

초임계 이산화탄소 유체하에서 crownether화합물의 중금속 추출능력

윤영훈, 고문성, 김학원, 박광현, 김홍두

경희대학교 청정제염연구실
경기도 용인시 기흥읍 서천리 1
E-mail: hdkim@khu.ac.kr

Heavy Metal Ion Extraction of Crownether Compounds with Supercritical CO₂ Fluid

Younghoon Yoon, Moonseung Ko, Hakwon Kim, Kwangheon Park, Hongdoo Kim

Green Nuclear Research Lab., Kyung Hee University
Secheonli-1, Kihung, Yongin, Kyungkido 449-701, Korea
E-Mail: hdkim@khu.ac.kr

요 약

Benzocrownether-diarylethene 유도체(5BCD, 6BCD)를 합성하여 초임계 이산화탄소하에서 금속이온의 추출효과를 조사하였다. 초임계 이산화탄소에서 용해되고 금속이온을 추출할 수 있도록 불소화 화합물의 형태와 benzocrownether 형태를 가진 화합물을 합성하여 dicyclohexano 18-crown-6(DC18C6)로 된 화합물과 비교하였다. 이산화탄소 초임계 유체상에서 미량의 수분과 반대이온으로 작용할 수 있는 불소화 옥탄술폰산 또는 옥탄 카르복실산을 첨가하여, Sr⁺², Co⁺², Na⁺이온의 추출 효과를 조사하였다. 5BCD, 6BCD을 이용하여 추출 능력을 조사한 결과 Sr⁺², Na⁺의 경우, 50%이상의 추출 효과를 보여주었고 합성한 유도체가 DC18C6보다 추출능력이 우수하였다.

Abstract

Benzocrownether-diarylethene derivatives(5BCD, 6BCD) were synthesized and utilized to extract metal ions into supercritical CO₂. In order to enhance the CO₂-philicity and the extraction capability, synthesized compounds have both perfluoro unit and benzocrown moiety and were compared with dicyclohexano 18-crown-6(DC18C6). With minimal amount of water and counter ions such as perfluorooctanesulphonic acid or perfluorooctanic acid, their metal ion(Sr⁺², Co⁺², Na⁺) extraction efficiency was investigated. 5BCD, 6BCD showed more than 50% extraction for Sr⁺², Na⁺ ions and their extraction efficiency was better than that of DC18C6 compound.

서 론

원자력 분야에서 중요한 현안중의 하나는 방사능 제염이다. 현재로서 대부분의 국가들이 취하고 있는 방식은 밀봉하여 매장하는 것이지만, 이들이 자연붕괴될 때까지 땅속에서 안전하게 남아있을 보장이 없기 때문에 많은 논란이 있으며, 현실적으로 직면한 또다른 문제는 방사선구역에서 사용한 옷, 장갑, 장비등을 세척한 세탁폐수등의 2차 폐기물이 큰 문제로 제기되고 있으며 환경배출 방사능량의 30~50%를 차지하고 있다. 초임계 이산화탄소를 이용한 방사능 제염의 경우, 물을 이용한 습식 방식과는 달리 2차 폐수의 발생이 없다는 커다란 장점을 지니고 있어서 최근들어 많은 관심이 집중되는 분야이다. 그러나, 금속이온은 초임계 이산화탄소에서 용해도가 전혀 없으므로 금속이온의 추출에는 금속이온의 이동을 유발할 수 있는 매개체가 필요하다.

일반적으로 이들 금속 이온의 용해도는 액체 또는 초임계상의 이산화탄소에서 거의 없으므로, 이산화탄소만으로는 이러한 금속이온의 추출은 불가능하다. crownether화합물을 이용하여 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 수용액에서 유기 용매로 이동시키는 방법은 이미 문헌상에 잘 알려진 방법이며, 금속이온 킬레이트체로 사용 가능하다. 다행히, 이러한 crownether화합물은 이산화탄소 유체에서 용해도를 가지며, 이를 이용한 금속이온의 추출 방법이 Wai등에 의해 시도되었다¹. Wai등은 dicyclohexano-18-crown-6(DC18C6)화합물과 금속이온의 상대 음이온으로 사용될 수 있는 불소화 옥탄술폰산등을 이용하여 Sr^{+2} 이온을 선택성 있게 거의 정량적으로 추출 가능함을 보였다. 18-crown-6화합물은 그 구경 크기가 약 2.6-2.8Å 정도로 Sr^{+2} 이온(2.2Å)을 수용할 수 있는 적절한 동공을 지니고 있다. 그러나, 이들의 연구는 과량의 수용액상이나 강한 산성용액에서 수행한 실험으로써, 미량의 수분이 나, 피복과 같은 매체가 있는 조건에의 실험은 실험하지 못했다.

