

최종보고서

# 방사능제염을 위한 액체 CO<sub>2</sub>용 계면활성제 합성 및 특성 연구

## Synthesis and Characterization of Liquid CO<sub>2</sub>-philic Surfactants for Radioactive Decontamination

연구기관  
경희대학교

과 학 기 술 부

# 제 출 문

## 과 학 기 술 부 장 관 귀하

본 보고서를 “방사능제염을 위한 액체 CO<sub>2</sub>용 계면활성제 합성 및 특성 연구” 과제 의 최종보고서로 제출합니다.

2001. 11. 30.

연구 기관 명	: 경희대학교
연구 책임자	: 김 홍 두
연구 원	: 김 학 원
연구 조원	: 양 상 기
연구 조원	: 윤 영 훈
연구 조원	: 강 정 호
연구 조원	: 김 정 룰
연구 조원	: 박 윤 석
연구 조원	: 고 승 현
연구 조원	: 안 은 덕
연구 조원	: 안 미 연

# 요 약 문

## I. 제 목: 방사능제염을 위한 액체 CO<sub>2</sub>용 계면활성제 합성 및 특성 연구

### II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구과제는 초임계 유체 세척(Supercritical Fluid Cleaning)기술을 원자력의 제염분야에 적용한 것으로, 무독성의 환경친화적 용매인 초임계 또는 액체 CO<sub>2</sub>로 방사성 오염물의 제염을 하되, 2차 폐기물을 근본적으로 발생시키지 않는 중요한 기술적 특성을 갖고 있다. CO<sub>2</sub>는 전형적인 비극성물질로서 비극성 유기물질의 용해 및 추출에는 매우 효율적이지만 극성물질의 용해도가 낮아 순수한 CO<sub>2</sub>로 제염하는데 어려움이 있다. 따라서 극성방사성 오염물을 다수 함유하고 있는 원자력 제염 대상물의 완전한 제염을 위해서는 CO<sub>2</sub>용 계면활성제가 CO<sub>2</sub>에 첨가되어 제염효율을 최대한 높여 주어야 한다. 본 연구에서는 무독성의 환경친화적 용매인 CO<sub>2</sub>를 제염에 사용하되, 한정된 제염능력을 극복하고 최대의 제염 효율을 갖게 하기 위해서 CO<sub>2</sub>용 계면활성제 또는 킬레이트제의 개발이 필요하다.

### III. 연구개발의 내용 및 범위

방사능 제염의 핵심기술인 액체 및 초임계 이산화탄소를 이용에 적합한 계면활성제 개발을 목표로 하고있으며 2차 오염원이 발생하지 않는 재생가능 방사능 제염용 계면활성제 합성 및 특성을 연구하여 새로운 차세대 계면활성제를 개발하고자 하였다. 이를 위하여 킬레이트제가 있는 재생가능 방사능 제염용 계면활성제이면서 추출 능력이 50%이상 되는 새로운 물질을 합성하였으며, 고압 in-situ cell을 제작하여 특성분석에 활용하였다.

### IV. 연구개발결과

Crownether가 결합된 빛에 반응하는 aryethene계열 및 안트라센 계열 그리고 fluoro화 AOT 계열의 킬레이트 및 계면활성제를 합성하여, 액체 및 초임계 상의 이산화탄소에서 Sr, Co, Cs등과 같은 이온들의 추출에 이용하였으며, 매 회 50%이상 되는 우수한 추출능력을 지닌 새로운 이온추출제가 됨을 보였다. In-situ 고압 cell을 완성하여 고압하에서의 분광학적 측정 기법을 활용할 수 있게 하였다.

### V. 연구개발결과의 활용계획

합성된 방사능 제염용 계면활성제와 fluoro화 AOT 계면활성제를 이용하여 실제적인 적용가능성에 대한 연구. LCD패널과 같은 고부가 가치산업의 표면 세척에 본 연구 결과 적용 가능성 타진. 이산화탄소 추출에 대한 기술 자문.

# 목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 국내·외 기술개발 현황	4
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	5
제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도	47
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	49
제 6 장 참고문헌	50

# SUMMARY

## 1. Research Title

Synthesis and characterization of liquid CO<sub>2</sub>-philic surfactants for radioactive decontamination

## 2. Objective and Importance of the Research

Supercritical fluid cleaning technique has been studied in order to understand the decontamination process of supercritical or liquid CO<sub>2</sub> which is best known to be an environment friendly solvent. One of the important technical benefits of supercritical extraction or cleaning process using CO<sub>2</sub> is that secondary contaminants are essentially eliminated. Since CO<sub>2</sub> is a typical non-polar, it is an effective solvent to dissolve or extract non-polar materials. With pure CO<sub>2</sub>, however, polar materials cannot be extracted due to being virtually non-soluble. In order to extract polar or ionic nuclear contaminants, surfactant systems for CO<sub>2</sub> cleaning technique must be developed to utilize non-toxic, environment friendly solvent systems.

## 3. Research Scopes

- a. Understanding the supercritical and liquid CO<sub>2</sub> extraction technique for ionic or polar materials.
- b. Design and synthesis of reusable surfactant systems having more than 50% extraction efficiency for supercritical and liquid CO<sub>2</sub> extraction
- c. Characterization of newly designed surfactant systems with in-situ measurement technique.

## 4. Achievements and Contributions of the Research

- a. Newly designed reusable surfactant systems were synthesized: photoresponsive, arylethene type bearing crown ether, anthracene type and perfluoro AOT type.
- b. New surfactant systems were tested for several ionic systems such as Sr, Co, Cs etc. and have shown good extraction capabilities
- c. New in-situ high pressure cell for spectroscopic measurement was designed and tested.
- d. New surfactants can be applied to a practical nuclear decontamination process and high-tech cleaning purpose such as LCD panel.

# CONTENTS

1. Introduction	1
2. Current status of research and development	4
3. Research scope and results	5
4. Achievements and Contributions of research	47
5. Usages of research results	49
6. References	50

## 제 1 장 서 론

원자력 분야에서 중요한 현안중의 하나는 방사능 제염이다. 방사능 제염 대상은 원자력 발전소에서 운전 중에 발생하는 품목인 의류나, 공구, 그리고 오염된 부품 및 장비들과, 오염된 방사능 시설물, 그리고 핵물질 폐기물 등이 포함될 수 있다. 현재, 이 제염분야에서 사용되는 방법은 산 및 알칼리 용액에 의한 표면 용해, 모래 또는 수증기분사 등의 표면세척 방법으로 제염시 2차 폐기물을 다량으로 발생시키는 단점을 갖고 있다. 즉, 환경 배출 방사능의 상당부분(30~50%)은 세탁폐수와 같은 제염과정에서 발생하는 2차 폐기물이다. 환경규제가 점차 심화되는 상황에서 2차 폐기물발생을 근본적으로 억제하는 혁신적인 제염법이 필요하며 본 과제에서 제안하는 CO<sub>2</sub>이용 방사능 제염법은 바로 그 해결책이 될 수 있다. 원자력발전소의 방사성 세탁폐수의 일일 발생량은 발전소당 3~5 ton 정도이며, 현재 발전소의 환경배출 방사능량의 30~50%를 차지하고 있다. 특히 보수기간(OH)에는 정상시의 10배 이상의 폐수가 발생한다. 세탁폐수에 함유된 세제와 찌꺼기들은 증발기에 무리를 주고 수지의 효율을 떨어뜨리며 필터를 번번이 교체하게 하여 경제적 손실을 준다. 기름에 오염된 부품은 석유용제로 세척을 하나, 세척 후 발생한 2차 폐기물의 처리에 어려움이 있어 발전소에 저장되고 있다. 이는 곧 심각한 환경문제를 유발할수 있는 문제점이기도 하다.

또 다른 세탁 폐수와 관련한 CO<sub>2</sub> 이용 다른 응용분야 중의 하나로는 현재 드라이클리닝 용제로 사용되는 석유계 용매나 퍼클로로에틸렌의 대체 용매로의 가능성이 있다. 석유계 용매나 퍼클로로에틸렌은 인체와 환경에 유해한 휘발성유기화합물(VOC)로서 점차 규제가 심화되어, 미래에는 환경친화적인 용매인 CO<sub>2</sub>로 대체될 것으로 예상된다. 현재 전세계적으로 환경에 유해한 유기 및 할로겐 용매가 연간 300억 파운드 이상 사용되고 있다. 미국과 독일을 비롯한 선진국에선 대체 용매인 CO<sub>2</sub>관련 기술을 오래 전부터 연구해오고 있다. 이들 선진국은 CO<sub>2</sub>용매의 상용화 기술이 완성된 시점에서, 지구 환경을 보호한다는 구실로 유해 용매를 사용한 제품에 대한 수입규제와 같은 환경관련 무역 제재를 시도할 가능성이 충분히 존재한다. 이러한 환경라운드에 대비하고, 지구환경을 보호하는 측면에서 무독성의 환경 친화적 CO<sub>2</sub> 이용 세척 기술에 많은 투자가 지금 요구되는 실정이다.

환경에 대한 규제는 점차 심해지는 추세이므로, 환경친화적인 용매로서 CO<sub>2</sub>의 활용이 크게 늘 것으로 예상된다. 현재 미국에선 액체 CO<sub>2</sub>를 이용한 드라이클리닝 세탁기가 상용화되기 시작하였고, 앞으로 그 수요가 늘면서 장비의 가격도 급속히 낮아지고 있다(현재 45 파운드 세탁기의 경우, \$130,000 정도임). 환경오염 물질에 대한 규제가 더욱 심해지는 미래에는 그 수요가 폭발적으로 늘 것으로 예측된다. 세척 및 제염에 필요한 계면활성제는 CO<sub>2</sub>용매 수요에 비례하여 증가한다. 따라서, 지금과 같은 개발 초기에 CO<sub>2</sub>이용 세척 및 제염 기술에 집중적인 투자가 이루어지면 빠른 시간 내에 우

리도 기술 경쟁력을 갖출 수 있다. 점차 환경규제가 강화되면서, 원자력발전소의 외부 환경으로 방사성 물질의 방출은 더욱 규제되고 있다. 캐나다에서는 원전 주위의 물고기내 방사성원소 농도기준을 더욱 낮추려 하는데, 기존의 물을 사용한 습식처리 방법으로는 그 기준을 맞추기 어려워, CO<sub>2</sub>를 사용한 건식처리 방안을 신중히 고려하고 있다. 2차 폐기물 발생이 근본적으로 없는 초임계 CO<sub>2</sub>를 이용한 제염이라는 건식처리 방식은 환경이 중요해지는 곧 다가올 미래에 광범위하게 사용될 수밖에 없을 것이다. 따라서, 기술격차가 크게 차이가 나지 않는 개발 초기인 지금, 적은 비용을 투자하여 기술 경쟁력을 확보하여, 계속 그 우위를 유지한다면 기술 투자에 대한 경제적, 기술적, 그리고 사회적 파생효과는 매우 클 것이다.

본 연구에서 제안하는 CO<sub>2</sub>이용 방사능 제염기술은 문제가 되는 2차 폐기물을 원천적으로 없앨 수 있다. 효율적인 세척을 위해 개발되는 계면활성제는 미래의 고부가가치 상품이며 본 과제에서 개발되는 계면활성제는 환경문제로 인해 날로 사용이 억제되는 석유용매와 할로젠화 용매의 대체 용매인 CO<sub>2</sub>의 사용을 앞당겨 활성화시켜 경제적 파생효과가 매우 큰 고부가가치 기술이며 상품이다. CO<sub>2</sub>를 이용한 방사능 제염기술은 CO<sub>2</sub>를 가압하여 액체 또는 초임계 상태로 만든 후 제거하려는 방사능 물질을 추출한 후, 압력을 낮추어 CO<sub>2</sub>를 기화시키면 오염물질은 분리되어 수거되고 깨끗해진 CO<sub>2</sub>는 다시 회수하여 재사용하는 기술로서, 근본적으로 2차 폐기물 발생이 없는 신제염방법이다. 순수 CO<sub>2</sub>는 비극성물질로서 비극성 유기물의 용해와 추출에는 효과가 있지만 극성물질의 경우에는 용해도가 낮아서, 그 적용영역이 한정될 수밖에 없다. 이러한 단점은 계면활성제를 사용하면 그 적용분야를 광범위하게 넓힐 수 있다. 특히 극성 방사성 동위원소의 제염 효율을 높이기 위해 이 목적에 맞는 계면활성제 개발이 요구되고 있다.

본 연구에선 2차 폐기물 발생이 없는 CO<sub>2</sub>를 이용한 방사능 제염을 위한 계면활성제 개발을 통하여 환경친화적 제염에 있어 필요한 원천기술을 확보하려한다. CO<sub>2</sub>용 계면활성제는 그 응용분야가 매우 넓어 원자력분야 뿐만이 아니라, 전자 소재와 정밀 부품의 세척, 그리고 드라이크리닝의 세탁분야에 직접적으로 사용될 수 있으며, 특수 고분자 합성에도 사용될 수 있는 기술적으로 매우 큰 파생효과를 갖는 핵심연구 분야이며, 미래의 고부가가치 기술이다. 압력, 온도 및 광반응을 이용한 이차 폐기물이 없는 계면활성제를 개발하여 원자력 제염용으로 사용하고자 한다. 이는 기존의 원자력제염에서 발생하는 2차 폐기물을 원천적으로 제거하며 용매 및 계면활성제가 재사용되므로 기존 기술과의 원천적 차이점을 가지고 있다.

본 연구과제는 초임계 유체 세척(Supercritical Fluid Cleaning)기술을 원자력의 제염 분야에 적용한 것으로, 무독성의 환경친화적 용매인 초임계 또는 액체 CO<sub>2</sub>로 방사성 오염물의 제염을 하되, 2차 폐기물을 근본적으로 발생시키지 않는 중요한 기술적 특성



을 갖고 있다. CO<sub>2</sub>는 전형적인 비극성물질로서 비극성 유기물질의 용해 및 추출에는 매우 효율적이지만 극성물질의 용해도가 낮아 순수한 CO<sub>2</sub>로 제염하는데 어려움이 있다. 따라서 극성방사능 오염물을 다수 함유하고 있는 원자력 제염 대상물의 완전한 제염을 위해서는 CO<sub>2</sub>용 계면활성제가 CO<sub>2</sub>에 첨가되어 제염효율을 최대한 높여 주어야 한다. 본 연구에서는 무독성의 환경친화적 용매인 CO<sub>2</sub>를 제염에 사용하되, 한정된 제염능력을 극복하고 최대의 제염 효율을 갖게 하기 위해서 CO<sub>2</sub>용 계면활성제를 개발하였다.

## 제 2 장 국내외 기술 개발 현황

초임계 CO<sub>2</sub>를 이용한 추출 및 세척기술은 초기의 할로겐화 용매의 대체물질로 출발하여 현재 그 산업화가 팽창되고 있는 실정이며 현재 산업화가 진행된 부분은 주로 카페인추출과 같은 제한된 식품산업부분에 적용되고 있으며 LANL과 U.NC 모두 CO<sub>2</sub>를 이용한 드라이크리닝 시스템 개발을 목표로 연구가 추진되었고, 핵심기술인 CO<sub>2</sub>용제 개발에 집중적인 연구가 투자가 이루어지고 있다. 10여년전부터 진행되어 온 연구는 점차 물리적 특성연구에서 계면활성제의 개발로 비중이 옮겨가고 있다. LANL에서 개발된 CO<sub>2</sub>드라이크리닝 시스템은 DryWash<sup>TM</sup> 시스템으로 특허 등록되어 있으며 기술 전수를 Raytheon사에, 이태리에서 세탁기를 생산하고 판매는 Global Tech에서 담당하고 있다. 여기에 필요한 자본은 일본의 무역상사인 이토추에서 제공하고 있다. 최근에야 LANL에선 저장중인 방사성폐기물의 제염 방법으로 초임계 CO<sub>2</sub>를 사용하려는 연구가 시작되고 있다. 방사능 제염을 목적으로 한 초임계 CO<sub>2</sub>세척은 아직 시작단계에 있으나 드라이크리닝 시스템은 98년부터 상용화되고 있다.

U.NC의 Desimone 교수는 96년에 CO<sub>2</sub>용 계면활성제를 개발하여 MiCELL이라는 회사를 설립하였고, 개발된 계면활성제를 사용하는 드라이크리닝 시스템을 MiCARE<sup>TM</sup>라고 특허등록 하였다. 이 계면활성제 개발로 96년에 Presidential Green Chemistry Challenge Award를 수상하였다. 현재 MiCELL사에서 이 시스템을 판매하고 있으며 세탁기 제작은 미시간 주의 중소기업이 맡고 있다.

원자력 연관 분야에서 U. Idaho의 Wai 교수는 금속물 추출에 대한 연구를 진행하고 있으며 BNFL과 공동으로 사용후핵연료의 재처리 공정을 초임계 CO<sub>2</sub>용매에 킬레이트제를 섞어 사용하여, 실험적으로 건식재처리 공정을 구축하는 연구를 수행하고 있다. 또한 사용후 핵연료에서 주 방사선원인 Cs의 추출을 초임계 CO<sub>2</sub>로 제거하는 연구도 수행중이다. 현재 JAERI도 Wai 박사와 인적교류를 통해 초임계 CO<sub>2</sub>를 이용한 건식처리 공정을 공동 개발하였다.

국내에서는 서강대학교의 유기공교수연구실에서 상당부분 초임계유체를 이용한 실험을 진행하고 있으며 경희대학교 박광현교수가 오염 작업복을 대상으로 액체 및 초임계 CO<sub>2</sub>를 사용한 제염방법에 대한 기초연구를 수행하고 있다. 그러나, 국내에서 독자적으로 CO<sub>2</sub>용 계면활성제를 새롭게 개발한 사례는 보고된 바 없다.

