



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월17일
(11) 등록번호 10-1798820
(24) 등록일자 2017년11월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 273/00 (2006.01) B01D 11/04 (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 273/00 (2013.01)
B01D 11/0407 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0051141
(22) 출원일자 2017년04월20일
심사청구일자 2017년04월20일

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김학원
경기도 성남시 분당구 정자일로 1, C동 1001호(금곡동 코오롱트리폴리스)
김유로
인천광역시 연수구 청룡로3번길 18 (옥련동)
송희
경기도 안산시 단원구 선부광장북로 67 수정한양아파트 235동 1805호
(74) 대리인
손민

전체 청구항 수 : 총 26 항

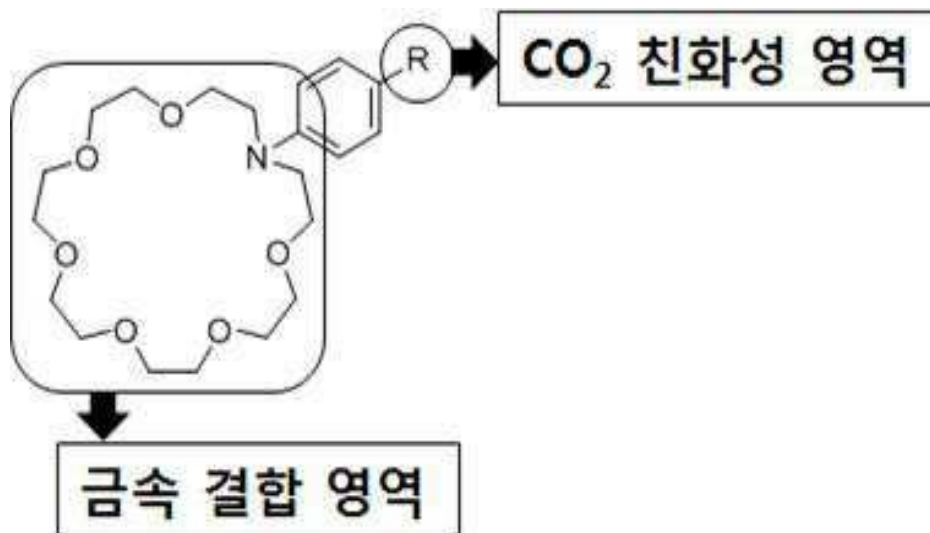
심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 초임계 추출용 신규 킬레이트 리간드, 이의 제조방법 및 이를 이용한 금속추출방법

(57) 요약

본 발명은 초임계 추출용 신규 킬레이트 리간드인 아자-21-크라운-7 에테르 유도체 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 금속 추출방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 초임계 유체 및 상기 아자-21-크라운-7 에테르 유도체를 이용하여 방사성 오염물 또는 방사성 폐기물 내 금속 성분, 특히 세슘을 경제적이며 환경 친화적으로 추출할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07F 7/1804 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 2012M2B2B1055502
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 원자력선진기술연구센터사업
 연구과제명 초임계유체를 이용한 제염법
 기 여 율 1/1
 주관기관 경희대학교 산학협력단
 연구기간 2012.12.06 ~ 2017.10.31

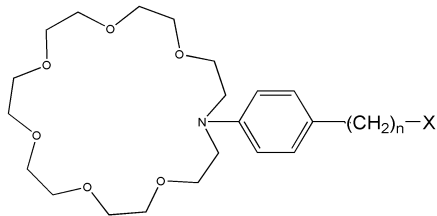
명세서

청구범위

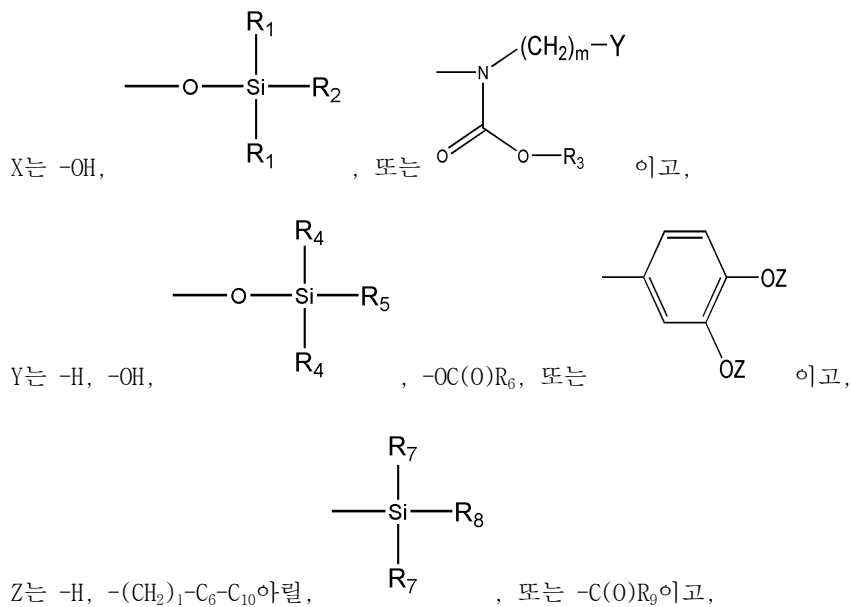
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 아자-21-크라운-7 에테르 유도체 화합물:

[화학식 1]



상기 식에서,



Z는 -H, $-(CH_2)_1-C_6-C_{10}$ 아릴, 또는 $-C(O)R_9$ 이고,

n, m 및 l은 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고,

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 및 R_9 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 및 R_9 은 각각 독립적으로 메틸, 에틸 및 터셔리부틸로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

R₁, R₄, R₆, R₇ 및 R₉은 모두 메틸이고, R₂, R₃, R₅ 및 R₈은 모두 터셔리부틸인, 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

C₆-C₁₀아릴은 페닐인, 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

n, m 및 l은 각각 독립적으로 1 또는 2인, 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

n은 1, m은 2, l은 1인, 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서,

하기 화합물들로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인, 화합물:

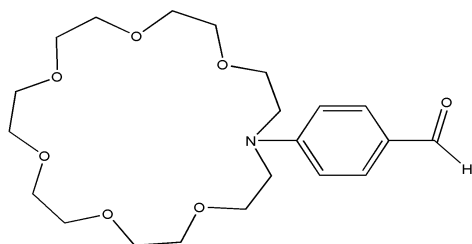
- 1) (4-(1,4,10,13,16,19-헥사옥사-7-아자사이클로헨ικο산-7-일)페닐)메탄올 ((4-(1,4,10,13,16,19-hexaoxa-7-azacyclohenicosan-7-yl)phenyl)methanol);
- 2) 7-(4-((터트-뷰틸다이메틸실릴옥시)메틸)페닐)-1,4,10,13,16,19-헥사옥사-7-아자사이클로헨ικο산(7-(4-((tert-butyldimethylsilyloxy)methyl)phenyl)-1,4,10,13,16,19-hexaoxa-7-azacyclohenicosane);
- 3) 터트-뷰틸 4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헨ικο산-19-일)벤질(2-하이드록시에틸)카바메이트(tert-butyl 4-(1,4,7,10,13,16-hexaoxa-19-azacyclohenicosan-19-yl)benzyl(2-hydroxyethyl)carbamate);
- 4) 터트-뷰틸 4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헨ικο산-19-일)벤질(2-(터트-뷰틸다이메틸실릴옥시)에틸)카바메이트(tert-butyl 4-(1,4,7,10,13,16-hexaoxa-19-azacyclohenicosan-19-yl)benzyl(2-(tert-butyldimethylsilyloxy)ethyl)carbamate);
- 5) 2-((4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헨ικο산-19-일)벤질)(터트-뷰톡시카보닐)아미노)에틸 아세테이트(2-((4-(1,4,7,10,13,16-hexaoxa-19-azacyclohenicosan-19-yl)benzyl)(tert-butoxycarbonyl)amino)ethyl acetate);
- 6) 터트-뷰틸 (4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헨ικο산-19-일)벤질)(3,4-비스(벤질옥시)페닐)카바메이트(tert-butyl (4-(1,4,10,13,16,19-hexaoxa-7-azacyclohenicosan-7-yl)benzyl)(3,4-bis(benzyloxy)phenethyl)carbamate);
- 7) 터트-뷰틸 (4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헨ικο산-19-일)벤질)(3,4-다이하이드록시페닐)카바메이트(tert-butyl (4-(1,4,7,10,13,16-hexaoxa-19-azacyclohenicosan-19-yl)benzyl)(3,4-dihydroxyphenethyl)carbamate);
- 8) 4-(2-((4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헨ικο산-19-일)벤질)(터트-뷰톡시카보닐)아미노)에틸)-1,2-페닐렌 다이아세테이트(4-(2-((4-(1,4,7,10,13,16-hexaoxa-19-azacyclohenicosan-19-yl)benzyl)(tert-butoxycarbonyl)amino)ethyl)-1,2-phenylene diacetate); 및

9) 터트-뷰틸 4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헨ικο산-19-일)벤질(3,4-비스(터트-뷰틸다이메틸실릴옥시)페닐)카바메이트(tert-butyl (4-(1,4,7,10,13,16-hexaoxa-19-azacyclohenicosan-19-yl)benzyl)(3,4-bis(tert-butyldimethylsilyloxy)phenethyl)carbamate).

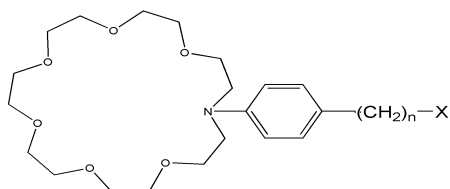
청구항 8

하기 화학식 b로 표시되는 화합물에 NaBH_4 를 가하여 환원시키는 제1단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

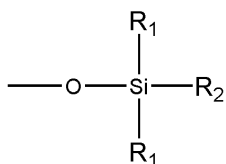
[화학식 b]



[화학식 1]



상기 식에서,



X는 -OH, 또는 이고,

n은 1 내지 4의 정수이고,

R_1 및 R_2 은 각각 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다.

청구항 9

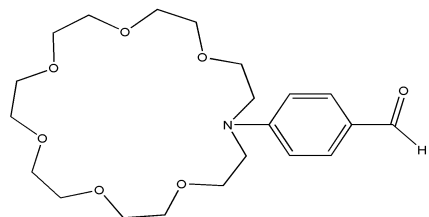
제8항에 있어서,

상기 제1단계 이후 $\text{R}_2(\text{R}_1)_2\text{SiCl}$ 와 반응시키는 제2단계를 추가로 포함하는 것인, 제조방법.

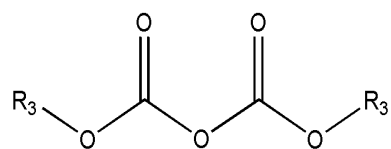
청구항 10

하기 화학식 b로 표시되는 화합물에 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m\text{-NH}_2$ 및 NaCNBH_3 를 가한 후, 화학식 c로 표시되는 화합물을 가하여 반응시키는 제1단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

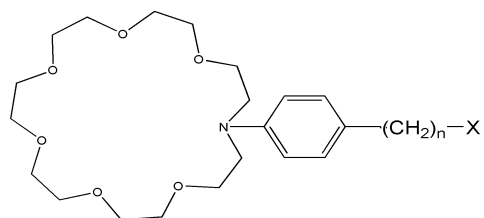
[화학식 b]



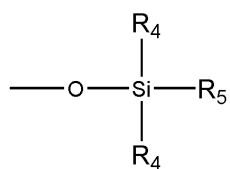
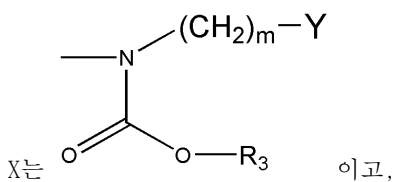
[화학식 c]



[화학식 1]



상기 식에서,



Y는 -H, -OH, , 또는 -OC(O)R₆이고,

n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고,

R₃, R₄ 및 R₅은 각각 독립적으로 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제1단계 이후 R₅(R₄)₂SiCl을 첨가하여 반응시키는 제2-1단계를 추가로 포함하는 것인, 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 제1단계 이후 $R_6C(O)Cl$ 을 첨가하여 반응시키는 제2-2단계를 추가로 포함하는 것인, 제조방법.

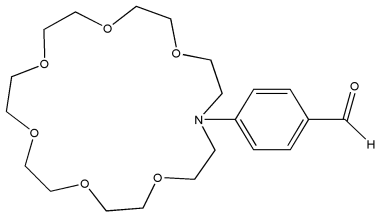
청구항 13

하기 화학식 d로 표시되는 화합물에 $N((CH_2)_m)_3$ 을 가하여 반응시키는 제1단계;

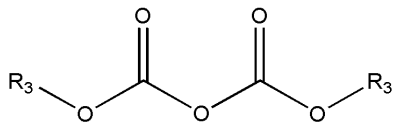
상기 제1단계 이후 하기 화학식 b로 표시되는 화합물 및 $NaBH_4$ 를 가하여 반응시키는 제2단계; 및

상기 제2단계 이후 화학식 c로 표시되는 화합물을 가하여 반응시키는 제3단계;를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

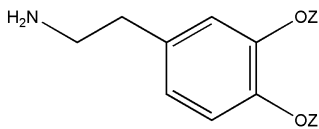
[화학식 b]



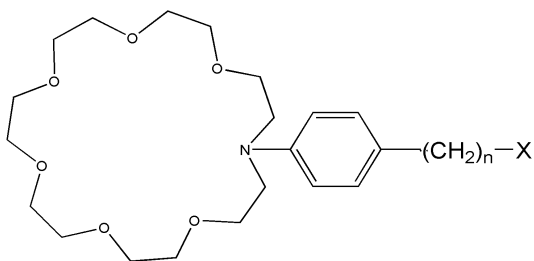
[화학식 c]



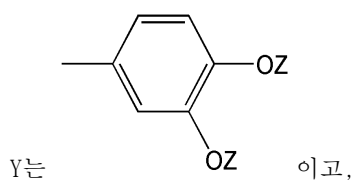
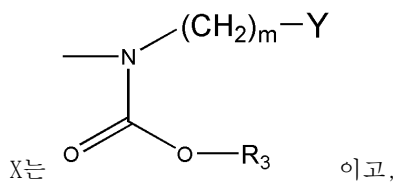
[화학식 d]

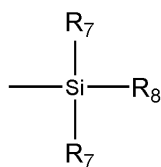


[화학식 1]



상기 식에서,





Z는 -H, $-(\text{CH}_2)_1\text{-C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, , 또는 $-\text{C}(\text{O})\text{R}_9$ 이고,

n, m 및 l은 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고,

R₃, R₇, R₈ 및 R₉은 각각 독립적으로 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다.

