

## Chitosan의 황유도체계 킬레이트 고분자의 합성 및 금속이온 흡착특성에 관한 연구

김용무·최규석\*·정택상\*\*·김척기\*\*\*

관동대학 환경공학과 · \*한양대학교 공과대학 공업화학과

\*\*경기공업개발대학 화학공학과 · \*\*\*호남석유화학(주) 개발부

(1987년 12월 3일 접수)

## Chelating Polymers of Chitosan-Based Sulfur Derivatives; The Synthesis and Metal Ion Adsorption Characteristics

Yong Moo Kim, Kyu Suck Choi,\* Taik Sang Chung, and \*\*Chuck Ki Kim \*\*\*

*Dept. of Environmental Engineering, Kwan Dong University 210, Kang Nung, Korea*

*\*Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering Han Yang University, Seoul Korea*

*\*\*Dept. of Chemical Engineering, Gyeonggi Technical Open University, Seoul, Korea*

*\*\*\*Dept. of New Products Development, Honam Petrochemical Corp, Seoul, Korea*

(Received December 3, 1987)

**요약:** 가교 chitosan의 염산염을 ammonium thiocyanate와 반응시켜 glucose 고리의 C-2 위치에 thioamide 배위기가 도입된 N-thioamidochitosan을 합성하였고 C-6 위치에 염소가 치환된 가교 chlorodeoxychitosan을 thiourea와 반응시킨 후 가수분해하여 thiol 배위기가 도입된 mercaptodeoxychitosan을 합성하였다. 그리고 가교 chlorodeoxychitosan을 dimethyl formamide 용매 중에서 ammonium thiocyanate와 반응시킨 후 hydrazine을 추가하여 thiosemi carbazide 배위기가 도입된 가교 chitosan의 thiosemicarbazide 유도체를 합성하였다. 이들 황계 배위기가 도입된 chitosan 계 킬레이트 고분자들의 Cu(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II), Cr(VI) 및 U(VI) 등 금속 이온들의 100ppm 용액에 대한 흡착특성을 pH 변화에 따라 batch 법으로 검토하였다. Thiosemicarbazide 유도체의 Cd(II), Pb(II), Cu(II), U(VI) 등의 금속 이온 흡착능은 황 배위자의 함량과 금속이온 용액의 pH 증가와 더불어 증가하였으나 Cr(VI)만은 pH 3 이상에서 반대의 경향을 나타내었다. Thiol 유도체와 N-thioamide 유도체의 경우에서도 이들 금속이온들의 흡착특성은 같은 경향이었다. Hg(II) 이온에 대해 우수한 친화성을 나타내는 황계 배위자가 도입된 이들 킬레이트 고분자의 Hg(II) 이온의 흡착능은 pH 변화에 관계없이 거의 100% 정도이다.

**Abstract:** The N-thiamido chitosan introduced the thioamide ligands at C-2 position of glucose rings was synthesized by the reaction of crosslinked chitosan hydrochloride with ammonium thiocyanate. The mercapto deoxy chitosan introduced the thiol ligands was prepared by the reaction of crosslinked chloro deoxy chitosan, which was substituted chlorine at C-6, with thiourea, followed by the hydrolysis. The thiosemicarbazide derivatives of crosslinked chitosan was also synthesized by the reaction of crosslinked chlorodeoxy chitosan with ammonium thiocyanate in dimethylformamide, followed by the addition reaction of

hydrazine. The structures of these chelate polymers introduced from sulfur derivatives ligands were conformed by the elemental analysis and infrared spectrum. The adsorption characteristics of chitosan-based chelate polymer towards 100 ppm solutions of various metal items such as Cu(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II), Cr(VI) and U(VI) were examined at different pH value by batch method. The adsorptivities of metal ions such as Cd(II), Pb(II), Cu(II) and U(VI) to the thiosemicarbazide derivatives chelate polymer increased with the contents of sulfur ligand introduced and the increase of pH value of metal ion solution, however, Cr(VI) ion showed reverse tendency above pH 3. In the case of thiol and N-thioamide derivative of chitosan the adsorptivities of these metal ions were similar to that of thiosemicarbazide derivatives. The adsorptivities of Hg(II) to these chelate polymers, introduced sulfur derivatives ligands were showed excellent affinity to the Hg(II) ions, were above 100 % regardless of pH variations.

## 서 론

금속 이온과 착물을 형성하는 배위원자중에서 황계 배위자는 Hg(II) 이온과 안정한 착물을 형성하기 때문에 이들 배위자를 고분자 사슬중에 함유한 킬레이트 고분자들은 특히 수용액중에서 Hg(II) 이온의 분리제거와 회수 등의 목적으로 유용하다. 황계 배위자를 포함한 배위기로는 -SH,  $\text{C}=\text{S}$ , -CSNH<sub>2</sub>, -CSSH 등이 대표적이다.

Hulanicki<sup>1</sup>는 dithiocarbamate기의 금속이온들과의 착물형성반응에 대해 고찰하였고, Dingman<sup>2</sup> 등은 dithiocarbamate 배위기를 함유한 킬레이트 수지에 의한 중금속이온의 농축에 관해서 발표하였으며, Hayashi<sup>3</sup> 등은 dithiocarboxyaminoethyl-carbamoyl cellulose의 합성과 Hg(II)이온의 포집특성을 검토하였고, Jones<sup>4</sup>는 isothiocyanate기를 갖는 비닐계 고분자의 합성과 이를 중금속이온의 분리제거 및 회수에 이용할 수 있음을 발표하였다.

