hexylbutaneamide), have been developed and the desired final products were successfully synthesized.

III. Scope and Contents of the Project

0 Literature survey of the synthetic methods for the amide derivatives and analyses of the technical trends

0 Synthesis of octanoyl chloride (yield : 90%)

0 Synthesis of DHOA (*N,N*-Dihexyloctaneamide) (yield : 92%)

0 Synthesis of glycolic dichloride (yield : 100%)

0 Synthesis of TODGA (*N,N*-Tetraoctyldiglycolamide) (yield : 88%)

0 Synthesis of butyryl chloride (yield : 100%)

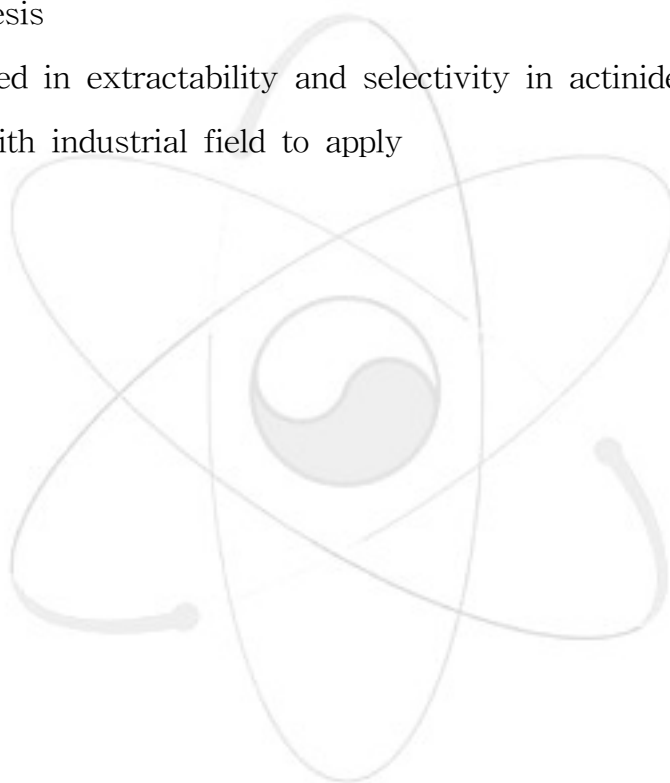
0 Synthesis of D2EHBA (*N,N*-Di(2-ethyl)hexylbutaneamide) (yield : 72%)

IV. Results of the Project

- 0 Synthesis of octanoyl chloride (yield : 90%)
- 0 Synthesis of DHOA (*N,N*-dihexyloctaneamide) (yield : 92%)
- 0 Synthesis of TODGA (*N,N*-tetraoctyldiglycolamide) (yield : 88%)
- 0 Synthesis of D2EHBA (*N,N*-di(2-ethyl)hexylbutaneamide) (yield : 72%)

V. Plans for Application of the Research Results

- 0 To be applicable for development of synthetic route of amide derivatives in organic synthesis
- 0 To be optimized in extractability and selectivity in actinide metal separation
- 0 Cooperation with industrial field to apply

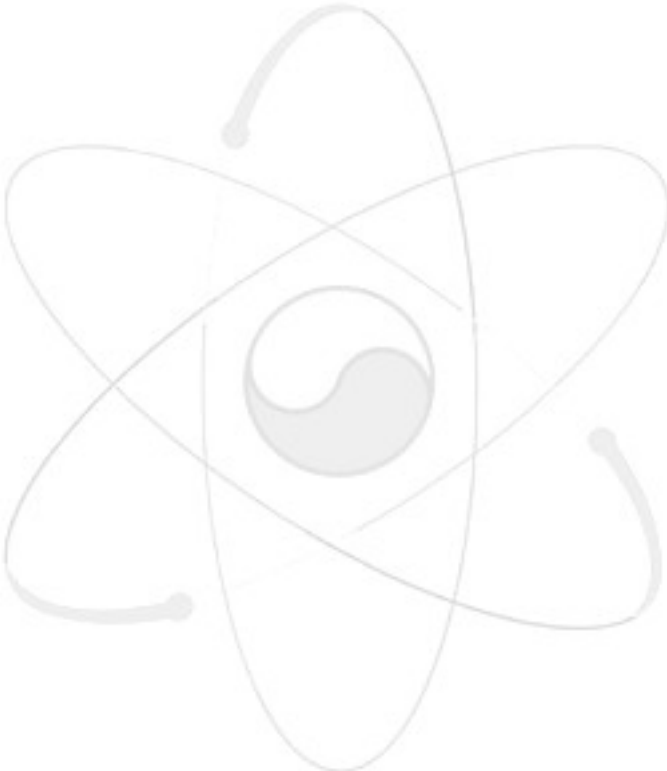


CONTENTS

Chapter 1. INTRODUCTION	10
Chapter 2. TECHNICAL BACKGROUND	13
Chapter 3. RESULTS AND DISCUSSION	19
Sect. 1. Experimental	19
a. Instrumentation	19
b. Reagents	19
c. Preparation methods	20
(1) Octanoyl chloride	20
(2) DHOA (<i>N,N</i> -dihexyloctaneamide)	21
(3) Glycolic dichloride	22
(4) TODGA (<i>N,N</i> -tetraoctyldiglycolamide)	22
(5) Butanoyl chloride	22
(6) D2EHBA (<i>N,N</i> -di(2-ethyl)hexylbutaneamide)	23
Sect. 2. Results and Discussion	24
a. Total schemes of DHOA, TODGA and D2EHBA synthesis	24
b. Synthesis of octanoyl chloride	26
c. Synthesis of DHOA (<i>N,N</i> -dihexyloctaneamide)	29
d. Synthesis of TODGA (<i>N,N</i> -tetraoctyldiglycolamide)	34
e. Synthesis of D2EHBA (<i>N,N</i> -di(2-ethyl)hexylbutaneamide)	38
Sect. 3. Conclusions	44
Chapter 4. RESEARCH ACCOMPLISHMENT AND CONTRIBUTION	45
Sect. 1. Accomplishment	45
Sect. 2. Contribution to related field	45

Chapter 5. APPLICATION OF RESEARCH RESULTS 46

Chapter 6. REFERENCES 47

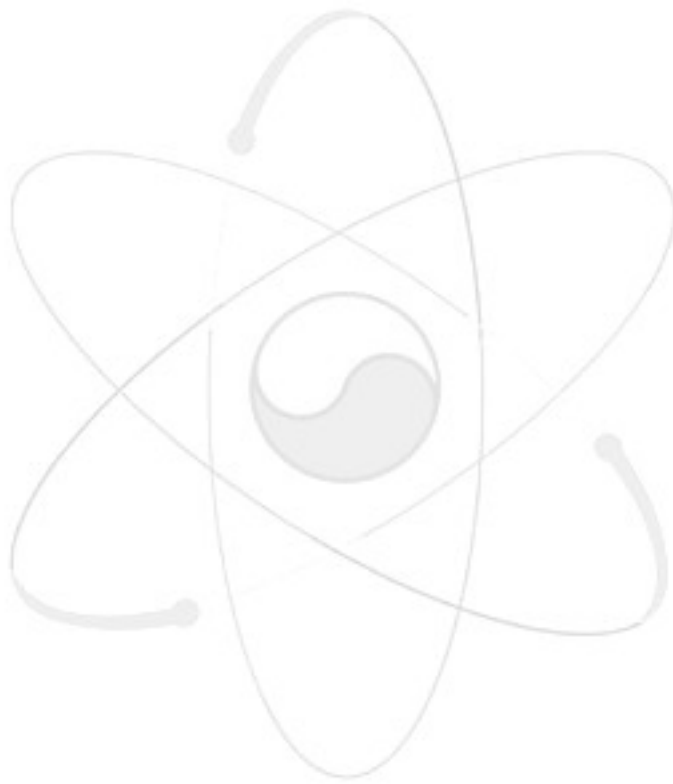


목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	10
제 2 장 국내·외 기술개발 현황	13
제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과	19
제 1 절 실험	19
1. 사용기기	19
2. 시 료	19
3. 리간드 합성	20
가. Octanoyl chloride	20
나. DHOA(<i>N,N</i> -dihexyloctaneamide)	21
다. Glycolic dichloride	22
라. TODGA (<i>N,N</i> -tetraoctyldiglycolamide)	22
마. Butyryl chloride	22
바. D2EHBA (<i>N,N</i> -di(2-ethyl)hexylbutaneamide)	23
제 2 절 결과 및 고찰	24
1. DHOA, TODGA, D2EHBA 의 전체적인 합성 개요	24
2. Octanoyl chloride 의 합성	26
3. DHOA(<i>N,N</i> -dihexyloctaneamide) 의 합성	29
4. TODGA (<i>N,N</i> -tetraoctyldiglycolamide) 의 합성	34
5. D2EHBA (<i>N,N</i> -di(2-ethyl)hexylbutaneamide) 의 합성	38
제 3 절 결 언	44
제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도	45
제 1 절 목표달성도	45
제 2 절 관련분야에의 기여도	45

제 5 장 연구개발결과의 활용계획 46

제 6 장 참 고 문 헌 47



제 1 장 연구개발과제의 개요

방사성 폐기물은 고체, 액체, 기체 폐기물로 분류하며 이 가운데 대부분을 차지하는 것이 방사성 액체 폐기물이다. 이 방사성 액체 폐액의 최종처리는 시멘트를 사용해서 고화체로 만들어 매립하고 있는데 이때 부피감용(volume reduction)을 하기 위하여 지금까지는 주로 증발농축 방법을 사용하여 감용과 제염을 하고 있다고 보고 된 바 있다[1]. 이 증발농축 방법은 제염 효과가 우수한 반면, 에너지 소모가 크다는 단점을 들 수 있다. 이런 단점을 보완하기 위해 선진국에서는 이미 오래 전부터 이온교환 방법에 대한 연구가 활발히 진행되어, 최근에는 전체 원자력 발전소의 대부분이 이온교환 방법에 의하여 방사성 폐액을 처리하고 있는 것으로 알려져 있으며 선택적으로 이온을 교환하는 선택적 이온교환(selective ion exchange) 방법의 연구도 활발히 진행되고 있다 [1].

방사화학 분리와 소멸처리(Partitioning and Transmutation)는 방사성 폐액에서 긴 반감기를 가진 방사성 핵종에 중점을 두고 있다. 핵 원료로부터 생성되는 방사성 핵종에는 β 와 ν -방사체 핵종(Tc, Cs, I)과 α -방사체 핵종(Np, Am, Cm)으로 세분되는데, 특히 Minor Actinides(MAs)라고 불리는 α -방사체 핵종들은 반감기가 10^3 년 이상이 된다. 이들 금속은 다른 핵종에 비해 반감기가 훨씬 길기 때문에 이 같은 핵종은 처리 후 고화시킬 때 특별한 관리가 요망된다. 이들 핵종의 단순화 처리 방법에는 크게 두 가지 방법으로 나눌 수 있는데, 첫째는 방사성 폐액으로부터 이들 핵종을 선택적으로 분리(partitioning)하여 제거하는 방법이고, 둘째는 짧은 반감기를 갖도록 핵변환하여 소멸처리시켜 주는 방법이다. 그러므로 방사성 폐액 중에서 이들 핵종을 선택적으로 분리하여 고화시키면 안정성뿐만 아니라 에너지 효율 면에서도 큰 효과를 기대할 수 있을 것이다 [2].

사용후 핵연료의 재처리 공정에서 발생하는 고준위 방사성 폐기물(HLW, high-level radioactive waste)의 일반적인 관리방법으로는 HLW를 직접 유리화하여 지하 깊은 지층에 처분하는 방법이 있으나, 최근에는 장수명의 방사성 핵종에 대한 위해도를 감소시키거나 대국민 이해 증진과 원자력의 평화적 이용기술을 향상시킨다는 관점에서 방사화학 분리/소멸처리에 관한 기술개발이 원자력선진국을 중심으로 활발히 추진되고 있다 [3].

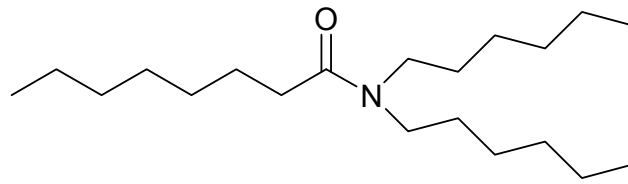
방사화학 분리 공정은 분리 대상 핵종에 따라 여러 가지의 단위 공정 즉, 용매 추출공정, 침전/결정화공정, 이온교환공정, 흡·탈착공정, 전해 산화/환원공정 등을 조합하여 구성하고 있으나, 현재 개발 단계에 있는 분리 공정은 대부분이 용매추출 공정을 기본으로 몇 개의 단위 공정을 서로 조합하여 수행하고 있다. 또한, 방사화학 분리 대상 핵종들의 분리 제거율은 분리 공정이 목적하는 바에 따라 변할 수도 있으나, 국제 방사선방어위원회 (International

Commission on Radiation protection)의 권고 기준에 따른 MPC(maximum permissible concentration) 및 ALI(annual limits on intake)에 따라 보통 정해지며, 특히 Am, Cm 등의 MAs는 MPC 기준 잠재적 방사성 독성이 100만년 이상 지속되므로 처분 시 장기간의 안전성을 유지하기 위하여 우선적으로 분리/제거하여야 한다.