청구항 14

제13항에 있어서,

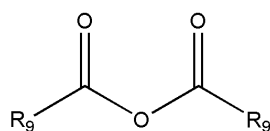
상기 제3단계 이후 환원시키는 제4단계를 추가로 포함하는 것인, 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 제4단계 이후 하기 화학식 e로 표시되는 화합물을 첨가하여 반응시키는 제5-1단계를 추가로 포함하는 것인, 제조방법:

[화학식 e]



상기 식에서, R₉은 제13항에서 정의된 것과 같다.

청구항 16

제14항에 있어서,

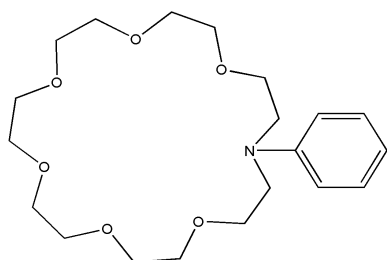
상기 제4단계 이후 R₈(R₇)₂SiCl을 첨가하여 반응시키는 제5-2단계를 추가로 포함하는 것인, 제조방법.

청구항 17

제8항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

제1단계의 화학식 b로 표시되는 화합물은, 하기 화학식 a로 표시되는 화합물에 POCl₃ 및 DMF를 가하여 준비되는 것인, 제조방법:

[화학식 a]



청구항 18

(S1) 청구항 제1항에 따른 화합물 또는 하기 화학식 b로 표시되는 화합물을, 금속 성분을 함유하는 피추출물질에 첨가하는 단계;

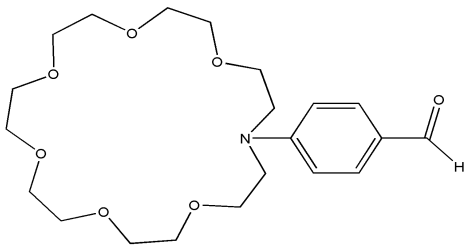
(S2) 상기 S1 단계의 결과물을 소정의 시간동안 혼합하는 단계;

(S3) 상기 S2 단계의 결과물로부터 상기 피추출물질을 분리하는 단계; 및

(S4) 상기 S3 단계의 피추출물질이 분리된 결과물로부터 금속을 회수하는 단계;

를 포함하는 금속 추출방법:

[화학식 b]



청구항 19

제18항에 있어서,

상기 금속 성분을 포함하는 피추출물질은 방사성 오염물 또는 방사성 폐기물인, 금속 추출방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 금속 성분은 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 코발트(Co), 세슘(Cs) 및 스트론튬(Sr)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인, 금속 추출방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 금속 성분은 세슘인, 금속 추출방법.

청구항 22

제18항에 있어서,

(S1-1) 액체 또는 초임계 상태의 유체를 상기 S1단계의 결과물에 가하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 금속 추출방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 액체 또는 초임계 상태의 유체는 액체 또는 초임계 상태의 이산화탄소, 탄화수소류, 할로젠 치환된 탄화수소류, 에테르 또는 C₁-C₄ 저급알콜의 유체인 것인, 금속 추출방법.

청구항 24

제23항에 있어서,

초임계 상태의 이산화탄소 유체인, 금속 추출방법.

청구항 25

제18항에 있어서,

금속 추출방법의 S1단계는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 상기 화학식 b로 표시되는 화합물과 함께 보조 리간드를 추가로 포함하는 것인, 금속 추출방법.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 보조 리간드는 퍼플루오로옥탄술폰산 테트라에틸암모늄염(NEt₄PFOSA, Perfluorooctanesulfonic acid tetraethyl ammonium salt), 헵타데카플루오로옥탄술폰산 테트라부틸암모늄염(Heptadecafluorooctanesulfonic acid tetrabutyl ammonium salt), 퍼플루오로옥탄술폰산 칼륨염(Perfluorooctanesulfonic acid potassium salt), 1-메틸-3-(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸)이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 (1-Methyl-3-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)imidazolium hexafluorophosphate), 퍼플루오로노난산 나트륨염(Perfluorononanoic acid sodium salt), 퍼플루오로옥탄산 암모늄염(Perfluorooctanoic acid ammonium salt) 및 펜타플루오로프로피온산 나트륨염(Pentafluoropropionic acid sodium salt)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것인, 금속 추출방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액체 또는 초임계 상태의 유체를 이용하여 금속 추출에 킬레이트 리간드로 사용되는 신규한 아자-21-크라운-7 에테르 유도체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 금속추출방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 방사성 오염물의 제염과 방사성 폐기물의 처리 및 처분은 원자력 산업에서 매우 중요한 분야이다. 특히, 방사성 오염 토양의 제염, 발전소에서 발생하는 방사성 오염물의 처리 및 사용 후 핵연료의 재처리 공정 등에서는 보다 환경친화적인, 즉 폐기물을 적게 발생시키는 효율적인 공정의 개발이 요구된다.

[0003] 기존의 처리공정은 산 침출 및 용매 추출에 의존하는데, 산 침출은 강한 산을 사용하므로 많은 양의 2차 폐기물이 발생되고, 용매 추출에 사용되는 유기용매는 향후 환경규제로 인해 사용이 제한될 것으로 예상된다. 현재 우라늄 추출 등의 원자력산업 분야에서 추출시 사용되는 킬레이트제는 인(phosphorus)계 화합물인 트리부틸포스페이트(tributylphosphate, TBP)가 일반적이는데, 상기 화합물은 불가연성이므로 최종적으로 추출제 자체가 오염물이 되는 문제점이 있다 (M. A. Maheswari et al, Talanta, 65, 735, 2005). 따라서, 상기 인계 화합물을 대체하기 위해 연구가 많이 이루어지고 있다 (E.A. Mowafy et al, Sol. Extr. Ion Exch., 20, 177, 2002).

[0004] 한편, 초임계 유체는 호손[Hawthorne, S. B., Anal. Chem. 62:633A-642A(1990)]에 의해 기술된 바와 같이, 그들의 질량 이동 특성 덕분에 추출용매로서 상당한 주목을 받아 왔다. 특히, 이산화탄소는 무독성이고, 불연성이며, 상대적으로 불활성이고, 추출단위당 비용이 상대적으로 저렴하며, 독성이 있는 일반적인 유기용매에 비하여

무해하다는 장점이 있다. 따라서, 이산화탄소는 맥휴 및 크루코니스[McHugh, M.A. and Krukonis, V.J., Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Newton, MA(1993)]에 의해 기술된 바와 같이, 환경친화형 추출용 대체 용매로서 주목을 받아왔고, 이 분야의 연구도 활발하게 진행 중이다.

[0005] 하지만, 이산화탄소의 비극성의 물리적 성질로 인해 이에 대한 대부분의 극성 물질, 고분자 물질, 이온, 금속성 물질의 용해성이 크게 떨어지기 때문에 광범위하게 응용되지 못하고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해서는, 이산화탄소 유체와 상기에서 언급한 극성 물질의 섞이지 않는 계면을 활성화시켜주는 계면활성제를 개발하는 것이 필요하다.

[0006] 따라서, 초기에는 기존에 개발된 계면활성제를 초임계 이산화탄소용 계면활성제로 사용 하려는 노력이 이루어졌고 이런 과정에서, 초임계 이산화탄소에 적용 가능한 화합물의 구조가 조금씩 알려졌고, 현재는 많은 연구그룹에서 이산화탄소 내에서 효과적으로 용해되어, 계면활성제로 사용가능한 화합물이 새롭게 개발되어지고 있지만, 아직까지 일부 화합물에 국한되어 사용되어졌다(DeSimone J. M. et al., Curr. Opin. Solid. State Materi. Sci. 2001, 5, 333, Liu Juncheng et al., Langmuir 2002, 18, 3086, Eastoe J. et al., J. Phys. Chem. 2000, 2, 5235, Lee Jr. et al., J. Phys. Chem. B 2001, 105, 3540, 및 Liu, Z.-T. et al., Langmuir 2001, 17, 274)

[0007] 다만, 기존의 계면활성제들은 방사능 오염토양 또는 방사능 폐기물 내에 다량 검출되는 것으로 알려져 있는 세슘(Cs)을 추출하는 능력이 떨어지는 문제점이 있다. 세슘은 인체에 많이 노출될 경우, 암과 백혈병을 일으킬 수 있어, 방사능 폐기물로부터의 세슘의 분리는 매우 중요하다. 따라서, 방사능 폐기물 등으로부터 세슘을 추출하는 능력이 뛰어난 물질의 개발이 요구되어 시급하였다.

[0008] 이러한 배경 하에, 본 발명자들은 세슘을 포집하는 능력이 우수하면서, 액체 또는 초임계 상태의 유체, 특히 이산화탄소 초임계 유체에 대한 용해도가 우수한 화합물을 제공하고자 예의 연구 노력한 결과, 신규한 아자-21-클라운-7 에테르 유도체를 제조하였으며, 이러한 화합물들의 세슘 포집능력 및 이산화탄소 초임계 유체에 대한 용해도가 모두 우수하다는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[0010] [선행기술문헌]

[0011] 대한민국 등록특허공보 제10-0628915호

[0012] 대한민국 등록특허공보 제10-0768121호

[0013] 대한민국 등록특허공보 제10-0893383호

발명의 내용

해결하려는 과제

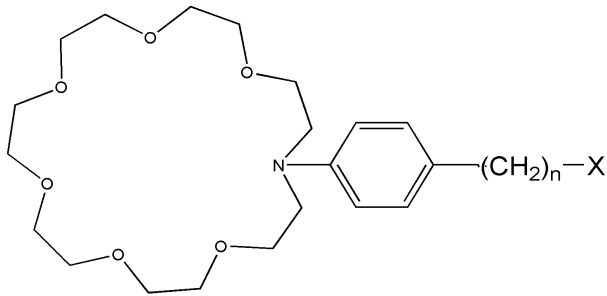
[0015] 본 발명의 목적은 이산화탄소 초임계 유체 내에서 용해되며 금속성분을 포집할 수 있으며, 특히 세슘을 포집할 수 있는, 신규 킬레이트 리간드 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 본 발명의 신규 킬레이트 리간드를 이용하는 금속추출방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

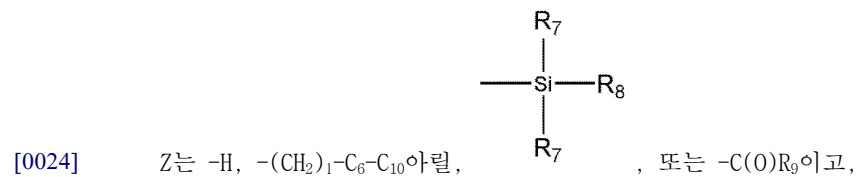
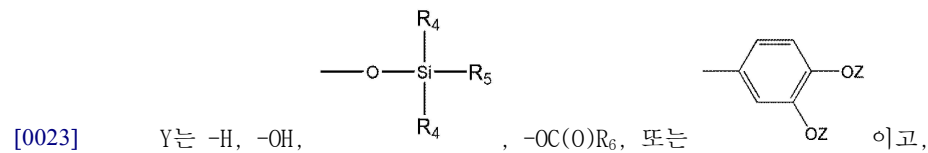
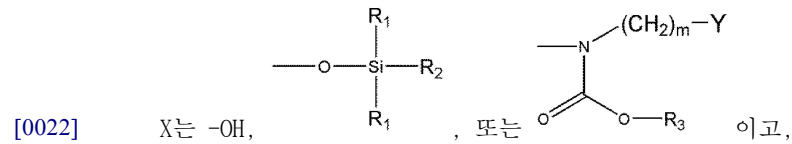
[0018] 상기의 목적을 달성하기 위한 하나의 양태로서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 아자-21-클라운-7 에테르 유도체 화합물을 제공한다.

[0019] [화학식 1]



[0020]

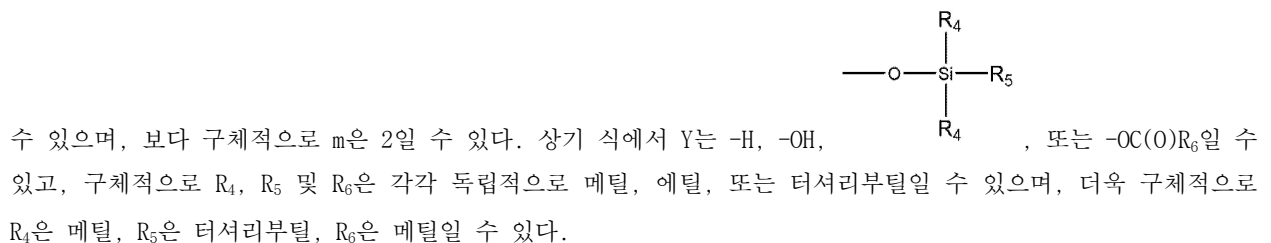
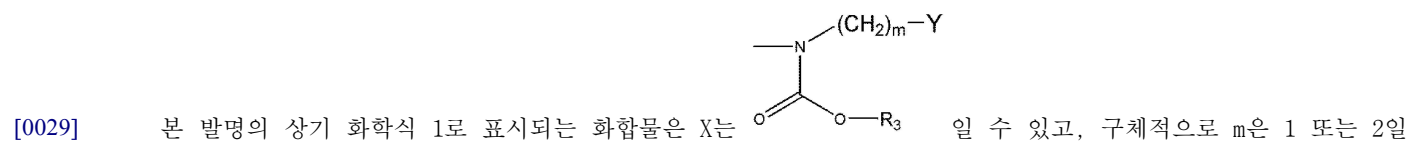
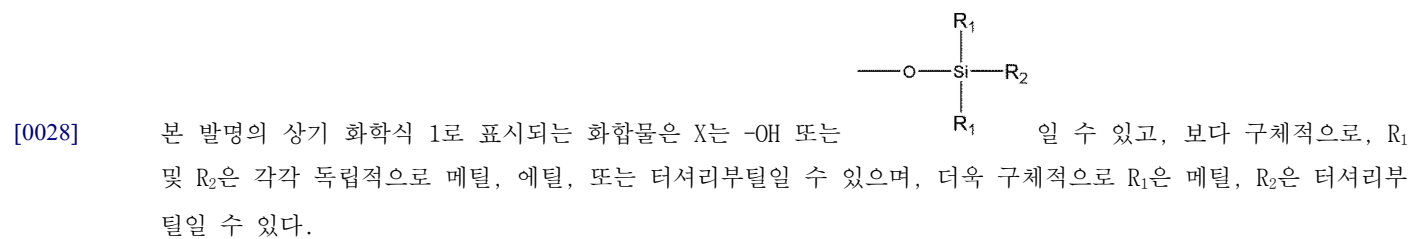
[0021] 상기 식에서,



[0025] n, m 및 l은 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고,

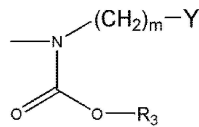
[0026] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 및 R9은 각각 독립적으로 C1-C6의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다.