고분자사슬에 thiol 기가 결합된 스티렌계 고분자 thiol의 합성은 Overberger<sup>5</sup>등과 大河原<sup>6-8</sup>등이 연구한바 있으며, Gregor<sup>5</sup>등은 스티렌계 고분자 thiol의 이온교환수지로서의 기능을 검토하였고, Klotz<sup>10</sup>등은 단백질계에 thiol기를 도입하는 방법을 제시하였으며, Miyamoto<sup>11,12</sup>등은 thiol배위기의 함량이 각각 다른 keratin gel들을 제조하여 이들의 금속이온 흡착특성을 보고하였다.

또 北條<sup>13-15</sup>는 N-thioamide기를 갖는 amino-phenol계 킬레이트수지를 합성하여 이들의 금속이온 흡착특성과 선택성을 검토하였고, 아울러 금속이온 흡착시의 활성화에너지도 측정하였다.

본 연구에서는 금속이온 흡착특성이 우수한 천연 킬레이트고분자인 chitosan에 황계 배위자를 도입하여 금속이온 흡착능의 향상을 시도하였으며, 불용성 킬레이트고분자를 제조하기 위해서 epichlorohydrin으로 가교된 가교 chitosan을 기질로 사용하여 C-6 위치의 히드록시기 대신에 thiol 배위기 및 thiosemicarbazide구조의 배위기를 치환도입하였고, 또 C-2 위치의 1차 아미노기에 thioamide 배위기를 도입하여 가교 chitosan에 황계 배위자가 도입된 새로운 킬레이트고분자들을 합성하였으며, 이들의 금속이온 흡착특성을 금속이온용액의 pH변화에 따라 검토하였다.

## 실 험

### 시약 및 시료

전보<sup>16</sup>와 같이 계집질로부터 chitin을 단리한 후 가교 chitosan과 가교 chloro deoxy chitosan을 제조하여 사용하였으며, thiourea 와 ammonium thiocyanate 등은 시약 1급을 그대로 사용하였다.

### 가교 N-Thioamido Chitosan의 합성

50g의 가교 chitosan을 35% HCl 수용액으로 처리하고 건조시켜 가교 chitosan의 염산염을 제

조한 후, 이를 환류냉각기가 부착된 3구 플라스크에 19.2% ammonium thiocyanate 수용액 100 ml와 함께 가하여 36시간동안 비등시키면서 반응시키고, 반응물을 여과하여 증류수로 씻고 0.1N-HCl과 0.1N-NaOH 수용액으로 교대반복 처리한 후에 다시 증류수, 무수메탄올, 에테르의 순으로 씻고 80°C에서 감압건조시켜 가교 N-thioamido chitosane을 합성하였다.

#### 가교 Mercapto Deoxy Chitosan의 합성

환류냉각기가 부착된 3구 플라스크에 가교 chloro deoxy chitosan 9.0 g과 증류수를 180 ml 가하여 실온에서 1시간동안 교반한 후에 thiourea 23.9 g을 가하여 비등시키면서 24시간동안 반응시켜 가교 chitosan의 isothiuronium 염을 생성시킨 후, 50% NaOH 수용액 50 ml를 가하고 다시 가열하여 비등시키면서 2시간동안 가수분해반응을 행하고, 반응물을 여과하여 증류수로 씻고 0.1N-HCl과 0.1N-NaOH 수용액으로 교대반복 처리한 후에 다시 증류수, 무수메탄올, 에테르의 순으로 씻고 80°C에서 감압건조시켜 가교 mercapto deoxy chitosan을 합성하였다.

#### 가교 Chitosan의 Thiosemicarbazide 유도체의 합성

환류냉각기가 부착된 3구 플라스크에 가교 chloro deoxy chitosan 7.5 g과 dimethylformamide 용매 250 ml를 가하여 실온에서 12시간동안 교반하여 팽윤시킨후, ammonium thiocyanate 42 g을 가하여 비등시키면서 6시간동안 반응시켜 가교 isothiocyano deoxy chitosan을, 또 120°C, 90°C, 60°C로 반응온도를 조절하여 가교된 isothiocyano deoxy glucosamine과 thiocyanato deoxy glucosamine의 공중합체구조인 중간체고분자를 각각 합성하여 여과한 후, 증류수로 씻고 실온에서 건조시켰다.

위에서 합성한 각각의 중간체고분자 5.8 g씩을 환류냉각기가 부착된 3구 플라스크에 에탄올용매 250 ml와 함께 가하고 실온에서 6시간동안 교반하여 팽윤시킨 후, hydrazine monohydrate 12 ml

씩을 가하고 70°C에서 46시간동안 반응시켜 가교 chitosan의 thiosemicarbazide 유도체를 합성하였다. 합성된 이들 thiosemicarbazide 유도체들을 여과한 후에 증류수로 씻고 0.1N-HCl과 0.1N-NaOH 수용액으로 교대반복 처리한 후, 다시 증류수, 무수메탄올, 에테르의 순으로 씻고 80°C에서 감압건조시켜 thiosemicarbazide 구조의 배위기가 도입된 가교 chitosan계 킬레이트고분자를 합성하였다.