순수 CO<sub>2</sub>는 비극성물질로서 제염과 추출에 유기용매로서 한계를 갖고 있으므로, 표면제염 및 금속추출, 그리고 원자력분야의 제염에 필요한 계면활성제 개발이 필수적으로 요구된다. 현재 국내에선 액체와 초임계 CO<sub>2</sub>에 사용될 계면활성제 연구가 전무한 실정이다.

## 제 3 장 연구 개발 수행 내용 및 결과

### 제 3-1절 이론적 배경

#### 3-1-1. 이산화탄소를 이용한 청정 세정법

핵연료 사용의 증가와 함께 이의 부가생성물인 핵폐기물을 회수, 처리하려는 공정개발이 계속되어 오고 있다. 특히, TBP(tributyl phosphate)와 DEHPA 등의 추출제와 kerosene, n-dodecane 등의 희석제를 이용하여 산성 수용액상의 희토류원소들을 분리하려는 방법이 현재까지 사용되어왔다. 그러나 물이나 유기용매를 이용하는 습식 세정법은 세정 후 오랜 건조시간과 건조물의 부식을 유발하고 다량의 폐수를 유발한다. 세계적으로 환경규제가 엄격해지고 있는 시점에서 사용된 유기용매에 의한 환경오염은 치명적인 단점을 갖고 있으며, 또한 용매재활용 측면에서도 추가적인 비용이 드는 문제를 안고 있어 이를 대체하고자 하는 기술개발이 병행되고 있다.

한편, CFC나 perc 등 각종 유기 화합물질을 사용하는 전통적인 건식법은 습식 세정의 한계를 보완할 뿐 아니라 탁월한 세정 효과를 갖고 있어 그 동안 전자부품, 반도체 등의 정밀 세정에 사용되어 왔다. 그러나, 이와 같은 물질들은 오존층의 파괴 및 환경오염의 문제로 인하여 점차 사용이 금지되고 있다. 따라서 환경 친화적인 세정용매의 개발에 심혈을 기울이고 있으며, 이의 일환으로 초임계 이산화탄소를 용매로 사용하는 건식 세정기술을 개발하고 있다.

초임계 유체를 이용하는 건식 세정기술의 원리 및 공정은 매우 단순하다. 이산화탄소를 용매로 사용하는 경우에는, 펌프를 이용하여 기체를 임계 압력(72.8bar) 이상으로 가압하여 액체로 상 변화시킨 후 임계 온도 이상(31.1 °C)으로 온도를 유지시키면 사용에 적합한 초임계 유체상태로 머물게 한다. 제거하고자 하는 불순물들을 초임계 이산화탄소에 용해시킨 후 이를 분리조로 이동시킨 후 압력을 낮추면 이산화탄소는 불순물들과 분리되어 기체상태로 된다. 분리된 기체 이산화탄소는 냉각되어 액체 상태로 전환되고 이를 온도를 올려서 초임계 상태로 변환 순환시킴으로써 세정공정에 재이용되는 순환사이클을 반복한다. 조작하기가 쉽고, 추출 후 용매와의 분리가 용이한 장점을 지니고 있다.

이러한 세정법은 세정 대상물의 손상방지, 조작이 쉽고, 추출후 용매와의 분리가 용이한 장점을 지니고 있다. 그러나 가장 큰 장점은 폐수나 악취 등의 발생이 없는 환경 친화공정 이라는 것이다. 최근에 개발된 기술로써 초임계 이산화탄소를 이용하는 초임계 유체 추출(Supercritical Fluid Extraction, SFE) 방법이 새로운 대체기술로 연구되고 있다.

핵폐기물에 대한 SFE의 기술개발은 초임계 이산화탄소와 추출제로 사용되는 용매간의 상 거동과 초임계 하에서 보여주는 이산화탄소의 밀도변화, 그리고 용액의 pH 등이 추

출에 중요한 인자로 작용을 하고 있음이 연구된 바 있다. 또한 비극성인 순수한 이산화탄소로만 추출할 경우 극성인 금속이온을 추출하기에는 효과적이지 못하기에 킬레이트 시약을 넣는 것이 일반적이다. 그러나 이러한 킬레이트 시약들은 두 번 이상의 재사용이 불가능하다는 단점이 있다. 그리고 위에서 언급했듯이 유기 용매를 사용한다면 거기에 따른 환경오염이 있을 수 있다.

액체 및 초임계 CO<sub>2</sub>에서 계면활성제 설계는 액체 및 초임계 CO<sub>2</sub>에 녹는 부분(친이산화탄소성, CO<sub>2</sub>-philic part)과 특정 그룹과 킬레이트를 형성하여 수용액에 녹는 부분(hydrophilic part)으로 나눌 수 있다. 친이산화탄소성 부분으로는 지방족알킬기에서 탄소에 붙어있는 수소대신 불소로 치환된 perfluoro 화합물 또는 실리콘으로 치환된 siloxane 계열 화합물이 효과적이라고 알려져 있다. 친수성 부분에는 금속 이온 또는 금속 산화물과 킬레이트 형성 능력을 가질 수 있는 관능기가 도입되어야 한다. 현재까지 이런 목적으로 개발되어 사용되는 관능기들은 Crown ether계열, 유기 인산계열, β-Diketone계열, Dithiocarbamate계열, 그리고 Dendrimer계열로 요약될 수 있다.

그림-1은 산화물이나 수용액에 있는 금속이온을 이산화탄소에 녹여 추출하는 원리를 나타낸 그림이다. 이와 같은 원리로 계면활성제를 사용하면 CO<sub>2</sub>에 녹지 않는 이온성 원소의 추출이 가능하다.

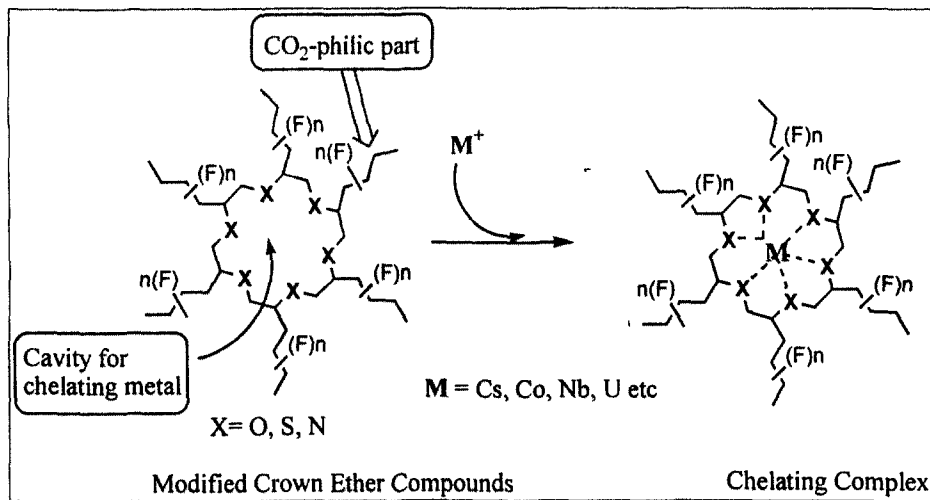


그림-1. Crown ether가 금속이온 M'와 킬레이트 화합물을 형성하여 M'를 CO<sub>2</sub>에 용해시키는 반응그림

이러한 원리를 적용하기 쉽게 하는 방법중의 하나는 일종의 modifier의 역할, 즉, 그 자체가 계면활성을 띄는 물질을 사용하고 킬레이트는 crownether와 같은 물질을 이용하는 방법도 있다. 이는 극성 용매상으로 있는 금속 이온을 액체 또는 초임계상태의 CO<sub>2</sub>로 보내는 역할을 하며 이온상이 존재하는 극성 용매(예를 들어, 물)에도 녹으면서

액체 또는 초임계상태의 CO<sub>2</sub>에 녹는 특성을 지니고 있다<sup>1</sup>.

이와 같은 crownether을 이용한 추출법에 근본적으로 계면활성제를 재활용할 수 있는 방법을 모색하기 위해서 회수된 계면활성제를 다시 재생시킬 수 있는 새로운 형태의 계면활성제를 합성하여 이 분야에서 독창적인 개념을 도입하고자 한다. 일반적으로 기존의 방식은 회수되는 계면활성제와 오염원이 함께 존재하므로 비록 적은 양이긴 하지만 2차 폐기물이 생성될 수 있다. 이러한 점을 해소하기 위해서 아래 그림2처럼 광반응에 의해 계면활성제의 특성이 변화하도록 디자인하여 최종적으로 오염원만 분리할 수 있는 차세대 계면활성제를 합성하였다.

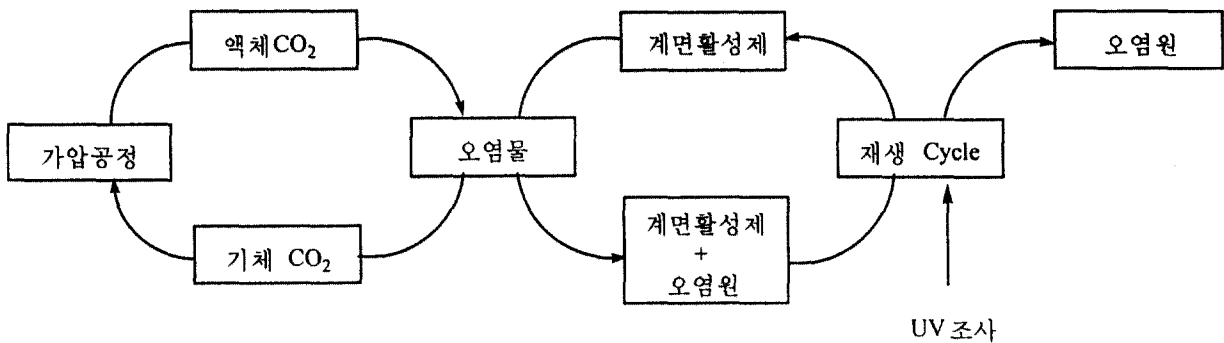


그림 2. 재생가능 계면활성제를 이용한 공정과정

재생이 가능한 계면활성물질의 원리를 그림 3에서 나타내고 있다. 근본 원리는 광조사에 의한 구조변형으로 킬레이트 형성능력을 변화시키는 것이다. 주요 구성 물질은 photoswitchable metal ion tweezer로 알려져 있는 물질인데, 특정 파장의 빛에 의한 광반응으로 구조변형을 일으켜, 킬레이트의 금속이온 착물형성도가 변화하게 된다. 따라서, metal ion을 수용액 또는 폐기물에서부터 킬레이트 착물형태로 제거, 분리 후 특정 빛을 조사해서 금속이온을 molecular tweezer로부터 제거하게 되면, 계면활성제를 재사용 할 수 있게 된다. 아직까지 이러한 물질을 액체 CO<sub>2</sub>에 적용한 된 바는 보고되고 있지 않다. 이와 함께 그림 4에 주어진 것처럼 지난 수년간 연구중인 안트라센 계열의 광 이합체 반응을 이용한 계면활성제의 합성도 아울러 진행하고자 하였다. 안트라센은 자외선에 의해 쉽게 이합체반응이 일어나므로 이러한 반응을 이용하면 새로운 형태의 photoswitchable tweezer개발도 가능하다.

최근 10년간 수행된 CO<sub>2</sub> 계면활성제의 개발은 주로 상업적으로 쉽게 구할 수 있는 위에서 열거한 킬레이트 리간드 화합물에 친이산화탄소 성질을 갖는 perfluoro화합물을 부착시켜 계면활성도와 용해도를 높이는 방향으로 이루어져 왔다. 본 연구진(연구원: 김학원 교수)은 연구실이 보유하고 있는 고유한 유기합성 기술(유기금속착물을 이용한

선택적 유기합성법, diketone 화합물의 선택적인 알킬화 반응, 에폭시화합물을 이용한 유기합성법 등)을 이용하여 이미 개발되어져 있는 계면활성제를 합성하여 시험한 후에, 이들 자료를 기초로 대상물질에 대한 선택성 및 기능성이 향상된 새로운 계면활성물질을 합성하고자 하며 이들 화합물의 합성은 매우 까다로운 공정을 포함하고 있으나 축적된 유기합성방법으로 충분히 새로운 계면활성제를 새롭게 디자인하고 합성하고자 하였다.

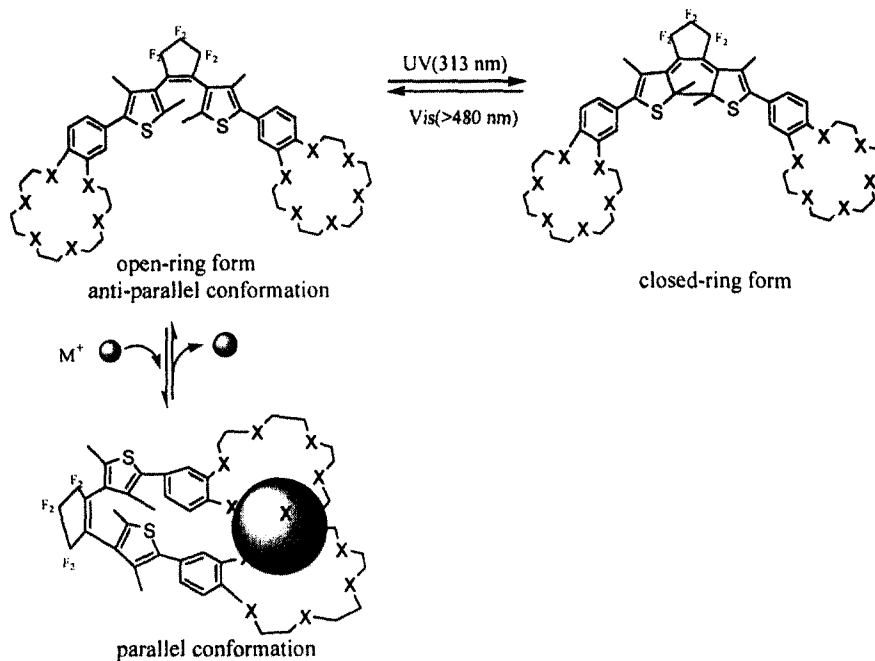


그림 3. Photoswitchable metal ion tweezer 반응개념도

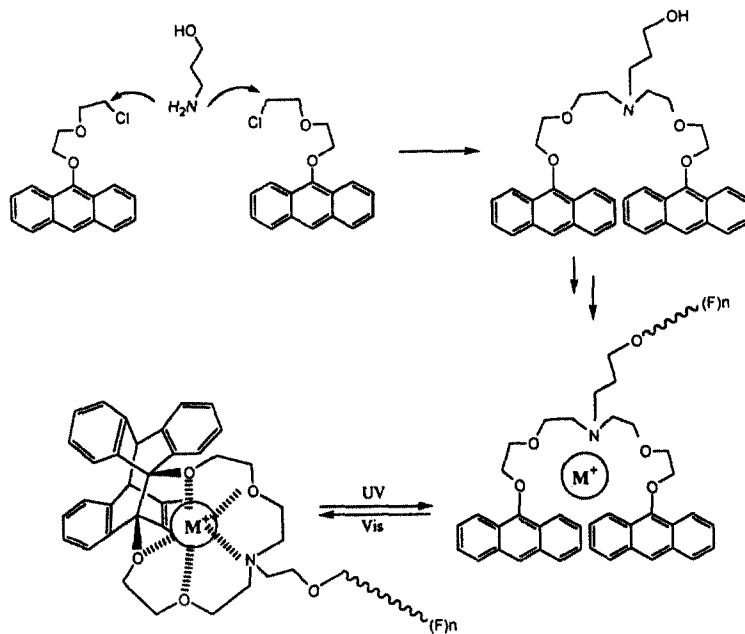


그림 4. 안트라센 유도체를 이용한 재생가능한 계면활성제의 합성 방법

본 연구에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위해 광 변색성물질을 도입하여 재사용이 가능한 킬레이트를 합성하고<sup>2-4</sup>, 이를 수용액 안에 녹아있는 금속이온들을 유기용매에 녹아있는 킬레이트에 의한 추출 능력을 알아보려 한다. 그리고 이 결과를 토대로 액체 또는 초임계 CO<sub>2</sub>에서 금속이온을 분리능력 및 재사용이 가능한지에 대해서 알아보았다.

### 3-1-2. 킬레이트로의 crown ether

crown ether계열의 화합물들은 그 구조에서 나타나듯이 oxygen에 의해 금속과의 특별한 인력이 있다고 알려져 있다. 아래 표는 crown ether의 크기를 나타내었는데 각각의 ring-size에 따라 서로 크기가 다른 금속이온을 추출 할 수 있는 능력을 가지고 있다.<sup>3-5</sup> 알려진 바에 의하면 crown ether의 고리 크기에 해당하는 각각의 금속이온과의 인력에 의해 분리가 가능하게 되어지는 것이다.

본 실험에서는 합성한 물질에 crown ether를 양쪽에 두 개를 도입함으로 핵 폐기물에서 유발되는 중금속 이온과의 상호 작용을 통하여 추출이 가능한지 알아보고, 이 화합물의 재사용성 여부를 알아보려고 한다. 전체적인 합성 방법에 대한 개략도를 그림 5에 나타내었으며 광변색물질명칭을 crown의 크기에 따라 5BCD와 6BCD로 약칭하며 그림 3에 표시된 이들의 open 형태와 ring closure된 형태를 각각 a, b로 구분하였다.