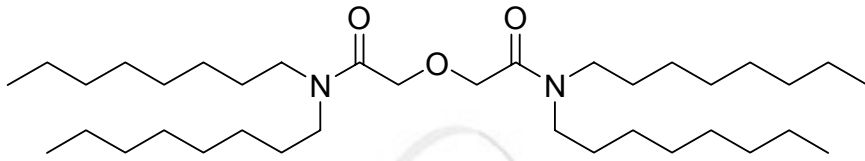
Am, Cm 등을 선택적으로 분리하기 위한 한 방안으로 최근 많은 유기 화학자에게 관심의 초점을 이루는 화학의 한 분야는 주객 착화(Host-Guest Chemistry)에 관한 연구로 잘 알려져 있다 [4]. 이것은 결국 유기 추출제를 어떤 것으로 사용하느냐 하는 것이 추출능 그리고 선택성을 크게 좌우하기 때문이다. 이에 전 세계의 모든 과학자들은 선택성이 뛰어난 유기 추출제의 개발에 많은 노력을 하고 있다. 그 중 연구가 활발히 진행되고 있는 분야는 공추출제로 Diamide를 유도체로 하는 DIAMEX(DIAMide EXtraction) 공정, monoamide를 이용한 공정 그리고 상호 분리제로 칼릭스아렌의 유도체를 이용한 CMPO(*n*-octylphenyl *N,N*-diisobutyl Carbamoyl Methyl Phosphine Oxide) 공정 등이 잘 알려져 있다 [5]. 이 CMPO는 착물을 형성할 수 있는 C=O와 P=O의 작용기를 모두 포함하고 있으며 세 분자의 CMPO와 하나의 양이온과 결합을 형성한다. 이 시스템에서 금속에 대한 추출 효율은 그들의 염기도에 크게 의존하는데 낮은 염기 조건에서 금속에 대한 추출 효율이 더 좋아진다. 이것은 diamide의 흡착 자리에 질산과 금속이온이 서로 경쟁을 하기 때문이라고 보고하고 있다. 그래서 추출률은 좋은 편이나 질산 농도가 너무 낮아 실제 응용성이 많이 떨어진다.

또한 일본에서는 TODGA/*n*-dodecane을 이용한 An(Actinide)/Ln(Lanthanide)의 분리를 시도한 바 있다 [6-11]. 이 분리 공정에서 문제점은 추출시에 제 3상의 형성으로 An/Ln의 상호 분리 조업 자체가 불가능하게 될 수 있고, 추출률 또한 높지 않다는 것이다. 따라서 본 연구에서는 우선 이 공정에서 실행하는 것으로 알려진 TODGA(*N,N*-Tetraoctyldiglycolamide)를 직접 합성하고, 제 3상 형성의 단점을 제거/완화시킬 수 있는 물질 DHOA을 자체 개발하며 고농도의 질산 하에서도 분리를 가능하게 할 수 있도록 하는 것이 목적이다. 이는 추출율의 향상과 2차 방사선 폐기물의 저감화 도모를 위한 것이다. 그리고 An의 4가/6가의 상호분리를 가능할 수 있게 하는 BAMA(Branched-Alkyl Mono-Amide)의 한 물질인 D2EHBA(*N,N*-Di(2-ethyl)hexylbutanamide)의 합성 방법을 고수득률로 개발하는 것이다.

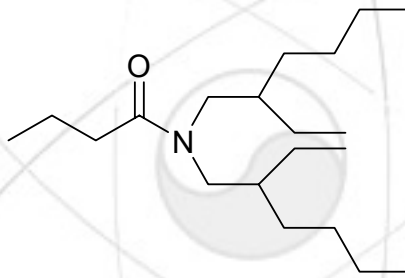
<합성 최종 물질>



DHOA



TODGA



D2EHBA

제 2 장 국내 · 외 기술개발 현황

지금까지 선진국에서는 방사성 폐액으로부터 방사성 핵종을 선택적으로 분리하여 제거하기 위한 많은 연구가 활발히 진행되어져 왔다. 예를 들어 1950년대부터 PUREX(Plutonium Uranium Recovery Extraction)공정이 개발되었는데, 이는 TBP(tri-*n*-butyl phosphate)를 이용하여 우라늄을 제거하기 위한 연구였고 결국 Pu^{4+} 와 UO_2^{2+} 을 선택적으로 분리할 수 있었다. 그러나 TBP가 Am^{3+} 에 대해서는 약한 complexation을 하기 때문에 아메리슘에 대한 추출능은 없었다. 그리고 Horwitz [12,13]는 MAs와 희토류 금속을 추출하기 위해 CMPO를 사용하였지만 선택적으로 MAs나 희토류 금속을 분리하지 못하고 공추출제의 역할을 하였다.

Dozol [14,15]은 malonic acid diamides를 기본 토대로 하는 DIAMEX 공정을 개발하여 MAs와 희토류 금속의 공추출(co-extraction)을 하였고 또 다른 공정으로 picolinamide를 이용하여 선택적으로 MAs를 추출하는 연구를 하였다. 이 diamide는 $\text{M}(\text{NO}_3)_3\text{Ln}$ 형태로 3가인 MAs, 희토류 금속과 complex를 형성한다. 이 방법에서 금속에 대한 추출 효율은 그들의 염기도에 크게 의존하는데 더욱이 낮은 염기 조건에서 금속에 대한 추출 효율이 더 좋아진다. 이것은 diamides의 complex site에 질산과 금속이온이 서로 경쟁을 하기 때문이라고 보고하고 있다.

또한 미국에서 개발한 TALSPEAK (Trivalent Actinide Lanthanide Separation by Phosphorus reagent Extraction from Aqueous complexes) 공정을 들 수 있는데, 이 공정에서는 추출제로써 DEHPA(di-2-ethylhexylphosphoric acid)를 사용하여 유기상으로 추출하고 DTPA(diethylene triaminepentaacetic acid)를 사용하여 역추출하는 공정이다 [1].

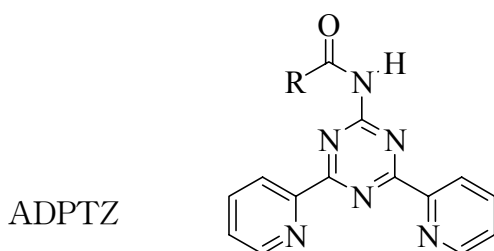
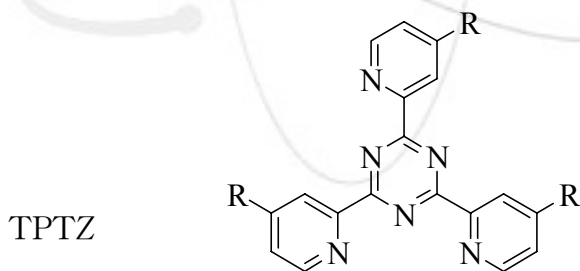
스웨덴에서 개발한 CTH(Chalmers university of Technology) 공정은 DEHPA와 TBP를 사용하여 대부분의 금속 및 질산을 추출한 후 약질산 분위기 하에서 DEHPA에 의해 악티늄족과 란타넘족을 공추출하고 악티늄족 만을 $(\text{NH}_4)_5\text{DTPA}$ 를 사용하여 효과적으로 역추출하는 방식이다 [1].

한편, 최근 많은 유기 화학자에게 관심의 초점을 이루는 화학의 한 분야는 주객 착화(Host-Guest Chemistry)에 관한 연구로 잘 알려져 있다 [15]. 그 중 연구가 활발히 진행되고 있는 분야에서 calixarene의 합성 그리고 금속과의 흡착에 대한 연구이다. Preorganization은 complexation의 능력을 결정짓는 중요한 요소이다. 이러한 이유로 complexation의 능력이 큰 calixarene이 크게 대두되고 있으며 calixarene은 MAs와 희토류 금속을 분리하는 추출제의 뼈대로 이용하기에 아주 적합한 거대 고리 분자이다. 그 때문에 1992년 이후에는 4개의 CMPO를 포함한 calix[4]arene 추출제의 합성이 보고되었다 [16]. Reinhoudt와 그의 공동 연구자들은

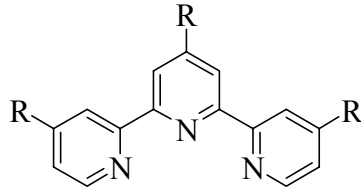
calix[4]arene의 4개의 upper rim에 CMPO를 닮은 잔기를 접목시켰다. 그렇지만 단독의 CMPO보다 낮은 추출율의 결과를 보였다. Barbosa와 그의 공동 연구자들은 upper rim이 아닌 lower rim에 CMPO를 접목시켰다. 이 calix[4]arene 유도체는 추출제로서 Np^{3+} , Pu^{3+} 그리고 Am^{3+} 에 대한 추출율이 단독의 CMPO보다 더욱 증가되었다는 결과를 보고하였고 upper rim에 CMPO를 접목시킨 calix[4]arene 유도체보다 더욱 향상된 추출율을 보였고, 또한 2M보다 높은 질산 농도에서도 추출율이 감소되지 않았다고 보고하였다 [17,18].

또한 calix[6]arene은 calix[4]arene보다 큰 동공을 가지고 있기 때문에 분자 또는 이온을 인식하기에 더욱 알맞을 것이다. 그러나 선택적으로 분자를 인식하는 host로서 calix[6]arene은 그 자체의 큰 구조적 자유도 때문에 분자를 인식하는데 있어서 calix[4]arene에 비교하면 아직 까지 성공적이지 못하다 [19-21]. 1997년 Ludwig와 공동 연구자들은 이 calix[6]arene의 lower rim에 교대로 아미드기와 카르복실 산의 잔기가 있는 *p-tert-octylcalix[6]arene*을 합성하였는데, 이 화합물은 강질산 용액 조건에서 MAs(Am^{3+})를 더욱 효율적으로 분리할 수 있고 Eu^{3+} 가 Am^{3+} 보다 그 추출율($SF_{Am/Eu}=108$)은 높게 나온다고 보고하였다. 그러나 여기에서는 질산 농도가 pH=3.0 으로서 실제 응용성이 떨어진다는 것이 단점으로 알려져 있다 [22,23].

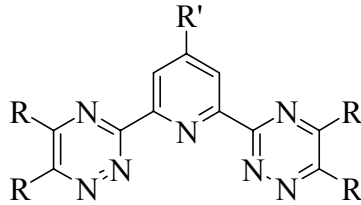
또 다른 알려진 공정으로는 SANEX(Selective ActiNde EXtraction) 공정이 개발되었는데 이 공정에서 유기 추출제의 종류를 보면 아래 그림과 같이 TPTZ(Tri Pyridine TriaZine), ADPTZ(Amino-DiPyridine-TriaZine), Tpy(Terpyridine), 그리고 BTP(Bis-TriaZine Pyridien)을 들 수 있다 [24-29].



TPy



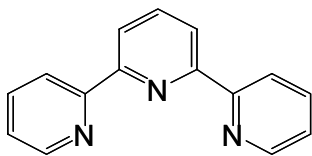
BTP



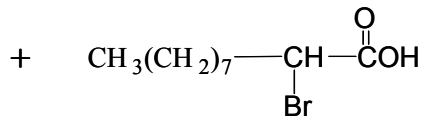
R = H, Me, Et, *n*Pr, *i*Pr, *n*Bu, *i*Bu
 R' = H, *i*Nonyl

SANEX를 공정별로 검토해 보면, 우선 아래 그림처럼 SANEX 1 공정인데 이것은 terpyridine 과 2-bromodecanoic acid를 공용매로 사용하는 것이며 이는 추출 시 제 3상의 생성을 최소로 줄일 수 있는 방법으로 이는 decanoyl 부분의 lipophilicity에 의한 것이라고 할 수 있겠다. SANEX 2 공정에서는 ADPTZ를 추출제로 사용하고 공 추출제로 잘 알려진 diamide를 제 3상 제거제와 같이 사용하는 것이다. 현재까지 가장 성공적인 선택 추출제로 BTP 유도체를 이용한 SANEX 3 공정은 TPH를 희석제로 사용하면 분리계수(separation factor)가 131 정도를 가지는 선택성을 보인다고 발표되어 있다. 그리고 SANEX 4에서는 그림에서 보는바와 같이 phodponyl sulfide를 이용한 추출 공정이다.