#### 분석 및 금속이온의 흡착능 측정

합성된 킬레이트고분자들의 구조는 적외선분광광도계(Nicolet, Model 5DX)을 이용하여 적외선흡수스펙트럼으로 확인하였으며, 이들 킬레이트고분자들의 배위기 도입율은 Kjeldahl법으로 측정된 질소함량과 Parr bomb-Volhard법으로 측정된 염소함량, 그리고 시료를 Parr bomb내에서 산화분해시켜 생성된  $SO_4^{2-}$  이온에  $BaCl_2$  수용액을 과량 가하여  $BaSO_4$  침전으로 만든 후, 이를 0.1M-EDTA 수용액으로 역적정하여 측정된 황함량(Carius-EDTA법)으로 추정하였다.

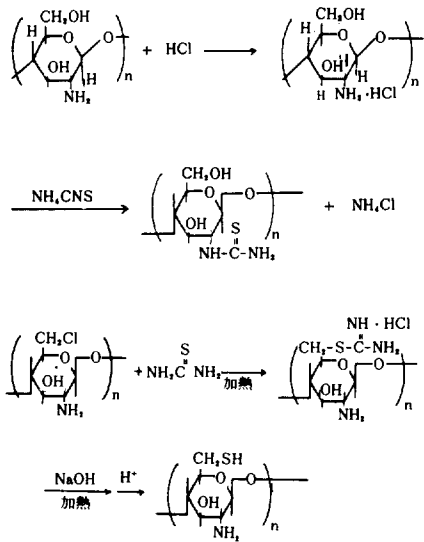
또 전보<sup>16</sup>와 같이 batch법을 이용하여 Cu(II), Cd(II), Hg(II), Cr(VI), Pb(II), U(VI)등의 금속이온 100 ppm 용액에 합성한 각각의 킬레이트고분자를 48시간동안 흡착시킨 후 흡착능을 측정하였다.

### 결과 및 고찰

#### 가교 N-Thioamido Chitosan과 가교 Mercapto Deoxy Chitosan의 합성

가교도가 0.145인 가교 chitin을 탈아세틸화하여 제조한 가교 chitosan은 반복기분단위당 0.635개의 1차 아미노기를 함유하며, '이로부터 가교 N-thioamide chitosan의 합성반응은 다음과 같이 진행된다.

또한 염소화도가 반복기분단위당 0.609인 가교 chloro deoxy chitosan으로부터 가교 mercapto deoxy chitosan의 합성반응은 다음과 같다.



합성된 이들 킬레이트고분자들의 구조를 적외선 흡수스펙트럼으로 검토하여 Fig. 1에 나타내었다. 가교 mercapto deoxy chitosan(C.chitosan-SH)의 경우는  $2580\text{ cm}^{-1}$ 에서 S-H 신축진동에 기인되는 흡수가 관측되고 있으며  $1020\text{ cm}^{-1}$ 에서의 1차 -OH기에 귀속되는 흡수가 약하게 관측되어 C-6 위치의 히드록시기 대신에 thiol기가 치환도입되었음을 알 수 있다. 가교 N-thioamido chitosan(C.chitosan-CSNH<sub>2</sub>)의 경우에는  $1150\text{ cm}^{-1}$ 에서  $\text{>C=S}$ 기에 귀속되는 흡수와  $1200\text{ cm}^{-1}$ 에서의 2차 아민의 C-N 신축진동에 기인되는 흡수가 비교적 강하게 관측되고 있어서 C-2 위치의 1차 아미노기에서 thioamide 결합이 형성되었음을 알 수 있다.

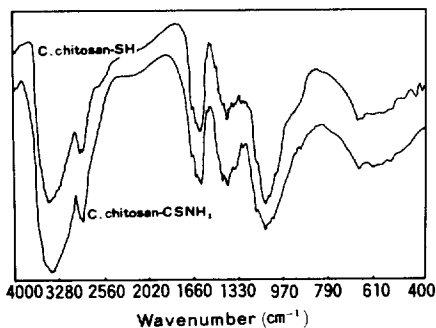


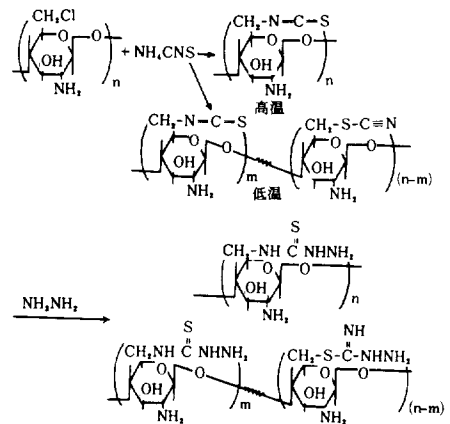
Fig. 1. IR spectra of crosslinked mercapto deoxy and N-thioamido chitosan.