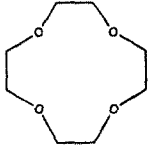
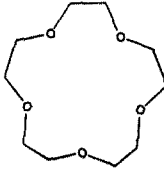
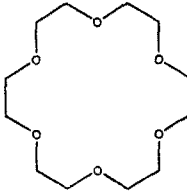
Compound (crown ether)	molecule diameter
 12-crown-4	1.2-1.5 Å
 15-crown-5	1.7-2.2 Å
 18-crown-6	2.6-3.2 Å

표 1. crownether의 내부 크기

Ionic Diameter	Å
$K^+$	2.66
$Na^+$	1.80
$Li^+$	1.20

표 2. alkali 금속 이온의 크기



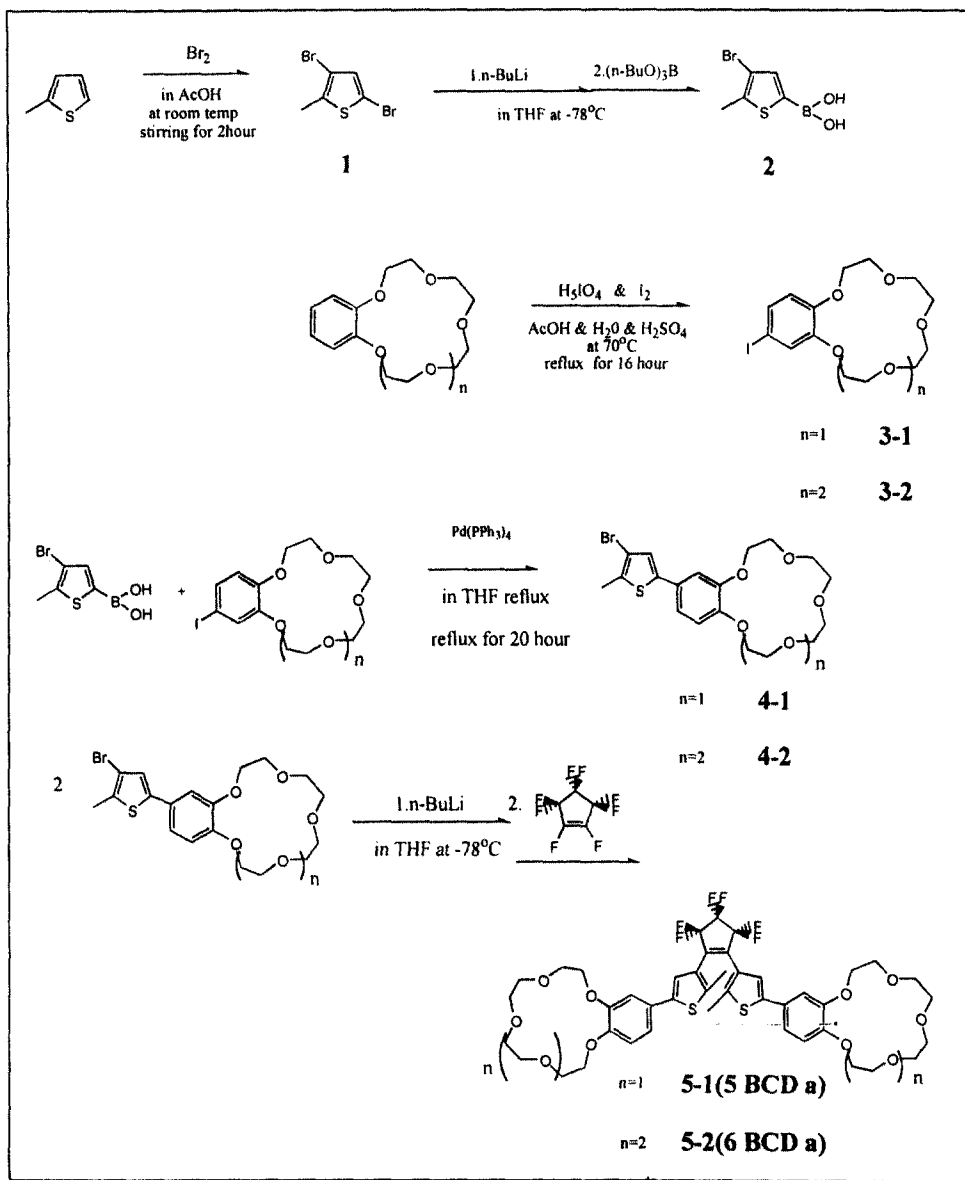


그림 5. 5BCD-a와 6BCD-a의 합성 개요도

## 제 3-2 절 연구 내용

### 3-2-1. 기기 및 시약

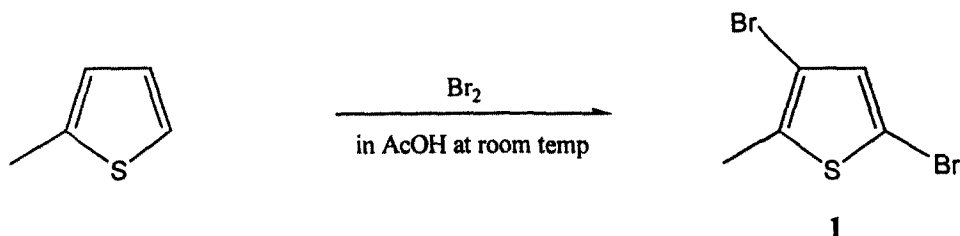
합성한 물질의 확인에 쓰인  $^9\text{F}$  NMR spectrometer는 Bruker 400MHz를  $^1\text{H}$  NMR spectrometer는 Bruker 200MHz를 사용하였고, Chemical shift는 내부 표준 물질인 TMS (tetramethylsilane)을 기준으로  $\sigma$ -unit로 표시했고 데이터는 다음과 같이 기록하였다. : chemical shift(multiplicity, coupling constant(Hz), interated intensity) : Splitting pattern은 s(singlet), d(doublet), t(triplet), q(quartet), m(multiplet)으로 표시하였다.

IR spectrometer는 Jasco FT/IR-430을 사용하였으며, 녹는점은 MEL-TEM II를 이용하여 측정하였으며 보정 하지는 않았다. UV spectrometer 는 Milton Roy 3000과 Hitachi U 2000을 사용하였으며, 광 조사에 사용된 lamp는 Altech에서 제조한 500W high pressure mercury lamp를 이용하여  $48\text{mW}/\text{cm}^2$ 로 조사하여 사용하였다. 본 연구 목적에 맞게 in-situ UV-VIS spectrum을 얻기 위해서는 고압 cell에 대한 자세한 사항은 2-3 section에서 기술하였다. ICP는 미량 금속 이온의 농도를 측정하는데 사용하였다.

반응용 시약은 Aldrich사의 98% 2-methylthiophene을 사용하였고, benzo-12-crown-4-ether는 99%, benzo-15-crown-5-ether 98%, benzo-18-crown-6-ether 99%의 aldrich사의 제품을 그리고 octafluorocyclopentene은 97%의 Lancaster 제품을 사용하였다. lithiation에 사용된 n-BuLi(nomal-butyl lithium)은 2.5M의 hexane에 녹아있는 것으로 Aldrich사의 제품을 사용하였고 (n-BuO) $_3$ B(tributyl borate)는 97%의 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 반응 용매인 tetrahydrofuran(THF), acetic acid(AcOH), chloroform( $\text{CHCl}_3$ ), 그리고 ether(diethyl ether)는 삼전사 제품을 사용하였다. 반응에 사용한 tetrahydrofuran(THF)는 질소 분위기하에서 sodium/benzophenone ketyl로부터 증류하여 사용하였다. 반응 정도는 0.25mm의 실리카겔이 코팅된 얇은 막 크로마토그래피(TLC, Merk keisgel 60F-254)를 이용하여 UV-lamp, vanilline, phosphmolibdic acid(PMA), 및 iodine발색 시약으로 확인하였으며, 생성물의 정제에 사용된 flash column chromatography는 230-400mesh(Merk) 실리카겔을 사용하였다.

### 3-2-2. 5BCD와 6BCD의 합성

#### 3-2-2-1. 5-Methyl-2,4-dibromothiophene의 합성<sup>6-8</sup>



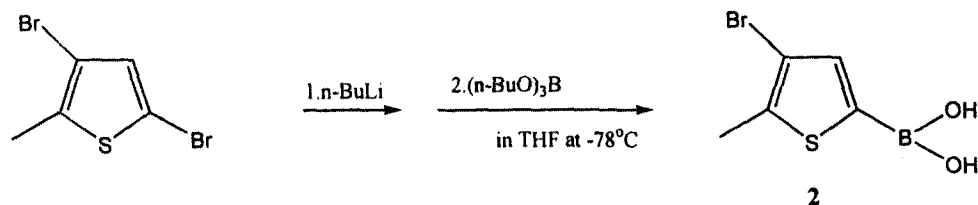
질소 분위기하에서 2-methylthiophene 1.00g(10.186mmol)을 AcOH(acetic acid)에 용해시킨 후 이를 ice bath를 이용 0℃로 냉각시키고, 또 다른 용기에 2.4 eq인 1.26ml(24.447mmol)의 Br<sub>2</sub>(Bromine)을 AcOH(acetic acid)에 용해시켜 0℃로 냉각 후 2-methylthiophene용액에 transfer시켜 주었다. 이 반응물을 천천히 상온이 되도록 해주고, 이 온도에서 1시간 동안 교반 시킨 후 brine을 가해서 반응을 종결 시켰다. 이를 다시 CHCl<sub>3</sub>을 이용 수용액으로부터 추출한 후 포화된 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(sodium thiosulfate)수용액과 포화된 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(sodium carbonate)수용액으로 2-3회 씻어주었다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>(magnesium sulfate)로 건조시키고, 감압 하에서 용매를 제거한 후 flash column chromatography (only hexane)으로 정제하여 액체의 생성물 2.53g을 얻었다.

수득률 : 97%

TLC R<sub>f</sub> 0.77 (only hexane)

<sup>1</sup>H-NMR(200MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 2.31(s, 3H) , 6.83(s, 1H)

### 3-2-2-2. 4-Bromo-5-methylthiophene-2-boronic acid의 합성<sup>8</sup>



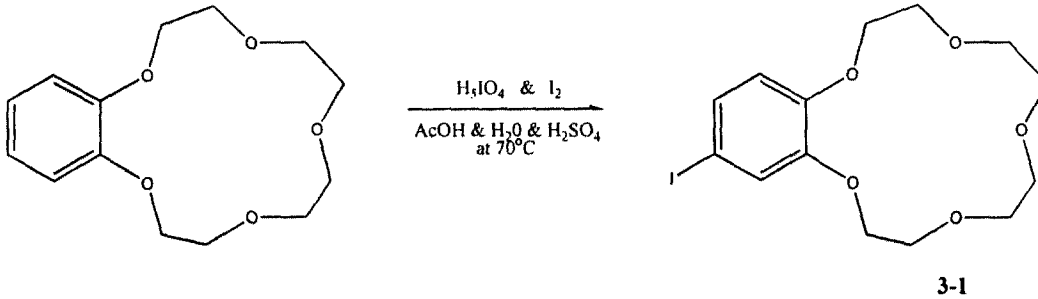
질소 분위기하에서 2,4-dibromo-5-methylthiophene 10.00g(39.069mmol)을 용매 THF(tetrahydrofuran)에 200ml로 용해시킨 후, n-BuLi(2.5M solution in hexane)17.97ml로 -78℃에서 30분 동안 lithiation을 시켰다. 이 반응물에 -78℃로 냉각시킨 THF 50ml에 녹아 있는 (n-BuO)<sub>3</sub>B (tributyl borate) 15.29ml (46.883mmol)을 천천히 가하였다. 이 온도에서 2시간 교반 시킨 후, 천천히 상온으로 올려 주고 4% HCl 100ml를 가해서 반응을 종결 시켰다. 이 반응물의 용매(THF)를 감압하에 제거 후 다시 ether 200ml로 녹여냈다. 이 유기층을 다시 NaOH 200ml로(100ml로 2회) 생성물을 녹여 냈고, NaOH에 녹아 있는 생성물을 다시 10% HCl 약 80ml로 산성화 시켜주면 침전물이 얻어지는데, 이를 filtration을 통하여 생성물 3.623g을 얻을 수 있었다.

수득률 : 42%

TLC R<sub>f</sub> 0.32 (hexane : ethyl acetate = 1 : 5)

<sup>1</sup>H-NMR(200MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 2.48(s, 3H) , 3.38(s, 2H) , 7.50(s, 1H)

### 3-2-2-3. 4-Iodobenzo-15-crown-5-ether의 합성<sup>9</sup>



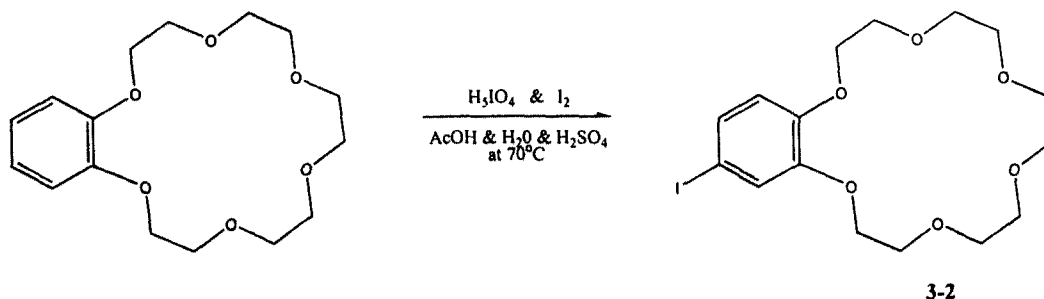
질소 분위기 하에서 benzo-15-crown-5-ether 1.16g(4.323mmol)과 0.439g의 I<sub>2</sub>(iodine 1.730 mmol)와 0.197g의 H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>(periodic acid 0.864mmol)를 AcOH(25ml) 와 H<sub>2</sub>O(5ml) 그리고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0.6ml)를 용매로 하여 용해시켰다. 이 반응물들을 70°C에서 20시간동안 교반 시켰다. 반응은 H<sub>2</sub>O를 250ml를 첨가하여 종결 시켰고, 수용액으로부터 ether를 사용하여 생성물을 추출하였다. 포화 된 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 수용액과 포화된 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>수용액으로 2-3회 씻어주었다. 감압하에서 용매를 제거해서 생성물 1.176g을 얻을 수 있었다.

수득률 : 69%

TLC R<sub>f</sub> 0.35 (hexane : ethyl acetate = 1 : 4 )

<sup>1</sup>H-NMR(200MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 3.60-3.81(m, 8H) , 3.83-3.98(m, 4H), 4.02-4.17(m, 4H), 6.59(d, 1H) , 7.05-7.25(m, 3H)

### 3-2-2-3. 4-Iodobenzo-18-crown-6-ether의 합성<sup>9</sup>



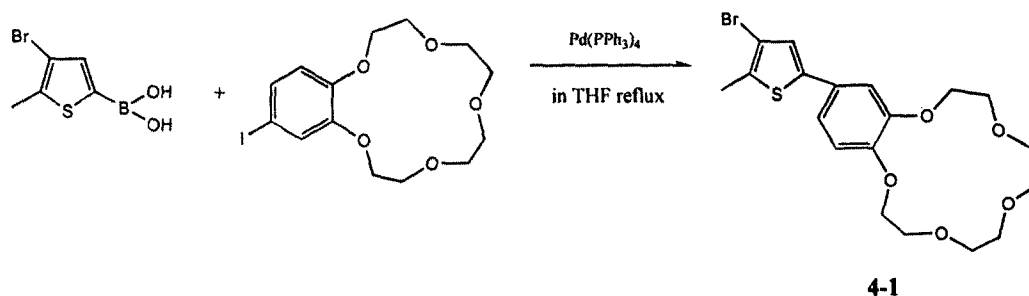
질소 분위기 하에서 benzo-18-crown-6-ether 1.51g(4.834mmol)과 0.491g I<sub>2</sub>(1.936mmol) 그리고 0.220g H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>(periodic acid 0.967mmol)를 AcOH(25ml) 와 H<sub>2</sub>O(5ml) 그리고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0.6ml)를 용매로 하여 용해시켰다. 이 반응물들을 70°C로 20시간동안 교반하여 반응 시켰다. 반응은 H<sub>2</sub>O를 250ml를 첨가하여 종결 시켰고, 수용액으로부터 ether로 생성물을 추출하였다. 유기층을 포화된 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>수용액과 포화된 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>수용액으로 2-3회 씻어주었다. 감압 하에서 용매를 제거해서 생성물 1.826g을 얻었다.

수득률 : 86%

TLC R<sub>f</sub> 0.165 (hexane : ethyl acetate = 1 : 4 )

<sup>1</sup>H-NMR(60MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 3.65-3.81(m, 16H) , 3.85-3.98(m, 4H), 4.10-4.20(m, 4H), 6.62(d, 1H) , 7.06-7.32(m, 3H)

3-2-2-4.1,3-Bromo-2-methyl-5-(2,5,8,11,14-pentaoxabicyclo[13.4.0]nonadeca-1(15),16,18-triene-17-yl)thiophene<sup>8,10</sup>



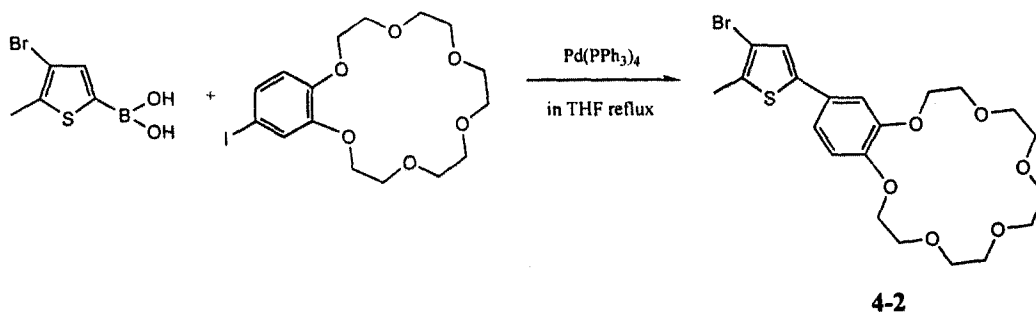
질소 분위기 하에서 위에서 합성한 4-iodobenzo-15-crown-5-ether 3.00g (6.845 mmol)과 1.66g의 4-bromo-5-methylthiophene-2-boronic acid (7.530 mmol) 그리고 0.732g의 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.589mmol)를 용매 THF와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2N 15ml로 용해시켰다. 이 반응물들을 90℃에서 12시간 동안 교반을 시킨 후 천천히 상온으로 냉각 시켰다. brine을 넣어줌으로써 반응을 종결시켰다. 이 반응물의 용매 THF를 감압 하에서 제거하였고 수용액으로부터 CHCl<sub>3</sub>으로 생성물을 추출하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시켰고, 감압하에서 용매를 제거한 후 flash column chromatography (hexane : ethyl acetate = 1 : 5)으로 정제하였다. 이를 다시 Hexane으로 3-4회 씻어줌으로써 생성물 2.307g을 얻었다.