[0027] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 n은 구체적으로 1 또는 2일 수 있으며, 보다 구체적으로 n은 1일 수 있다.



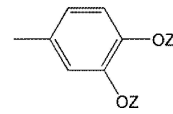
[0030]

본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 X는

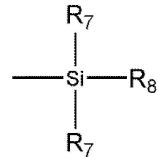


일 수 있고, 구체적으로 m은 1 또는 2일

수 있으며, 보다 구체적으로 m은 2일 수 있다. 상기 식에서 Y는



일 수 있고, 상기 식에서 Z는



-H, $-(\text{CH}_2)_1\text{-C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, 또는 $-\text{C}(\text{O})\text{R}_9$ 일 수 있다. 구체적으로, $-(\text{CH}_2)_1\text{-C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴에서 1은 1 또는 2일 수 있고, 보다 구체적으로 1은 1일 수 있으며, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴은 페닐일 수 있다. 구체적으로, R_7 , R_8 및 R_9 은 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 또는 터셔리부틸일 수 있으며, 더욱 구체적으로 R_7 은 메틸, R_8 은 터셔리부틸, R_6 은 메틸일 수 있다.

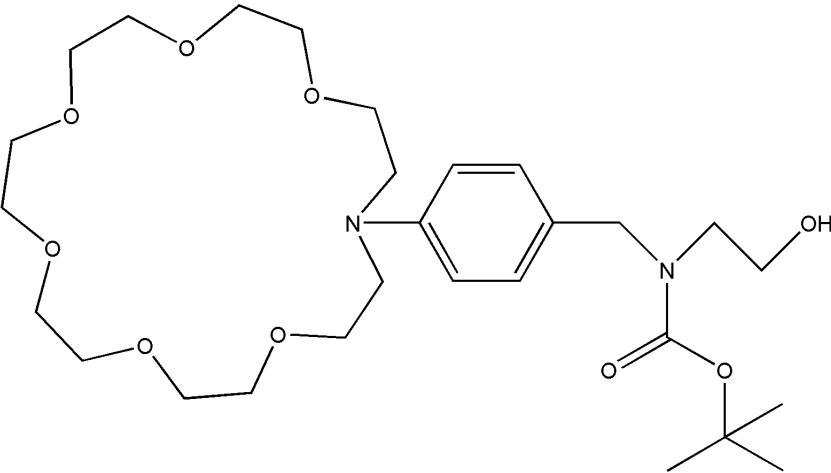
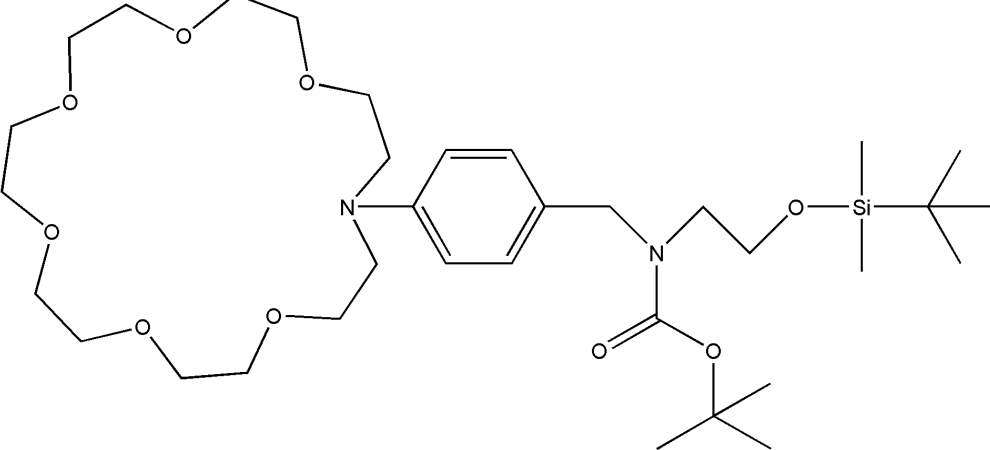
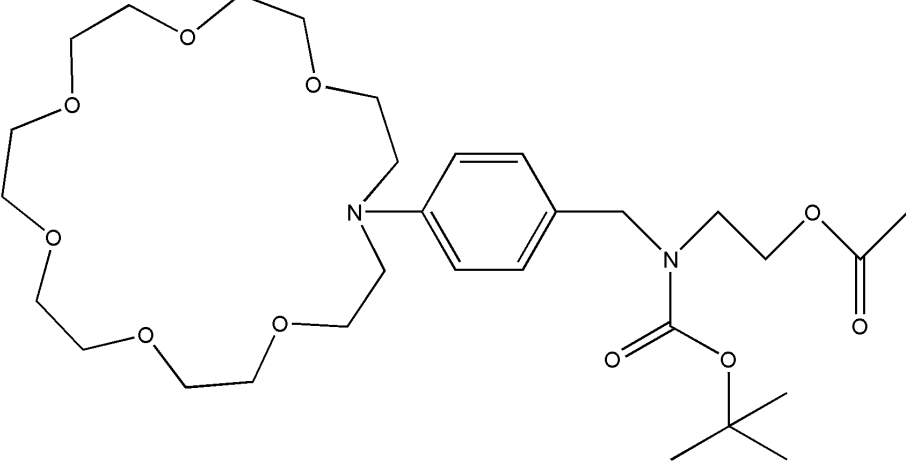
[0032]

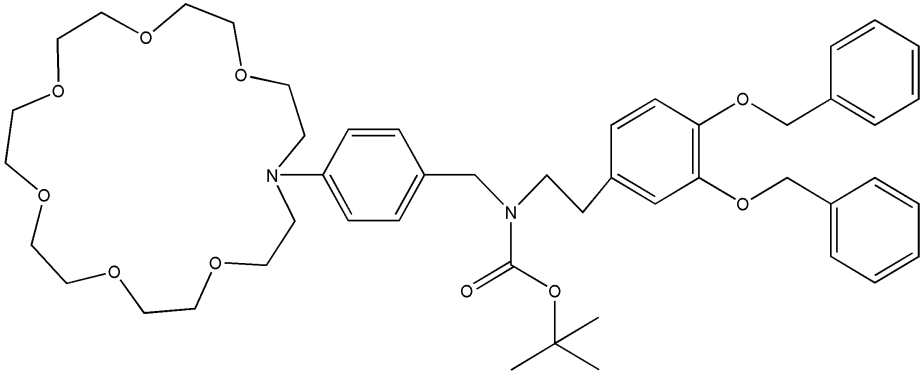
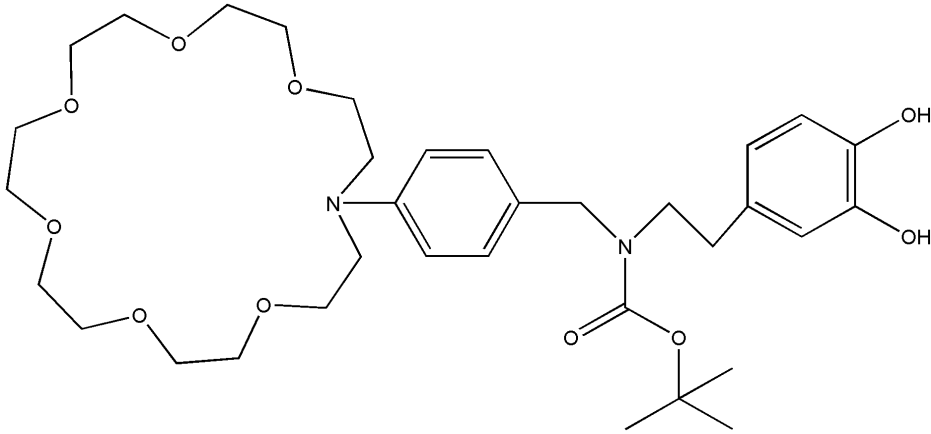
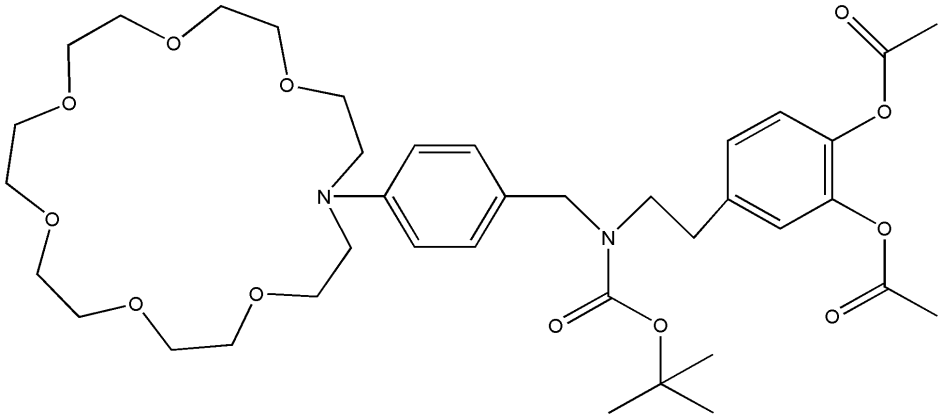
본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 대표적인 예는 다음과 같다:

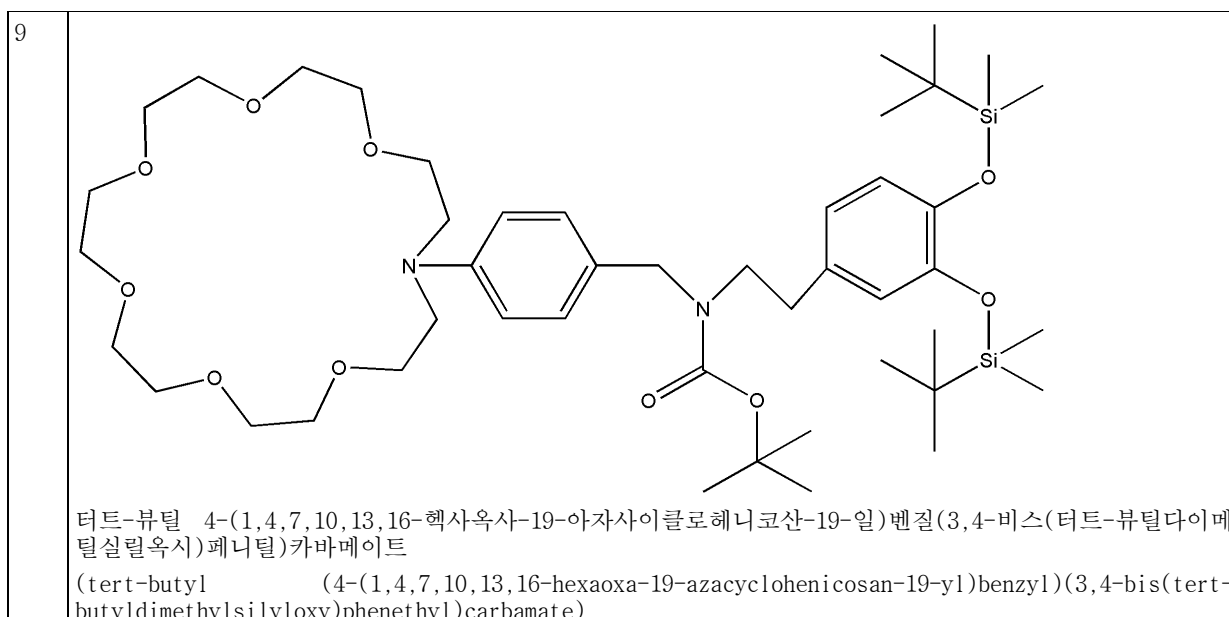
표 1

[0033]

1	(4-(1,4,10,13,16,19-헥사옥사-7-아자사이클로헤니코산-7-일)페닐)메탄올 ((4-(1,4,10,13,16,19-hexaoxa-7-azacycloheneicosan-7-yl)phenyl)methanol)
2	7-(4-((tert-부틸다이메틸실릴옥시)메틸)페닐)-1,4,10,13,16,19-헥사옥사-7-아자사이클로헤니코산 (7-(4-((tert-butyl)dimethylsilyloxy)methyl)phenyl)-1,4,10,13,16,19-hexaoxa-7-azacycloheneicosane))

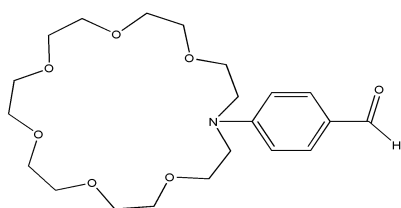
3	 tert-부틸 4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헨ικο산-19-일)벤질(2-하이드록시에틸)카바메이트 (tert-butyl 4-(1,4,7,10,13,16-hexaoxa-19-azacyclohenicosan-19-yl)benzyl(2-hydroxyethyl)carbamate)
4	 tert-부틸 4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헨ικο산-19-일)벤질(2-(tert-부틸다이메틸실릴옥시)에틸)카바메이트 (tert-butyl 4-(1,4,7,10,13,16-hexaoxa-19-azacyclohenicosan-19-yl)benzyl(2-(tert-butyldimethylsilyloxy)ethyl)carbamate)
5	 2-((4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헨ικο산-19-일)벤질)(tert-부톡시카보닐)아미노)에틸 아세테이트 (2-((4-(1,4,7,10,13,16-hexaoxa-19-azacyclohenicosan-19-yl)benzyl)(tert-butoxycarbonyl)amino)ethyl acetate)

6	 tert-부틸 (4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헨ικο산-19-일)벤질)(3,4-비스(벤질옥시)페닐)카바메이트 (tert-butyl (4-(1,4,10,13,16,19-hexaoxa-7-azacycloheptacosan-7-yl)benzyl)(3,4-bis(benzyloxy)phenethyl)carbamate)
7	 tert-부틸 (4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헨ικο산-19-일)벤질)(3,4-다이하이드록시페닐)카바메이트 (tert-butyl (4-(1,4,7,10,13,16-hexaoxa-19-azacycloheptacosan-19-yl)benzyl)(3,4-dihydroxyphenethyl)carbamate)
8	 4-(2-((4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헨ικο산-19-일)벤질)(tert-부톡시카보닐)아미노)에틸)-1,2-페닐렌 다이아세테이트 (4-(2-((4-(1,4,7,10,13,16-hexaoxa-19-azacycloheptacosan-19-yl)benzyl)(tert-butoxycarbonyl)amino)ethyl)-1,2-phenylene diacetate)



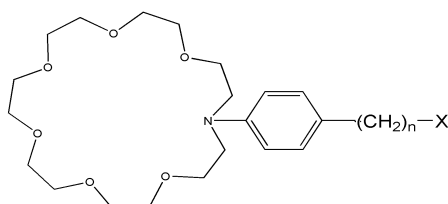
[0035] 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 하기 화학식 b로 표시되는 화합물에 NaBH_4 를 가하여 환원시키는 제1단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0036] [화학식 b]



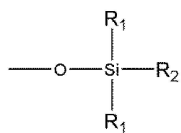
[0037]

[0038] [화학식 1]



[0039]

[0040] 상기 식에서,

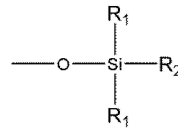


[0041] X는 -OH, 또는 이고,

[0042] n은 1 내지 4의 정수이고,

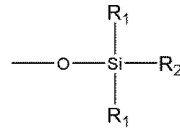
[0043] R_1 및 R_2 은 각각 독립적으로 C_1 - C_6 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다.