또한 이들 킬레이트고분자들을 각각 Kjeldahl 법, Carius-EDTA 법, Parr bomb-Volhard 법으로 측정한 질소, 황, 염소함량으로부터 반복기본단위의 분자식을 추정하고 이로부터 각각의 배위기 도입률을 계산하였으며, 가교 chitosan과 가교 chloro deoxy chitosan의 질소 및 염소함량과 비교하여 Table 1에 나타내었는데 가교 mercapto deoxy chitosan의 경우에는 염소가 검출되지 않아서 미반응한 잔존염소들도 가수분해되었음을 알 수 있다.

이들 킬레이트고분자의 thiol 및 N-thioamide 배위기 도입률은 반복기본단위당 각각 0.624와 0.540이었다(이들 킬레이트고분자들을 각각 C.chitosan-SH와 C.chitosan-CSNH<sub>2</sub>로 약함).

#### 가교 Chitosan의 Thiosemicarbazide유도체의 합성

가교 chloro deoxy chitosan으로부터 thiosemicarbazide 유도체의 합성반응은 다음과 같이 ammonium thiocyanate와의 반응온도에 따라 2가지 구조의 thiosemicarbazide 유도체가 생성된다.



즉, dimethylformamide 용매중에서의 가교 chloro deoxy chitosan과 ammonium thiocyanate의 저온(비등온도(158℃)이하)에서의 반응생성물은 thiocyanate기와 isothiocyanate기가 함께 치환도입된 공중합체적인 구조이며, 고온(비등온도)에서는 도입된 thiocyanate 기가 열역학적으로

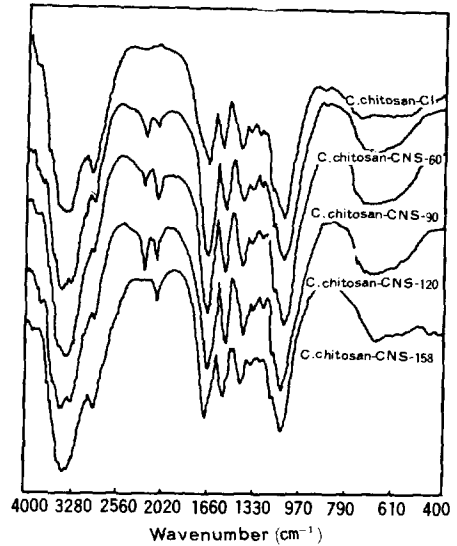
**Table 1.** Elemental Analysis of Crosslinked Chitosan and Their Thioamide, Chloro and Mercapto Derivatives

	Degree of reaction		N <sup>a</sup> %	S <sup>b</sup> %	Cl <sup>c</sup> %
Crosslinked chitosan	0.635	Calcd	7.74	-	-
		Found	7.41	-	-
Crosslinked N-thioamido chitosan	0.540 <sup>d</sup>	Calcd	8.99	5.28	-
		Found	8.98	5.27	-
Crosslinked chloro deoxy chitosan	0.609	Calcd	6.99	-	10.78
		Found	6.99	-	10.68
Crosslinked mercapto deoxy chitosan	0.624 <sup>e</sup>	Calcd	7.17	6.24	0
		Found	7.17	6.22	0

<sup>a</sup> : Determined by Kjeldahi method.  
<sup>b</sup> : Determined by Carius-EDTA method.  
<sup>c</sup> : Determined by Parr bomb-Volhard method.  
<sup>d</sup> : Calcd for  $(C_8H_{13}O_5N)_{0.125}(C_6H_{11}O_4N)_{0.206}C_6H_{10}O_4NCSNH_2)_{0.246}(C_8H_{12}O_5N)_{0.106}(C_6H_{10}O_4N)_{0.084}C_6H_{12}O_4NSH)_{0.099}(C_3H_6O_4N)_{0.145} \cdot 0.5H_2O)_n$ .  
<sup>e</sup> : Calcd for  $(C_8H_{13}O_5N)_{0.121}(C_8H_{12}O_4NSH)_{0.138}C_6H_{11}O_4N)_{0.210}(C_6H_{10}O_3NSH)_{0.241}(C_8H_{12}O_5N)_{0.106}C_6H_{10}O_4N)_{0.184}(C_3H_6O)_{0.145} \cdot 0.5H_2O)_n$ .

안정된 isothiocyanate기로 전위되어<sup>17,18</sup> 가교 isothiocyanate deoxy chitosan만이 얻어지고, 이를 에탄올용매중에서 hydrazine과 반응시키면 중간 생성반응물의 구조에 따라 각각의 가교 chitosan의 N-thiosemicarbazide 유도체와 N,S-thiosemicarbazide의 혼합유도체가 생성된다.