SANEX 1

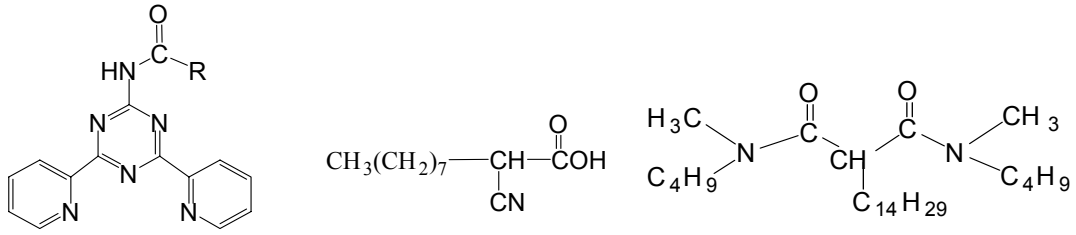


Terpyridine

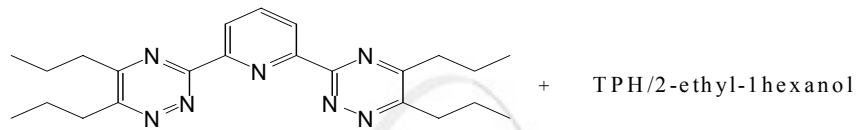


α - bromodecanoic acid

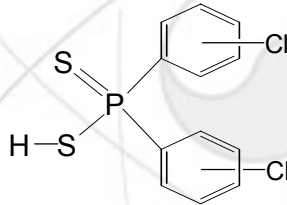
SANEX 2



SANEX 3



SANEX 4



마지막으로 최근 일본 연구그룹에서 ARTIST 공정을 개발했는데 주된 과정들을 아래와 같은 Figure 1 으로 표현한다 [6-11]. 이 공정에서 가장 큰 문제점으로는 제 3상 형성으로 An/Ln의 상호분리 조업을 불가능하게 하고, 추출률 또한 높지 않다는 것이다. 상기 제 3상은 자체 합성한 DHOA를 첨가하면 이를 제거/완화 시킬 수 있고, 고농도의 질산 하에서도 추출을 가능하게 할 수 있어, 추출률의 향상과 2차 방사성 폐기물의 저감화를 도모할 수 있다. 본 연구에서 합성하려고 하는 DHOA의 큰 장점 중의 하나는 방사선(감마선) 조사 시 TODGA에 DHOA를 같이 넣으면 TODGA를 안정화 시켜 TODGA의 방사분해(radiolysis)를 방지할 수 있다는 것이다.

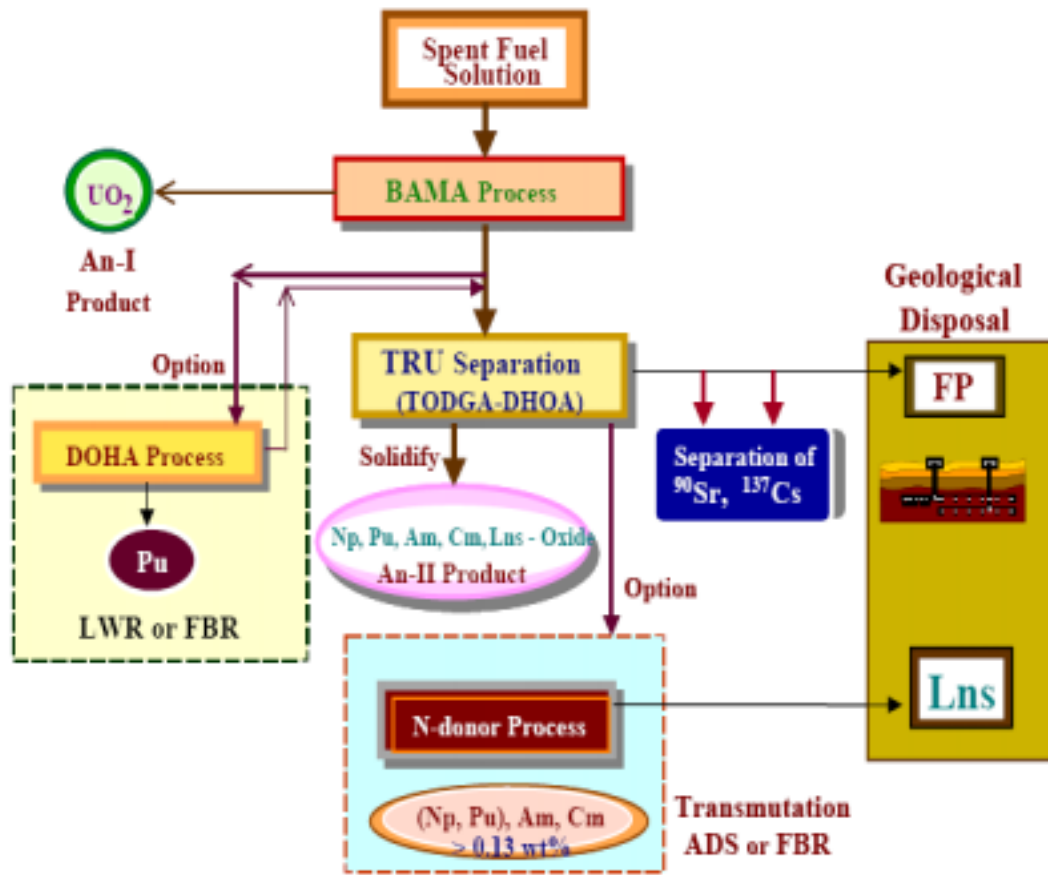
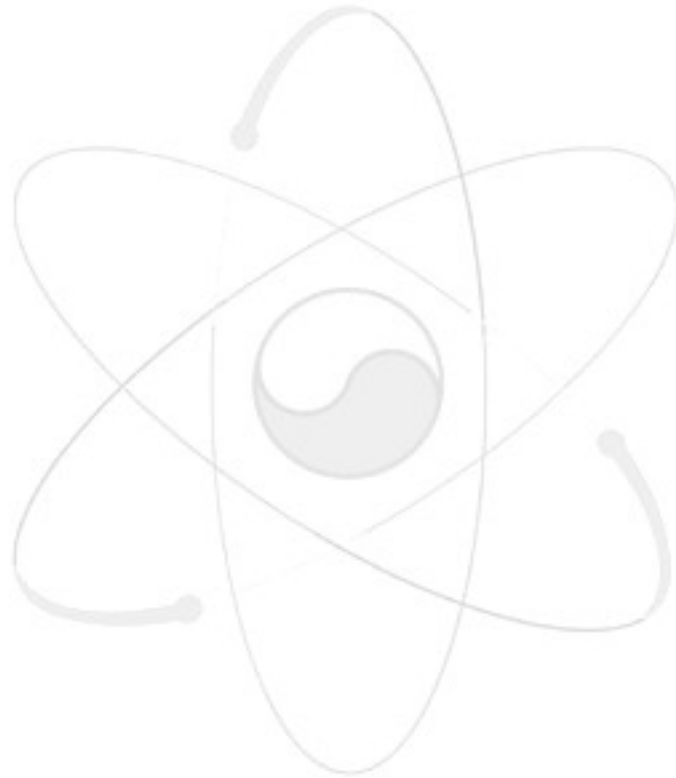


Figure 1. ARTIST 공정

또한 TRU 분리 (TODGA-DHOA를 처리하는 과정)의 전처리 과정에 들어가는 BAMA 물질의 개발이 필요한데 BAMA를 개발하는 이유는 여러 가지가 있다. 고준위의 폐기물 (high-level liquid waste)은 질산 농도가 2-7 M 까지 다양하게 발생되는데, MA를 추출제로 추출할 때는 질산 농도를 최소로 (0.5M) 낮추어야 한다. 그러므로 추출 시 전처리 공정으로 탈질 과정이 꼭 선행되어야 하는 문제점이 있다. 이 문제를 해결 하는 것이 바로 BAMA 이다. 기존에 알려진 공정 방법은 모두 탈질 과정이 선행되는 것이고 현재 가장 최근에 연구되는 monoamide 계열의 유기 화합물을 이용하면 그 선택성뿐만 아니라 탈질 과정도 필요 없고 공정의 단순화 및 경제적 효율성을 극대화 시킬 수 있다고 알려져 있다. 그래서 본 연구에서는 BAMA의 한 물질인 D2EHBA를 자체 개발하고 뿐만 아니라 이것의 수득률을 극대화 시키려 한다.



제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

제 1 절 실험

1. 사용기기

본 실험에서 사용한 NMR spectrometer는 400 MHz(Bruker AF-400)와 100MHz이며, 화학적 이동(δ)은 tetramethylsilane (TMS)를 내부 기준물질로 하여 실온에서 측정하였다. IR spectrometer는 Bio-Rad FTS-155를 사용했으며 고체 시료인 경우에는 KBr pellet 그리고 액체 시료인 경우에는 KBr window를 사용하였다. 녹는점은 Fisher-Johns melting apparatus를 교정 없이 사용하였다. 원소분석은 한국기초과학지원연구원에 있는 Vario EL-Elemental Analyzer를 사용하였다. FAB⁺ 질량분석 스펙트럼은 한국기초과학지원연구원에 있는 JEOL-JMS-HX 110A/ 110A High Resolution Tandem Mass Spectrometry를 사용하였다.

2. 시 료

■ Octanoyl acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$)

FW = 144.21

bp = 237 °C

mp = 15 to 17 °C

density = 0.91 g/mL, 25 °C

■ Thionyl chloride (SOCl_2)

FW = 118.97

bp = 79 °C

mp = -105 °C

density = 1.631 g/mL, 25 °C

■ Dihexylamine ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5]_2\text{NH}$)

FW = 185.35

bp = 192-195 °C

density = 0.89 g/mL, 25 °C

■ Glycolic acid (HOCH_2COOH)

FW = 76.07

mp = 75 to 80 °C

■ Oxalyl chloride ($C_2Cl_2O_2$)

FW = 126.93

bp = 62-65 °C

mp = -10 to -8 °C

density = 1.5 g/mL, 20 °C

■ Dioctylamine ($CH_3(CH_2)_7NH(CH_2)_7CH_3$)

FW = 241.46

bp = 297-298 °C

mp = 13 to 16 °C

density = 0.799 g/mL, 25 °C

■ Butanoic acid ($CH_3(CH_2)_2COOH$)

FW = 88.10

mp = -7.9 °C

bp = 163.5 °C

■ Bis(2-ethylhexyl)amine ($[(CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2)_2NH]$)

FW = 241.46

bp = 163.5 °C

density = 0.805 g/mL, 25 °C

■ 용매

Methylene chloride: 3Å molecular sieve에 최소한 4일 이상 넣어 둔 후 사용하였다.

Ethyl ether: Methylene chloride를 정제하는 방법과 같은 방법으로 정제하였다.

Hexane: 나트륨에 하루 이상 방치한 후 증류하여 사용하였다.

※ 용매 이외의 것은 알드리치회사에서 구입한 그대로 사용했다.

3. 리간드 합성

가. Octanoyl chloride

이 반응은 발열반응이므로 먼저 얼음중탕을 준비해야 한다. 얼음중탕은 지름이 22cm 정도의 그릇(철, 유리)에, 미리 준비해 둔 얼음을 용기의 1/3 정도 되게 넣은 후, 물을 그릇의 높이의 반 정도를 채워서 준비한다. 그런 다음 얼음중탕에서 200g의 octanoic acid를 넣은 다음 methylene chloride를 둥근바닥 플라스크의 1/2 가량 채운 뒤 얼음중탕 가운데에 놓고 천천히 교반한다. $SOCl_2$ 를 한꺼번에 넣을 경우 발열반응으로 인하여 끓으면서 넘칠 우려가 있기 때문에 천천히 조금씩 넣어주어야 한다. 이런 위험성 때문에 additional funnel을 사용하여 천천히

한 방울씩 첨가한다. (유독성 냄새가 나므로 꼭 후드에서 실험을 진행하여야 한다.) SOCl_2 를 모두 적가한 후 12시간동안 교반한다. 이 반응 용액을 separatory funnel로 옮긴 후, 물을 넣어 원하는 생성물은 유기층으로 추출한다. 유기층을 물로 여러 번 세척한 후, 무수 황산마그네슘 10g을 넣고 30분간 더 교반시키면 흰고체를 볼 수 있는데, 이 고체는 감압 필터로 제거한다. 여액을 감압증류기로 증류시키면 순수한 octanoyl chloride를 얻을 수 있다. 이때 수득률은 90% 이상이다.

^1H NMR (CDCl_3): 3.01-2.81 ppm (t, 2 H, CH_2CO), 1.81-1.59 ppm (m, 4 H, $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}$), 1.38-1.05 ppm (m, 6 H, $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{C}_3\text{H}_6\text{CO}$), 0.95-0.81 ppm (t, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CO}$). ^{13}C NMR (CDCl_3): 173.6, 47.1, 32.5, 29.7, 28.9, 25.4, 23.1, 14.0 ppm.