[0044] 상기 제조방법의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 n은 1 또는 2일 수 있으며, 보다 구체적으로 n은 1일 수 있다.



[0045] 상기 제조방법의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 X는 -OH 또는 일 수 있고, 보다 구체적으로, R₁ 및 R₂은 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 또는 터셔리부틸일 수 있으며, 더욱 구체적으로 R₁은 메틸, R₂은 터셔리부틸일 수 있다.

[0046] 또한, 상기 제조방법은 상기 제1단계 이후 R₂(R₁)₂SiCl와 반응시키는 제2단계를 추가로 포함하는 것일 수 있다.

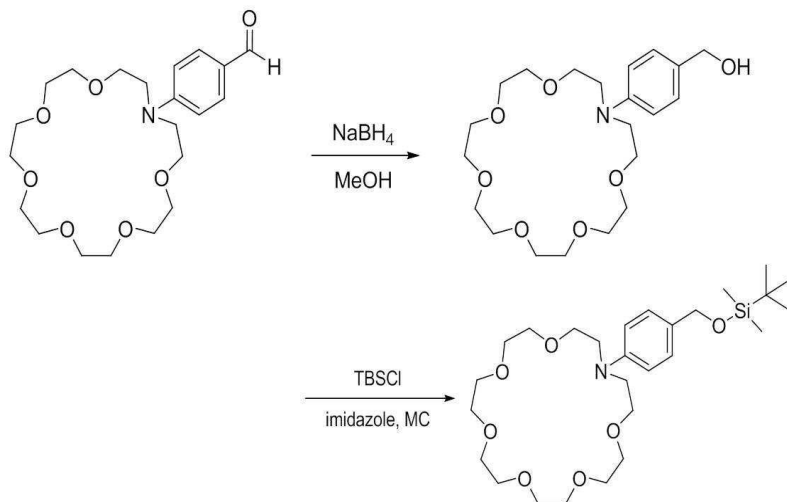


이 때 생성되는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 X는 인 것일 수 있다.

[0047] 상기 제1단계는 용매로 C₁-C₄ 알코올, 또는 유기용매를 사용하는 것일 수 있다. 상기 C₁-C₄ 알코올은 이에 제한되지 않으나, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 또는 이소부탄올일 수 있으며, 구체적으로 메탄올일 수 있다.

[0048] 상기 제2단계는 용매로 유기용매를 사용하는 것일 수 있다. 유기용매는 구체적으로 디클로로메테인일 수 있다. 상기 제2단계는 촉매를 함께 가하는 것일 수 있으며, 상기 촉매는 이미다졸일 수 있다.

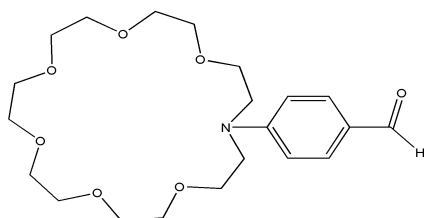
[0050] 상기 제조방법의 일 실시예는 다음과 같다.



[0051]

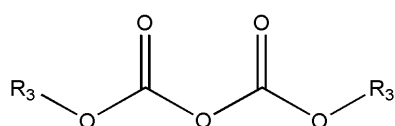
[0053] 또 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 하기 화학식 b로 표시되는 화합물에 HO-(CH₂)_m-NH₂ 및 NaBH₃CN를 가한 후, 화학식 c로 표시되는 화합물을 가하여 반응시키는 제1단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0054] [화학식 b]



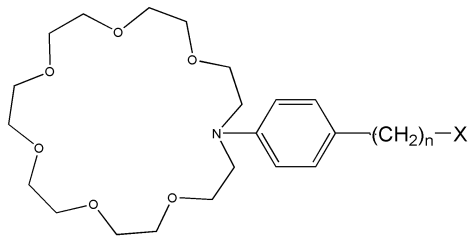
[0055]

[0056] [화학식 c]



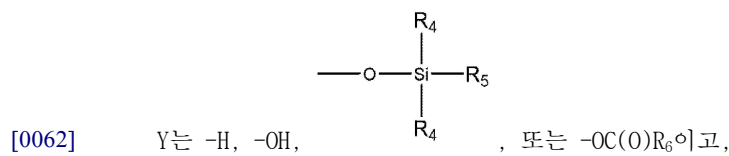
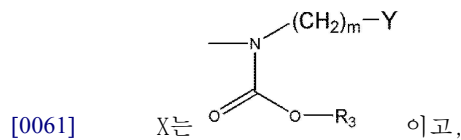
[0057]

[0058] [화학식 1]



[0059]

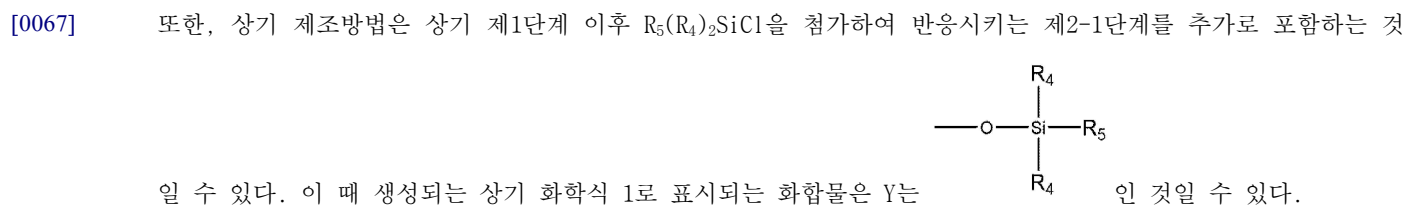
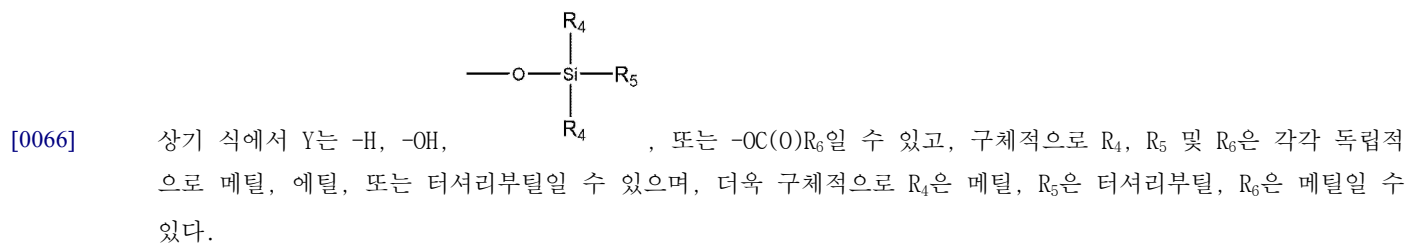
[0060] 상기 식에서,



[0063] n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고,

[0064] R3, R4 및 R5은 각각 독립적으로 C1-C6의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다.

[0065] 상기 제조방법의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 n은 1 또는 2일 수 있으며, 구체적으로 n은 1일 수 있다. 상기 제조방법의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 m은 1 또는 2일 수 있으며, 구체적으로 m은 2일 수 있다.



[0068] 또는, 상기 제조방법은 상기 제1단계 이후 R6C(O)Cl을 첨가하여 반응시키는 제2-2단계를 추가로 포함하는 것일 수 있다. 이 때 생성되는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 Y는 -OC(O)R6인 것일 수 있다.

[0069] 상기 제1단계에서 HO-(CH2)m-NH2 및 NaBH3CN를 가할 때 용매는 C1-C4 알코올, 또는 유기용매를 사용하는 것일 수 있다. 상기 C1-C4 알코올은 이에 제한되지 않으나, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 또는 이소부탄올일 수 있으며, 구체적으로 메탄올일 수 있다.

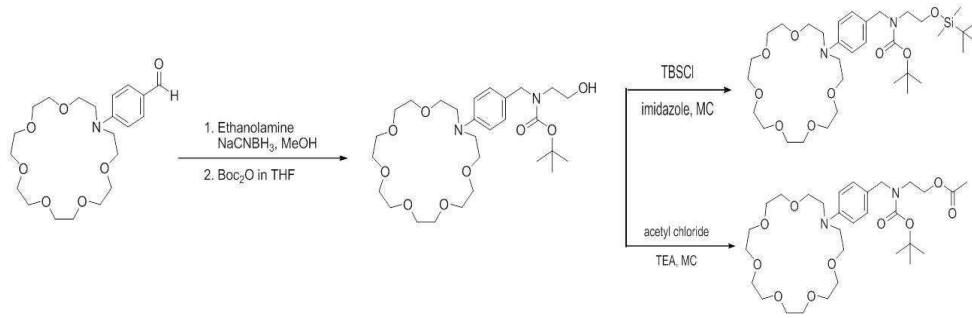
[0070] 상기 제1단계에서 상기 화학식 c로 표시되는 화합물을 가할 때 용매는 유기용매를 사용하는 것일 수 있다. 유기용매는 구체적으로 테트라하이드로퓨란일 수 있다.

[0071] 상기 제2-1단계는 용매로 유기용매를 사용하는 것일 수 있다. 유기용매는 구체적으로 디클로로메테인일 수 있다. 상기 제2-1단계는 촉매를 함께 가하는 것일 수 있다. 촉매는 이미다졸일 수 있다.

[0072] 상기 제2-2단계는 용매로 유기용매를 사용하는 것일 수 있다. 유기용매는 구체적으로 디클로로메테인일 수

있다. 상기 제2-2단계는 촉매를 함께 가하는 것일 수 있으며, 상기 촉매는 트리에틸아민일 수 있다.

상기 제조방법의 일 실시예는 다음과 같다.

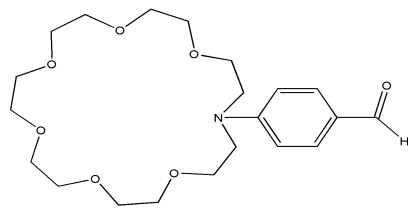


또 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 하기 화학식 d로 표시되는 화합물에 N((CH₂)_m)₃을 가하여 반응시키는 제1단계;

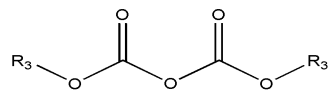
상기 제1단계 이후 하기 화학식 b로 표시되는 화합물 및 NaBH₄를 가하여 반응시키는 제2단계; 및

상기 제2단계 이후 화학식 c로 표시되는 화합물을 가하여 반응시키는 제3단계;를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

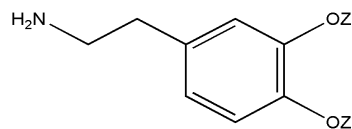
[화학식 b]



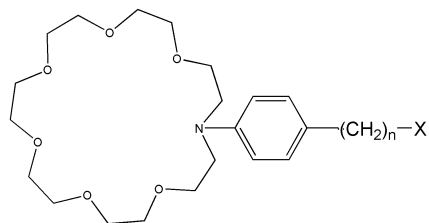
[화학식 c]



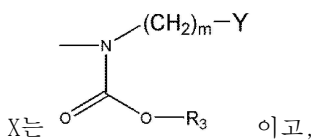
[화학식 d]

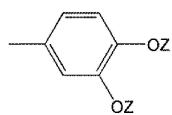


[화학식 1]

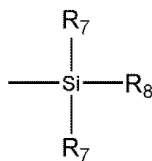


상기 식에서,





Y는 이고,



Z는 -H, $-(CH_2)_1-C_6-C_{10}$ 아릴, , 또는 $-C(O)R_9$ 이고,

n, m 및 l은 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고,

R_3 , R_7 , R_8 및 R_9 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다.

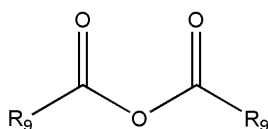
상기 제조방법의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 n은 1 또는 2일 수 있으며, 구체적으로 n은 1일 수 있다. 상기 제조방법의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 m은 1 또는 2일 수 있으며, 구체적으로 m은 2일 수 있다.

구체적으로, $-(CH_2)_1-C_6-C_{10}$ 아릴에서 l은 1 또는 2일 수 있고, 보다 구체적으로 l은 1일 수 있으며, C_6-C_{10} 아릴은 페닐일 수 있다. 구체적으로, R_7 , R_8 및 R_9 은 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 또는 터셔리부틸일 수 있으며, 더욱 구체적으로 R_7 은 메틸, R_8 은 터셔리부틸, R_9 은 메틸일 수 있다.

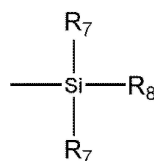
또한, 상기 제조방법은 상기 제3단계 이후 환원시키는 제4단계를 추가로 포함하는 것일 수 있다. 이 때 생성되는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 Z는 -H일 수 있다.

아울러, 상기 제조방법은 상기 제4단계 이후 하기 화학식 e로 표시되는 화합물을 첨가하여 반응시키는 제5-1단계를 추가로 포함하는 것일 수 있다. 이 때 생성되는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 Z는 $-C(O)R_9$ 일 수 있다.

[화학식 e]



또는, 상기 제조방법은 상기 제4단계 이후 $R_8(R_7)_2SiCl$ 을 첨가하여 반응시키는 제5-2단계를 추가로 포함하는 것



일 수 있다. 이 때 생성되는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 Z는 인 것일 수 있다.

상기 제1단계는 용매로 C_1-C_4 알코올, 또는 유기용매를 사용하는 것일 수 있다. 상기 C_1-C_4 알코올은 이에 제한되지 않으나, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 또는 이소부탄올일 수 있으며, 구체적으로 메탄올일 수 있다.