따라서 반응온도에 의존하는 thiocyanate 기와 isothiocyanate 기의 치환도입반응을 고찰하기 위해서 반응온도를 60°C, 90°C, 120°C, 158°C(비등온도)로 각각 조절하여 합성한 가교 chloro deoxy chitosan과 ammonium thiocyanate의 반응생성물(이들을 반응온도에 따라 각각 C. chitosan-CNS-60, C. chitosan-CNS-90, C. chitosan-CNS-120, C. chitosan-CNS-158로 약함)들의 구조를 적외선흡수스펙트럼으로 검토하여 가교 chloro deoxy chitosan의 경우와 함께 Fig. 2에 나타내었다. 비등온도보다 낮은 온도에서 반응시켜 합성한 C. chitosan-CNS-60, C. chitosan-CNS-90, C. chito-



**Fig. 2.** IR spectra of crosslinked chloro, thio and isothiocyanate deoxy chitosan.

san-CNS-120의 경우에는 2160cm<sup>-1</sup>에서 thiocyanate기의 C≡N 신축진동에 기인되는 흡수와 2060 cm<sup>-1</sup>에서의 isothiocyanate기의 -N=C=S 비대칭 신축진동에 기인되는 흡수가 함께 관측되고 있고 750cm<sup>-1</sup>에서의 C-Cl 신축진동에 기인되는 흡수가 약하게 관측되어져 가교 chloro deoxy chitosan의 C-6 위치의 염소와 이들 thiocyanate 기와 isothiocyanate 기가 함께 치환도입되었음을 알 수 있으며, 비등온도에서 합성한 C. chitosan-CNS-158의 경우에는 2060 cm<sup>-1</sup>에서 isothiocyanate 기의 -N=C=S 비대칭 신축진동에 기인되는 흡수만이 관측되고 750 cm<sup>-1</sup>에서의 C-Cl 신축진동에 기인되는 흡수가 거의 관측되지 않아서 반응온도의 상승과 더불어 이들 작용기들의 치환도입 반응성은 향상되며, 비등온도에서는 도입된 thiocyanate 기가 안정된 isothiocyanate 기로 전위되어지는 것을 알 수 있다.

이들 중간반응생성물들을 에탄올용매중에서 hydrazine과 반응시켜 합성한 가교 chitosan의 thiosemicarbazide 유도체들의 구조를 적외선흡수스펙트럼으로 검토하여 Fig.3에 나타내었는데, C.

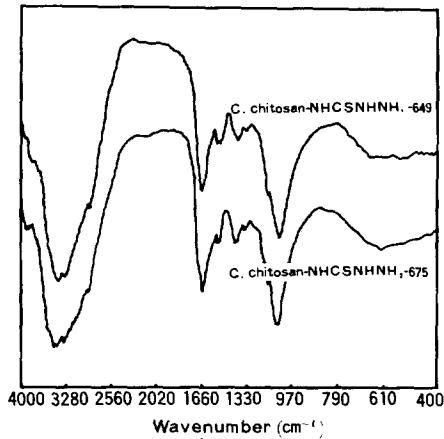


Fig. 3. IR spectra of thiosemicarbazide derivatives of crosslinked chitosan.

chitosan-CNS-120으로부터 합성한 가교 chitosan의 thiosemicarbazide 유도체(C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-646)의 경우에는 1150cm<sup>-1</sup>에서의  $\text{C}=\text{S}$ 기에 귀속되는 흡수와 1680cm<sup>-1</sup>에서의 C=N 신축진동에 기인되는 흡수가 관측되어져 N,S-t-thiosemicarbazide 배위기가 함께 도입된 킬레이트고분자임을, 또 isothiocyanate기만을 함유한 C. chitosan-CNS-158로부터 합성한 가교 chitosan의 thiosemicarbazide 유도체(C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-675)의 경우에는 1150cm<sup>-1</sup>에서의  $\text{C}=\text{S}$ 기에 귀속되는 흡수만 관측되어져 N-thiosemicarbazide 배위기만을 함유한 chitosan계 킬레이트고분자임을 알 수 있다.

또한 각각의 반응온도에서 합성한 C. chitosan-CNS-60, C. chitosan-CNS-90, C. chitosan-CNS-120, C. chitosan-CNS-158 등의 중간반응생성물들과 이들로부터 합성한 가교 chitosan의 thiosemicarbazide의 유도체 킬레이트고분자들의 Kjeldahl 법, Carius-EDTA법, Parr-bomb-Volhard 법으로 측정된 질소, 황, 염소들의 함량을 가교 chloro deoxy chitosan의 경우와 함께 Table 2에 나타내었는데, 중간반응생성물들의 경우에 반응온도가 높을수록 질소와 황의 함량은 증가하며 염소함량은 상대적으로 감소되어져 thiocyanate기와 isothiocyanate 기의 치환도입반응의 온도의존성을

Table 2. Elemental Analysis of Chloro, Thio and Isothiocyanato Deoxy Chitosan and Their Thiosemicarbazide Derivatives

	N <sup>a</sup> %	S <sup>b</sup> %	Cl <sup>c</sup> %
C. chitosan-Cl	6.99	-	10.68
C. chitosan-CNS-60	8.26	3.49	6.48
C. chitosan-CNS-90	9.22	5.84	3.83
C. chitosan-CNS-120	9.69	6.95	2.58
C. chitosan-CNS-158	9.71	7.00	2.52
C. chitosan-NHCSNHNH <sub>2</sub> -344	15.13	3.44	0.65
C. chitosan-NHCSNHNH <sub>2</sub> -567	14.89	5.67	0.53
C. chitosan-NHCSNHNH <sub>2</sub> -646	15.20	6.46	0.52
C. chitosan-NHCSNHNH <sub>2</sub> -676	15.40	6.75	0.44

<sup>a</sup>: Determined by Kjeldahl method.

<sup>b</sup>: Determined by Carius-EDTA method.

<sup>c</sup>: Determined by Parr bomb-Volhard method.