본 연구에서는 DC18C6와 함께 benzocrownether을 포함하면서 광반응성을 지닌 불소화 diarylethene유도체를 실험실에서 합성하여, 최소량의 수분하에서 금속이온의 추출 능력을 조사하였으며 crownether의 동공크기에 따른 추출 효과에 대하여 연구하였다.

재료 및 방법

DC18C6는 Fluka에서 구입하여 사용하였으며 5BCD, 6BCD 합성을 위한 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. lithation에 사용된 n-butyl lithium은 2.5M의 hexane에 녹아있는 것으로 Aldrich사의 제품을 사용하였고 tributyl borate는 97%의 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 반응 용매인 tetrahydrofuran(THF), acetic acid(AcOH), chloroform($CHCl_3$), 그리고 ether(diethyl ether)는 삼전사 제품을 사용하였다. 사용 Solvent는 모두 분별증류로 순도를 높여 사용하였다. 합성 방법은 Irie등이 발표한 방법에 따라 합성하였으며 그 전체적인 합성 방법은 개략도1에 나타내었다²⁻⁶. 합성한 반응물은 200MHz FT-NMR(Bruker)와 FT-IR(Jasco)를 이용하여 최종합성물을 확인하였다. 본 연구에 사용한 전체적인 고압 추출장치는 그림1에 나타내었다. 고압 In-situ cell은 직접 제작하여 사용하였으며, 직접 관측이 용이하게 1cm두께의 UV용 윈도우를 사용하였다. 초임계 상태를 만들기 위하여 손으로 작동할 수 있는 고압펌프(HIP)를 이용하였다. 사용한 물질의 용해도를 측정하기 위해서는 광파이버를 직접 고압 cell에 연결하여 in-situ상태에서 용해도를 측정할 수 있게 하였다. 실험 후 이온 농도를 측정하기 위해서 Sr^{2+} , Co^{2+} 는 ICP(LEEMAN ABS Inc. Model DRE SPEC)로 금속이온 농도의 추출정도를 측정하였고, Na^+ 와 같은 알칼리금속은 이온 크로마토그래피(Dionex: DX-500)로 측정하였다. 시료는 직경 1cm정도의 거름종이를 매체로 하여 필요한 농도의 금속이온, 킬레이트제, 금속 상대 음이온의 농도를 적하시킨 후 건조시키고 다시 여기에 30mg의 3차 증류수를 묻힌 후 실험하

였다.

Scheme 1. 5BCD 및 6BCD의 합성 과정

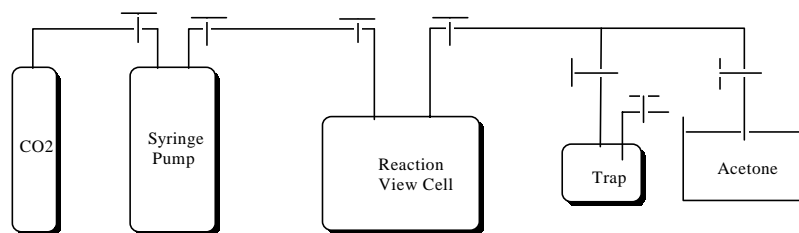
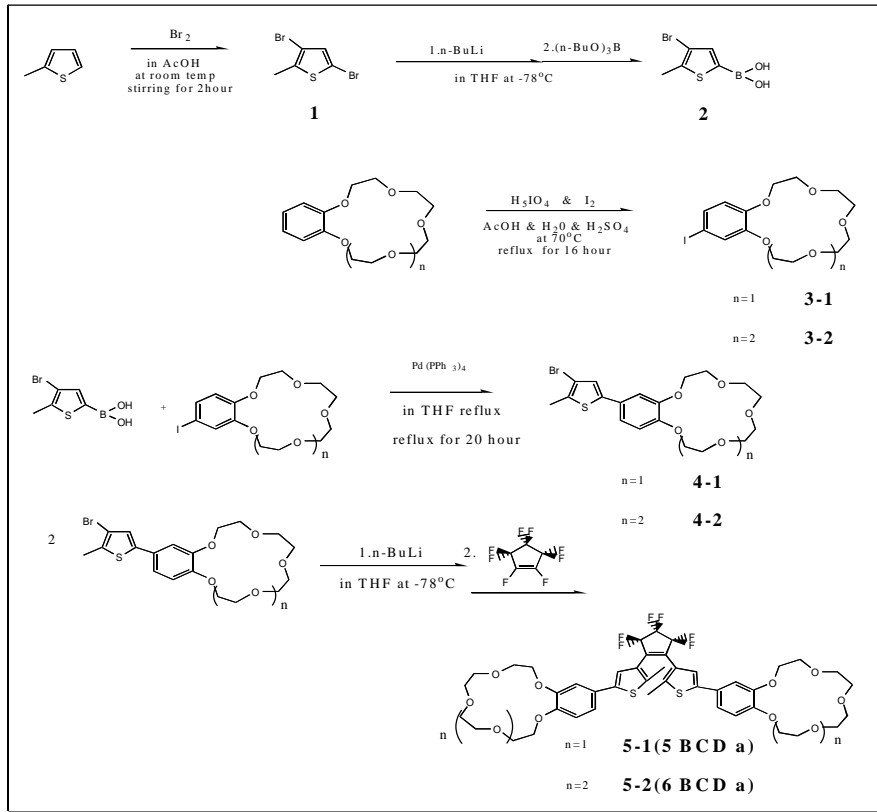