상기 제2단계는 용매로 C_1-C_4 알코올, 또는 유기용매를 사용하는 것일 수 있다. 상기 C_1-C_4 알코올은 이에 제한되지 않으나, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 또는 이소부탄올일 수 있으며, 구체적으로 메탄올일 수 있다.

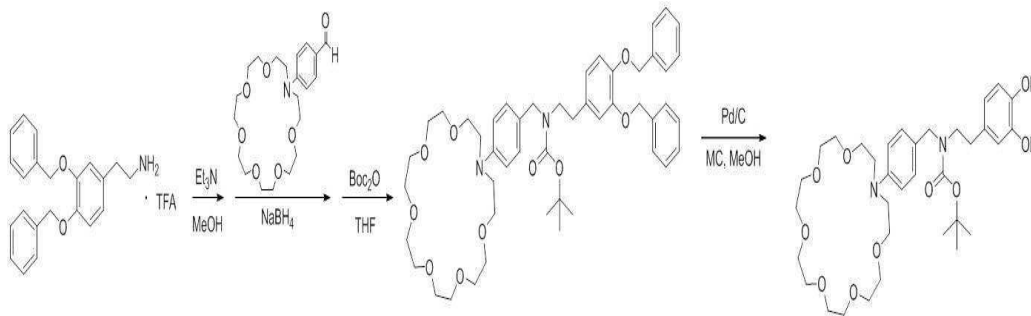
상기 제3단계는 용매로 유기용매를 사용하는 것일 수 있다. 유기용매는 구체적으로 테트라하이드로퓨란일 수 있다. 상기 제3단계는 Pd/C 촉매, Pd/ Al_2O_3 촉매, 또는 PtO_2 촉매 하에서 수소기체를 주입함으로써 수행되는 것일 수 있으며, 구체적으로 Pd/C 촉매 하에서 수행되는 것일 수 있다.

상기 제4단계는 용매로 유기용매를 사용하는 것일 수 있다. 유기용매는 구체적으로, 메탄올, 디클로로메테인, 이들의 혼합물일 수 있으며, 더욱 구체적으로 디클로로메테인일 수 있다.

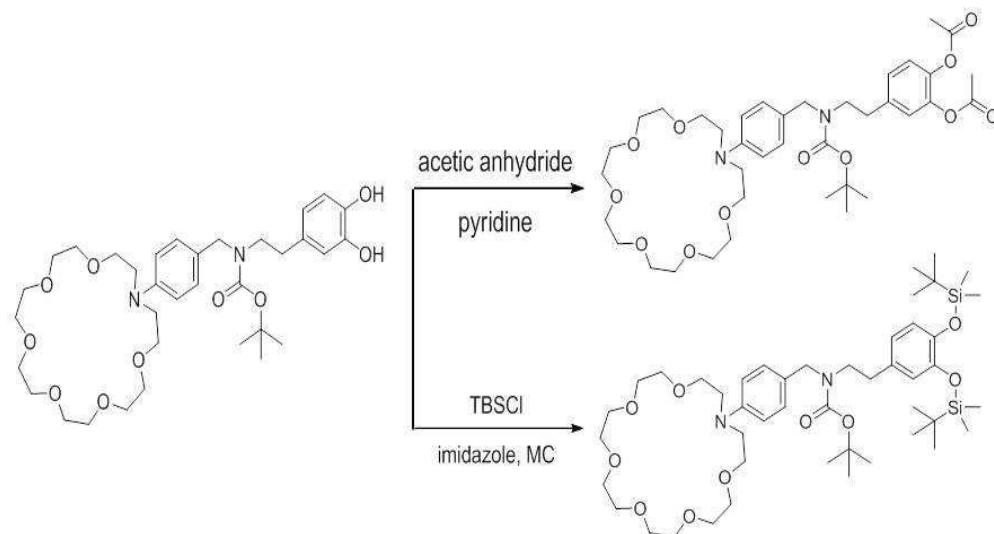
상기 제5-1단계는 용매로 유기용매를 사용하는 것일 수 있다. 유기용매는 구체적으로 피리딘일 수 있다.

[0105] 상기 제5-2단계는 용매로 유기용매를 사용하는 것일 수 있다. 유기용매는 구체적으로 디클로로메테인일 수 있다. 상기 제5-2단계는 촉매를 함께 가하는 것일 수 있으며, 상기 촉매는 이미다졸일 수 있다.

[0107] 상기 제조방법의 일 실시예는 다음과 같다.



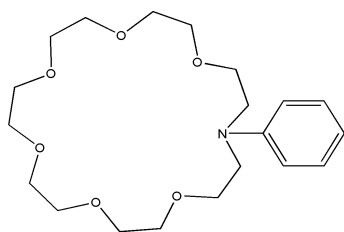
[0109]



[0110]

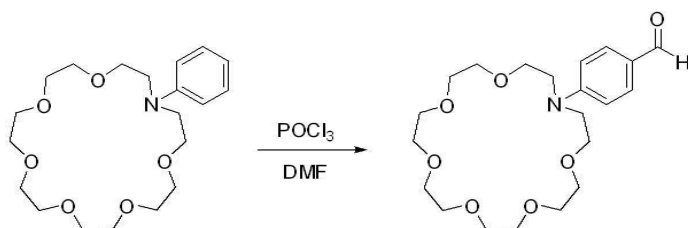
[0112] 본 발명에 따른 화학식 b의 화합물은 하기 화학식 a로 표시되는 화합물에 POCl_3 및 DMF를 가하여 준비되는 것일 수 있다.

[0113] [화학식 a]



[0114]

[0115] 상기 단계의 일 실시예는 다음과 같다.

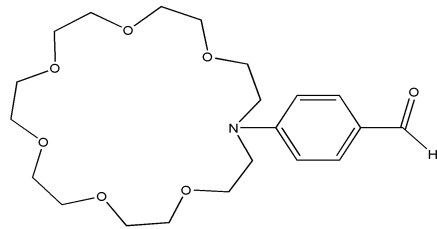


[0116]

[0118] 또 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 (S1) 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 하기 화학식 b로 표시되는 화합물을, 금속 성분을 함유하는 피추출물질에 첨가하는 단계; (S2) 상기 S1 단계의 결과물을 소정의 시간동안 혼합하는 단계; (S3) 상기 S2 단계의 결과물로부터 상기 피추출물질을 분리하는 단계; 및 (S4)

상기 S3 단계의 피추출물질이 분리된 결과물로부터 금속을 회수하는 단계;를 포함하는 금속 추출방법을 제공한다.

[화학식 b]



본 발명의 상기 금속 성분을 함유하는 피추출물질은 방사성 오염물 또는 방사성 폐기물일 수 있다. 이러한 방사성 오염물 또는 방사성 폐기물은 고체, 액체 또는 이들의 혼합물의 형태일 수 있으며, 본 발명의 금속추출방법에서 그 형태가 제한되는 것은 아니다.

본 발명의 상기 금속 성분은 킬레이트제와 결합가능한 금속, 예를 들어 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 코발트(Co), 세슘(Cs) 또는 스트론튬(Sr) 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 금속 성분은 세슘일 수 있다.

특히, 세슘을 포집하는 킬레이트를 찾기 어려웠기 때문에, 기존의 금속 추출방법은 세슘에 대한 추출 능력이 열악하였으나, 본 발명의 금속 추출방법은 아자-21-크라운-7 에테르 유도체 화합물을 킬레이트제로 사용함으로써 세슘에 대한 포집 능력이 우수하고, 그 결과 세슘 추출능력이 매우 우수하다는 것을 확인하였다.

본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 상기 화학식 b로 표시되는 화합물은 도 1에 도시된 바와 같이, 금속과 결합하는 영역(아자-21-크라운-7 에테르 부분)과 액체 또는 초임계 상태의 유체와 친화력이 높은 부분(아자-21-크라운-7 에테르에 연결된 부분)을 한 분자 내에 존재하도록 설계한 것이다. 그 결과, 금속과의 결합력 및 액체 또는 초임계 상태의 유체와의 용해도가 모두 우수하여 추출효과를 증대시킬 수 있다. 특히, 도 1의 CO₂ 친화성 영역은 카바메이트를 포함하는 것일 수 있으며, 이 경우 카바메이트 작용기로 인해 액체 또는 초임계 이산화탄소 유체와의 친화력이 증대되는 것일 수 있다.

본 발명의 금속 추출방법은 액체 또는 초임계 상태의 유체를 상기 S1단계의 결과물에 가하는 단계를 추가로 포함하는 것일 수 있다. 상기 액체 또는 초임계 상태의 유체는 공지의 액체 또는 초임계 상태의 유체, 예를 들면 액체 또는 초임계 상태의 이산화탄소, 탄화수소류, 할로젠 치환된 탄화수소류, 에테르 또는 C₁-C₄ 저급알콜일 수 있으며, 구체적으로, 비교적 구하기 쉽고 저가이며 취급이 용이하고 독성이 없으며 반응성이 낮은 이산화탄소일 수 있다. 도 2는 본 발명의 금속추출방법에 사용되는 초임계 유체의 일례인 이산화탄소의 적용범위를 도시한 상평형도이다.

본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 상기 화학식 b로 표시되는 화합물은 상기 초임계 유체, 특히 초임계 상태의 이산화탄소 유체 내에서 용해되어 압력 및 온도 등의 간단한 조작에 의해 쉽게 금속 성분과 추출 용매의 분리가 가능하게 하여 금속 성분만을 포집할 수 있게 하고, 사용된 이산화탄소 용매는 회수용 응축시스템을 통해 재사용할 수 있어 이차 오염물을 전혀 발생시키지 않는 작용효과를 나타낸다.

즉, 종래 유기용매추출방법에서 사용되던 인계 킬레이트제의 문제점을 해결하고 방사성 분위기에서 안정성을 나타내며 금속, 특히 세슘(Cs)과의 친화력을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 상기 화학식 b로 표시되는 화합물은 원자력 산업 분야에서 방사성 오염물 또는 방사성 폐기물로부터 금속을 추출하는데 유용하게 사용될 수 있다.

본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 상기 화학식 b로 표시되는 화합물은 금속 성분 대비 10 내지 200인 당량, 구체적으로 50 내지 150 당량, 보다 구체적으로 90 내지 110 당량의 양으로 첨가하는 것일 수 있다. 상기 화합물이 금속 성분 대비 10 당량 미만으로 첨가되는 경우에는 추출 효과가 미미하여 본 발명의 목적을 달성하기 힘들고, 200 당량을 초과하는 경우에는 추출 효과에는 큰 차이가 없어 경제성이 떨어질 수 있다.

본 발명의 금속 추출방법의 S1단계는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 상기 화학식 b로 표시되는 화합물과 함께 보조 리간드를 추가로 포함할 수 있다. 상기 보조 리간드는 금속 이온이 리간드에 결합된 킬레이트 화합물의 전하를 중화시키는 역할을 한다. 금속 이온과 결합한 킬레이트 화합물은 금속 이온의 전하 때문에 양이

온의 성질을 띠므로 킬레이트 화합물의 전하를 중화시킬 수 있는 짝이온을 필요로 하며, 이에 보조 리간드를 짝이온으로 이용할 수 있다. 상기 보조 리간드는 구체적으로 상기 킬레이트 화합물이 액체 또는 초임계 상태의 유체에 용이하게 용해되도록 액체 또는 초임계 상태의 유체와 친화력이 있는 것일 수 있다. 상기 보조 리간드는 기존의 금속추출에 사용 가능한 것으로 알려진 보조 리간드 모두가 사용 가능하다. 구체적으로, 이에 제한되지 않으나, 퍼플루오로옥탄술포산 테트라에틸암모늄염(NEt₄PFOSA, Perfluorooctanesulfonic acid tetraethyl ammonium salt), 헵타데카플루오로옥탄술포산 테트라부틸암모늄염(Heptadecafluorooctanesulfonic acid tetrabutyl ammonium salt), 퍼플루오로옥탄술포산 칼륨염(Perfluorooctanesulfonic acid potassium salt), 1-메틸-3-(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸)이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 (1-Methyl-3-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)imidazolium hexafluorophosphate), 퍼플루오로노난산 나트륨염(Perfluorononanoic acid sodium salt), 퍼플루오로옥탄산 암모늄염(Perfluorooctanoic acid ammonium salt) 및 펜타플루오로프로피온산 나트륨염(Pentafluoropropionic acid sodium salt)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 퍼플루오로옥탄술포산 테트라에틸암모늄염(NEt₄PFOSA, Perfluorooctanesulfonic acid tetraethyl ammonium salt)일 수 있다.

[0132] 상기 보조 리간드는 금속 성분 대비 10 내지 200인 당량, 구체적으로 50 내지 150 당량, 보다 구체적으로 90 내지 110 당량의 양으로 첨가하는 것일 수 있다. 보조 리간드가 금속 성분 대비 10 당량 미만으로 첨가되는 경우에는 추출효과가 미미하여 본 발명의 목적을 달성하기 힘들고, 200 당량을 초과하는 경우에는 추출효과에는 큰 차이가 없어 경제성이 떨어질 수 있다.

[0133]

[0134] 상기 S2 단계는 30 내지 70℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으며, 구체적으로 35 내지 45℃에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 S2 단계는 80 내지 200 bar의 압력에서 수행되는 것일 수 있으며, 구체적으로 100 내지 150 bar, 더욱 구체적으로 110 내지 130 bar의 압력에서 수행되는 것일 수 있다.

[0136] 본 발명의 금속 추출방법은 도 3에서 도시된 초고압 반응기를 이용하여 금속을 추출할 수 있다. 다만, 이에 한정되지 않는다.

[0138] 본 발명의 금속 추출방법은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 상기 화학식 b로 표시되는 화합물, 즉 신규 킬레이트 리간드가 이산화탄소 내에서 용해되어 압력 및 온도 등의 간단한 조작에 의해 기존의 유기 용매추출보다 간단하고 효율적인 금속 추출이 가능하고, 사용된 이산화탄소 용매는 회수용 응축 시스템을 통해 재사용할 수 있어 폐기물의 발생이 거의 없고, 킬레이트 리간드의 소각처리가 가능하여 환경 친화적이며, 신속하고 경제성이 뛰어나다.