알 수 있으며, 이들과 hydrazine을 반응시켜 합성한 가교 chitosan의 thiosemicarbazide 유도체 킬레이트고분자들의 경우에는 질소함량이 급증하고 황 함량은 약간 감소하여 thiosemicarbazide 기가 도입되어졌음을 알 수 있으며, 잔존 염소함량이 크게 감소하여 염소와 아미노기와의 치환도입반응도 동반되었음을 알 수 있고, 이들 킬레이트고분자들의 황 함량은 중간반응생성물들의 반응온도와 비례하고 있다(이들 킬레이트고분자를 황 함량에 따라 C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-344, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-567, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-646, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-675로 약함).

#### 금속이온의 흡착능

가교 chitosan의 C-6 위치의 히드록시기 대신에 S-thiosemicarbazide 구조와 N-thiosemicarbazide 구조의 배위기가 치환도입된 thiosemicarbazide 유도체 킬레이트고분자의 Cd(II), Pb(II), Cu(II), Hg(II), Cr(VI) 및 U(VI)등의 금속이온들에 대한 흡착특성을 금속이온용액의 pH변화에 따라 검토하였으며, 배위기의 함량변화에 따른 금속이온흡착능의 변화를 고찰하기 위해서 thiosemicarbazide 유도체 킬레이트고분자들의 황함량변화에 따른 영향을 검토하였다.

먼저 Cd(II)이온에 대해 황 함량이 다른 thiosemicarbazide 유도체 킬레이트고분자들인 C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-675, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-646, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-567, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-344들의 흡착특성을 pH 변화에 따라 검토하여 Fig.4에 나타내었는데, pH 증가와 더불어 흡착능은 증가하여 pH 4 이상의 영역에서는 평균화되는 흡착경향을 나타내고 있다. 또한 중성영역부근에서 이들 킬레이트고분자들은 각각 72 %, 44 %, 25 %, 17 % 정도의 최고 흡착능을 나타내어 황 함량의 증가에 따라 흡착능은 급격히 증가함을 알 수 있으며, 이는 도입된 배위기의 함량이 증가될 수록 엔트로피효과에 의해서 형성된 금속 킬레이트의 구조가 안정화하기 때문인 것으로 생각된다.

Pb(II)이온에 대한 이들 thiosemicarbazide계 킬레이트고분자들의 pH변화와 황 함량의 변화에 따른 흡착능의 변화를 Fig.5에 나타내었는데, Cd(II)이온의 경우에서와 같이 pH 증가와 더불어

흡착능은 증가하는 경향을 나타내고 있으며 황 함량이 증가 할 수록 흡착능은 현저히 증가되었다. Pb(II)이온의 이러한 흡착능의 증가는 도입된 배위기의 함량증가에 비해 다소 완만하여 thiosemicarbazide 배위기와 Pb(II)이온간의 금속 킬레이트 생성반응에서는 킬레이트안정성에 미치는 엔트로피효과가 크지 않음을 알 수 있다.

Thiosemicarbazide 구조의 배위기를 함유한 이들 킬레이트고분자들의 Hg(II)이온에 대한 흡착특성을 Fig.6에 나타내었는데, Hg(II)이온의 경우에는 pH변화에 관계없이 전 pH영역에서 98 % 이상의 우수한 흡착능을 나타내며 황 함량이 비교적 적은 C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-344의 경우에서만 pH 3 이하의 산성영역에서 흡착능이 약간 저하하는 경향을 보이고 있어서 도입된 thiosemicarbazide 배위기에 의해 흡착능이 현저하게 향상된 것을 알 수 있고, 이러한 흡착능의 향상은 Hg(II)이온에 대해 특히 친화성이 우수한 황계 배위자와 함께 아민계 배위자가 배위에 관

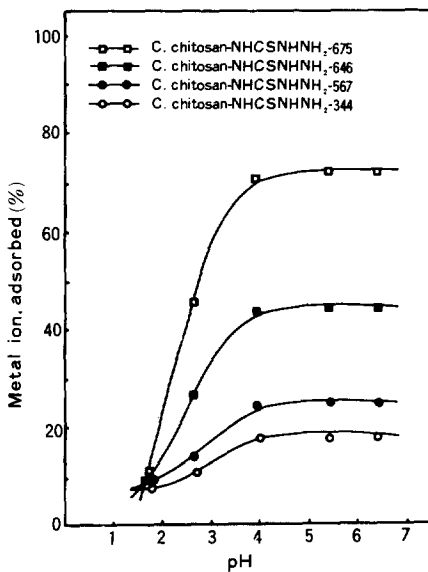


Fig. 4. The adsorption rate of Cd(II) with the variation of pH to the C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-675, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-646, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-567, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-344.

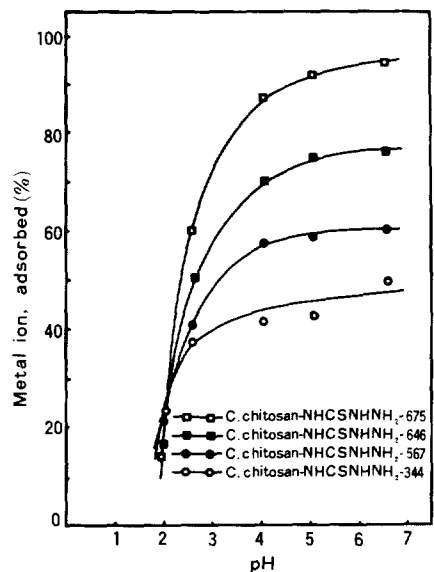


Fig. 5. The adsorption rate of Pb(II) with the variation of pH to the C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-675, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-646, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-567, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-344.