수득률 : 76%

TLC R<sub>f</sub> 0.43 (hexane : ethyl acetate = 1 : 5 )

<sup>1</sup>H-NMR(200MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 2.40(s, 3H) , 3.80-3.70(m, 8H), 3.85-3.98(m, 4H), 4.10-4.20(m, 4H) , 6.84(d, 1H) , 6.95-7.13(m, 3H)

3-2-2-4. 2,3-Bromo-2-methyl-5-(2,5,8,11,14,17-hexaoxabicyclo[16.4.0]docosa-1(18), 19,21-triene-20-yl)thiophene<sup>8,10</sup>



질소 분위기 하에서 위에서 합성한 4-iodobenzo-18-crown-6-ether 3.13g (7.94 mmol)과 1.93g의 4-bromo-5-methylthiophene-2-boronic acid (7.530 mmol) 그리고 0.85g의 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.589mmol)를 용매 THF와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2N 15ml로 용해시켰다. 이 반응물들을 90℃에서 12시간 동안 교반을 시킨 후 천천히 상온으로 냉각 시켰다. brine을 넣어줌으로써 반응을 종결시켰다. 이 반응물의 용매 THF를 감압 하에서 제거하였고 수용액으로부터 CHCl<sub>3</sub>으로 생성물을 추출하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시켰고, 감압하에서 용매를 제거한 후 flash column chromatography (hexane : ethyl-acetate = 1 : 5)으로 정제하였다. 이를 다시 Hexane으로 3-4회 씻어줌으로써 생성물 2.090g을 얻었다.

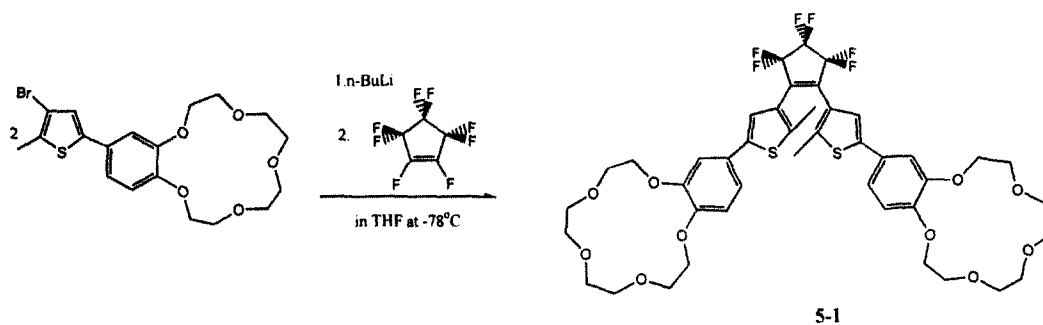
수득률 : 54%

TLC R<sub>f</sub> 0.30 (hexane : ethyl acetate = 1 : 5 )

<sup>1</sup>H-NMR(200MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 2.39(s, 3H) , 3.60-3.82(m, 16H), 3.83-4.00(m, 4H), 4.10-4.25(m, 4H) , 6.99(d, 1H) , 6.89-7.20(m, 3H)



3-2-2-5.1.3-(2-(2-methyl-5(2,5,8,11,14-pentaoxabicyclo[13.4.0]-nonadeca-1(15),16,18-triene-17-yl)(3-thienyl))-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopent-1-enyl)-2-methyl-5(2,5,8,11,14-pentaoxabicyclo[13.4.0]-nonadeca-1(15),16,18-triene-17-yl)thiophene (5-BCD a)<sup>8,10</sup>



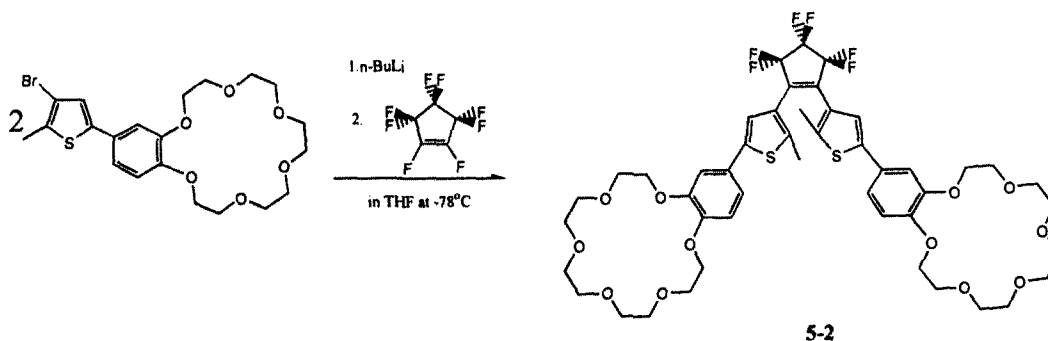
3-bromo-2-methyl-5-(2,5,8,11,14,17-hexaoxabicyclo[16.4.0]docosa-1(18),19,21-triene-20-yl)thiophene 0.694g(1.565 mmol)을 용매 THF에 용해시킨 후  $-78^{\circ}\text{C}$ 로 냉각 시켰다. 이 반응물에 0.81ml의 n-BuLi(2.035mmol 2.5M solution in hexane)을 가해 반응물을  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 반응물을 lithiation시켰다. 이 반응물에 0.1ml 의 octafluorocyclopentene(0.75mmol)를 가하여 이 온도에서 2시간동안 교반 하여 반응을 시킨 후 천천히 반응 온도를 상온으로 올리고,  $\text{H}_2\text{O}$ 를 가함으로써 반응을 종결 시켰다. 이를 감압하에 용매를 제거하였고 유기층을  $\text{CHCl}_3$ 으로 추출하였다. 이를 다시  $\text{H}_2\text{O}$ 로 2-3회 씻어주었다. 감압하에서 용매를 제거한 후 flash column chromatography (hexane : ethyl acetate = 1 : 5)으로 정제하고 이를 다시 hexane으로 3-4회 씻어줌으로써 생성물 0.210g을 얻었다.

수득률 : 31%

TLC  $R_f$  0.43 (hexane : ethyl acetate = 1 : 5 )

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  2.46(s, 3H) , 3.70-3.82(m, 8H), 3.89-3.99(m, 4H), 4.10-4.25(m, 4H) , 6.96(d, 1H) , 7.00-7.15(m, 3H)

3-2-2-5. 2,3-(2-(2-methyl-5(2,5,8,11,14,17-hexaoxabicyclo[16.4.0]-docosa-1(18),19,21-triene-20-yl)(3-thienyl))-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopent-1-enyl)-2-methyl-5(2,5,8,11,14,17-hexaoxabicyclo[16.4.0]-docosa-1(18),19,21-triene-20-yl)thiophene(6BCD a)<sup>8,10</sup>



3-Bromo-2-methyl-5-(2,5,8,11,14,17-hexaoxabicyclo[16.4.0]docosa-1(18),19,21-triene-20-yl)thiophene 1.90g(3.898mmol)을 용매 THF에 용해시킨 후  $-78^{\circ}\text{C}$ 로 냉각 시켰다. 이 반응물에 2.00ml의 n-BuLi(5.067mmol 2.5M solution in hexane)을 가해  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 반응물을 lithiation시켰다. 이 반응물에 0.25ml 의 octafluorocyclopentene(1.871mmol)를 가하여 이 온도에서 2시간동안 교반 하여 반응을 시킨 후 천천히 반응 온도를 상온으로 올리고,  $\text{H}_2\text{O}$ 를 가함으로써 반응을 종결 시켰다. 이를 감압하에 용매를 제거하였고 유기층을  $\text{CHCl}_3$ 으로 추출하였다. 이를 다시  $\text{H}_2\text{O}$ 로 2-3회 씻어주었다. 감압하에서 용매를 제거한 후 flash column chromatography (hexane : ethyl acetate = 1 : 5)으로 정제하고 이를 다시 hexane으로 3-4회 씻어줌으로써 생성물 0.352g을 얻었다.

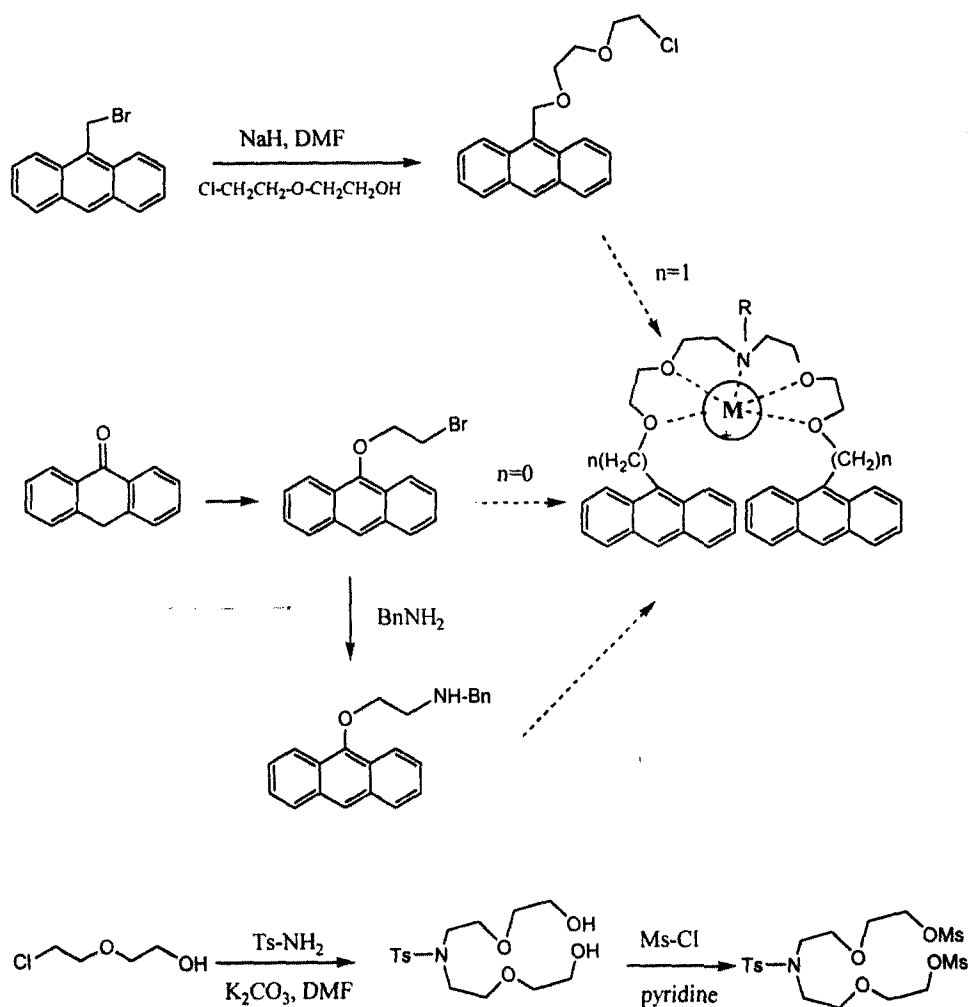
수득률 : 19%

TLC  $R_f$  0.14 (hexane : ethyl acetate = 1 : 5 )

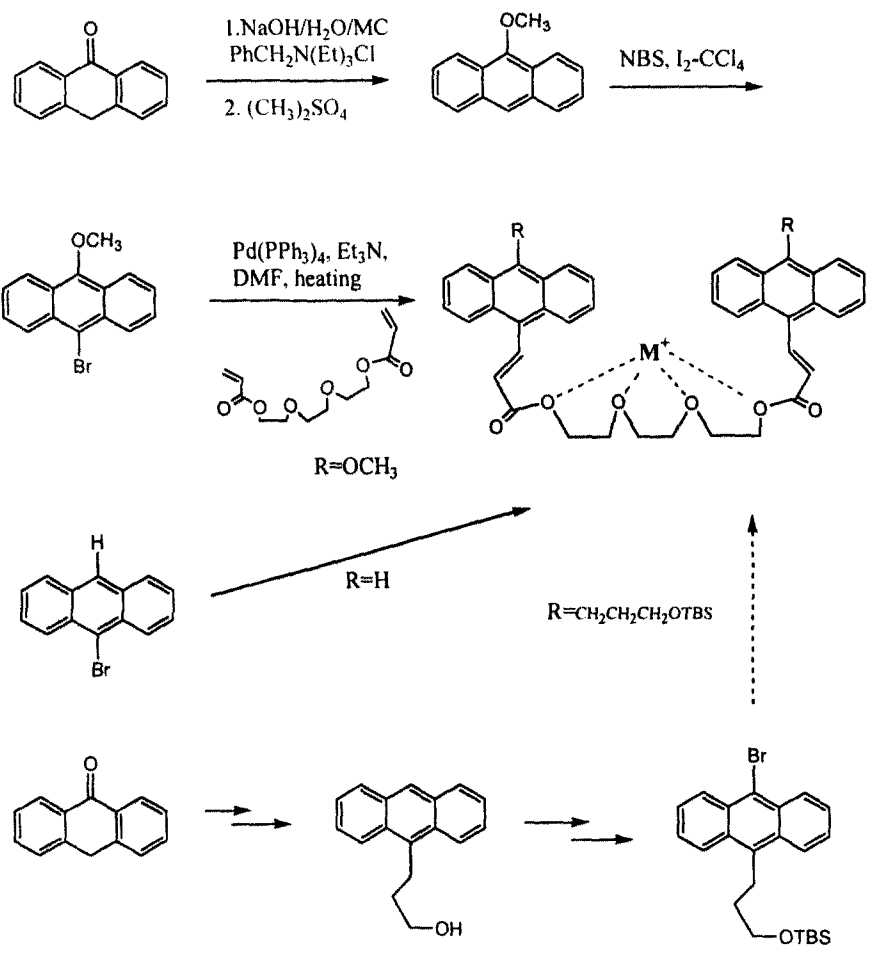
$^1\text{H-NMR}$ (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  2.39(s, 3H) , 3.68-3.82(m, 16H), 3.86-3.98(m, 4H), 4.12-4.25(m, 4H) , 6.99(d, 1H) , 6.92-7.10(m, 3H)

### 3-2-3. 안트라센 계열 계면활성제

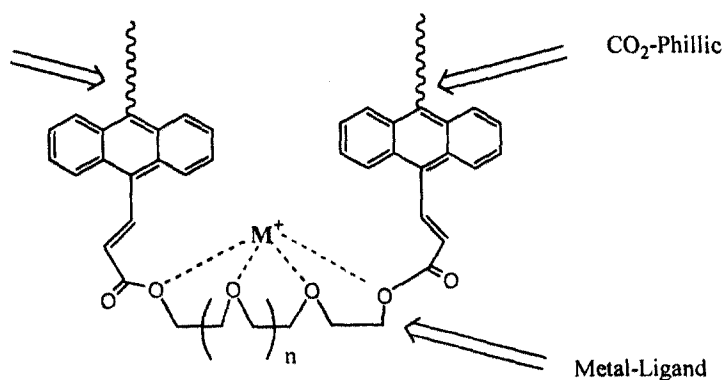
anthrone과 9-bromomethyl anthracene(9-hydroxymethyl anthracene으로부터 합성함)으로부터 각각 산소원자와 질소원자가 확장되어 붙어있는(추후에 금속리간드로 작용할 수 있는 작용단) 안트라센 유도체를 중간체로 합성하였다. 이들을 이용하여 위 그림에서 얻고자 하는 목적 화합물인, 킬레이트리간드가 부착된 bianthryl 화합물을 합성하고자 여러 가지 반응을 시도하였다. 그러나, 원하는 화합물을 얻지는 못했다. 그대신 이런 류의 화합물 합성시 매우 유용하리라 여겨지는 안트라센 유도체들을 합성할 수 있었다.



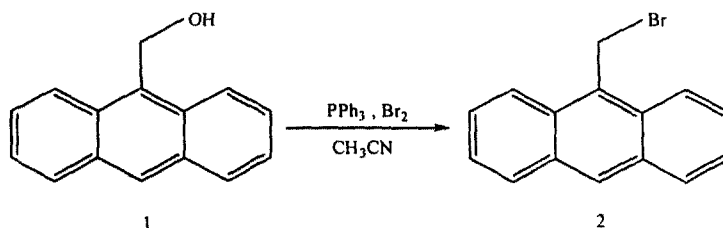
두 번째로 시도된 화합물은 아래 그림에서와 같은 화합물로서, anthrone으로부터 여러 가지 화학반응을 거쳐 성공적으로 합성되었다. 이와같은 개념의 화합물은 본 연구진에 의해서 처음 합성되어진 것으로서, 손쉽게 안트라센 고리를 변형시킬 수 있고, 킬레이트리간드 부분을 자유롭게 변형시킬 수 있다는 점에서 매우 유용한 합성법이라 할 수 있다.



이러한 bianthryl화합물을 안트라센의 9번위치의 R에 CO<sub>2</sub>-phillic한 성질을 줄 수 있는 플루오르원자가 과량 치환된 작용단을 부착하게 되면 최종목적하는 계면활성물질을 합성하리라 기대된다.