[0139] 또한, 본 발명의 금속 추출방법은 리간드로 상기 화합물을 사용함으로써, 기존의 방법으로는 추출하기 어려웠던 세습까지 추출할 수 있다. 따라서, 본 발명의 금속 추출방법은 원자력 산업분야의 오염물 제거 및 폐기물 처리에 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0141] 본 발명의 신규 킬레이트 리간드인 아자-21-크라운-7 에테르 유도체 화합물을 이용하여 방사성 오염물의 제염과 방사성 폐기물을 처리할 경우, 기존의 유기용매 추출보다 간단하고 효율적인 금속 추출이 가능하고, 폐기물의 발생이 거의 없고 킬레이트 리간드의 소각처리가 가능하여 환경 친화적이며, 신속하고 경제성이 뛰어난 처리가 가능하다. 또한, 기존의 추출방법으로 추출이 어려웠던 세습까지도 추출할 수 있는 작용효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0143] 도 1은 본 발명의 초임계 추출용 킬레이트 리간드의 분자 구조를 도식적으로 나타낸 분자 구조도이다.

도 2는 본 발명의 금속 추출방법에 사용되는 초임계 유체의 일례인 이산화탄소의 상평형도이다.

도 3은 본 발명의 초임계 추출용 킬레이트 리간드의 초임계 이산화탄소 용해도 측정을 위한 초고압 시스템의 개략도이다.

도 4는 본 발명의 초임계 추출용 킬레이트 리간드의 금속 추출능력을 시험하기 위한 초고압 반응시스템의 개략도이다.

도 5는 실시예 1 내지 3에서 수득한 킬레이트 리간드 I~III의 40℃에서의 CO₂ 용해도를 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 4 내지 6에서 수득한 킬레이트 리간드 IV~VI의 40℃에서의 CO₂ 용해도를 나타낸 것이다.

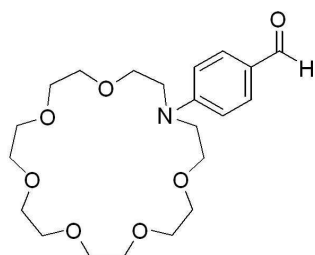
도 7은 실시예 1 내지 6에서 수득한 킬레이트 리간드 I~VI의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도를 40℃ 및 60℃에서 각각 측정한 결과를 나타낸 것으로, 각각 순서대로 도 7a 내지 도 7f에 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0144] 이하 본 발명을 하기 예에 의해 상세히 설명한다. 다만, 하기 예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 하기 예에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것은 아니다.

[0146] **실시예 1: 4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헥시코산-19-일)벤즈알데하이드(킬레이트 리간드 I의 제조)**

[0147] 화합물 (19-페닐-1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헥시코산)을 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *32*, 5069-5078에 기재된 방법과 유사한 방법으로 합성하였다. 상기 화합물 0.3 g (1 eq, 0.88 mmol)을 무수 다이메틸폼아마이드 3 ml (0.3 M)에 녹이고, 포스포릴 클로라이드 0.16 ml (2 eq, 1.76 mmol)을 서서히 가하였다. 반응물을 상온에서 교반하여 반응을 완성하였다. 반응 종결 후, 얼음을 넣고 포타슘 카보네이트를 가해 pH 7로 맞춘다. 에틸 아세테이트를 가해주고, 유기층을 H₂O, 마지막으로 브라인(brine, 포화소금물)으로 차례로 씻어주고, 남아있는 수분은 MgSO₄로 완전히 제거하였다. MgSO₄를 여과한 뒤, 여과액을 농축하여 컬럼 크로마토 그래피로 정제하였다. 진공 농축하여 노란 빛을 띠는 기름 형태의 킬레이트 리간드 I을 수득하였다.



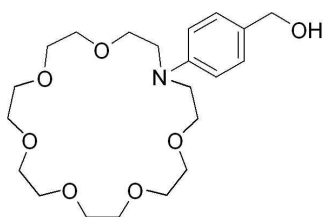
Chemical Formula: C₂₁H₃₃NO₇
Molecular Weight: 411.49

[0148]

[0149] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ (ppm) 3.71-3.61 (m, 28H), 6.73 (d, 2H, J=8.8 Hz), 7.70 (d, 2H, J=8.9 Hz), 9.72 (s, 1H)

[0151] **실시예 2: (4-(1,4,10,13,16,19-헥사옥사-7-아자사이클로헥시코산-7-일)페닐)메탄올(킬레이트 리간드 II의 제조)**

[0152] 화합물 4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헥시코산-19-일)벤즈알데하이드 5.0 g (1 eq, 16 mmol)을 무수 메탄올 160 ml (0.1 M)에 녹이고, 0℃로 냉각한 후 소듐보로하이드라이드 3.0 g (5 eq, 80 mmol)를 서서히 가하였다. 반응물을 서서히 상온으로 승온시키고, 추가로 상온에서 교반하여 반응을 완성하였다. 유기용매를 감압 농축한 후, 잔여물을 에틸 아세테이트에 녹인다. 유기층을 H₂O, 브라인(brine, 포화소금물)으로 차례로 씻어주고, 남아있는 수분은 MgSO₄로 완전히 제거하였다. MgSO₄를 여과한 뒤, 여과액을 농축하여 컬럼 크로마토 그래피로 정제하였다. 진공 농축하여 노란 빛을 띠는 기름 형태의 킬레이트 리간드 II을 수득하였다.



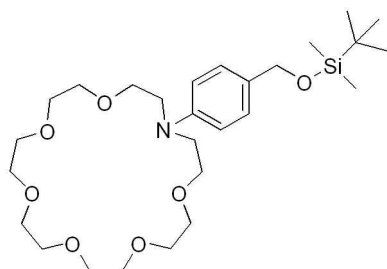
Chemical Formula: C₂₁H₃₅NO₇
Molecular Weight: 413.51

[0153]

[0154] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) 3.73-3.60 (*m*, 28H), 4.54 (*s*, 2H), 6.66 (*d*, 2H, $J=8.7$ Hz), 7.20 (*d*, 2H, $J=8.6$ Hz)

[0156] **실시예 3: 7-(4-((tert-부틸다이메틸실릴옥시)메틸)페닐)-1,4,10,13,16,19-헥사옥사-7-아자사이클로헥시코산(킬레이트 리간드 III)의 제조**

[0157] 화합물 4-(1,4,10,13,16,19-헥사옥사-7-아자사이클로헥시코산-7-일)페닐)메탄올 1.0 g (1 eq, 2.4 mmol)을 무수 다이클로로메테인 48 ml (0.05 M)에 녹이고, 0℃로 냉각한 후 이미다졸 0.33 g (2 eq, 4.8 mmol)를 서서히 가하였다. 5분 후 tert-부틸다이메틸 클로로실레인 0.55 g (1.5 eq, 3.6 mmol)을 서서히 가하였다. 반응물을 서서히 상온으로 올려주고, 추가로 상온에서 교반하여 반응을 완성하였다. 유기용매를 감압 농축한 후, 잔여물을 다이클로로메테인에 녹인다. 유기층을 H_2O , 브라인(brine, 포화소금물)으로 차례로 씻어주고, 남아있는 수분은 MgSO_4 로 완전히 제거하였다. MgSO_4 를 여과한 뒤, 여과액을 농축하여 컬럼 크로마토 그래피로 정제하였다. 진공 농축하여 노란 빛을 띠는 기름 형태의 킬레이트 리간드 III을 수득하였다.



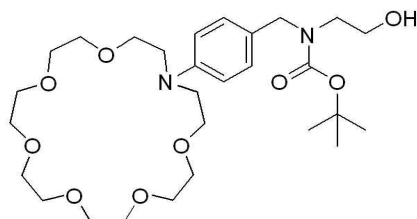
Chemical Formula: $\text{C}_{27}\text{H}_{49}\text{NO}_7\text{Si}$
Molecular Weight: 527.77

[0158]

[0159] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) 0.10 (*s*, 6H), 0.95 (*s*, 9H), 3.72-3.63 (*m*, 28H), 4.63 (*s*, 2H), 6.66 (*d*, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.17 (*d*, 2H, $J=8.4$ Hz)

[0161] **실시예 4: tert-부틸 4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헥시코산-19-일)벤질(2-하이드록시에틸)카바메이트(킬레이트 리간드 IV)의 제조**

[0162] 화합물 4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헥시코산-19-일)벤즈알데하이드 1.0 g (1 eq, 2.4 mmol)을 무수 메탄올 24 ml (0.1 M)에 녹이고, 0℃로 냉각한 후 에탄올아민 0.43 ml (3 eq, 7.2 mmol)을 가한 후 아세트릭 엑시드 0.42 ml (3 eq, 7.3 mmol)를 가하였다. 반응 30분 후, 소듐 사이아노보로하이드라이드 0.46 g (3 eq, 7.3 mmol)을 가하였다. 출발 물질이 모두 반응했음을 확인한 후, 다이-tert-부틸 다이카바메이트 (테트라하이드로퓨란 속 30%) 4 ml (2 eq, 4.8 mmol)를 가하였다. 반응물을 서서히 상온으로 승온시키고, 추가로 상온에서 교반하여 반응을 완성하였다. 유기용매를 감압 농축한 후, 잔여물을 에틸 아세테이트에 녹인다. 유기층을 H_2O , 브라인(brine, 포화소금물)으로 차례로 씻어주고, 남아있는 수분은 MgSO_4 로 완전히 제거하였다. MgSO_4 를 여과한 뒤, 여과액을 농축하여 컬럼 크로마토 그래피로 정제하였다. 진공 농축하여 노란 빛을 띠는 기름 형태의 킬레이트 리간드 IV을 수득하였다.



Chemical Formula: $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_9$
Molecular Weight: 556.69

[0163]

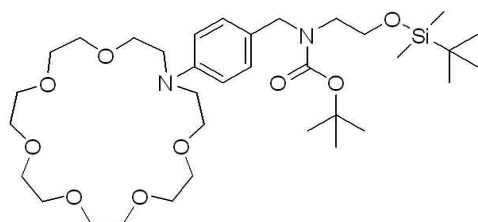
[0164] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) 1.49 (*s*, 9H), 3.35 (*s*, 2H), 3.71-3.61 (*m*, 30H), 4.35 (*s*, 2H), 6.64 (*d*, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.09 (*d*, 2H, $J=8.4$ Hz)

[0166] **실시예 5: tert-부틸 4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헥시코산-19-일)벤질(2-(tert-부틸다이메틸실**

릴옥시)에틸)카바메이트(킬레이트 리간드 V)의 제조

[0167]

화합물 터트-뷰틸 4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헥시코산-19-일)벤질(2-하이드록시에틸)카바메이트 1.1 g (1 eq, 1.9 mmol)을 무수 다이클로로메테인 38 ml (0.05 M)에 녹이고, 0℃로 냉각한 후 이미다졸 0.27 g (2 eq, 3.9 mmol)를 서서히 가하였다. 5분 후 터트-뷰틸다이메틸 클로로실레인 0.43 g (1.5 eq, 2.9 mmol)을 서서히 가하였다. 반응물을 서서히 상온으로 승온시키고, 추가로 상온에서 교반하여 반응을 완성하였다. 유기용매를 감압 농축한 후, 잔여물을 다이클로로메테인에 녹인다. 유기층을 H₂O, 브라인(brine, 포화소금물)으로 차례로 씻어주고, 남아있는 수분은 MgSO₄로 완전히 제거하였다. MgSO₄를 여과한 뒤, 여과액을 농축하여 컬럼 크로마토 그래피로 정제하였다. 진공 농축하여 노란 빛을 띠는 기름 형태의 킬레이트 리간드 V를 수득하였다.



Chemical Formula: C₃₄H₆₂N₂O₉Si
Molecular Weight: 670.95

[0168]

[0169]

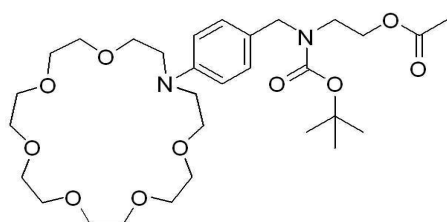
¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ (ppm) 0.04 (s, 6H), 0.89 (s, 9H), 1.48 (s, 9H), 3.19-3.26 (m, 2H), 3.61-3.75 (m, 30H), 4.39 (s, 2H), 6.62 (d, 2H, J=8.6 Hz), 7.08 (t, 2H, J=8.6 Hz)

[0171]

실시예 6: 2-((4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헥시코산-19-일)벤질)(터트-뷰톡시카보닐)아미노)에틸 아세테이트(킬레이트 리간드 VI)의 제조

[0172]

화합물 터트-뷰틸 4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헥시코산-19-일)벤질(2-하이드록시에틸)카바메이트 1.0 g (1 eq, 1.8 mmol)을 무수 다이클로로메테인 9 ml (0.2 M)에 녹이고, 0℃로 냉각한 후 트라이에틸아민 0.75 ml (3 eq, 5.4 mmol)를 서서히 가하였다. 5분 후 아세틸 클로라이드 0.20 ml (1.5 eq, 2.7 mmol)을 서서히 가하였다. 반응물을 서서히 상온으로 승온시키고, 추가로 상온에서 교반하여 반응을 완성하였다. 유기용매를 감압 농축한 후, 잔여물을 다이클로로메테인에 녹인다. 유기층을 H₂O, 브라인(brine, 포화소금물)으로 차례로 씻어주고, 남아있는 수분은 MgSO₄로 완전히 제거하였다. MgSO₄를 여과한 뒤, 여과액을 농축하여 컬럼 크로마토 그래피로 정제하였다. 진공 농축하여 노란 빛을 띠는 기름 형태의 킬레이트 리간드 VI를 수득하였다.