그림 1. 액체 및 초임계 이산화탄소 추출 장치

결과 및 고찰

그림 2는 본 연구에서 사용한 화합물의 분자 구조를 보여주고 있다. $1 \times 10^{-4} \text{M}$ 농도가 되게 킬레이트제를 CH_2Cl_2 에 녹인 후, 필요한 양만큼의 킬레이트제 및 메틸알콜에 녹인 불소화 음이온을 고압 cell에 넣고 건조시키고, 미리 준비된 주어진 양의 금속이온을 포함한 $1 \text{cm} \times 1 \text{cm}$ 거름종이를 이용한 시료를 넣고 고압cell을 가압하여 60°C 100기압이 되도록 한 다음, 그 상태를 20분간 유지한 후, 감압하여 거름종이에 남아 있는 금속이온농도를 10ml 3차증류수로 금속이온을 추출한 후 ICP나 IC로 측정하여 추출된 금속이온의 양을 조사하였다. 본 실험에서는 금속 이온:5BCD 또는 6BCD:상대이온비를 각각 1:1:5와 1:10:50의 비로 하여 실험하였다. DC18C6의 경우에는 초임계 이산화탄소에서 상당량이 녹는다고 알려져 있으며¹ 대략 60°C 에서 10^{-2}M 이상 녹는다고 알려져 있다. 합성한 5BCD 나 6BCD에 대한 초임계 이산화탄소에서의 용해도는 알려져 있지 않기 때문에 in-situ UV-VIS cell를 이용하여 녹는 정도를 측정하였다. 그림 3은 5BCD를 미량 첨가한 후 액체상의 이산화탄소를 주입한 후 시간에 따른 흡광도의 변화를 보여주고 있다. 합성한 화합물인 5BCD 및 6BCD는 모두 초임계 이산화탄소에서 잘 녹았으며, 이는 구조 내에 있는 액체 및 초임계 이산화탄소에 친화성이 있는 부분으로 알려진 불소치환된 부분과 benzocrownether부분 때문이다.