### 3-2-3-1. 안트라센 계열의 합성

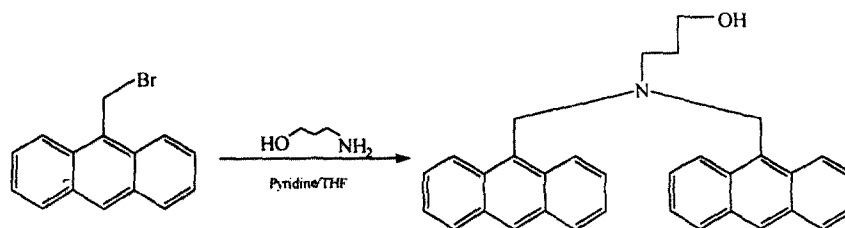


무수  $\text{CH}_3\text{CN}$ 에 녹아있는 triphenyl phosphine(7.6g, 28.8mmol)에 bromine(1.23mL, 24mmol)을 가한 후,  $0^\circ\text{C}$ 에서 9-anthracenemethanol(1, 5.0g, 24mmol)을 천천히 가하였다. 상온에서 1시간 동안 반응시킨 후에 ice bath를 이용하여 온도를  $0^\circ\text{C}$ 로 낮추어, 10분정도 교반시킨 후에 생성된 solid를 filtration하고 diethyl ether와 hexane으로 재결정하여 순수한 고체 생성물, 2를 얻었다.

수득율 : 72%

$^1\text{H NMR}$ (200MHz)  $\text{CDCl}_3$

$\delta$  5.46(s, 2H),  $\delta$  7.62(m, 4H),  $\delta$  8.27(dd,  $J=7.35\text{Hz}$ , 2H),  $\delta$  8.60(d,  $J=7.9$ , 2H)

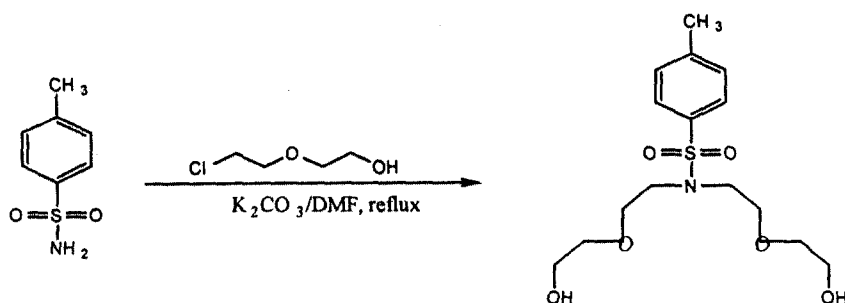


무수 THF(10ml)에 녹아있는 9-Bromomethylanthracene(2, 1.0g, 3.69mmol)에 3-Amino-1-propanol(0.14mL, 1.8mmol)을 넣은후, ice bath를 이용하여  $0^\circ\text{C}$ 로 낮추어 pyridine(0.75mL, 9.2mmol)을 천천히 첨가하고, 상온에서 2시간 동안 격렬히 반응시켰다. TLC로 반응정도를 확인한 후 물로 반응을 종결시키고, 수용액 층으로부터 ethyl acetate로 유기층을 추출한 후, brine으로 씻고,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 건조시켰다. 감압하에서 용매를 제거한 후, flash column chromatography로 잔유물을 정제하여 연노란색 고체의 순수한 생성물 3얻었다.

수득율 : 25.7%

$^1\text{H NMR}$ (200MHz)  $\text{CDCl}_3$

$\delta$  1.8(t, 2H),  $\delta$  2.87(t, 2H),  $\delta$  3.20(t, 2H),  $\delta$  4.60(s, 4H),  $\delta$  7.36(m, 8H),  $\delta$  7.98(d,  $J=8.1\text{Hz}$ , 4H),  $\delta$  8.28(t,  $J=7.33$ , 4H),  $\delta$  8.41(s, 2H)



$K_2CO_3$ (12.1g, 87.6mmol)를 Dimethyl formamide에 넣고 약 10분간 강하게 교반시킨다. p-Toluenesulfonamide(3.0g, 17.52mmol)을 넣고 약 30분간 교반시킨다. 2-(2-Chloroethoxy)ethanol(4.8ml, 45.56mmol)을 상온에서 아주 천천히 dropwise시킨다. 약 50분간 교반시킨 후 reflux시킨다. 이때의 oil bath temp.는 약  $190^\circ C$  이다.

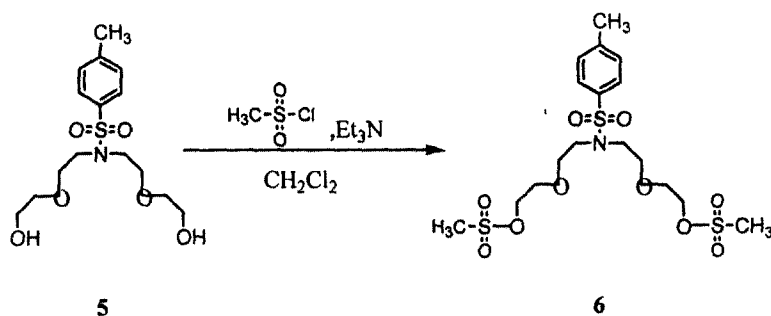
TLC상에서 반응종결을 확인(chloroform:methanol=10:1에서  $R_f = 0.34$ )한 후 침전물을 filter후의 용액을 감압하여 solvent remove한다.

이 때 생성된 옅은 노란색의 오일형태의 mixture를  $NaHCO_3$ (1회)와 brine(2회), 그리고 methylene chloride로 씻어주고,  $MgSO_4$ 로 건조시킨후, flash column chromatography로 분리하였다.

수득율 : 82.5%

$^1H$  NMR(200MHz)  $CDCl_3$

$\delta$  2.42(s, 3H),  $\delta$  3.36(t,  $J=5.5Hz$ , 4H),  $\delta$  3.50~3.55(m, 4H),  $\delta$  3.67(t,  $J=5.38Hz$ , 8H),  $\delta$  7.31 (d,  $J=8.3Hz$ , 2H),  $\delta$  7.70(d,  $J=8.3Hz$ , 2H)



액체상인 5번물질((0.314g, 0.9mmol)을 상온에서 무수 methylene chloride에 녹인다. triethyl amine(0.36ml, 2.57mmol)을 넣고,  $0^\circ C$ 로 약 30분간 cooling시킨다. 또 methanesulfonyl chloride(0.25ml, 3.2mmol)를  $0^\circ C$ 에서 넣은후, 상온에서 stier시킨다.

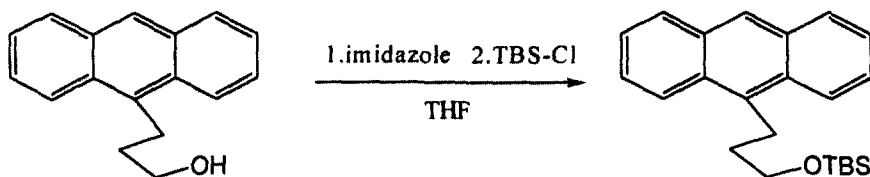
TLC상에서 반응 종결을 확인(chloroform:methanol=10:1에서  $R_f = 0.43$ )후, emthylene chloride와 ice-water를 사용하여 반응을 종결시키고 organic layer를 5%

NaHCO<sub>3</sub>(100ml×2회), brine으로 씻어주고 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨다. 감압하여 solvent를 제거후 oil형태의 product 6 을 얻을 수 있었다.

수득율 : 78.4%

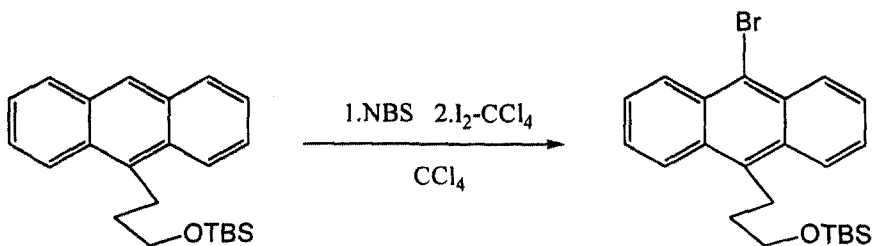
<sup>1</sup>H NMR(200MHz) CDCl<sub>3</sub>

δ 2.43(s, 3H), δ 3.05(s, 6H), δ 3.37(t, J=5.77, 4H), δ 3.67(m, 8H), δ 4.32 (m, 4H), δ 7.30(t, J=6.48Hz, 2H), 7.69(d, J=8.26Hz, 2H)



질소분위기 하에서 건조된 둥근 바닥 플라스크에 3-(9-anthryl)-1-propanol(0.5g, 2.1mmol)을 넣고 THF로 녹인 후, imidazole(0.43g, 6.3mmol)가하고 녹인다. ice-bath를 이용하여 0℃로 냉각시키고 10분간 교반시킨다. 이 용액에 TBS-Cl를 넣고 3시간동안 교반시킨다. TLC로 반응정도를 확인한 후 물을 이용하여 반응을 종결 시켰으며, diethyl ether로 유기층을 분리하였다. 포화된 NaCl로 씻어주고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조시켰다. 용매제거후 잔유물을 flash column chromatography로 정제하여 순수한 생성물 O-TBS anthracene 유도체 0.7g을 얻었다.

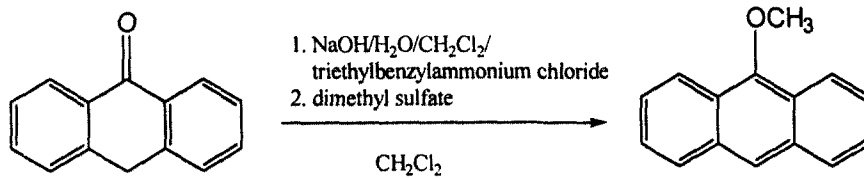
수득률:95%



질소분위기 하에서 건조된 둥근 바닥 플라스크에 O-TBS anthracene 유도체(2.56g, 7.3mmol)을 넣고 CCl<sub>4</sub>(10ml)로 녹인 후, NBS(1.27g, 7.13mmol)가하고 녹인다. 이 용액에 CCl<sub>4</sub>에 녹인 iodine(I<sub>2</sub> 0.2g, CCl<sub>4</sub> 10ml)을 2~3방울 떨어뜨리고 oil-bath를 이용하여 온도를 50℃까지 천천히 올려준다. 3시간동안 교반시키고 TLC로 반응정도를 확인한

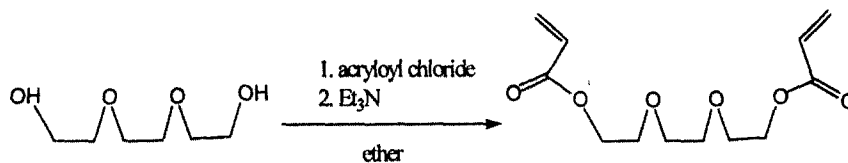
후 물을 이용하여 반응을 종결 시켰으며, dimethylene chloride로 유기층을 분리하였다. 포화된 NaCl로 씻어주고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조시켰다. 용매제거후 잔유물을 flash column chromatography로 정제하여 순수한 생성물 [3-(10-bromo-9-anthryl) propoxy] (tert-butyl)dimethylsilane 3.1g을 얻었다.

수득률:98%



Methylene chloride(25ml)에 녹여진 anthrone(1g, 4.8mmol)과 dimethyl sulfate(1.9g, 15mmol)에 sodium hydroxide(8g, 0.2mol)과 triethylbenzylammonium chloride(0.25g, 1.1mmol)을 물(25ml)에 녹여 가하였다. 이 용액을 1시간동안 교반시키고 TLC로 반응 정도를 확인 후, 물 100ml를 사용하여 희석시켰다. Methylene chloride로 추출하고, 유기층을 10%HCl, 5%NaHCO<sub>3</sub>, 그리고 물을 이용하여 차례로 씻어주었다. MgSO<sub>4</sub>로 건조하고 감압하에서 용매제거 후, 잔유물을 petroleum ether(40~60°)로 재결정하여 순수한 생성물 9-methoxyanthrone 0.98g을 얻었다.

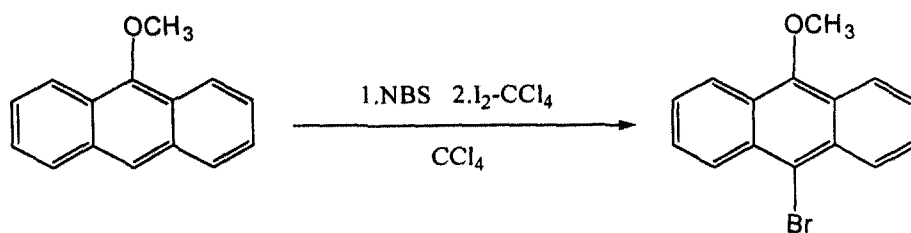
수득률:98%



무수 ether(88ml)에 acryloyl chloride(6.49ml, 79.89mmol)을 넣고 녹인 후, 0℃로 냉각시키고 Et<sub>3</sub>N(10.07ml, 106.5mmol)을 천천히 가하였다. 이 용액에 triethylene glycol(3.55ml, 26.6mmol)을 0℃로 유지시키면서 천천히 가하였다. TLC로 반응 정도를 확인 후, 물로 반응을 종결하였고 methylene chloride로 추출하였다. 감압 하에서 용매를 제거하고 잔유물을 flash column chromatography로 정제하여 순수한 생성물 4.8g을 얻었다.

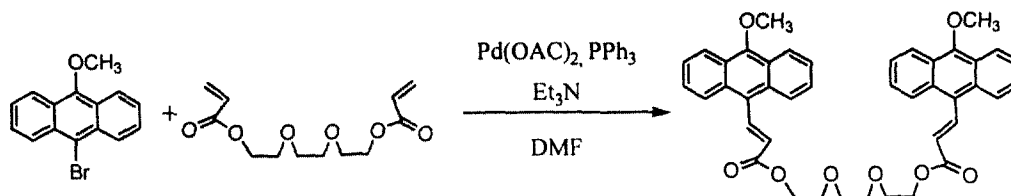
수득률:71%





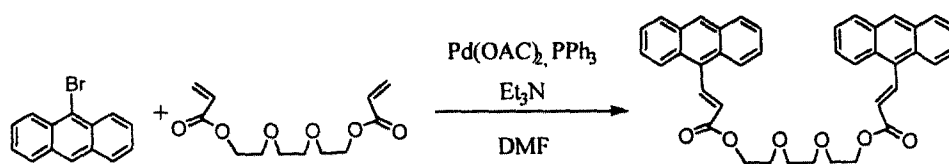
질소분위기 하에서 건조된 둥근 바닥 플라스크에 9-methoxyanthracene(0.8g, 3.8mmol)을 넣고 CCl<sub>4</sub>(32ml)로 녹인 후, NBS(0.69g, 3.8mmol)가하고 녹였다. 이 용액에 CCl<sub>4</sub>에 녹인 iodine(I<sub>2</sub> 0.2g, CCl<sub>4</sub> 10ml)을 2~3방울 떨어뜨리고 oil-bath를 이용하여 온도를 50℃까지 천천히 올려준다. 3시간동안 교반시키고 TLC로 반응정도를 확인한 후 물을 이용하여 반응을 종결시켰으며, methylene chloride로 유기층을 분리하였다. 포화된 NaCl로 씻어주고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조시켰다. 용매제거 후 잔유물을 flash column chromatography로 정제하여 순수한 생성물 10-bromo-9-anthryl methyl ether 1g을 얻었다.

수득률:90%



Dimethylformamide(8ml)에 2-{2-[2-(acryloyloxy)ethoxy]ethoxy}ethyl acrylate(0.27g, 1.1mmol)을 녹인 후, 10-bromo-9-anthryl methyl ether(0.5g, 1.7mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub>(0.0195g, 0.0868mmol), PPh<sub>3</sub>(0.046g, 0.1735mmol)을 차례로 넣고 10분간 교반한다. Ice-bath를 이용하여 0℃로 냉각시키고 Et<sub>3</sub>N(0.16ml, 1.7mmol)을 천천히 가한 후, 90℃까지 천천히 온도를 올린다. 3시간동안 교반하고, celite를 이용해 catalyst를 filter하였다. 물로 반응을 종결한 후 methylene chloride로 유기층을 분리하였다. 감압 하에서 용매를 제거하고 포화된 NaCl로 씻어주고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조시켰다. 잔유물을 flash column chromatography로 정제하여 순수한 생성물 2-[2-(2-[(E)-3-(10-methoxy-9-anthryl)-2-propenoyl]oxy)ethoxy]ethyl(E)-3-(10-methoxy-9-anthryl)-2-propenoate 0.85g을 얻었다.

수득률:50%



Dimethylformamide(10ml)에 2-(2-[2-(acryloyloxy)ethoxy]ethoxy)ethyl acrylate (0.3g, 1.2mmol)을 녹인 후, 9-bromoanthracene(0.5g, 1.9mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub>(0.02g, 0.097mmol), PPh<sub>3</sub>(0.05g, 0.194mmol)을 차례로 넣고 10분간 교반한다. ice-bath를 이용하여 0℃로 냉각시키고 Et<sub>3</sub>N(0.18ml, 1.9mmol)을 천천히 가한 후, 90℃까지 천천히 온도를 올린다. 3시간동안 교반하고, celite이용해 catalyst를 filter하였다. 물로 반응을 종결한 후 methylene chloride로 유기층을 분리하였다. 감압 하에서 용매를 제거하고 포화된 NaCl로 씻어주고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조시켰다. 잔유물을 flash column chromatography로 정제하여 순수한 생성물 2-[2-(2-[(E)-3-(9-anthryl)-2-propenoil]oxy)ethoxy]ethyl(E)-3-(9-anthryl)-2-propenoate 0.6g을 얻었다.

수득률:50%

안트라센 유도체 10g을 얻기 위해서 최종 화합물이 7g정도나올수 있도록 규모를 키워 반응하였고, 두 번 반복하여 원하는 양 이상을 얻을 수 있었다.