Chemical Formula: C₃₀H₅₀N₂O₁₀
Molecular Weight: 598.73

[0173]

[0174]

¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ (ppm) 1.48 (s, 9H), 2.03 (s, 3H), 3.33-3.41 (m, 2H), 3.60-3.69 (m, 28H), 4.08-4.15 (m, 2H), 4.35 (d, 2H, J=10.4 Hz), 6.62 (d, 2H, J=8.6 Hz), 7.07 (s, 2H)

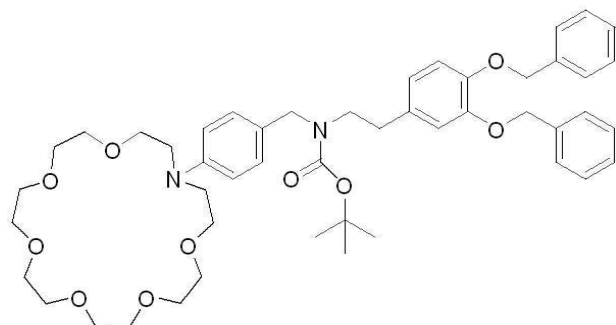
[0176]

실시예 7: 터트-뷰틸-4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헥시코산-19-일)벤질(3,4-비스(벤질옥시)페닐)카바메이트(킬레이트 리간드 VII)의 제조

[0177]

화합물 2-(3,4-비스(벤질옥시)페닐)에탄아민-2,2,2-트라이플루오로아세테이트를 *Langmuir*, 2015, 31 (49), pp 13385 - 13393에 기재된 방법에 의해 제조하였다. 그 후, 상기 화합물 1.25 g (1.2 eq, 2.8 mmol)을 무수 메탄올 23 ml(0.1 M)에 녹이고, 0℃로 냉각한 후 트라이에틸아민 2.24 ml (7 eq, 16.1 mmol)을 가하였다. 30분동안 교반한다. 0℃로 냉각한 후 킬레이트 리간드 I 0.95 g (1 eq, 2.3 mmol)을 가하였다. 킬레이트 리간드 I 이 반

응했음을 확인하고, 0℃로 냉각한 후 소듐 보로하이드라이드 0.18 g (2 eq, 4.6 mmol)을 가하였다. 1시간 교반 후 다이-tert-부틸 다이카바메이트 (테트라하이드로퓨란 속 30%) 3.6 ml (2 eq, 4.6 mmol)을 가하였다. 반응물을 서서히 상온으로 승온시키고, 추가로 상온에서 교반하여 반응을 완성하였다. 유기용매를 감압 농축한 후, 잔여물을 에틸 아세테이트에 녹인다. 유기층을 H₂O, 브라인(brine, 포화소금물)으로 차례로 씻어주고, 남아있는 수분은 MgSO₄로 완전히 제거하였다. MgSO₄를 여과한 뒤, 여과액을 농축하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 진공 농축하여 노란 빛을 띠는 기름 형태의 킬레이트 리간드 VII을 수득하였다.



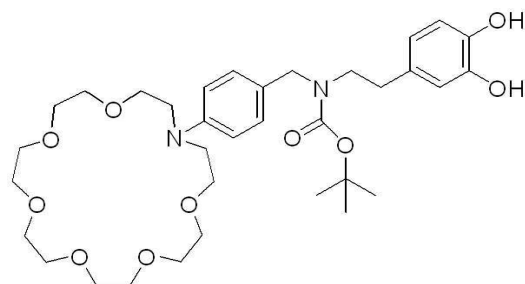
Chemical Formula: C₄₈H₆₄N₂O₁₀
Molecular Weight: 829.03

[0178]

[0179] ¹H NMR (300MHz, ACETN) δ (ppm) 1.47 (s, 9H), 2.86 (s, 2H), 3.50-3.65 (m, 28H), 4.15-4.23 (m, 4H), 5.11 (s, 2H), 5.15 (s, 2H), 6.68-7.04 (m, 7H), 7.30-7.52 (m, 10H)

[0181] **실시예 8: tert-부틸-4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헥시코산-19-일)벤질(3,4-다이하이드록시페닐)카바메이트(킬레이트 리간드 VIII)의 제조**

[0182] 킬레이트 리간드 VII 2.8 g (1 eq, 3.3 mmol)을 무수 다이클로로메테인 35 ml (0.1 M)에 녹이고, Pd/C (물 속 55%) 0.28 g (10 wt%, 0.33 mmol)을 가해준 뒤 수소기체 하에서 교반한다. 출발 물질이 모두 반응했음을 확인한다. Pd/C를 여과 후 유기층을 H₂O, 브라인(brine, 포화소금물)으로 차례로 씻어주고, 남아있는 수분을 MgSO₄로 완전히 제거하였다. MgSO₄를 여과한 뒤, 여과액을 농축하여 컬럼 크로마토 그래피로 정제하고 진공 농축하여 노란 빛을 띠는 기름 형태의 킬레이트 리간드 VIII를 수득하였다.



Chemical Formula: C₃₄H₅₂N₂O₁₀
Molecular Weight: 648.78

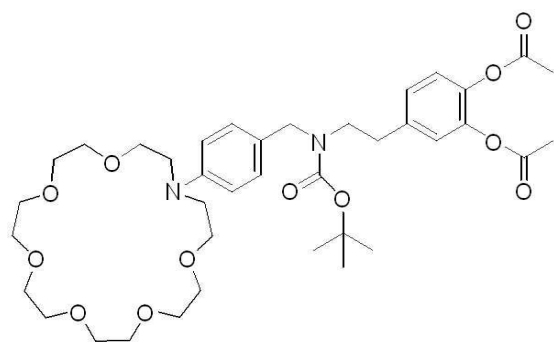
[0183]

[0184] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ (ppm) 1.49 (s, 9H), 2.55-3.2 (m, 4H), 3.6-3.68 (m, 28H), 4.28 (s, 2H), 6.45 (d, 2H, J=8.1 Hz) 6.63 (d, 2H, J=8.2 Hz), 6.72 (s, 1H), 7.05 (d, 2H, 8.2)

[0186] **실시예 9: 4-(2-((4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헥시코산-19-일)벤질)(tert-부톡시카보닐)아미노)에틸)-1,2-페닐렌 다이아세테이트(킬레이트 리간드 IX)의 제조**

[0187] 킬레이트 리간드 VIII 0.35 g (1 eq, 0.55 mmol)을 아세트산무수물 3.7 ml (0.16 M)에 녹이고, 0로 냉각한 후 피리딘 0.145 ml (3 eq, 1.8 mmol)을 서서히 가해준다. 반응물을 서서히 상온으로 승온시키고, 추가로 상온에서 교반하여 반응을 완성하였다. 에틸 아세테이트를 가해주고, 유기층을 H₂O, 마지막으로 브라인(brine, 포화소금물)으로 차례로 씻어주고, 남아있는 수분은 MgSO₄로 완전히 제거하였다. MgSO₄를 여과한 뒤, 여과액을 농축하여

컬럼 크로마토 그래피로 정제하고 진공 농축하여 노란 빛을 띠는 기름 형태의 킬레이트 리간드 IX를 수득하였다.



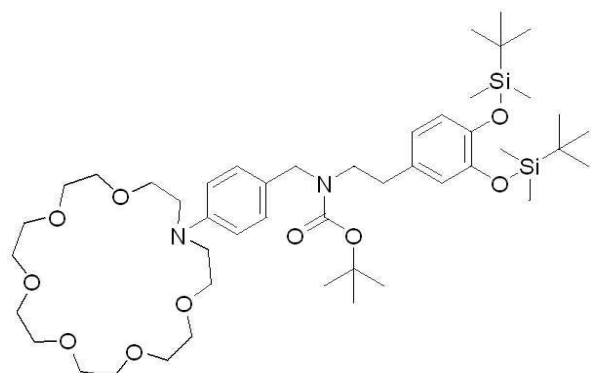
Chemical Formula: $C_{38}H_{56}N_2O_{12}$
Molecular Weight: 732.86

[0188]

[0189] 1H NMR (300MHz, ACETN) δ (ppm) 1.47 (s, 9H), 2.24 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.35-2.79 (m, 4H), 3.56-3.67 (m, 28H), 4.29 (s, 2H), 6.69 (d, 2H, $J=8.6$ Hz), 7.03-7.15 (m, 5H)

[0191] **실시예 10: 터트-뷰틸 4-(1,4,7,10,13,16-헥사옥사-19-아자사이클로헥시코산-19-일)벤질(3,4-비스(터트-뷰틸다이메틸실릴옥시)페닐)카바메이트 (킬레이트 리간드 X)의 제조**

[0192] 킬레이트 리간드 VIII 0.23 g (1 eq, 0.36 mmol)을 무수 다이클로로메테인에 녹이고, 이미다졸 0.053 g (2.2 eq, 0.78 mmol)과 터트-뷰틸다이메틸실릴 클로라이드 0.12 g (2.2 eq, 0.78 mmol)을 가하였다. 반응물을 상온에서 교반한다. 출발 물질이 모두 반응했음을 확인한다. 유기층을 H_2O , 브라인(brine, 포화소금물)으로 차례로 씻어 주고, 남아있는 수분은 $MgSO_4$ 로 완전히 제거하였다. $MgSO_4$ 를 여과한 뒤, 여과액을 농축하여 컬럼 크로마토 그래피로 정제하고 진공 농축하여 노란 빛을 띠는 기름 형태의 킬레이트 리간드 X를 수득하였다.



Chemical Formula: $C_{46}H_{80}N_2O_{10}Si_2$
Molecular Weight: 877.31

[0193]

[0194] 1H NMR (300MHz, ACETN) δ (ppm) 0.20 (s, 6H), 0.22 (s, 6H), 0.99 (s, 9H), 1.0 (s, 9H), 1.49 (s, 9H), 2.66 (d, 2H, $J=4.77$ Hz), 3.26 (d, 2H, $J=6.96$ Hz), 3.56-3.67 (m, 28H), 4.2 (s, 2H), 6.6-6.8 (m, 5H), 7.08 (d, 2H, $J=8.22$ Hz)

[0196] **실험예 1: 용해도 측정**

[0197] 상기 실시예 1 내지 6에서 수득한 킬레이트 리간드 I~VI에 대한 각각의 용해도를 도 3과 같은 자체 제작한 장치를 이용하여 측정하였다. 킬레이트 리간드 및 이산화탄소 중의 용해도를 위한 사파이어 윈도우 뷰셀(view cell)에 시료와 CO_2 를 교반하기 위한 자석 교반 막대를 넣어주고, HIP 변동 부피 압력 발생기를 사용하여 실시하였다. 고압-스틸 튜빙을 통하여 상기 셀에 연결된 ISCO 압축 펌프의 도움을 받아 CO_2 를 주입하였다. 상기 자체 제작 셀은 각각 압력 및 온도 판독을 위하여 압력 변환기 및 온도 측정 센서를 더 부착하였다. 시료는 미량 저울을 이용하여 정량을 넣었으며, 용해도 측정 장치에 사용된 가변부피 용해도 측정 장치의 초기 부피는 13.985 ml이었다. 반응용기 내 부피 변화량은 부피조절장치가 한 바퀴 회전할 때 0.2 ml의 단위로 변화했다. 용

해도 측정 장치의 온도조절은 온도조절장치를 사용하여 온도를 유지시켰으며 온도의 오차는 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 미만이었다. 용해도 측정시 부피조절장치를 이용하여 부피를 증가시켜 반응용기 내 시료의 물분율을 변화시키며, 이러한 원리를 이용하여 넓은 범위의 물분율에서의 용해도를 측정할 수 있었다. 용해유무의 판단을 위해서는 운점(cloud point)의 관찰을 필요로 하는데, 이는 용질이 완전하게 용해되기 직전에 갑자기 어두워지는 현상을 말한다. 운점이 관찰된 후 미세한 압력상승에 의해 완전 용해된 투명한 하나의 상이 관찰되었다. 이러한 과정을 반복하면서 각각 다른 물분율에서의 용해도 측정이 가능하며, 컴퓨터에 연결된 카메라로 넣어진 시료의 상변화를 관찰하기 때문에 보다 정확한 관찰이 가능하였다. 용해도 측정이 마무리 된 후 출구밸브를 이용하여 압축된 이산화탄소와 이산화탄소 내에 용해되어 있는 시료를 방출하게 되는데 포집장치를 이용하여 포집하였다.

[0198] 상기 실시예 1 내지 6에서 수득한 킬레이트 리간드 I~VI의 각각의 CO_2 용해성을 도 3에 도시된 장치를 이용하여 초임계 이산화탄소 내에서 용해도를 측정하였다. 상기에 기술된 측정 방법에 따라 측정하였으며, 40°C 에서 측정된 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0199] CO_2 용해성을 측정한 결과, 킬레이트 리간드 0.2mmol 을 기준으로 하였을 때 킬레이트 리간드 I~VI는 40°C 에서 초임계 이산화탄소 내에서 완전히 용해되었으며, 리간드에 따른 용해도 차이가 나타났다. 또한, 킬레이트 리간드 I~VI의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도를 40°C 및 60°C 에서 각각 측정한 결과를 도 7a 내지 도 7f에 각각 나타내었다. 동일한 킬레이트 리간드는 40°C 보다 60°C 에서 더 높은 압력에서 용해되며 이에 따른 물분율은 증가하는 경향을 보였다.

[0201] 실험예 2: 금속추출 실험

[0202] 본 발명의 신규 킬레이트 리간드 I~VI의 금속 추출성능을 알아보기 위하여 도 4와 같은 장치를 이용하여 금속염을 오염시킨 거름종이를 모의 시편으로 하여 추출 실험을 수행하였다. 먼저 Cs 이온의 함유량이 1003 ppm 인 용액을 준비한 후 그 용액의 $10\mu\text{l}$ (Cs)를 $1.0 \times 1.0\text{ cm}^2$ 크기의 필터용지(whatman No.2)에 함침시킨 뒤 건조시켜 시편을 준비하였다. 이 시편에 존재하는 금속의 함유량은 $7.52 \times 10^{-8}\text{ mol}$ 이다. 실험방법은 고압용 반응용기(10 mL)에 킬레이트 리간드와 보조 리간드(NEt_4PFOSA)를 각각 넣고 건조시킨 뒤, 그 용기 안에 자석 교반 막대와 시편 그리고 $10\mu\text{l}$ 의 첨가제(물)를 넣었다. 킬레이트 리간드 및 보조 리간드는 각각 시편 내 존재하는 금속이온 기준으로 금속염 : 킬레이트 리간드 : 보조 리간드 = 1 : 100 : 100의 몰비를 갖도록 넣어주었다. 시편을 거치대 위에 두어, 시편이 항상 자석 교반 막대의 위쪽에 위치하도록 하였다. 그리고 도 4와 같이 반응용기를 항온조에 넣어 일정한 온도를 유지시키면서 이산화탄소 가압정량펌프를 이용하여 실험조건의 압력으로 이산화탄소를 가압하였다. 실험은 정해진 압력 하에서 자석 교반 막대를 돌리면서 2시간동안 정적추출을 수행하였다. 실험 후 시편을 1M 질산에 넣어 잔류금속이온을 용출하고, 용출된 양을 ICP-MS(유도결합 플라즈마 질량분석기)를 이용하여 농도를 분석하였다. 기준 시편과 금속추출 후 시편의 금속 이온량을 비교하여 추출효율을 구하였다.

[0203] 상기와 같은 조건하에서 킬레이트 리간드 VI로 온도와 압력을 변화시키며 측정한 금속염(Cs) 제거율(%)을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0204]

킬레이트 리간드	온도	압력	Cs 제거율
VI	40°C	80 bar	0%
		100 bar	68%
		120 bar	90%
		150 bar	90%
		200 bar	90%
	60°C	120 bar	70%

[0206] 금속염 Cs은 40°C 일 때 압력이 120 bar까지 증가함에 따라 제거율이 증가됨을 보였다. 하지만 압력이 120 bar 이상으로 증가하는 경우 큰 영향을 받지 않는 것을 보여준다. 같은 압력 120 bar에서 40°C 에서보다 60°C 에서 낮은 제거율을 보여준다. 이는 온도에 큰 영향을 받으며 40°C , 120 bar 조건에서 가장 좋은 킬레이트 리간드의 추출능력이 나타나는 것을 관찰하였다.