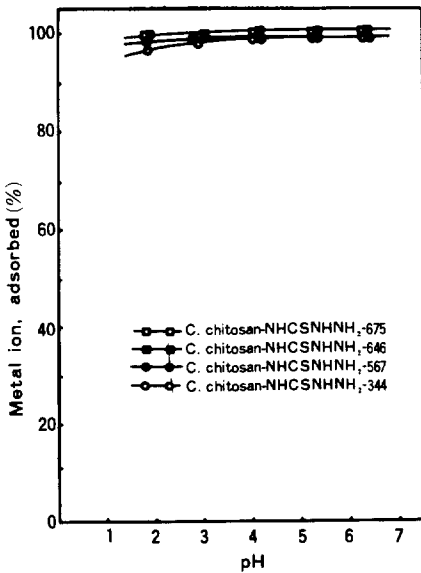


Fig. 6. The adsorption rate of Hg(II) with the variation of pH to the C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-675, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-646, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-567, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-344.

여하여 안정한 킬레이트구조를 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

Cu(II)이온의 경우에도 이들 thiosemicarbazide계 킬레이트고분자들의 황 함량변화에 따른 흡착능의 변화를 pH변화에 따라 검토하여 Fig.7에 나타내었는데 pH 1 부근의 산성영역에서도 배위기함량의 증가에 따른 흡착능의 증가가 현저하고, pH 증가와 더불어 흡착능은 급격히 증가되어져 상당한 pH 의존성을 나타내었다.

산소계 양이온 원자단인 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>이온형태로 존재하는 U(VI)에 대한 이들 킬레이트고분자들의 흡착특성을 pH 변화와 황 함량변화에 따라 검토하여 Fig. 8에 나타내었는데, U(VI)의 경우에서도 pH 증가와 더불어 흡착능은 급격하게 증가되어 C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-675, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-646, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-567 들은 중성영역부근에서 거의 100%에 가까운 흡착능을 보이고 있고, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-344의 경우에도 90% 정도의 흡착능을 나타내

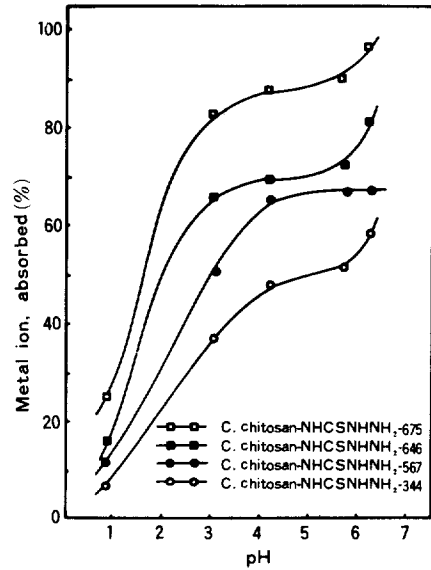


Fig. 7. The adsorption rate of Cu(II) with the variation of pH to the C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-675, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-646, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-567, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-344.

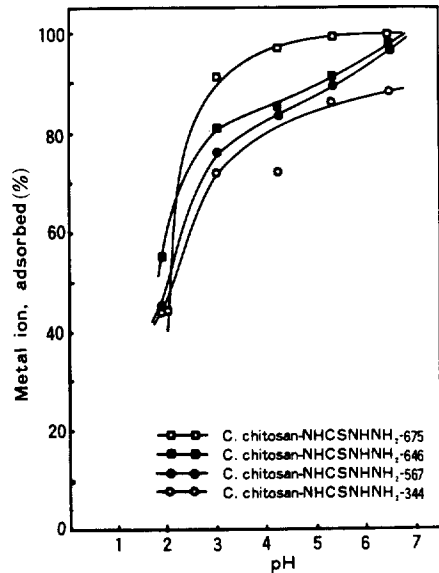


Fig. 8. The adsorption rate of U(VI) with the variation

었다. 또한 이들 thiosemicarbazide계 킬레이트고분자들은 pH 2 부근의 산성영역에서도 45% 정도의 흡착능을 보이며 각 pH에서의 황 함량증가



에 따른 흡착능의 증가경향이 다소 완만하나 C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-675만은 월등히 향상되었다.