### 3-2-3. In-situ UV-VIS cell, 광산란 및 라만 산란용 view cell 제작

일반적인 광산란장치나 라만 장치에 신호를 도입시킬 수 있는 고온 고압형 광산란 및 라만 산란 cell을 제작하였으며, 이를 통한 view port를 이용하여 UV-VIS 스펙트럼을 찍을 수 있도록 제작하였다. 또한, view Port를 이용하여 UV-VIS 스펙트럼을 찍을 경우, beam path가 4cm정도 되어서 농도가 진한 시료나 흡광도가 큰 경우에는 스펙트럼이 포화되어 적절한 데이터를 얻을 수 없다. 이 경우를 대비하여, 광 파이버가 직접 시료 chamber까지 접근될 수 있는 장치를 고안하여 제작하였다. 그림 6,7은 광산란 및 라만 산란용 cell과 in-situ UV-VIS cell을 보여주고 있다. 광 파이버에 의해 산란광도를 필요한 광산란 측정기에 도입할 수 있도록 설계되어 있으며, 200기압이상 설계되었으며 수동 압력제너레이터는 차후 실험을 위해 3000기압까지 견딜 수 있는 HIP pressure generator를 사용하였다.

제작된 cell은 30, 90, 150도에서 산란 강도를 측정할 수 있으며 1 cm크기의 quartz window를 사용하여 고온 고압에 견딜 수 있도록 설계되어 있다. 또한 쉽게 광섬유와 결합하여 주어진 각도에서 오는 신호를 직접 광산란 검출기로 보낼 수 있도록 하였다. 필요시 이미지 전달용 광섬유를 사용하면 현미경과도 결합이 가능하여 내용의 미세 현상을 관찰할 수 있도록 하였다. 주어진 여건하에서 라만 신호를 검출하기 위해서는 넓은 각도에서 산란광도를 포집하기 위한 구조로 되어 있어야 하나, 광산란 장치와 라만 장치가 동시에 실험이 필요할 시 각각의 광 섬유를 교대로 전환하여 결과를 얻을 수 있도록 하였다. 그림 8은 광산란 및 라만 장치로의 개략도를 보여주고 있고 온도조절을 위해서 본 실험실에서 개발한 LabView를 이용한 온도 조절 프로그램을 사용하였다 (그림9). 온도 조절은 한영전자의 PID조절기(HY-P100)를 이용하였다. 그림 10은 장치의 전체 모습을 보여주는 그림이다.

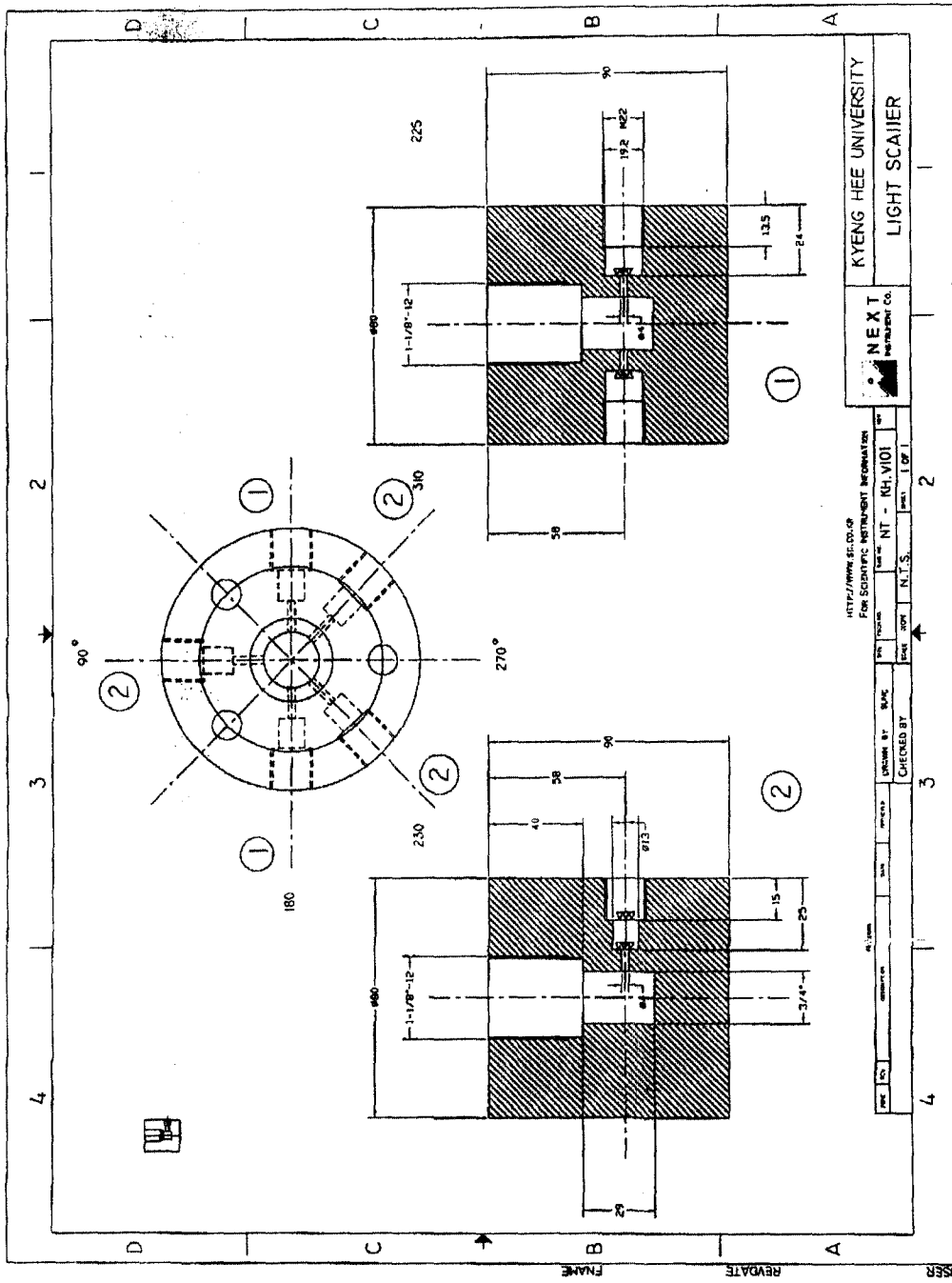


그림 6. 광 산란 및 라만용 view cell

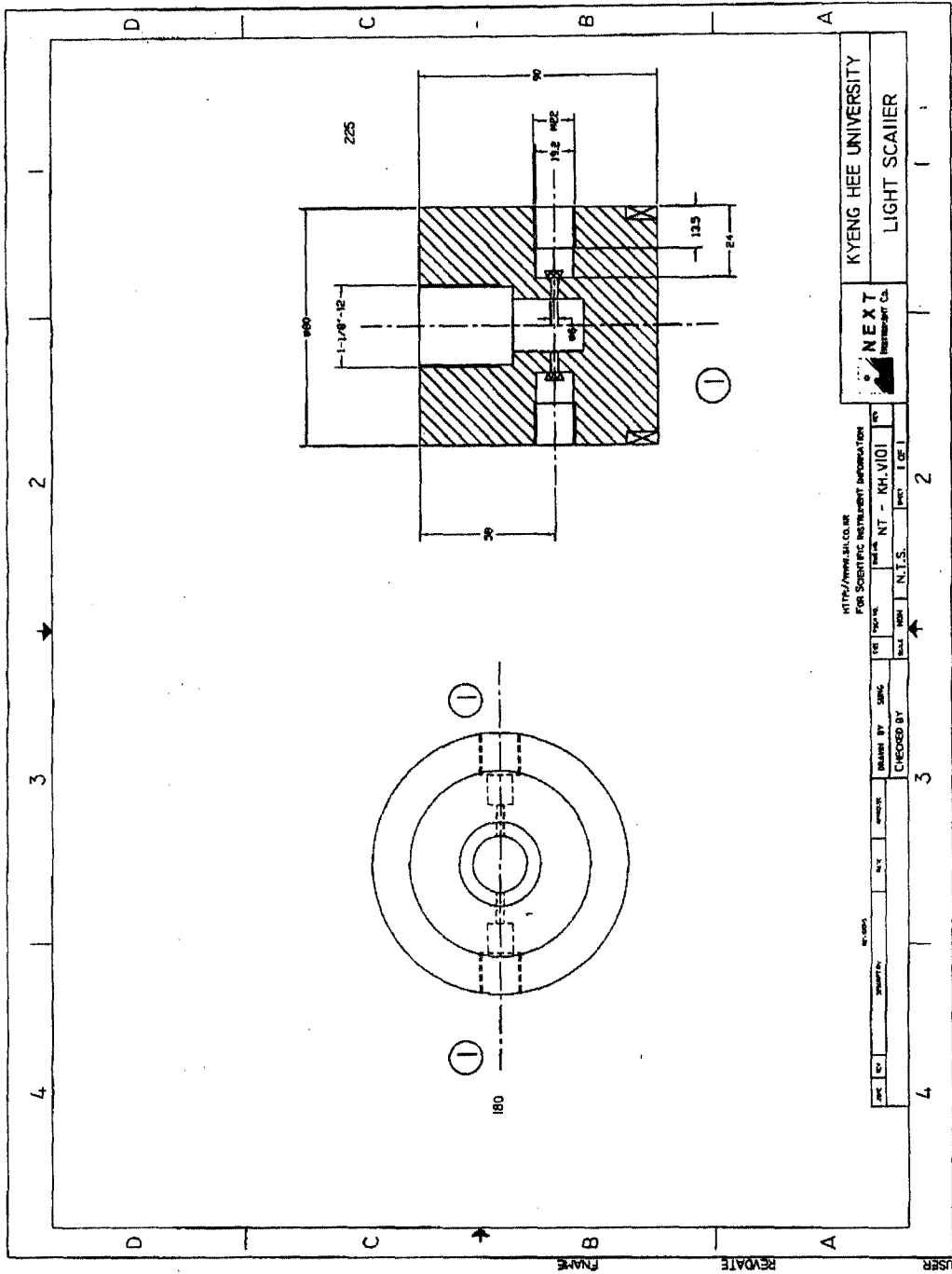


그림 7. In-situ 광파이버형 UV-VIS cell

## 광산란장치의 개략도

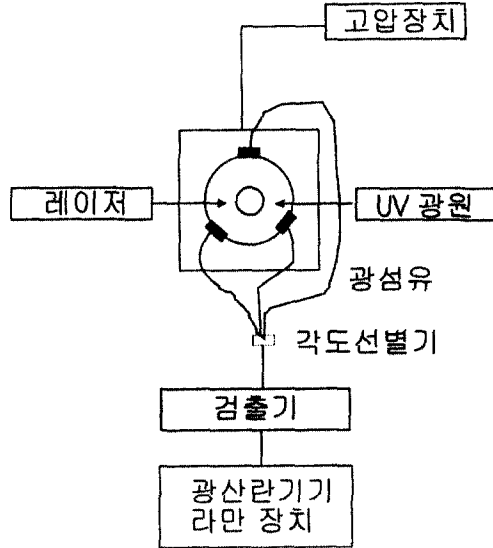


그림 8. 광산란 및 라만 장치의 개략도

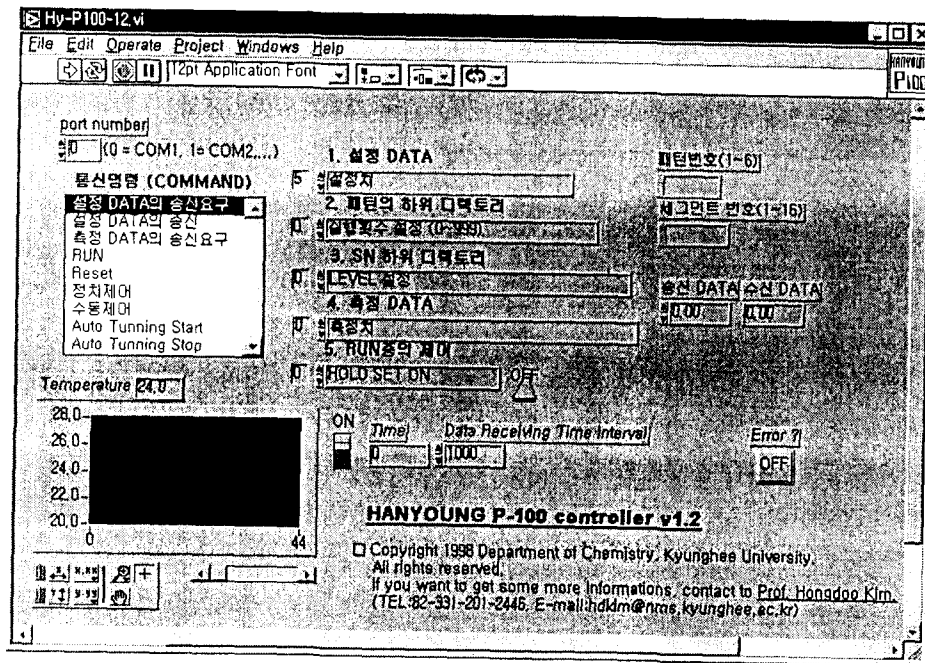


그림 9. 온도조절용 LabView 프로그램의 전면 양식

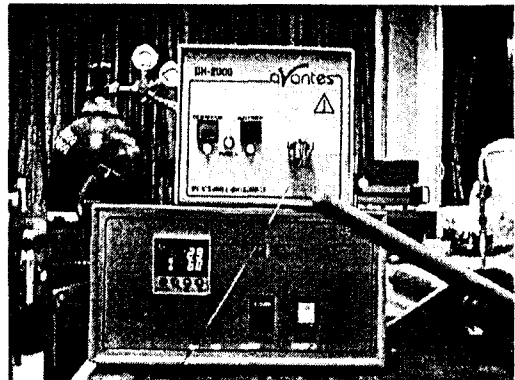
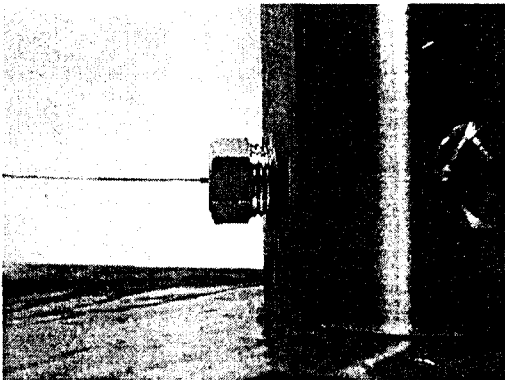
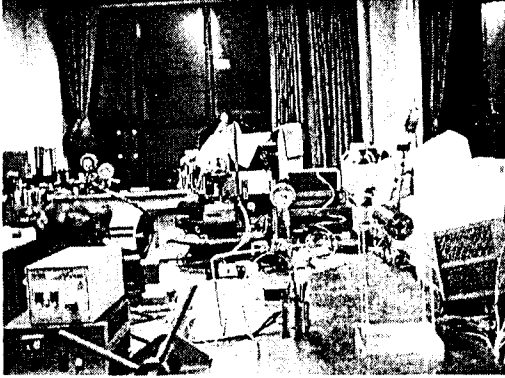


그림 10. 장치의 개략을 보여 주는 그림

### 3-2-4. 연구결과

#### 3-2-4-1. 5BCD 및 6BCD의 광 반응성 (photocyclization)

합성된 5BCD의 확인은  $^1\text{H}$  200MHz NMR과  $^{19}\text{F}$  400MHz NMR로 확인하였다. 이 화합물의 광 반응성은 500W high pressure mercury lamp를 이용하여  $48\text{mW}/\text{cm}^2$ 로 조사하여 자외선-가시광선 분광법으로 광 반응성 정도를 확인하였다. 300nm의 흡수 파장의 감소는 thiophene기의 aromaticity가 없어지므로 생기는 결과로 볼 수 있고 500nm의 새로운 흡수 파장의 증가는 구조변화를 통하여 더 긴 conjugation을 형성하므로 생기는 결과이고 그림 11에 표현하였다. 광 조사 후 이를 가시 광선의 빛을 조사한 것으로써 다시 초기의 구조로 돌아가는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여 금속 이온들을 분리 한 후, 다시 금속은 제거한다면 재사용이 가능한 킬레이트로서의 역할을 수행할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었고 그림 12에 표현하였다. 6BCD의 경우도 같은 방법으로 진행하여 같은 경향을 보여 줌을 확인할 수 있었다.