[0207] 킬레이트 리간드 I~V에 대해서도 상기 기술된 것과 같은 방법으로 금속염 (Cs) 제거율을 측정하였으며, 실험예

2에서 찾은 최적의 조건(40℃, 120 bar 조건)에서 실시하였다. 킬레이트 리간드 I~VI에 대한 금속염 (Cs) 제거율(%)을 하기 표 3에 나타내었다.

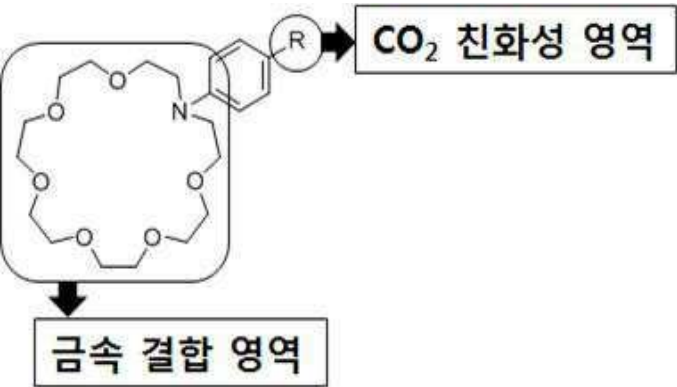
표 3

킬레이트 리간드	금속염 (Cs) 제거율
I	38%
II	25%
III	70%
IV	51%
V	75%
VI	90%

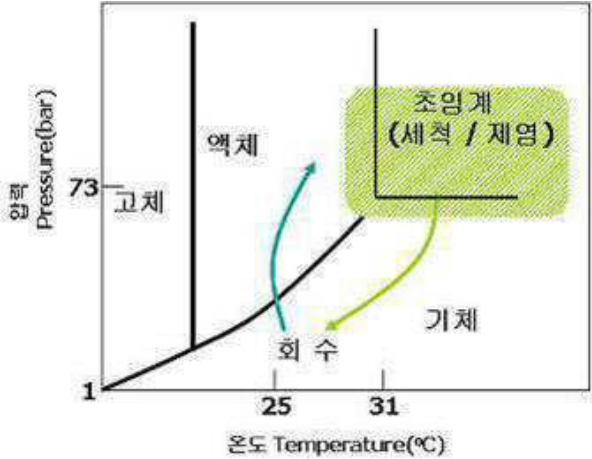
이상의 설명으로부터, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

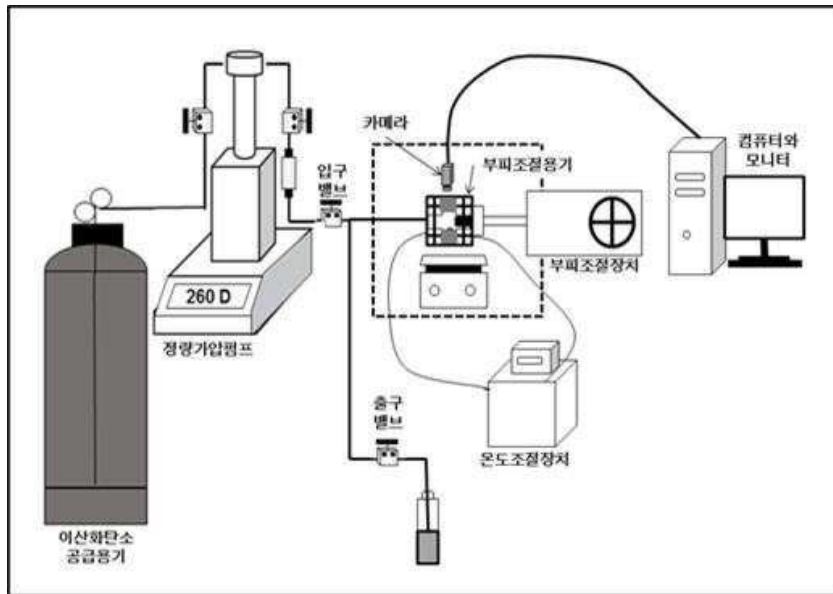
도면1



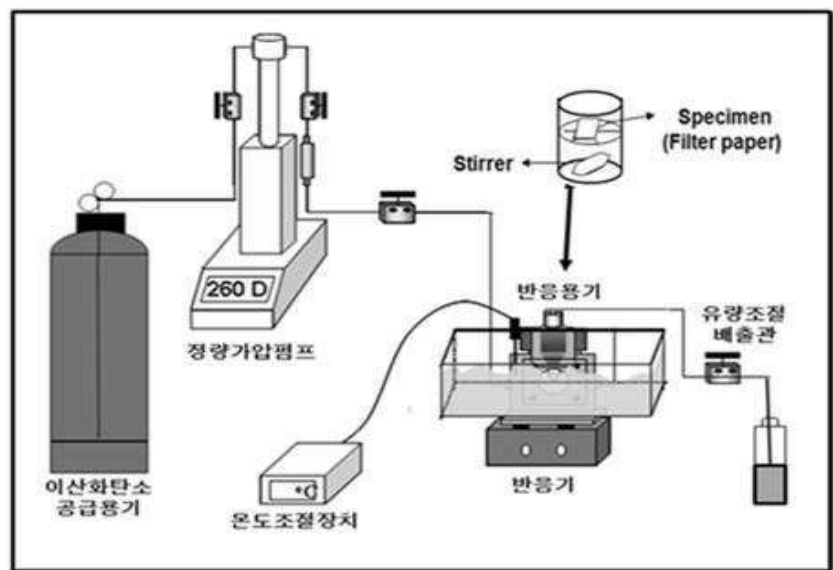
도면2



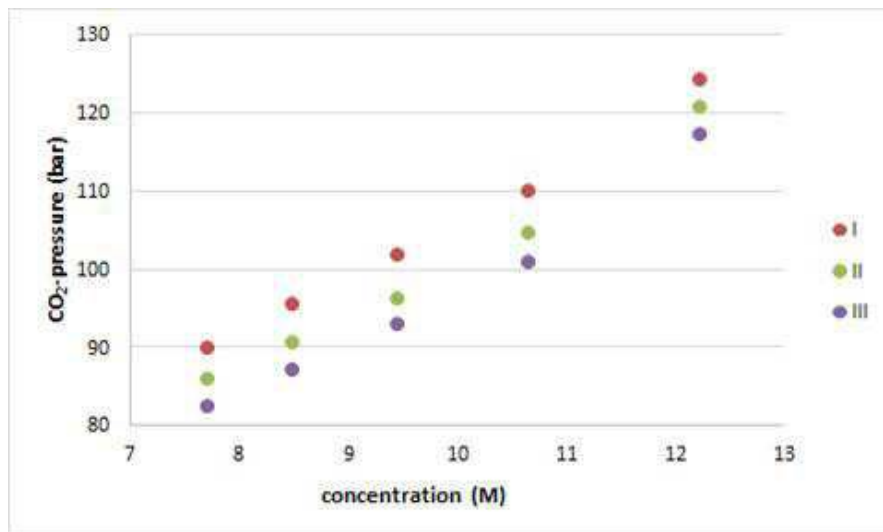
도면3



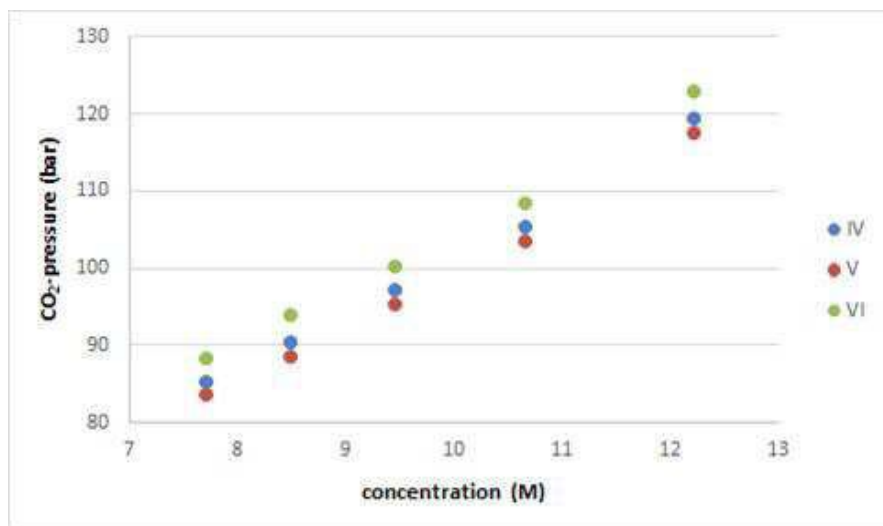
도면4



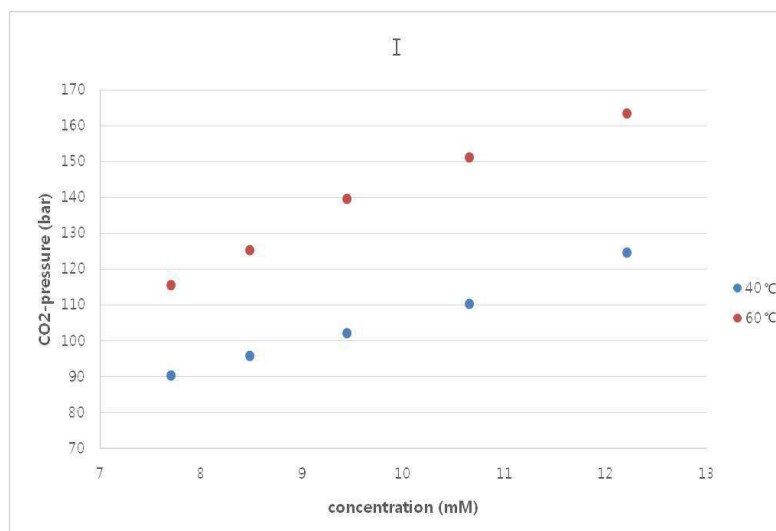
도면5



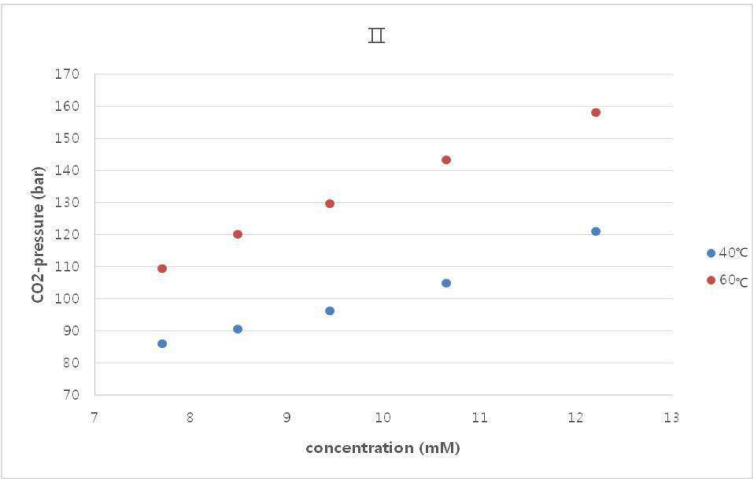
도면6



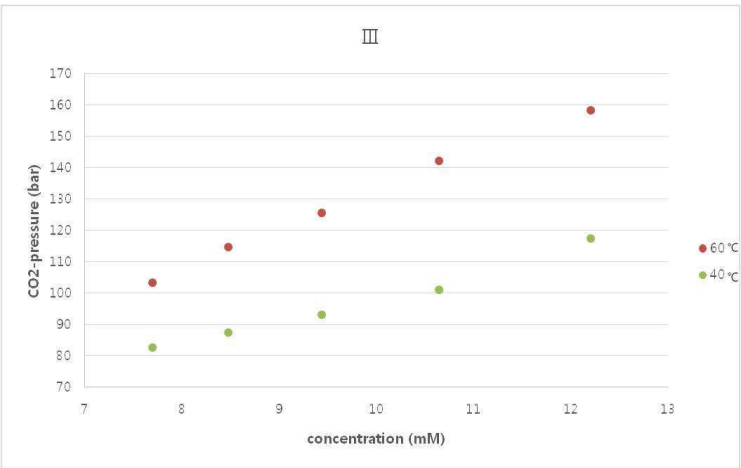
도면7a



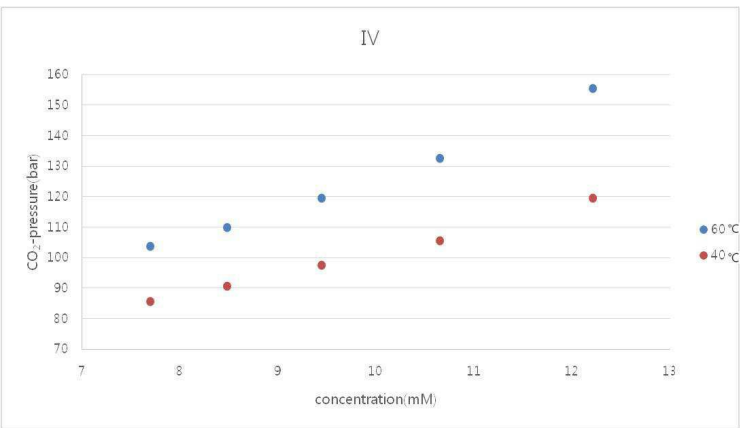
도면7b



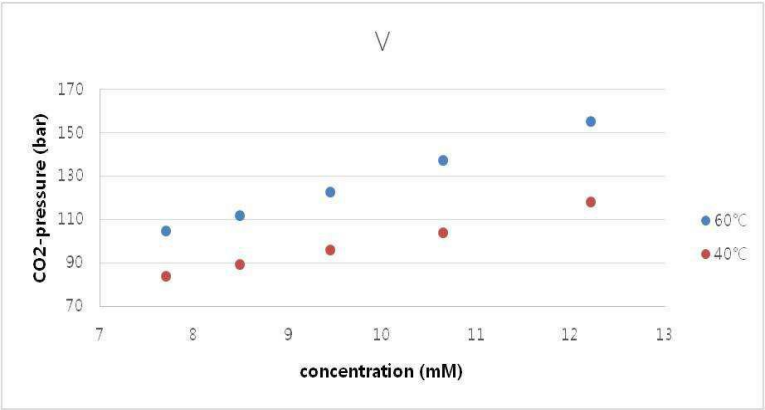
도면7c



도면7d



도면7e



도면7f