나. DHOA (*N,N*-Dihexyloctaneamide)의 합성

질소 하에서 2000mL-삼구 둥근바닥 플라스크에 위에서 합성한 150g의 octanoyl chloride를 넣고 용매로서 ethyl ether를 반 정도 채운다. 이 반응 또한 발열반응이므로 additional funnel을 사용하여 dihexylamine을 천천히 적가한다. Dihexylamine은 상온에서 쉽게 반고체가 되는 성질을 가지고 있다. 그렇기 때문에 무게를 재거나 또는 additional funnel을 사용하여 반응물을 첨가하기가 그리 쉽지 않다. 그러므로 heat gun을 이용하여 녹여서 재빨리 무게를 재고, additional funnel로 적가할 때도 funnel 안에서 고형화가 되어 첨가가 원활하지 않으므로 heat gun을 사용하여 녹여주면서 천천히 첨가하여야 한다. 이 반응은 반응속도가 빠른 편이어서 적은 양으로 합성할 때는 3-4시간 정도 걸리지만, 과량으로 반응을 진행시킬 때는 12시간 이상 반응을 진행시켜야 한다. DHOA (*N,N*-dihexyloctaneamide) 자체의 색깔은 진한 갈색으로 반응이 끝난 후에는 흰색 반고체 성질을 가지는 물질인 것처럼 보인다. 용매 methylene chloride를 제거하고 나면 걸쭉한 상태의 혼합물이 보이는데 이것은 dihexylamine과 DHOA가 섞여 있기 때문에 생긴 것이다. 반응물질로 넣어준 dihexylamine을 제거하기 위해서 hexane으로 재결정을 한다. 흰색 고체를 여과하고 나면 hexane을 증발 건조기를 이용하여 건조시킨다. 앞에서 dihexylamine의 특성을 언급했듯이 반고체 상태이기 때문에 여과를 여러 번 해도 미량이 남아있는 경우가 많다. 그래서 hexane을 건조시킨 후 DOHA (*N,N*-dihexyloctaneamide)를 냉장고에 하루 이상 넣어 놓고 흰색 고체인 dihexylamine이 생기지는지를 주시하는 것이 좋다. 흰색 물질이 생기면 다시 여과시켜서 제거하면 된다. 수득률: 92 %

^1H NMR (CDCl_3): δ 3.38-3.14 ppm (m, 4 H, OCNC_2H_4), 2.39-2.21 ppm (t, 2 H, CH_2CO), 1.71-1.23 ppm (m, 26 H), 0.98-0.81 ppm (t, 9 H, CH_2CH_3). ^{13}C NMR (CDCl_3): 172.9, 47.8, 32.5, 32.2, 32.1, 29.5, 29.3, 27.4, 26.3, 23.1, 14.0 ppm. FAB MS m/z (m^+): Calcd, 311.50. Found, 311.55

다. Glycolic dichloride 의 합성

질소 하에서 1000 mL-삼구 둥근바닥 플라스크에 100g의 glycolic acid를 넣고 ethyl ether를 반쯤 채운다. 발열반응이므로 198g oxalyl chloride을 additional funnel로 첨가하면서 얼음중탕에서 12시간동안 교반한다. 앞서 설명한대로 이 반응 역시 모든 반응 과정은 후드에서 진행해야 한다. 반응이 진행됨에 따라 흰색 고체가 형성되어 자석 교반기가 잘 돌아가지 않는 것처럼 보인다. 12시간 후에 용매로 쓰인 ethyl ether를 진공회전식 증발 건조기로 제거시킨 후 흰색 고체성 물질만 남으면 methylene chloride를 넣고 반응 혼합물을 녹인다. 2000 mL-separate funnel에 넣고 물 300 mL를 넣는다. Separate funnel을 5분 정도 흔들고 나면 oxalyl chloride가 물층으로 많이 녹기 때문에 순수한 glycolic dichloride가 녹은 유기층을 얻을 수 있다. 수득률 100 %.

라. TODGA (*N,N*-tetraoctyldiglycolamide) 합성

앞 단계에서 methylene chloride에 녹은 glycolic dichloride에 720g의 *N,N*- dioctylamine 을 넣고 상온에서 교반한다. 12시간 교반 후 2000mL-separate funnel에 넣고 물 100 mL을 넣은 후 잘 섞는다. 유기층을 받아서 무수 황산 마그네슘을 20g을 넣고 20분 동안 교반하다. 삼각플라스크에 깔데기를 설치하고 여과지를 접어서 여분의 무수 황산 마그네슘을 거른다. Methylene chloride를 진공 회전식 증발 건조기로 제거시키고 난 후, hexane을 넣어 12시간 동안 재결정을 시킨다. 흰색 고체를 형태인 TODGA를 얻을 수 있다. 수득률: 88 %.

^1H NMR (CDCl_3): δ 3.92 ppm (s, 4 H, OCH_2CO), 2.72-2.87 ppm (m, 8 H, NCH_2), 1.89-1.13 ppm (m, 48 H), 0.98-0.81 ppm (t, 9 H, CH_2CH_3). ^{13}C NMR (CDCl_3): 172.9, 47.8, 32.5, 32.2, 32.1, 29.5, 29.3, 27.4, 26.3, 23.1, 14.0 ppm

마. Butyryl chloride의 합성

1000 mL-삼구 둥근바닥 플라스크에 butanoic acid 50g을 넣고 methylene chloride를 반 정도 채운다. 이 또한 발열 반응이므로 additional funnel로 oxalyl chloride을 한 방울씩 적가하고 12시간동안 reflux시키면서 교반한다. 교반이 끝나 후, separate funnel에 넣고 물 100 mL를 넣어서 잘 흔들면 유기층과 물층으로 나뉘게 된다. 유기층을 삼각플라스크에 받고 무수 황산 마그네슘 10g을 넣고 10분 동안 교반한 다음, 여과지로 물을 흡수한 무수 황산 마그네슘을 여과한다. 진공 회전식 증발 건조기로 여액중의 methylene chloride을 건조시키면 노랑색의 Butyryl chloride을 얻는다. 수득률: 100%.

바. D2EHBA (*N,N*-Di-2(ethyl)hexylbutaneamide) 의 합성

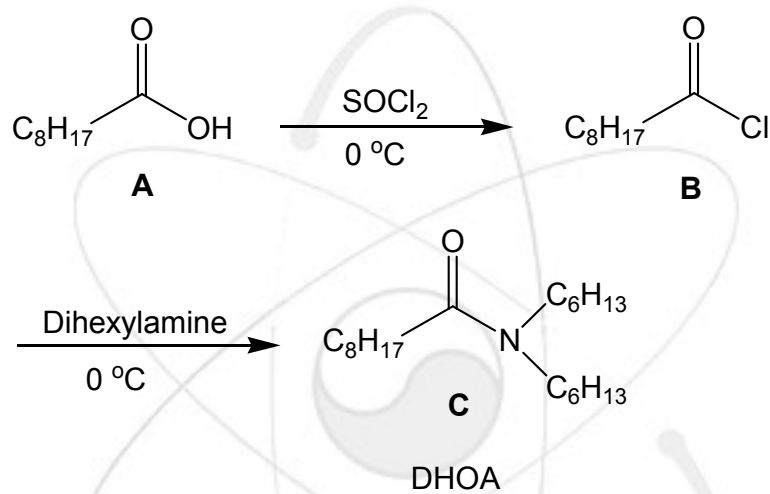
2000mL-삼구 둥근바닥 플라스크에 bis(2-ethylhexyl)amine와 triethylamine을 각각 1당량씩 넣고 용매인 acetone을 반 정도 채우고, 거기에 냉각기를 설치한다. 위에서 합성한 butyl chloride을 1당량 넣고 40 °C에서 4시간동안 교반한다. 용매를 증발시킨 후, 100 mL 의 acetone을 더 넣고 다시 한번 1당량의 bis(2-ethylhexyl)amine를 천천히 가한다. 2시간 후, 박막 크로마토그래피 (Thin Layer Chromatography)를 이용하고 전개용매로서 ethyl acetate: hexane =1:1을 사용하여 반응 진행여부를 확인 후에 용매를 모두 제거한다. 여분의 triethylamine을 제거하기 위해서 methylene chloride를 separate funnel로 옮긴다. 물을 적당량 넣고 separate funnel을 조심스럽게 흔들어 methylene chloride용매에 섞여있는 triethylamine을 물 쪽으로 잘 녹게 한다. 흔든 후에 10분 동안 그대로 방치한 후, triethylamine이 녹아있는 물 층과 D2EHBA가 녹아 있는 유기층이 완전히 분리되도록 한다. 유기층을 삼각플라스크에 받아서 10g의 무수 황산 마그네슘을 넣어서 교반한다. 여과지로 여분의 무수 황산 마그네슘을 거르고 난 후, 용매를 제거하면 옅은 노란색 액체가 생성된다. 수득률: 72 %.

^1H NMR (CDCl_3): δ 3.12 ppm (d, 4 H, OCH_2NCO), 2.25 ppm (m, 2 H, COCH_2), 1.89-1.40 ppm (m, 4 H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.24 ppm (s, 16 H, CHCH_2CH_3 , $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.98-0.75 ppm (m, 15 H, CH_2CH_3). ^{13}C NMR (CDCl_3): 172.9, 47.8, 32.5, 32.2, 32.1, 29.5, 27.4, 26.3, 23.1, 14.0 ppm

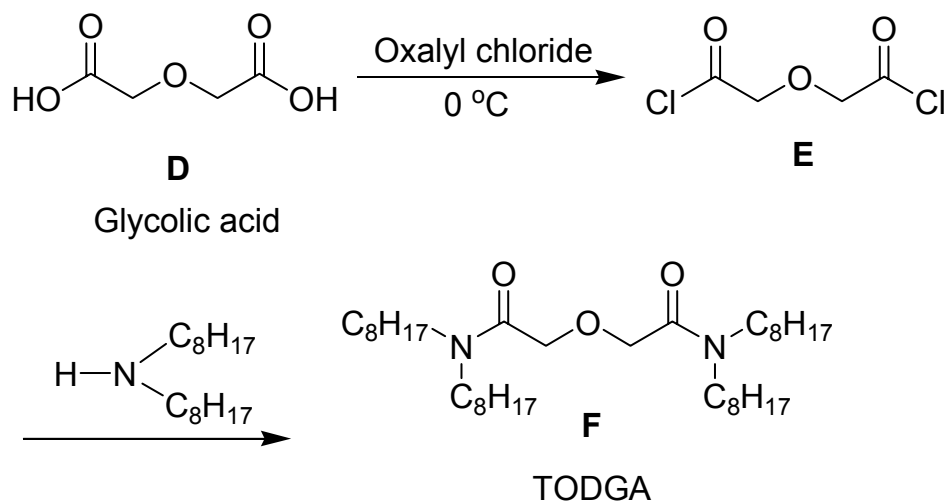
제 2 절 결과 및 고찰

1. 아미드유도체 전체적인 합성개요

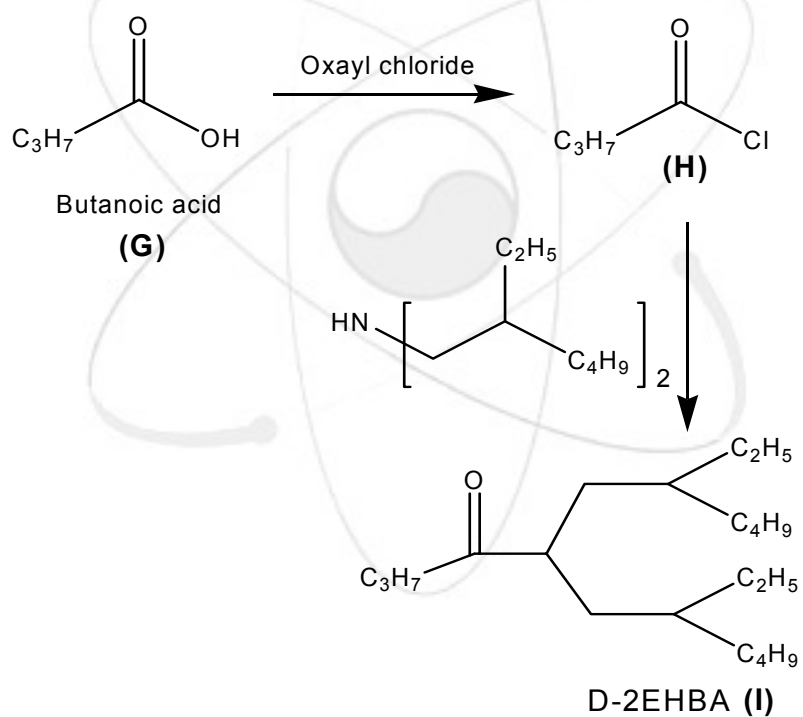
환경친화적 아미드 유도체인 DHOA (*N,N*-Dihexyloctaneamide), TODGA (*N,N*-Tetraoctyl diglycolamide), D2EHBA (*N,N*-Di(2-ethyl) hexylbutaneamide) 세 가지 물질을 합성하였다. 1차 년도에는 아래 Scheme 1에 있는 것처럼 C (DHOA)의 합성과 Scheme 2에 있는 것처럼 F (TODGA)의 합성을 성공적으로 수행하였고, 2차년도에는 Scheme 3에 있는 것처럼 I (D2EHBA)을 합성하였다. 각각의 합성 과정은 모두 2단계 합성과정에 의해 이루어졌다.