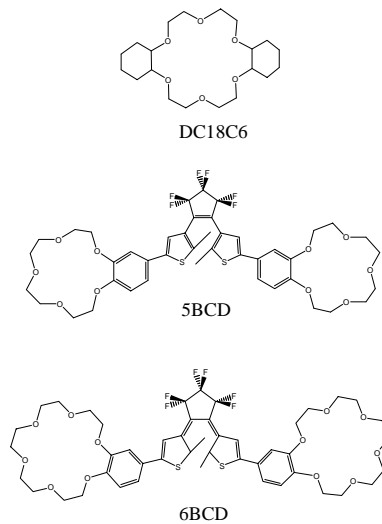


그림 2. 사용한 화합물의 분자구조 및 약칭명

표 1은 perfluorooctanic acid(PFOA)를 상대이온으로 했을 때의 결과를 보여주고 있고, 표 2는 perfluorooctane sulphonic acid, tetraethylammonium salt(NEt_4PFOSA)를 사용한 결과이다. 두 종류 상대이온의 종류에 상관없이, 미량의 물이 없을 때에는 금속이온이 전혀 추출되지 않았으며, 이는 거름 종이와 금속 이온과의 물리적 흡착력이 킬레이트제에 의한 추출 능력보다 월등히 크기 때문이다. 또한 미량의 물이 첨가되더라도 단순히 킬레이트제인 crownether화합물만으로는 거의 추출되지 않았다. 이는 수용액상에 친화력이 큰 금속이온과 친이산화탄소성 성향을 지닌 crownether화합물이기 때문에 금속 이온은 분배원리상 거의 수용액상에 머무르게 된다. 이러한 점을 극복하기 위하여 금속이온의 상대 이온을 친이산화탄소 성향을 지닌 PFOA 나 NEt_4PFOSA 를 사용하게 되면, 이들 상대이온은 수용액 및 이산화탄소 상에 머무를 수 있고, 결국 수용액상에 있는 금속 이온을 이동시켜, 초임계 이산화탄소에 킬레이트제에 이동시켜 주는 역할을 하게된다.

초임계 이산화탄소내에서의 물의 pH는 이전의 연구 결과에 의하면 약 2.9에 해당한다고 알려져 있고, PFOA는 약 1.0에 가깝다고 알려져 있다⁷. 따라서, 과량의 물이 존재하는 경우

에는 PFOA는 해리되어 있는 음이온 상태로 존재한다. 과량의 물이 존재하는 Wai의 실험조건¹에서 $Sr^{+2}:DC18C6:PFOA=1:10:50$ 의 경우 98%정도의 추출 효과를 보인다고 보고되어 있다. 그러나, 본 실험 조건과 같이 미량의 물이 거름종이에 묻어있을 정도의 실험 조건에서는 같은 비율의 실험하여도 그 추출효과는 표1에 주어진 것처럼 36%로 감소됨을 알 수 있다. 5BCD나 6BCD의 경우도 유사한 추출효과를 보여주고 있다. 각각의 농도비를 Sr^{+2} :킬레이트:PFOA =1:1:5로 낮춘 경우에는 그 추출효과가 DC18C6, 5BCD 각각의 경우 거의 2%수준에 머무른다. 그러나 Sr이온을 대상으로 한, 6BCD사용한 경우 20%의 추출능력을 보여주고 있어 같은 조건에서 비교하면 DC18C6나 5BCD보다 월등한 추출능력이 있다고 생각된다. Co^{+2} 이온의 경우에도 유사한 추출 효과를 보여주고 있으나 5BCD도 비슷한 추출능력을 보이는 것으로 보아 선택성은 떨어진다고 생각된다. 이는 Sr^{+2} 이온의 크기가 6BCD에 가장 적절한 크기를 지니고 있기 때문으로 보인다. 이에 반하여 Na^{+} 이온의 경우에는 5BCD에서 67%정도의 우수한 추출 능력을 보여주었다.

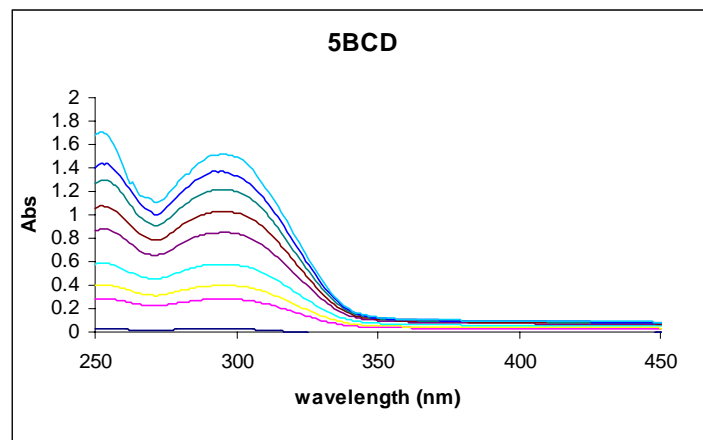


그림 2. 광섬유를 이용하여 얻은 5BCD의 in-situ UV-VIS 스펙트럼. 각 스펙트럼은 매 30초마다 측정되었으며 시간에 따라 흡광도가 증가함을 알 수 있다.