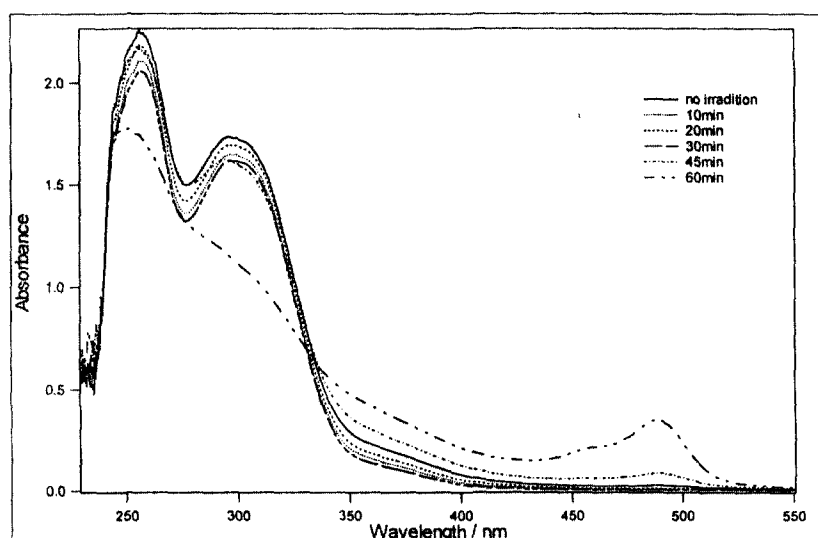
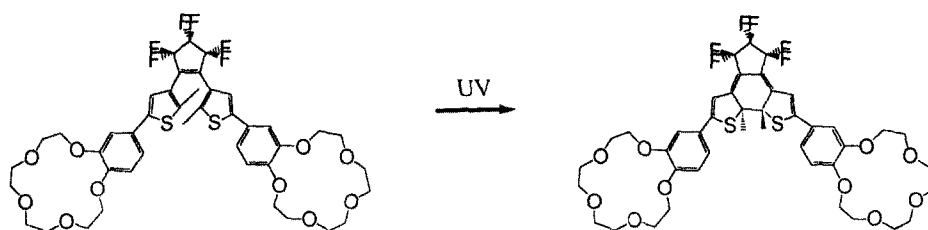


그림 11. 5BCD-a에서 5BCD-b로의 광 반응성



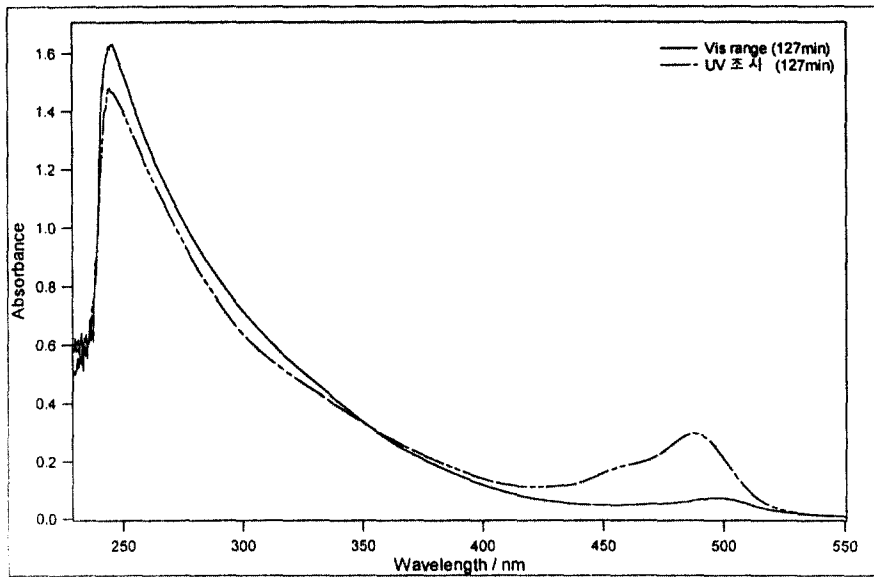
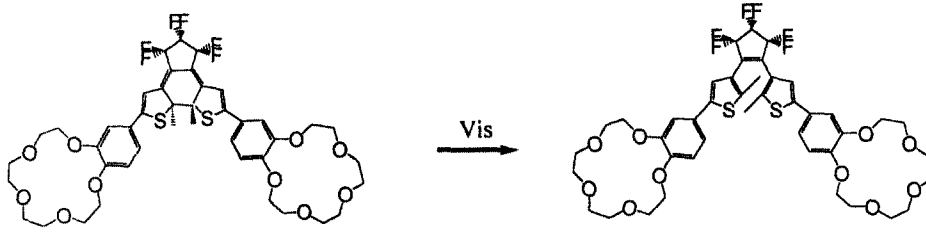


그림 12. 5BCD-b에서 5BCD-a로의 광 반응성

### 3-2-4-2. 수용액에서의 이온 추출에 따른 흡광도 변화

합성된 5BCD-a 와 6BCD-a를 사용하여 여러 가지 금속이온과의 상호 작용을 비교하였다. picric acid를 사용하여 금속이온을 형성하게 한 후 유기층에 녹아있는 5BCD-a와 6BCD-a에 크기에 따른 상호 작용을 비교해 보았다.<sup>8</sup> 먼저 금속원소들을 이온화 시켜줄 수 있는 picric acid를  $5.0 \times 10^{-5} M$  농도로 하고, 이 용액에 LiOH(lithium hydroxide), NaOH(sodium hydroxide), KOH(potassium hydroxide), CsOH(cesium hydroxide)를 각각 0.1M로 하여 H<sub>2</sub>O에 녹였다. 그리고 5-BCD-a와 6BCD-a를  $1.0 \times 10^{-4} M$  농도로 하여 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(methylene chloride)에 녹였다. 합성된 화합물의 농도가 금속이온을 잡아 주는 picric acid의 두 배의 양이 들어간 이유는 화합물의 구조상 parallel한 구조와 anti-parallel 한 구조로 두 가지가 구조로 존재하게 된다. 따라서 원하는 금속이온과의

상호 작용은 들어간 화합물의 반만이 작용할 것으로 예상하여 두 배의 농도를 취하였다. 이 두 가지 용액을 섞어서 extraction을 통하여 picric acid의 농도의 변화를 통하여 각각 합성된 5BCD-a, 6BCD-a 와 금속이온과의 상호 작용을 통하여 어떤 이온을 잘 추출해냈는지 비교하였다. 5BCD-a 와 6BCD-a 와 빛을 통한 이성질체 형성 후인 5BCD-b 와 6BCD-b의 금속이온과의 상호 작용을 비교함으로써 서로 다른 구조 즉 이성질체를 형성하였을 때 금속 착물 형성시 얼마나 큰 차이를 나타내는지 알아보고 이를 토대로 재사용이 가능한지 알아보았다.

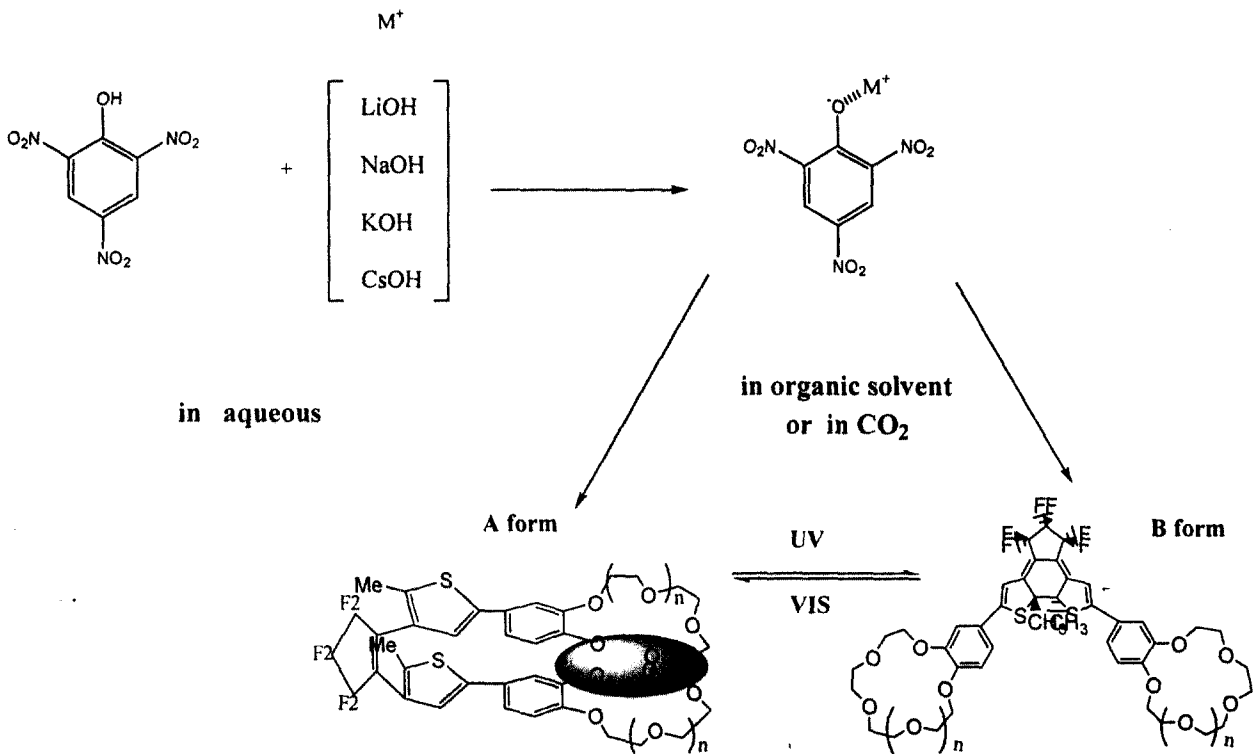


그림 13. 5BCD, 6BCD 및 picric acid를 이용한 금속이온 추출 방법

수용액 속에 있는 금속이온이 picric acid를 매개로 하여 유기 용매인 methylene chloride(MC)안의 5BCD-a로 이동하게 되면 수용액 상에 있는 picric acid의 농도가 변화하게 되므로 이를 이용하여 수용액에 남아있는 picric acid의 자외선-가시광선 분광법에 의해 이동한 금속이온의 양을 계산할 수 있다. 유기 용매로 추출후 흡수영역을 그림 14에 나타냈다. 금속이온의 농도 변화를 확인하기 위해서 순수한 picric acid의 물

흡광계수로부터 합성된 화합물을 포함한 extraction을 통해 수용액에서 유기용매로 흡수된 양을 수용액안에서의 농도 변화로 계산하였다. 보정은 picric acid와 각각의 금속 원소들과의 혼합물 그리고 MC와의 흡광도를 얻어 이를 보정하였다. 이 picric acid의 농도 변화는 합성된 화합물 5BCD-a의 킬레이트의 작용을 의미하며 5BCD-b 형도 같은 방법으로 계산하였다. 6BCD도 같은 방식으로 측정하였다.

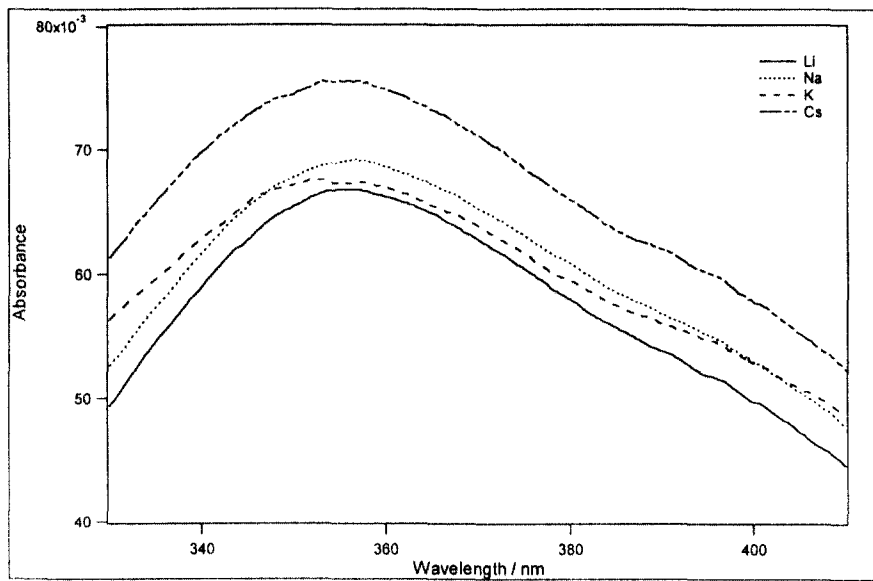


그림 14. 유기 용매 추출 후 금속이온 이동 정도에 따른 picric acid의 흡광도

### 3-2-4-3. 수용액에서의 금속 이온의 농도 변화

#### 가) 5BCD a 와 5BCD b를 포함한 용액에서의 금속이온의 농도 변화

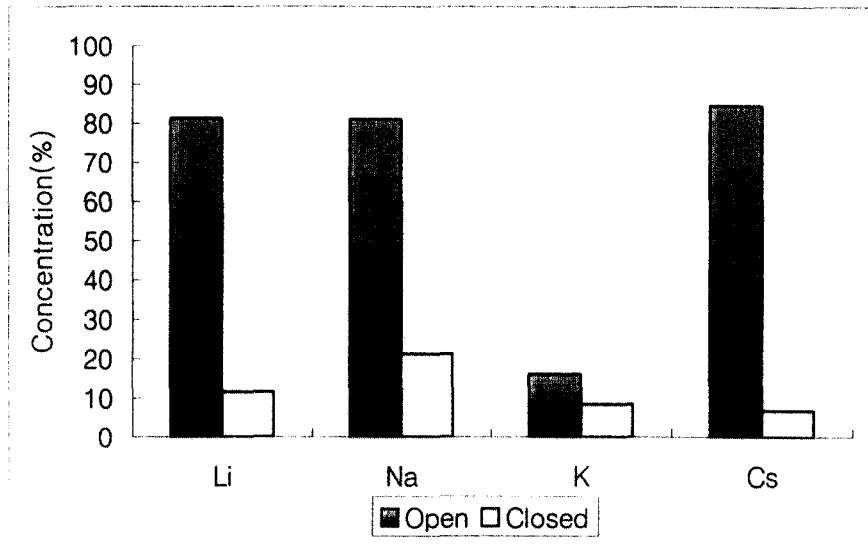


그림 15. 5BCD-a와 5BCD-b의 Methylene chloride안에서의 금속이온의 추출 정도

5BCD-a 구조와 5BCD-b구조의 킬레이트로서의 성질을 금속이온의 추출 정도로써 비교해 보았다. 5BCD-a의 금속 이온의 추출 정도는 각각  $\text{Li}^+$ 이온이 81.3%,  $\text{Na}^+$  이온이 81.1%,  $\text{K}^+$ 이온이 16.1%  $\text{Cs}^+$ 이온이 84.5% 로 나타났다. 그리고 빛을 통하여 구조 변화를 한 후인 5BCD-b구조의 금속 이온의 추출 정도는 각각  $\text{Li}^+$ 이온이 11.6%,  $\text{Na}^+$  이온이 2.13%,  $\text{K}^+$ 이온이 8.47%,  $\text{Cs}^+$ 이온이 6.84%로 나타났다. 이들 결과로부터 열린 형인 5BCD-a형이 추출에 유리함을 알 수 있고, 선택성은 Cs이온이 가장 월등함을 알 수 있으며 이를 이용해서 추출 및 회수에 이용할 수 있음을 알 수 있다.

나) 6BCD-a와 6BCD-b를 포함한 용액에서의 금속이온의 농도 변화

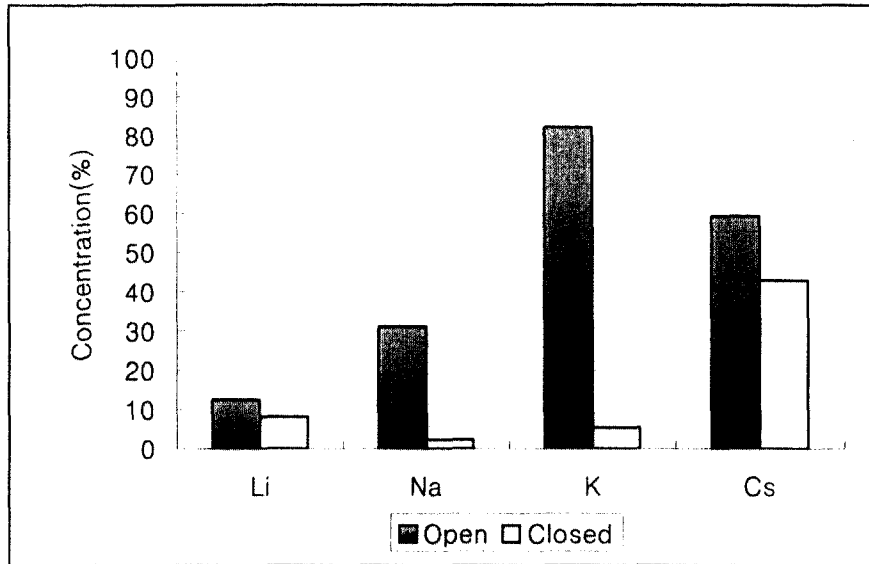


그림 16. 6BCD-a와 6BCD-b의 Methylene chloride안에서의 금속이온의 추출 정도

6BCD-a 구조와 6BCD-b구조의 킬레이트로서의 성질을 금속이온의 추출 정도로써 비교해 보았다. 6BCD-a의 금속 이온의 추출 정도는 각각  $\text{Li}^+$ 이온이 12.5%,  $\text{Na}^+$  이온이 31.1%,  $\text{K}^+$ 이온이 82.1%  $\text{Cs}^+$ 이온이 59.3% 로 나타났다. 그리고 빛을 통하여 구조 변화를 한 후인 6BCD-b구조의 금속 이온의 추출 정도는 각각  $\text{Li}^+$ 이온이 8.14%,  $\text{Na}^+$  이온이 2.23%,  $\text{K}^+$ 이온이 5.34%,  $\text{Cs}^+$ 이온이 42.8%로 나타났다. 이 경우에는  $\text{K}^+$ 이온의 선택성이 가장 우수함을 보여 주었다.

### 3-2-4-4. 액체 및 초임계 이산화탄소용매 안에서의 금속 이온의 농도 변화

본 연구에서 합성한 5BCD와 6BCD의 액체또는 초임계 이산화탄소에서의 용해도를 알기 위해서, 제작된 in-situ UV-VIS cell을 이용하여 용해도를 측정하였다. 그림 17은 고압하에서의 측정기기의 개략도를 보여주고 있으며, view cell의 형태의 경우, 이를 떼어서 직접 UV-VIS 측정장치에 위치하여 스펙트럼을 얻거나, fiber optics를 이용하여 UV-VIS 스펙트럼을 얻었다.

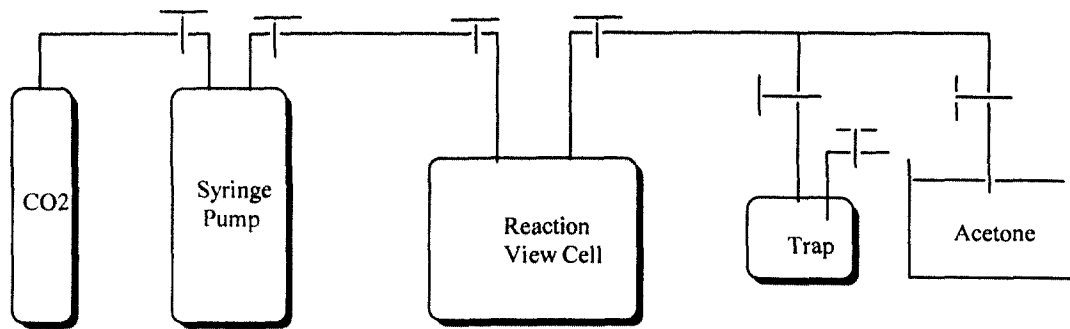


그림 17. 액체 및 초임계 이산화탄소 추출 장치

그림 18은 view port을 이용하여 농도에 따른 액체 이산화탄소에서의 흡광도를 보여준다. 여기서 알 수 있는 것은 액체 이산화탄소에서 상당량의 5BCD가 녹는 것을 알수 있으며 본 연구의 목적에 맞는 계면활성제 또는 킬레이트제가 될 수 있음을 보여 주었다.