Scheme 1. Synthesis of DHOA (*N,N*-Dihexyloctaneamide) C



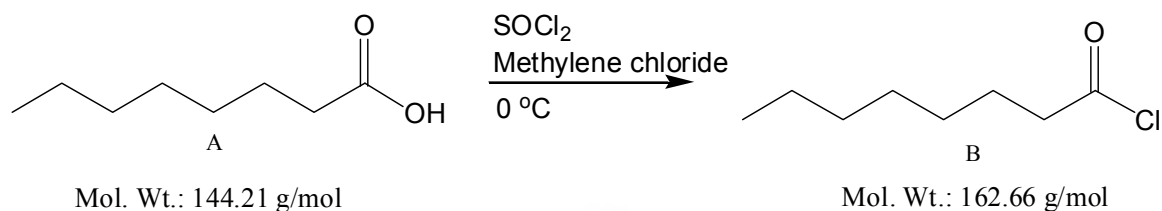
Scheme 2. Synthesis of TODGA (*N,N*-Tetraoctyldiglycolamide) F



Scheme 3. Synthesis of D2EHBA (*N,N*-Di(2-ethylhexyl)butaneamide) I

2. Octanoyl chloride (B)의 합성

<반응식 1>



총 2단계의 합성 과정에서 DHOA (*N,N*-Dihexyloctaneamide)을 합성하기 위해 반응식 1과 같은 합성방법을 시도하여 octanoyl chloride (B)를 얻을 수 있었다. 이 합성의 커다란 장점은 work-up 과정에서 관 크로마토그래피에 의한 정제 방법을 쓰지 않아도 생성물을 순수하게 얻을 수 있었고 좋은 수득률로 얻을 수 있었다. 합성을 완료한 후 TMS (tetramethylsilane) 을 내부 기준 물질로 하고 NMR 용매로 CDCl_3 로 하였을 때 수소 핵자기공명 스펙트럼 (^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectrum)을 측정한 결과 Figure 2와 같이 3.01-2.81 ppm (t, 2 H, CH_2CO), 1.81-1.59 ppm (m, 4 H, $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}$), 1.38-1.05 ppm (m, 6 H, $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{C}_3\text{H}_6\text{CO}$), 0.95-0.81 ppm (t, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CO}$)에서 각 특성 피크가 관찰되었고 Figure 3 와 같이 탄소 핵자기공명 스펙트럼 (^{13}C Nuclear Magnetic Resonance spectrum)에서 173.6, 47.1, 32.5, 29.7, 28.9, 25.4, 23.1, 14.0 ppm 에서 8개의 탄소피크가 관찰됨에 따라 원하는 물질이 합성되었음을 알 수 있었다.

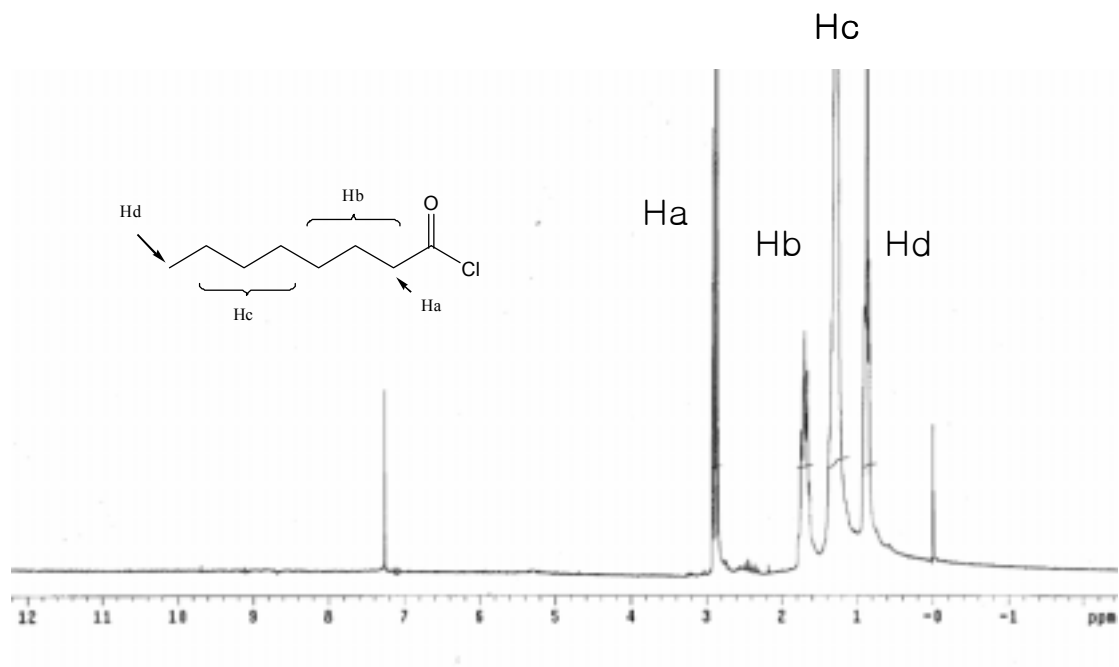


Figure 2. ^1H NMR spectrum of octanoyl chloride

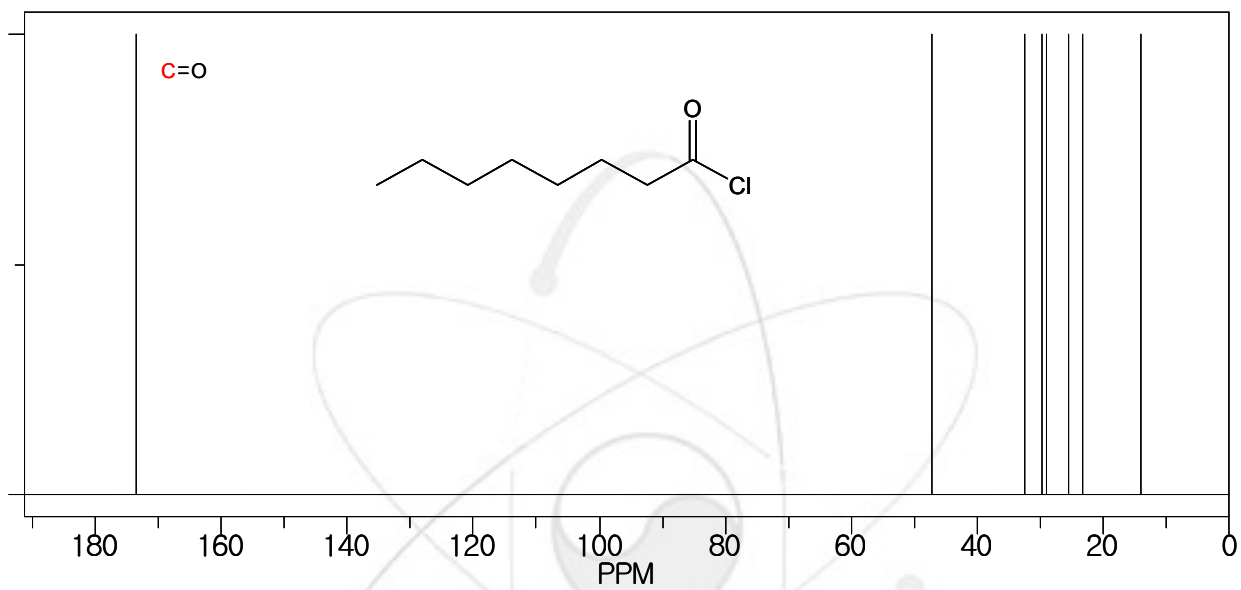
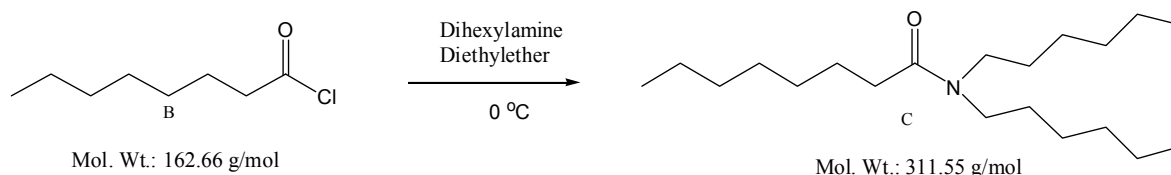


Figure 3. ^{13}C NMR spectrum of octanoyl chloride.

3. DHOA (*N,N*-Dihexyloctaneamide) (C)의 합성

<반응식 2>



DHOA (*N,N*-Dihexyloctaneamide) (C)을 합성하기 위해 전 단계에서 합성한 B번 물질을 반응식 2와 같이 dihexylamine과 diethyl ether을 사용하여 92%의 수득률로 얻을 수 있었다. 이 합성물 또한 work-up 과정에서 관 크로마토그래피에 의한 정제 방법을 쓰지 않아도 된다는 큰 장점을 가지고 있다. 합성된 DHOA (*N,N*-Dihexyloctaneamide) (C)은 hexane으로 불순물을 재결정으로 제거한 후에 TMS (tetramethylsilane)을 내부 기준 물질로 하고 NMR 용매로 CDCl_3 로 하였을 때 수소 핵자기공명 스펙트럼 (^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectrum)을 측정된 결과 Figure 4와 같이 3.38-3.14 ppm (m, 4 H, OCNC_2H_4), 2.39-2.21 ppm (t, 2 H, CH_2CO), 1.71-1.23 ppm (m, 26 H), 0.98-0.81 ppm (t, 9 H, CH_2CH_3)에서 각 특정 피크가 관찰되었고, Figure 5와 같이 탄소 핵자기공명 스펙트럼 (^{13}C Nuclear Magnetic Resonance spectrum)에서 172.9, 47.8, 32.5, 32.2, 32.1, 29.5, 29.3, 27.4, 26.3, 23.1, 14.0 ppm의 위치에서 관찰됨에 따라 원하는 물질이 합성되었음을 알 수 있었다. 또한 질량스펙트럼 (FAB MS)을 측정된 결과 Figure 6과 같이 m/z (M^+) 311.0로서 계산치 311.55와 거의 일치하였다. Figure 7은 실제 DHOA 사진이다.

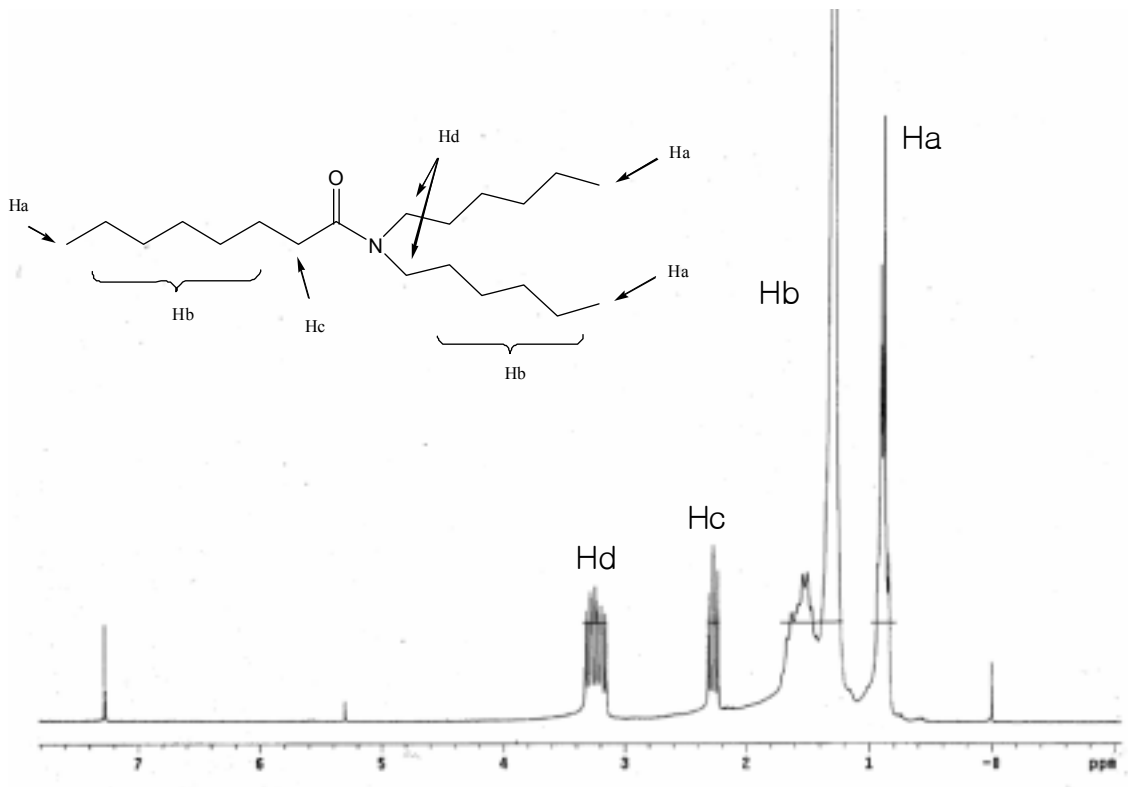


Figure 4. ¹H NMR spectrum of DHOA.

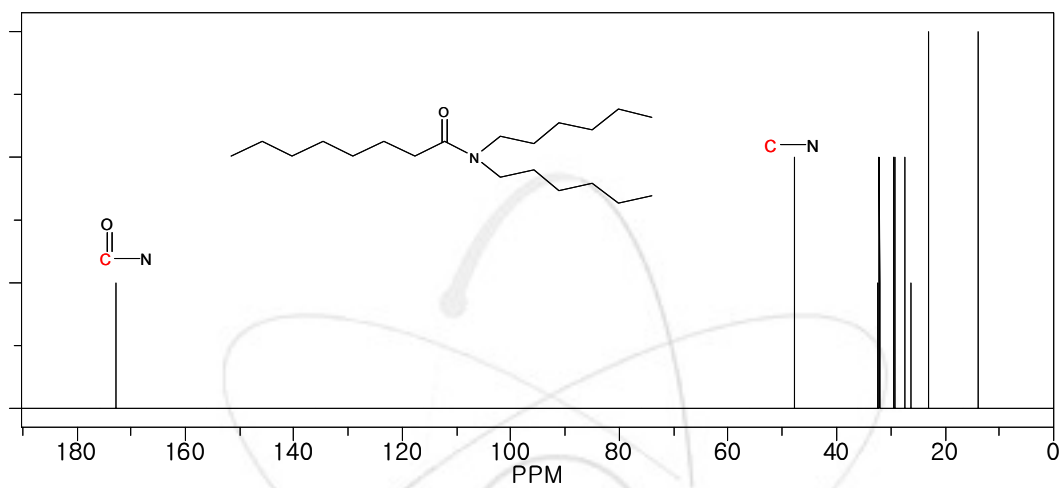


Figure 5. ^{13}C NMR spectrum of DHOA.