상대이온을 NEt_4PFOSA 로 사용한 경우의 이온 추출 능력을 표 2에 실었다. 1:10:50의 경우, 전체적인 경향은 모두 일률적으로 추출능력이 2배정도 상승함을 알 수 있는데, 사용한 킬레이트제의 종류에 상관없이 나타나는 경향으로 보아 오히려 상대이온의 선택에 따라 이온의 추출정도가 많이 좌우됨을 알 수 있다. 특히, 1:1:5의 경우에는 6BCD를 사용하면 48% 정도의 Sr이온의 추출 능력을 보이는 좋은 경향을 보여주고 있으며 DC18C6이나 5BCD의 경우에는 PFOA를 사용한 경우에 비해서 거의 10배이상의 추출향상을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 NEt_4PFOSA 의 경우, 그 자체로 금속이온을 초임계 이산화탄소로 이동시키는 능력이 우수함을 말해주고 있으며, 그 결과 금속이온의 종류에 크게 좌우되지 않는 결과를 보여주게 된다. 아마도 NEt_4PFOSA 는 초임계 이산화탄소에서 역상 미셀을 형성하여 그 중심부에 금속이온을 운반할 수 있는 친수성 중심부가 생성하여 금속이온을 이동시킬 가능성이 있다. 이에 대한 정확한 사항은 광산란이나 중성자 산란등을 이용한 정확한 규명이 필요한 부분이다. Sr이나 Na이온의 경우와는 달리 Co이온의 경우에는 이렇다 할 추출 향상을 보여 주지 못하는데, 이에 대한 정확한 이유는 알려져 있지 않다. 더 정확한 이유를 알기 위해서는 Co 이온의 크기에 맞는 crown화합물을 합성하여 조사해 볼 필요성이 있다. NEt_4PFOSA 의 경우가 추출 능력 면에서는 PFOA보다 나은 결과를 보여주는 현상은 Wai 등의 실험 결과에서도 관찰되는 현상이다¹. NEt_4PFOSA 는 결과적으로 추출 능력 면에서 향상을 가져주지만, 반면에 crown킬레이트제의 장점인 선택적 이온추출에는 불리한 측면이 있

음을 알 수 있다.

표 1. 60 °C 100기압 하에서 perfluorooctanic acid(PFOA)를 상대이온으로 20분간 정적으로 추출한 추출 결과.

	Mole ratio			Extraction(%)		
	metal ion	DC18C6, 5BCD, 6BCD	PFOA	Sr ²⁺	Na ⁺	Co ²⁺
DC18C6	1	10	50	36		
5BCD	1	10	50	45		
6BCD	1	10	50	40		
DC18C6	1	1	5	2		
5BCD	1	1	5	3	67	13
6BCD	1	1	5	20	4	21

표 2. 60 °C 100기압하에서 perfluorooctane sulfonic acid, tetraethyl ammonium salt(NEt₄PFOSA)를 상대이온으로 20분간 정적으로 추출한 추출결과.

	Mole ratio			Extraction(%)		
	metal ion	DC18C6 5BCD 6BCD	NEt ₄ PFOSA	Sr ²⁺	Na ⁺	Cc ²⁺
DC18C6	1	10	50	72		
5BCD	1	10	50	86		
6BCD	1	10	50	73		
DC18C6	1	1	5	17		
5BCD	1	1	5	35	75	16
6BCD	1	1	5	48	56	22

결 론

과량의 물이 존재하는 상태에서 거의 정량적으로 금속이온을 추출할 수 있는 경우에도 미량의 물만 존재하는 경우에는 금속이온의 추출이 크게 힘들어짐을 알 수 있다. 뿐만 아니라, 사용하는 상대이온의 종류에 따라 추출 능력이 크게 좌우 됨을 알 수 있다. 본 연구에서 합성한 6BCD는 미량의 수분이 있는 경우, 적은 양의 상대이온을 이용하여도 좋은 추출능력 보여주었으며 Sr이온에 대해서 DC18C6에 비해 선택성이 우수함을 알 수 있었다. 선택적 금속이온 추출을 보다 효율적으로 이루기 위해서 주어진 금속이온에 대해서 상대이온에 대한 많은 연구가 필요하며 역상 미셀에 대한 연구도 새로운 금속이온 추출 방법으로 고려해 볼 필요가 있을 것으로 생각된다.

사 사

본 연구는 과학기술부에서 시행하는 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. C. M. Wai, Y. Kulyako, H.K. Yak, X.Chen, S. J. Lee, *Chem. Comm.*, **1999**, 2533.
2. Alvaro Fernández-Acebes and Jean-Marie Lehn, *Advance materials*, **1998**, 1519.
3. R. M. Kellogg., A. P. Schaap., E. T. Harper., H. Wijnberg., *J. Org. Chem.*, **1968**, 2902.
4. M. Takeshita., M. Irie, *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, 613.
5. M. Irie and Kingo Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1998**, 71, 985.
6. M. Takeshita., M. Irie, *J. Org. Chem*, **1998**, 63, 6643.
7. K. L. Toews, R. M. Shroll, C. M. Wai, N. G. Smart, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 4040.