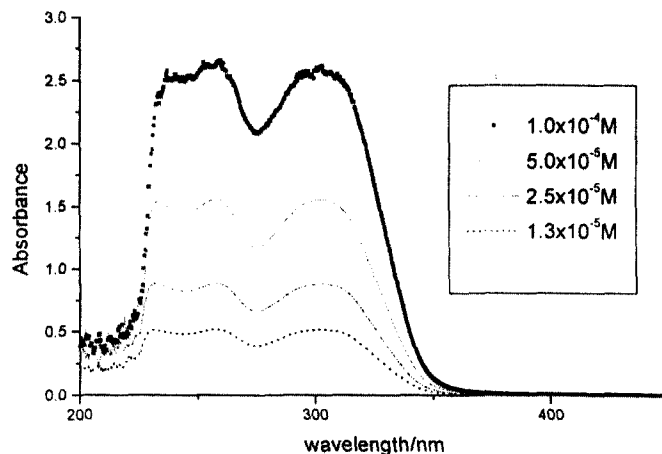


그림 18. View port를 이용하여 측정한 5BCD의 UV-VIS스펙트럼

그러나,  $1.0 \times 10^{-4}$  M 농도에서 흡광도의 saturation을 보여 주므로 view port에 의한 측정의 한계를 보여주고 있다. 이를 극복하기 위해서는 UV-VIS cell의 path length를 줄이는 방법 밖에 없으며, 이를 위해서는 cell의 내부 공간을 작게 하는 방법도 있으나, 본 연구에서는 광섬유가 cell의 내부 공간에 들어가도록 디자인하여 이를 극복하고자 하였으며, 필요시 광학적 beam path length를 자유롭게 조절할 수 있으면서, UV-VIS 측정이 용이하게 하였다. 단점으로는 250nm이하의 자외선 영역을 볼수 없다는 점이 있다. 그림 19는 광파이버를 이용하여 5BCD의 시간에 따른 흡광도의 변화를 보여주는 결과이며, 100기압 상온에서 5분 이내에 전부 용해되었으며, 약  $5 \times 10^{-4}$  M 정도의 용해도를 갖는다.

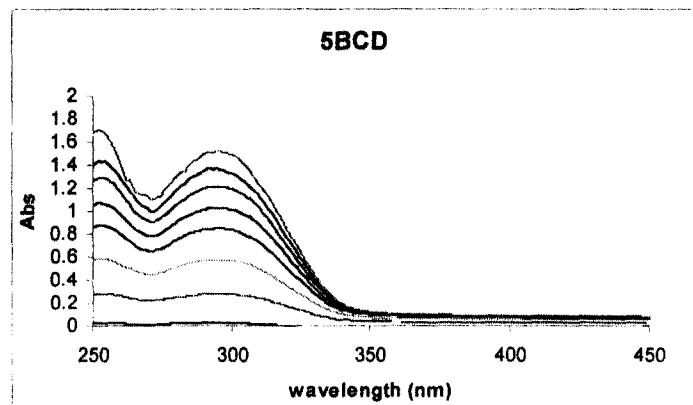


그림 19. 광 섬유를 이용하여 얻은 5BCD의 UV-VIS 스펙트럼

5BCD와 6BCD의 초임계상태에서의 금속이온 추출 능력을 알아보기 위하여 다음과 같은 실험 조건에서 실험하였다. 먼저 10mL의 부피를 가진 view cell에 알려진  $1.0 \times 10^{-4}$  M 농도의 5BCD 또는 6BCD/MC 용액 1.2mL를 넣고 용매를 제거하고, 다시 계면활성제 역할을 하는 pentadecafluorooctanoic acid (PFOA,  $5.0 \times 10^{-4}$  M), 또는 tetraethylammonium pentadecafluorosulfonic acid (NEt<sub>4</sub>PFOSA)/methanol 용액 ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) 용액을 넣은 후 다시 용매를 제거한다. 여기에 1cm x 1cm 크기의 필터용지에 추출하고자 하는 알려진 농도의 금속이온으로 시편을 만든 후 건조시켜 시료를 준비하였다. 실험전에 약 30mg의 미량을 물을 필터 용지에 적하시켜 상대이온의 이동을 용이하게 하였다. 시편을 용기에 넣은 후 액체 상 또는 초임계 상태로 만들어서 금속 이온을 추출하였으며, 추출후 시편을 10ml 물로 세척하여, ICP (LEEMAN ABS Inc.: Model DRE SPEC)로 금속이온 농도의 추출정도를 측정하였다. 본 실험에서는 금속 이온:5BCD

또는 6BCD:counter 이온비를 각각 1:1:5와 1:10:50의 비로 실험하였다. 아래표는 실험 조건을 요약한 표이다. 표4-1과 표4-2는 실험 결과를 요약한 표이다.

PFOA를 counter이온으로 사용했을 때, counter이온의 양이 많을수록 추출 능력이 나아짐을 볼 수 있다. 그러나,  $Sr^{+2}$ 이온의 경우, 일반적으로 crownether의 크기가 6BCD의 크기에 필적하므로 5BCD보다 나을 것으로 예측하였으나, 표4-1과 표4-2 실험 결과로서 조건에 따라 다르며 그 결과는 미비하다는 것을 알 수 있었다. 반면에, 시료 용지에 여분의 물을 첨가한 경우, 그 추출 정도가 급격히 증가함을 알 수 있다( 표에서 괄호에 주어진 추출%). 이는 일반적인 경향으로 이온의 해리가 증가되기 때문으로 보이며, 이러한 경향은 F-AOT(다음에 기술되어 있음)를 사용한 경우에도 같은 경향을 보여 주었다.  $NEt_4PFOSA$ 의 경우에는 전반적으로 추출능력이 나아짐을 보여주고 있으며, 이는  $NEt_4PFOSA$ 는 초임계 이산화탄소에서 해리가 잘 되어 PFOA보다 나은 계면 활성 효과를 보여줌을 알 수 있었다. 이와 같은 경향은 Wai등에 의해 발표된 결과와 유사하다<sup>11</sup>.  $Co^{+2}$ 의 경우에는 전반적으로 의 경우보다 추출 능력이 떨어지는데 이는 crownether의 크기가  $Co^{+2}$  크기보다 커서 효율적인 추출이 이루어지지 않기 때문으로 생각된다.

물질명	농도/M
5BCD	$1.0 \times 10^{-4}$
6BCD	$1.0 \times 10^{-4}$
$Co^{+2}$	$1.89 \times 10^{-2}$
$Sr^{+2}$	1000ppm
PFOA	$5.0 \times 10^{-4}$
$NEt_4PFOSA$	$1.0 \times 10^{-3}$

표 3. 실험 조건



5BCD, 6BCD 실험					
	Mol ratio			Extractioin(%)	
	Sr <sup>2+</sup> or Co <sup>2+</sup>	6BCD/ 5BCD	PFOA	Sr <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
6BCD	1	10	50	17 (51.7%)	
5BCD	1	10	50	20	
6BCD	1	1	5	1.07 (59.7%)	21.4
5BCD	1	1	5	4	13.1
	Mol ratio			Extractioin(%)	
	Sr <sup>2+</sup> or Co <sup>2+</sup>	6BCD/ 5BCD	NEt <sub>4</sub> PFOSA	Sr <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
6BCD	1	10	50	68	
5BCD	1	10	50	38.5	
6BCD	1	1	5	28	15.6
5BCD	1	1	5	26.6	21.7

표 4-1. 금속 이온의 초임계 이산화탄소에서의 추출정도

DC18C6, 5BCD, 6BCD 실험					
	Mol ratio			Extractioin(%)	
	Sr <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup>	DC18C6, 6BCD, 5BCD	PFOA	Sr <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
DC18C6	1	10	50	36.14	
6BCD	1	10	50	17 (51.7%)	
5BCD	1	10	50	20	
DC18C6	1	1	5	1.54	
6BCD	1	1	5	1.07 (59.7%)	66.55
5BCD	1	1	5	4	4.149
	Mol ratio			Extractioin(%)	
	Sr <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup>	DC18C6, 6BCD, 5BCD	NEt <sub>4</sub> PFOSA	Sr <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
DC18C6	1	10	50	72.28	
6BCD	1	10	50	68	
5BCD	1	10	50	38.5	
DC18C6	1	1	5	17.27	
6BCD	1	1	5	28	75.32
5BCD	1	1	5	26.6	55.52

표 4-2. 금속 이온의 초임계 이산화탄소에서의 추출정도

### 3-2-4-5. 개선된 계면활성제를 이용한 $\text{Co}^{+2}$ 추출

일반적으로 crownether는 금속 이온의 크기에 민감하게 달라진다. 이러한 점을 개선하기 위해서 본 연구진에서는 fluoro화 AOT(F-AOT)를 합성하여, 상대적으로 추출이 낮은  $\text{Co}^{+2}$ 추출에 적용하였다. F-AOT는 액체 또는 초임계 이산화탄소에서 reverse micelle을 형성하므로 금속이온의 크기에 상관없이 작용되는 장점을 지니고 있다. 최적 조건이 아닌 상태에 초기 실험결과 그 추출 정도가 40%를 상회하는 우수한 결과를 보여 주었으며 그 최종 결과는 본 연구 종료시점에는 보다 나은 결과를 보여줄 것으로 기대하고 있다. 이 실험 결과 시편의 재질에 따라 추출 능력이 크게 차이가 남을 알 수 있으며 사용한 F-AOT 및 물의 비율에 따라 영향을 받음을 알 수 있었다.

시편 재질	추출%
두꺼운 필터종이	43%
얇은 필터종이	74%

### 3-2-4-6. 계면활성제의 회수 및 반복 수행

각 실험후 감압하여 계면활성제 및 킬레이트제를 실험 오차내에서 전량 회수 가능하며, 대부분의 경우, reaction cell내부에 존재하였으므로 실제 회수 및 재사용을 위해서는 이를 쉽게 분리 할수 있도록 아래쪽으로 뽑아 낼 수 있는 형태가 유리함을 알았다. 또는 액체상으로 있을 때 사이펀효과에 의해 이를 다른 reaction cell로 유도하고 추출된 금속 이온을 방출할 수 있는 압력조건으로 하여 분리 가능하였다. 현재까지 20번 이상의 반복에도 계면활성제가 제대로 회수됨을 알 수 있었다.

### 3-2-5. 결론

5BCD-a/b와 6BCD-a/b의 구조적인 차이로 인하여 각각 틀린 크기의 금속의 추출이 가능하였다. 수용액에서의 이 구조적인 차이를 이용하여 금속이온을 선택적으로 분리할 수 있는 가능성을 보여 주었다. 5BCD-a의 구조를 이용하면 5BCD-b에 비하여 금속이온들과의 더 많은 상호작용을 통하여 훨씬 더 높은 추출능력을 보였다. 특히 5BCD-a구조를 통하여 금속이온을 추출시  $Cs^+$ 이온의 추출능력이 84.7%로 가장 뛰어난 것으로 나타났다. 반면에, 6BCD-a구조를 통하여 금속이온을 추출시  $K^+$ 이온의 추출능력이 82.1%로 가장 뛰어난 것으로 나타났다.

액체 또는 초임계 상태에서 금속이온 추출에 있어서는 미량의 물의 양이 크게 추출효과를 좌우함을 알 수 있었는데, 이는 금속이온의 해리와 관련되어 있는 것으로 보인다. 계면활성제로의 역할로는 PFOA보다  $NEt_4PFOSA$ 의 추출 능력이 월등히 나은 것으로 나타나는데 이것은 주어진 조건하에서 해리 능력이  $NEt_4PFOSA$ 경우 더 뛰어나기 때문이다.  $Sr^{2+}$ 이온/6BCD/ $NEt_4PFOSA$ 의 경우, 추출능력이 70%에 근접하므로 그 추출효과가 아주 뛰어 남을 알 수 있었으며,  $Co^{2+}$ 의 경우에는 F-AOT시스템을 사용하여 70%의 추출효과를 얻을 수 있었다. 반복 수행 및 회수 능력에 있어서는 거의 전량 회수 가능함을 알 수 있어서 액체 또는 초임계 유체를 이용한 방사능 오염원의 제거에 적용가능성을 확인할 수 있었다.

## 제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

본 과제의 연구개발 최종목표는 '방사능 제염의 핵심기술인 액체 및 초임계 이산화탄소를 이용해 적합한 계면활성제 개발'을 목표로 하고있으며 2차 오염원이 발생하지 않는 재생가능 방사능 제염용 계면활성제 합성 및 특성을 연구하여 새로운 차세대 계면활성제를 개발하고자 하였다.

구 분	연구개발목표	연구개발 내용 및 범위	과제평가시 평가기준	목표 달성도
제 1차년도	.재생가능 방사능 제염용 계면 활성제 합성	- 계면활성제의 합성 및 특성 조사 - In-situ 분석장비의 확립 . 고압 in-situ light scattering cell : 100도 200기압	- 재생가능한 계면 활성제의 합성 여부	100%
	.광산란 장치 개발	. 고압 In-situ Raman cell	- In-situ 장비 확립	90%
	.in-situ Raman 장치 개발 .재생형 계면활성제 특성 조사 분석	-광반응을 이용한 재생형 계면 활성제 합성 및 특성 조사 분 석	- 학술회의에서의 결과 발표	100%
제 2차년도	.in-situ Raman 장치 개발 및 개선	-광반응을 이용한 재생형 계면 활성제의 계면활성제 특성 향 상: . Cs 등의 알칼리토금속의 추출 능력: 50%	- 미비된 In-situ 장비확립	100%
	.시편적용 및 재생 가능한 계면활성제 의 개선 연구	. 반복 사용횟수: 100번 이상 . 분리능력: 매 사이클당 50% 이상  -오염세탁물 시편 적용 연구 및 특성 조사	- 최적화된 계면활성제 선정 여부  - 국제저널에 발표여부	100%  80% (준비중)

본 연구 목표대로 5BCD 및 6BCD라는 새로운 형태의 계면활성제를 합성하여, Sr, Co, Cs등과 같은 금속 이온의 킬레이트제로 작용하여 액체 또는 초임계 상태에서 금속 이온을 제거할 수 있음을 보였으며, fluoro화 AOT를 이용하여 최적화 할 수 있는 계면활성제를 선정하여 일회 회수 능력이 50%이상인 되는 우수한 물질을 찾아내었다. 4 개의 in-situ 고압 cell을 제작하여 실험에 활용하였으며, 광섬유를 이용한 활용하여

소정의 목표를 이루었으며 고압 장치에서의 in-situ 분광학적 측정법을 확보하였다. 연구기간의 단축으로 인하여 국제 학술지에의 발표는 이루어지지 못한 상황이나 준비중에 있다.

## 제 5 장 연구 개발 결과의 활용 계획

- 본 연구 종료시 성과품:

- 방사능 제염용 계면활성제와 fluoro화 AOT 계면활성제

- 활용방안:

본 연구 성과물은 고도의 기술에 고부가가치를 갖는 상품이므로, 이 상품을 활용하고 변화시킬 수 있도록 본 연구 결과를 파생시킨다. 본 연구 결과에서 합성된 계면활성제를 이용하여 실제 적용 가능성 여부를 판단할 수 있는 연구를 수행하여 원자력 분야의 환경 문제를 해결할 수 있는지와 관련 제염 기술을 알리고자 한다. 본 연구의 파생 결과로 LCD패널의 표면 세척에 본 연구 결과를 적용할 수 있는지를 조사하였다. 따라서, 가장 적절한 사업진행 형태는 적은 인력으로 구성되지만 고도의 기술 경쟁력을 갖춘 벤처 형태의 기업으로 본 기술의 적용 가능성을 보여주었다.

- 기술문제 해결 및 자문:

본 연구의 계면활성제 합성, 계면활성제 구조분석방법 방법으로 CO<sub>2</sub>이용 제염 및 세척의 전반적인 문제에 근접한 해결책을 제공할 수 있다. 현재, 운영되고 있는 인터넷의 Web Site를 이용하여 관련분야 전문가 및 종사자에게 본 연구실의 활동사항에 대하여 널리 알릴 예정이다.

## 제 6장 참고 문헌

1. M. K. Beklemishev, and C. M. Wai, *Liquid Extraction, new extraction agents-crown ether extractions*, in *Separation Techniques in Nuclear Waste Management*, T.E. Carleson, N. A. Chipman, C. M. Wai Eds., CRC Press, Boca RAton, FL, 1996, chap. 3.
2. M. Takeshita., C. F. Soong., M. Irie., *Tetrahedron Letters*, **1998**, 7717.
3. P. D. Beer., S. E. Stokes., *Polyhedron*, **1995**, 2631.
4. S. H. Kawai., *Tetrahedron Letters*, **1998**, 4445.
5. M. Takeshita., K Uchida., M. Irie., *Chem. Commun*, **1996**, 1807.
6. Alvaro Fernández-Acebes and Jean-Marie Lehn, *Advance materials*, **1998**, 1519.
7. R. M. Kellogg., A. P. Schaap., E. T. Harper., H. Wijnberg., *J. Org. Chem.*, **1968**, 2902.
8. M. Takeshita., M. Irie, *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, 613.
9. M. Irie and Kingo Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1998**, 71, 985.
10. M. Takeshita., M. Irie, *J. Org. Chem*, **1998**, 63, 6643.
11. C. M. Wai, Y. Kulyako, H.K. Yak, X.Chen, S. J. Lee, *Chem. Comm.*, **1999**, 2533.