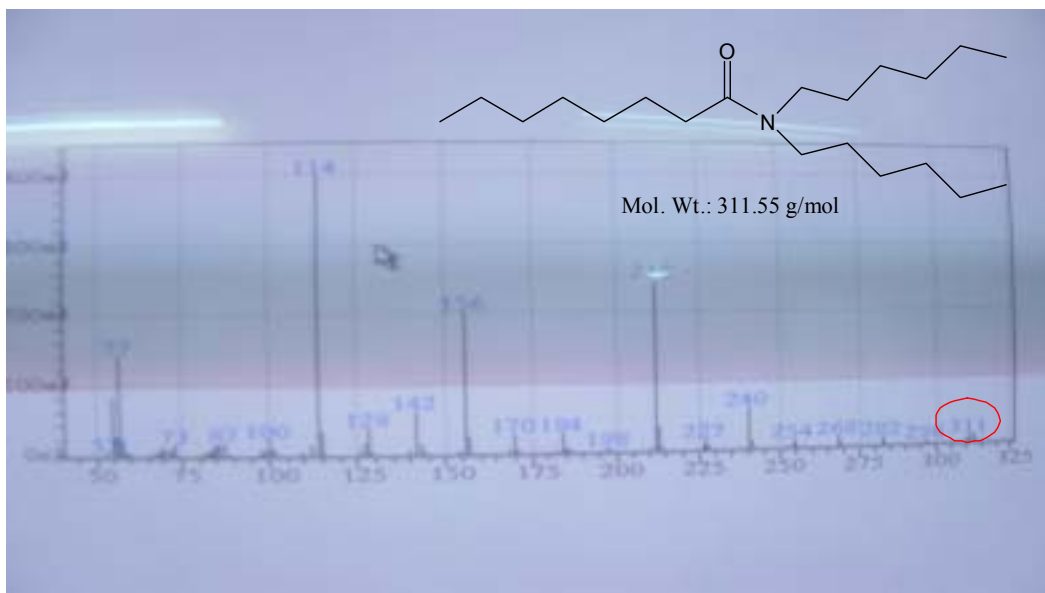


Figure 6. Mass spectrum of DHOA.

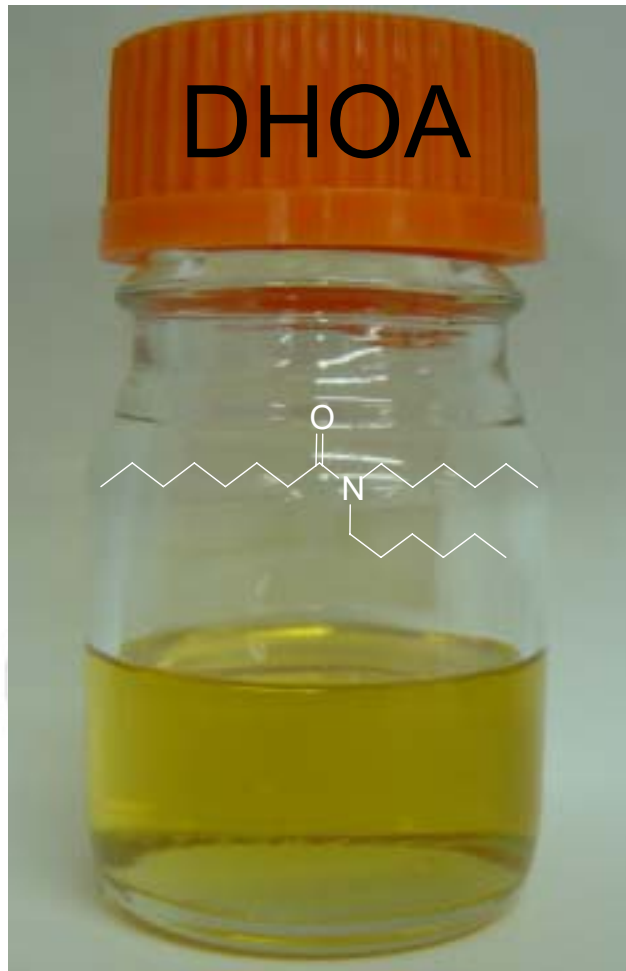
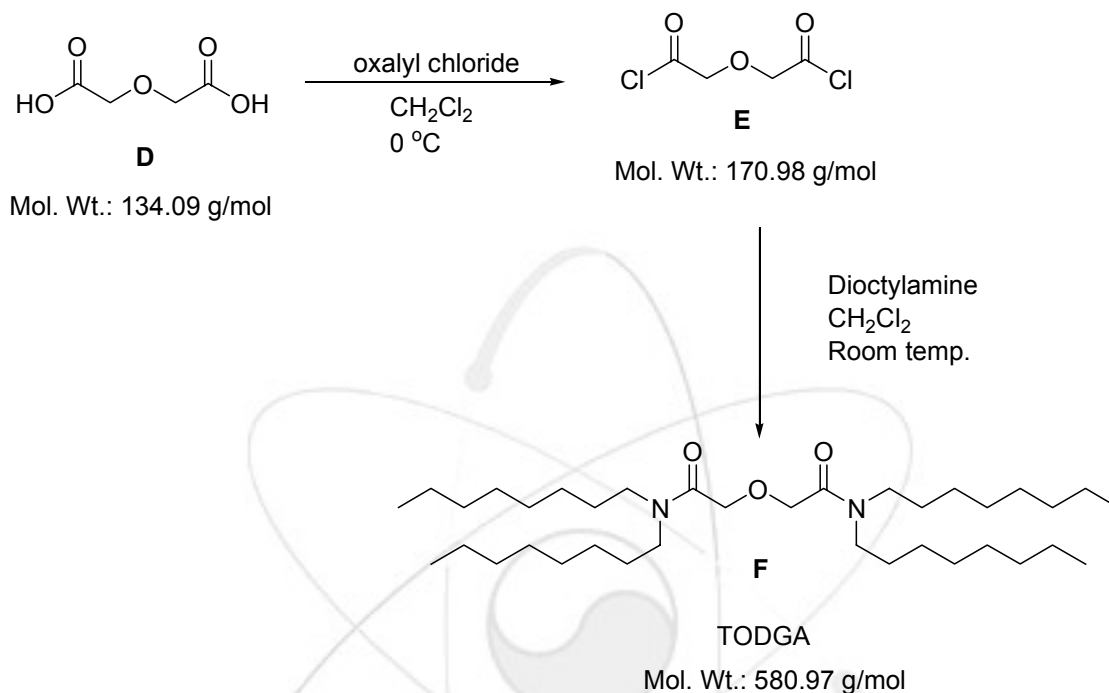


Figure 7. Picture of DHOA.

4. TODGA (*N,N*-Tetraoctyldiglycolamide) (F)의 합성

<반응식 3>



두 번째 아미드 유도체인 TODGA (*N,N*-Tetraoctyldiglycolamide) (F)는 반응식 3과 같이 두 단계의 반응 과정을 거쳐 성공적으로 합성할 수 있었다. 첫 단계에서 glycolic acid (D)와 oxalyl chloride를 사용하여 glycolic dichloride (E)를 얻었고, 두 번째 단계에서 dioctylamine과 methylene chloride를 사용하여 TODGA (*N,N*-Tetraoctyldiglycolamide) (F)를 88%의 좋은 수득률로 얻을 수 있었다. 합성된 TODGA (*N,N*-Tetraoctyldiglycolamide) (F)은 hexane으로 재결정으로 정제한 후에 TMS (tetramethylsilane)을 내부 기준 물질로 하고 NMR 용매로 CDCl_3 로 하였을 때 수소 핵자기공명 스펙트럼 (^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectrum)을 측정된 결과 Figure 8과 같이 3.92 ppm (s, 4 H, OCH_2CO), 2.72–2.87 ppm (m, 8 H, NCH_2), 1.89–1.13 ppm (m, 48 H), 0.98–0.81 ppm (t, 9 H, CH_2CH_3)에서 각 특징 피크가 관찰되었고, Figure 9과 같이 탄소 핵자기공명 스펙트럼 (^{13}C Nuclear Magnetic Resonance spectrum)에서 172.9, 47.8, 32.5, 32.2, 32.1, 29.5, 29.3, 27.4, 26.3, 23.1, 14.0 ppm의 위치에서 관찰됨에 따라 원하는 물질이 합성되었음을 알 수 있었다. Figure 10은 TODGA 물질의 실제 사진이다.

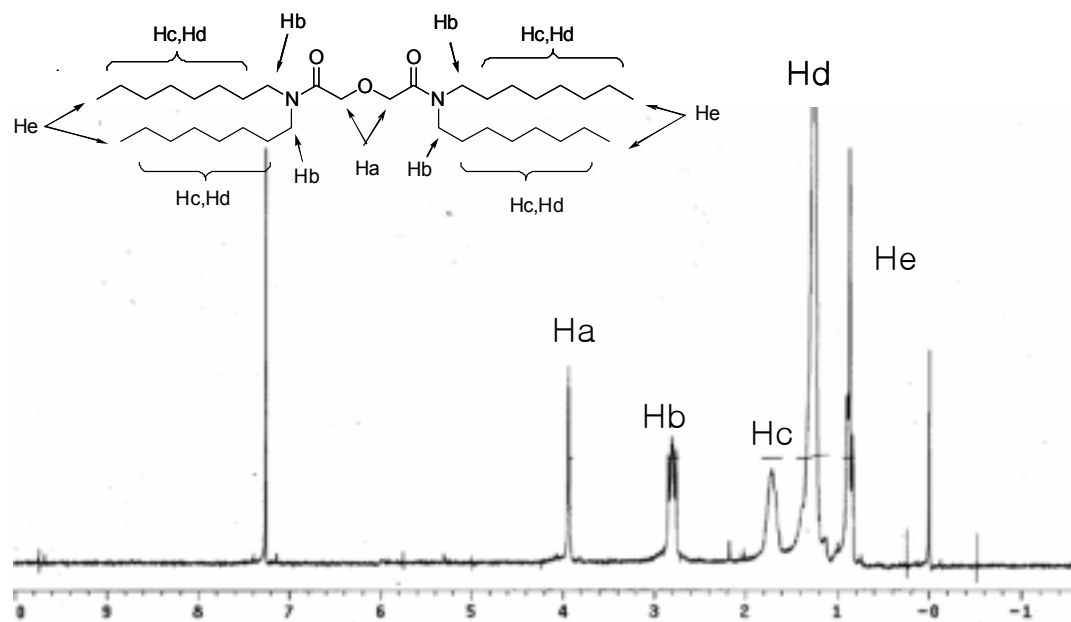


Figure 8. ¹H NMR spectrum of TODGA (F).

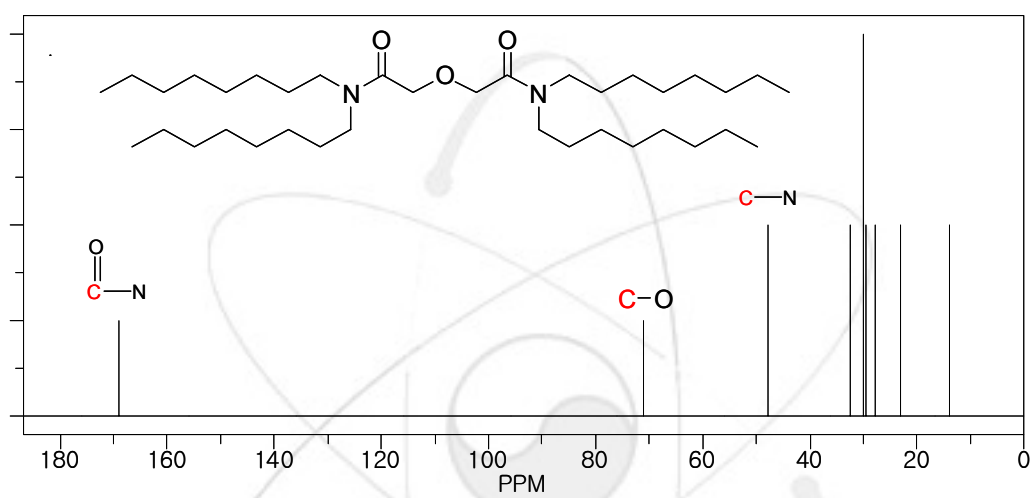


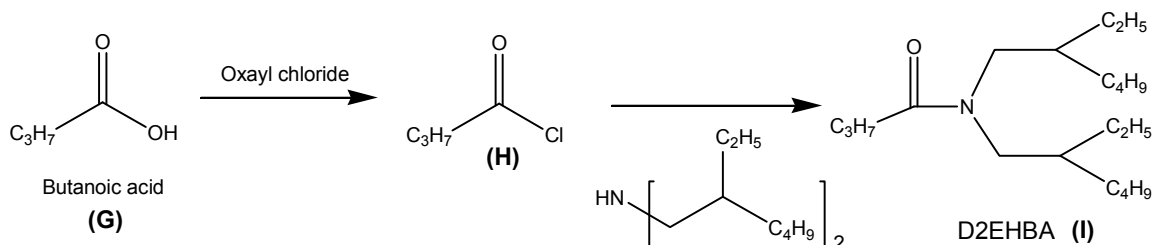
Figure 9. ^{13}C NMR spectrum of TODGA (F).



Figure 10. Picture of TODGA (F).

5. D2EHBA (*N,N*-Di(2-ethyl)hexylbutaneamide) (I) 합성

<반응식 4>



D2EHBA (*N,N*-Di(2-ethyl)hexylbutaneamide) (I)는 반응식 4과 같이 두 단계의 반응 과정을 거쳐 성공적으로 합성할 수 있다. 첫 단계에서 butanoic acid (G)와 oxalyl chloride를 사용하여 중간물질 H를 얻었고, 두 번째 단계에서 bis(2-ethylhexyl)amine과 acetone, 그리고 염기로 triethylamine을 사용하여 D2EHBA (*N,N*-Di(2-ethyl)hexylbutaneamide) (I)를 72%의 수득률로 얻을 수 있었다. 합성된 D2EHBA (*N,N*-Di(2-ethyl)hexylbutaneamide) (I)은 methylene chloride을 사용하여 추출한 후에 TMS (tetramethylsilane) 을 내부 기준 물질로 하고 NMR 용매로 CDCl_3 로 하였을 때 수소 핵자기공명 스펙트럼 (^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectrum)을 측정된 결과 Figure 11과 같이 3.12 ppm (d, 4 H, OCH_2NCO), 2.25 ppm (m, 2 H, COCH_2), 1.89-1.40 ppm (m, 4 H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.24 ppm (s, 16 H, CHCH_2CH_3 , $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.98-0.75 ppm (m, 15 H, CH_2CH_3)에서 각 특정 피크가 관찰되었고, Figure 12과 같이 탄소 핵자기공명 스펙트럼 (^{13}C Nuclear Magnetic Resonance spectrum)에서 172.9, 47.8, 32.5, 32.2, 32.1, 29.5, 29.3, 27.4, 26.3, 23.1, 14.0 ppm의 위치에서 관찰되었고, Figure 13에서 보는 바와 같이 IR spectrum에서 1680 cm^{-1} 의 아미드의 탄소와 산소의 이중결합의 피크가 관찰됨에 따라 원하는 물질이 합성되었음을 알 수 있었다. 또한 질량스펙트럼 (FAB MS)을 측정된 결과 Figure 14와 같이 m/z (M^+) 312.0로서 계산치 311.31와 거의 일치하였다. Figure 15는 D2EHBA의 실제 사진이다.

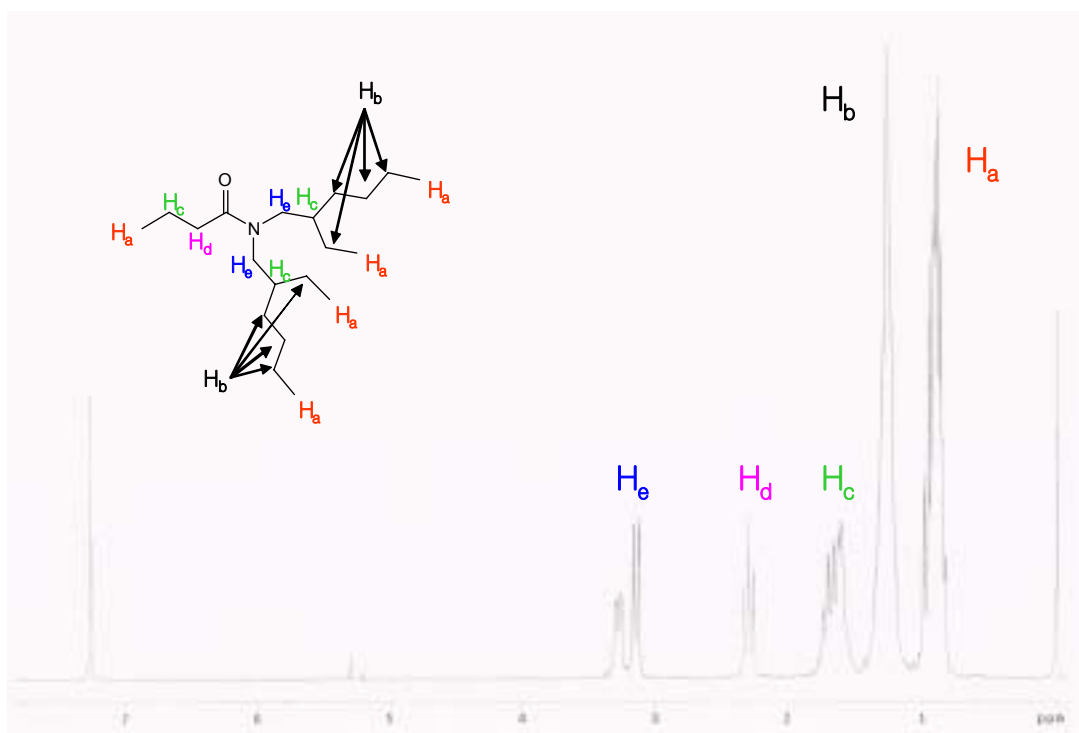


Figure 11. ^1H NMR spectrum of D2EHBA (I).

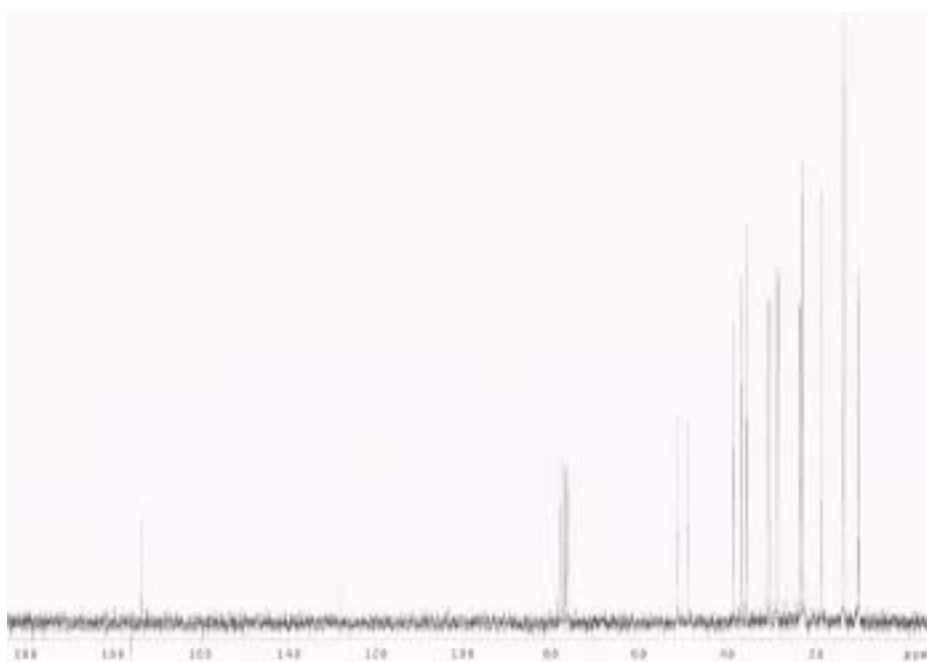


Figure 12. ^{13}C NMR spectrum of D2EHBA (I).

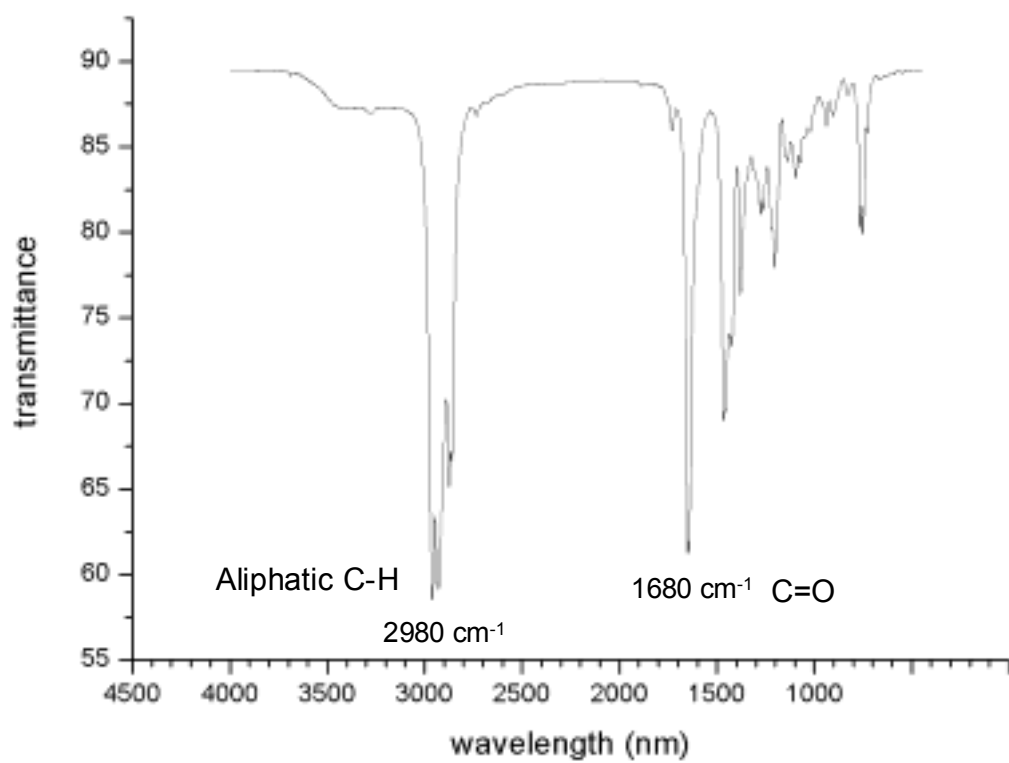


Figure 13. Infra-red spectrum of D2EHBA (I).

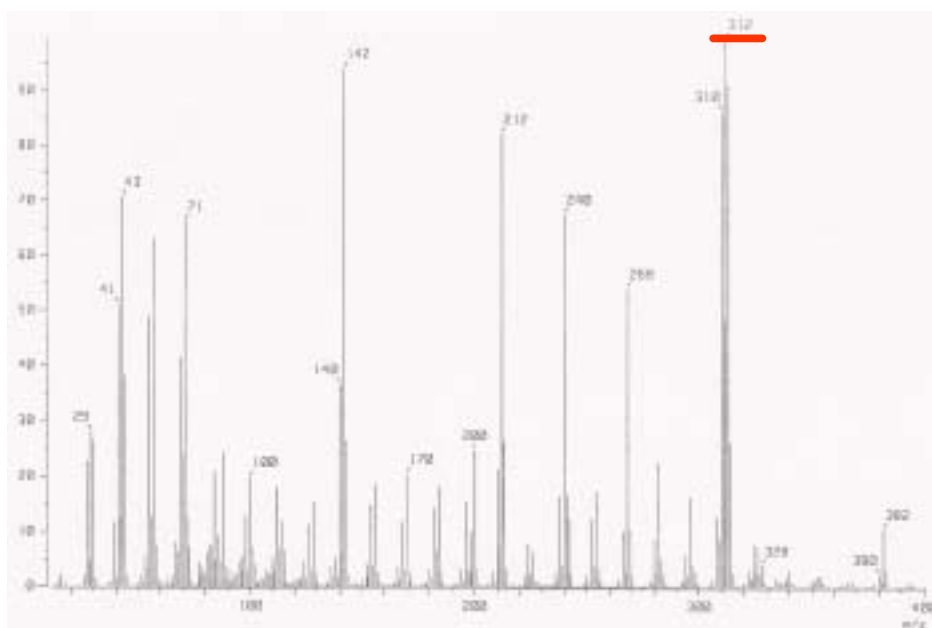


Figure 14. Mass spectrum of D2EHBA (I).

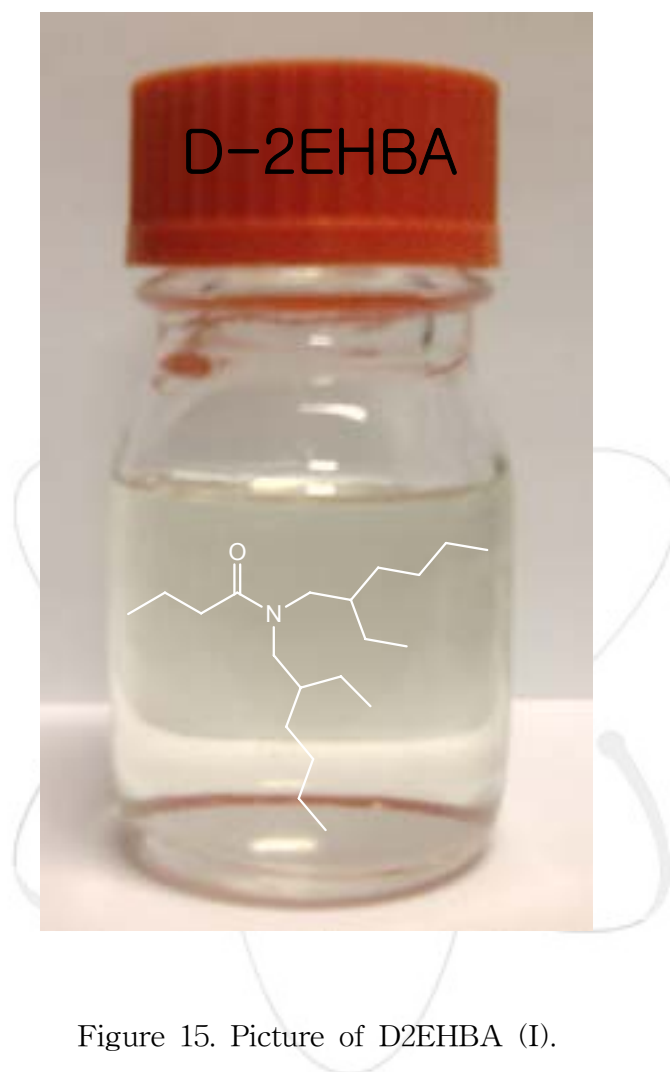


Figure 15. Picture of D2EHBA (I).

제 3 절 결 언

MA의 분리는 고 준위 폐기물의 위해도를 대폭 감소시키는 차원에서 우선적으로 분리 제거되어야 한다. 이러한 MA의 선택적인 분리 추출 및 제거할 때 효율성과 선택성을 증진시키기 위해서는 그 금속을 쉽게 추출해 낼 수 있는 적합한 리간드의 합성뿐 만 아니라 효율적인 분리 방법을 이용해야 한다. 최근 일본에서는 ARTIST 공정을 개발하여 TODGA/*n*-dodecane을 이용한 Actinide/Lanthanide의 분리를 시도했었다. TODGA의 가장 큰 문제점으로는 제 3상 형성으로 심한 경우에는 Actinide/Lanthanide의 추출 조업을 불가능하게 하고, 추출률 또한 높지 않다는 점이다. 이를 극복하기 위하여 본 연구에서는 자체적으로 TODGA 및 DHOA를 좋은 수득율로 성공적으로 합성하여, 고산도에서도 제 3상 형성 없이 적용할 수 있게 하였다. 마지막으로 선택성뿐만 아니라 탈질 과정이 필요 없이 공정의 단순화 및 경제적 효율성을 극대화 시킬 수 있다고 알려져 있는 BAMA(Branched-Alkyl Mono-Amide)의 한 물질로서 D2EHBA의 합성 방법을 고수득률로 개발하여 An의 4가/6가의 상호분리를 가능할 수 있게 하였다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 목표달성도

각 단계별 화합물의 확인은 수소 공명, 탄소 공명 스펙트럼 및 적외선 분광기 그리고 질량분석기에 의해 정확하게 확인되었다. 각 단계에서의 합성 및 수득률은 다음과 같다.

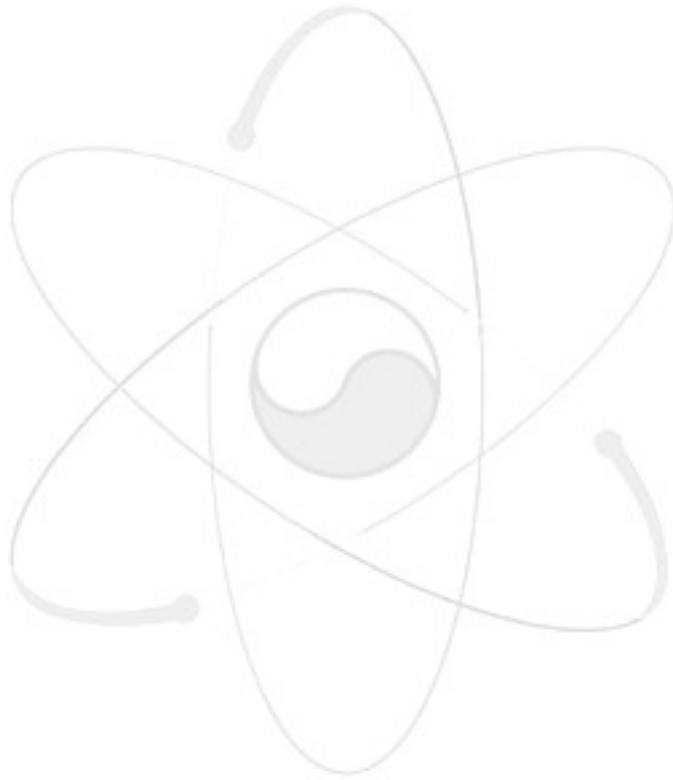
- Octanoyl chloride 합성 (수득률 90%)
- DHOA (*N,N*-Dihexyloctaneamide) 합성 (수득률 92%)
- Glycolic dichloride 합성 (수득률 100%)
- TODGA (*N,N*-Tetraoctyldiglycolamide) 합성 (수득률 88%)
- Butyryl chloride 합성 (수득률 100%)
- D2EHBA (*N,N*-Di(2-ethyl)hexylbutaneamide) 합성 (수득률 72%)

제 2 절 관련분야에의 기여도

- 고농도의 질산 하에서도 추출을 가능하게 할 수 있어, 추출율의 향상과 2차 방사성 폐기물의 저감화를 도모 할 수 있다.
- DHOA의 큰 장점 중의 하나는 방사선(감마선) 조사 시 TODGA에 DHOA를 같이 넣으면 TODGA를 안정화 시켜 TODGA의 방사분해(radiolysis)을 방지할 수 있다.
- BAMA한 물질로서 D2EHBA의 합성으로 Actinide의 4가/6가의 상호분리가 가능하게 되었다.
- 새로운 개념의 아미드 유도체의 합성과 정제 과정에서 각 합성 단계의 단순화와 수득률의 최적화에 대한 기술 개발에 기여한다.
- 본 연구에서 추진하고자하는 아미드 유도체의 합성은 국내에서 아직 알려져 있지 않은 새로운 물질들로서, 그 화합물들의 물리적 화학적 성질을 관찰하고 발표함으로써 이와 유사한 분야의 응용에 활용될 수 있다.
- 영국, 일본, 프랑스 등 해외 선진국에서 수행된 기술보다 수득률 및 순도가 한 단계 진보된 기술을 개발하여 선진 기술의 예측방지를 도모할 수 있다.
- 방사성 폐기물의 환경 친화적 처리 및 안전성에 큰 몫을 할 수 있으며 비용이 저렴한 시제품과 제품 공정의 최적화를 이룸으로써 경제적인 효과를 기대할 수 있다.

제 5 장 연구개발 결과의 활용계획

- MA의 추출능 시험
- 방사능물질의 최적 분리방안의 기술적인 측면을 제시
- 산업계와 공동으로 기술적용을 위한 실용 적합화 연구 수행



제 6 장 참고문헌

1. EPRI, "Treatment of low and intermediate-level liquid radioactive waste", Technical report service No. 236, 1984.
2. EPRI, "Radwaste generation survey update", Epri/NP-5526, Vol. 2, 1988.
3. 과학기술부, "균분리 공정 개발", KAERI/RR-2116/2000.
4. C. Madic, J. Bourges, J. F. Dozol, "Proceedings of the Third Internat. Information Exchange Meeting", Cadarache, France, Dec. 12-14, 1994, p 381.
5. F. Arnaud-Neu, J. F. Dozol, F. B hmer, J. F. Dozol, C. Grottner, R. A. Jakobi, D. Kraft, O. Mauprives, N. Simon and W. Vogt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1175, 1996.
6. Z. Kolarik,, *Sol. Extr. Ion Exc.*, 381 - 397, 21, 2003.
7. S. Tachimori, Y. Sasaki and S. Suzuki, *Sol. Extr. Ion Exc.*, 689-700, 20, 2002.
8. Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki and S. Tachimori, *Sol. Extr. Ion Exc.*, 91-300, 19, 2000.
9. A. Apichaibukol, Y. Sasaki and Y. Morita, *Sol. Extr. Ion Exc.*, 997-1011, 22, 2004.
10. Y. Sasaki and S. Tachimori, *Sol. Extr. Ion Exc.*, 21-34, 20, 2002.
11. Z. Kolaric, U. Mullich and F. Gassner, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 23, 17, 1999.
12. Horwitz, *Solv. Extr. Ion Exch.* 75, 3, 1985.
13. L. Nigond, *Sol. Extr. Ion Exch.* 261, 12, 1994.
14. J. F. Dozol, *Sep. Sci. & Tech.* 683, 34, 1999.
15. F. Vögtle, E. Weber, "Host Guest Complex Chemistry Macrocycles", Springer Verlag pp 378, 1985.
16. G. D. Andreetti, R. Ungaro and A. Pochini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1005, 1988.
17. (a) J. S. Rogers and C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.* 3152, 57, 1992. (b) J. P. M. van Duynhoven, R. G. Janssen, W. Verboom, S. M. Fanken, A. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro, J. de Mendoza, P. M. Nieto, P. Prados and D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* 5814, 116, 1994.
18. (a) P. Neri and S. Pappalardo, *J. Org. Chem.* 1048, 58, 1993. (b) P. Neri, C. Rocco, G. M. L. Consoli and M. Piattelli, *J. Org. Chem.* 6535, 58, 1993.
19. C. D. Gutsche and R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.* 4905, 43, 1978.
20. A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 25, 280, 1094, 5, 1872. 8, 13

21. A. Zinke, R. Kretz, E. Leggewie and K. Hossinger, *Monatsh. Chem.* 1213, 83, **1952**.
22. R. Ludwig, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985, **1997**.
23. R. Ludwig, *Bull. Chem. Soc., Jpn.* 1005, 72, **1999**.
24. C. Erlinger, D. Gazeau, T. Zemb, C. Madic, L. Lefrancois, M. Hebrant and C. Tondre, *Sol. Extr. & Ion Exchange*, 707-738, 16(3), **1998**.
25. Z. Kolarik and U. Mullich, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 361, 15, **1997**.
26. Z. Kolarik, R. Schuler and U. Mullich, *Contract No. F12W-CT90-0047*, Report EUR 16958 (1996).
27. Z. Kolaric, U. Mullich and F. Gassner, *Solv. Extr. Ion Exch.* 412, 15, **1999**.
28. Z. Kolaric and U. Mullich, unpublished results.
29. Z. Kolaric, U. Mullich and F. Gassner, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 23, 17, **1999**.



서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드
	KAERI/CM-1003/2006		
제목/부제	악티늄족 금속의 산화가별 선택적 분리를 위한 환경친화적 아미드 유도체 합성		
연구책임자 및 부서명	김중승, 단국대학교 화학과		
연구자 및 부서명	최정규, 이연옥, 윤준희: 단국대학교 화학과		
출판지	서울, 한국	발행기관	단국대학교
페이지	50 쪽	도표	있음(0), 없음()
참고사항			
비밀여부	공개(0), 대외비(), __ 급비밀	보고서종류	연구 보고서
연구위탁기관	한국원자력 연구원	계약 번호	
초록	<p> 악티늄족금속의 산화가별 선택적 분리는 현재 선진국에서 많은 연구의 대상으로 되고 있다. 악티늄족 금속에 대해 선택성이 우수한 유기추출제를 디자인하고 합성하여 그 추출제를 가지고 상호 분리하는 방법을 연구하였다. 이 공정에서 쓰이는 TODGA (<i>N,N</i>-Tetraoctyldiglycolmide), DHOA (<i>N,N</i>-Dihexyloctaneamide), 그리고 D2EHBA (<i>N,N</i>-Di-2-ethylhexylbutaneamide) 를 높은 수득률로 합성하였다. 이 모노아미드 유도체의 합성여부는 NMR, IR, 그리고 Mass 스펙트럼으로 확인하였다. </p>		
주제명키워드 (10단어내외)	악티나이드 금속, 선택적 분리, 추출제, 아미드 유도체		

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.	INIS Subject Code
		KAERI/CM-1003/2006			
Title/Subtitle		Syntheses of environmentally friendly amide derivatives for the selective separation of actinides based on oxidation states			
Project Manager and Department		Kim, Jong-Seung, Department of Chemistry, Dankook University			
Researcher and Department		Choi, Jung-Kyu; Lee, Yeon Ok, Yoon, Jun Hee, (Dankook University)			
Publication Place	Seoul, Korea	Publisher	Dankook University	Publication Date	2007. 8
Page	50 p.	Ill. & Tab.	Yes(0), No ()	Size	A4
Note					
Classified	Open (0), Restricted(), ___ Class Document		Report Type	Research Report	
Sponsoring Organization	KAERI		Contract No.		
Abstract					
<p>Syntheses of environmentally friendly amide derivatives for the selective separation of actinides were studied. As for the ligand, we have synthesized TODGA (<i>N,N</i>-Tetraoctyldiglycolamide), DHOA (<i>N,N</i>-Dihexyloctaneamide), and D2EHBA (<i>N,N</i>-Di(2-ethyl)hexylbutanamide) in high yield. The amide derivative was successfully prepared by chlorination followed by amination method in a good synthetic yield. The structures of all synthetic precursors and final products were confirmed by NMR, IR, and Mass spectrophotometer.</p>					
Subject Keywords (About 10 words)		Actinide metal, Selective separation, Extractant, Amide derivative			

주 의

1. 이 보고서는 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발 사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개 하여서는 아니 됩니다.