수용액중에서 산소계 음이온 원자단인 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 이온이나 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온형태로 존재하는 Cr(VI)에 대한 thiosemicarbazide계 킬레이트고분자들의 흡착특성을 pH변화와 황 함량의 변화에 따라 검토하여 Fig.9에 나타내었는데, Cr(VI)는 다른 금속이온들의 경우와는 달리 pH3 부근의 산성영역에서 최대흡착능을 나타내는 특이한 흡착거동을 나타내고 있으며, thiosemicarbazide 배위기의 함량 증가에 따라 흡착능은 오히려 감소하는 특이한 경향을 보이고 있다. 이것은 Cr(VI)가 음이온 원자단의 형태로 이들 킬레이트고분자의 1차 아미노기와 히드록시기등과 정전기적인 이온결합을 형성하기 때문이며, 중성영역 부근에서는 프로톤이 첨가된 아미노기와 히드록시기의 생성이 불충분하고, pH 2 이하의 산성영역에서는 음이온 원

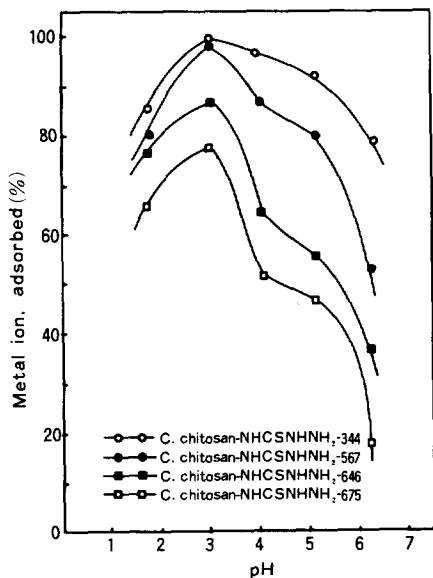


Fig. 9. The adsorption rate of Cr(VI) with the variation of pH to the C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-344, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-567, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-646, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-675.

자단들이 프로톤이 첨가된 이온으로 존재하게 되어 이온결합의 정도가 낮아지며, C-6 위치에 도입된 thiosemicarbazide 배위기중의 1차 아미노기는 전기음성도가 큰 황원자의 영향을 받아 이온결합에 관여하지 않기 때문에 thiosemicarbazide 배위기의 함량이 증가할 수록 히드록시기의 함량이 감소되어 흡착능이 저하하는 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 thiosemicarbazide계 킬레이트고분자의 배위기함량이 증가할 수록 금속이온의 흡착능은 증가하며, Cr(VI)는 이온결합의 정도가 낮아져서 흡착능이 저하하는 것을 알 수 있다.

또한 chitosan계 킬레이트고분자의 배위기종류에 따른 금속이온 흡착능의 변화를 검토하기 위하여 C-6 위치의 히드록시기 대신에 thiosemicarbazide 배위기가 치환 도입된 C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>-675(이하에서는 C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>로 약함)과 thiol 배위기가 치환도입된 가교 mercapto deoxy chitosan(C. chitosan-SH) 및 C-2 위치의 1차 아미노기에 thioamide 배위기가 결합된 가교 N-thioamido chitosan(C. chitosan-CSNH<sub>2</sub>) 킬레이트고분자들의 Cd(II), Pb(II), Cu(II), Hg(II), U(VI) 및 Cr(VI) 등의 금속이온들에 대한 흡착특성을 pH 변화에 따라 검토하였다.

이들 킬레이트고분자들의 Cd(II)이온 흡착특성을 pH변화에 따라 검토하여 Fig.10에 나타내었는데, C. chitosan-SH는 pH 증가와 더불어 흡착능이 증가하여 pH 5 이상의 중성영역부근에서는 평준화되어 45%정도의 흡착능을 나타내며, C. chitosan-CSNH<sub>2</sub>의 경우에도 pH증가에 따라 같은 경향의 흡착능 증가현상을 보이고 있으나 중성영역부근에서 28% 정도의 비교적 낮은 흡착능을 나타내었고, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>의 경우에는 pH변화에 따른 흡착경향은 유사하나 흡착능은 크게 향상되어 pH 4 이상의 영역에서는 72% 정도의 흡착능을 나타내었다. 이들 킬레이트고분자들의 흡착능을 가교 chitosan과 비교하면 C. chitosan-SH의 경우에는 큰 차가 없으나 C. chitosan-CSNH<sub>2</sub>의 경우에는 다소 저하하였는데,

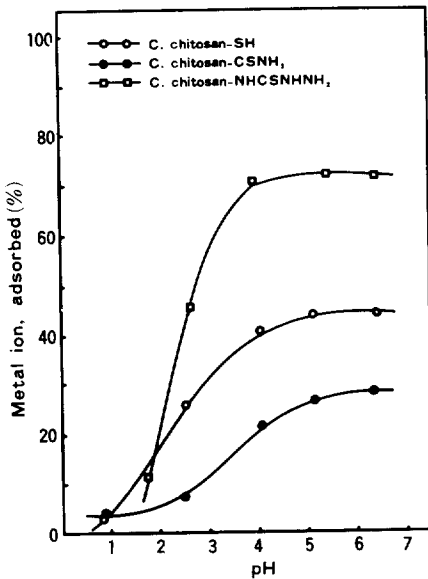


Fig. 10. The adsorption rate of Cd(II) with the variation of pH to the C.chitosan-SH, C.chitosan-CSNH<sub>2</sub> and C.chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>.

이는 C-6 위치의 1차 아미노기에 thioamide기가 결합되어 1차 아민 배위기의 함량이 감소되었고, 도입된 thioamide 배위기중의 1차 아민 배위기는 비교적 전기음성도가 큰 황원자의 영향으로 Cd(II)이온과의 배위결합에 크게 관여하지 않기 때문에 흡착능이 저하한 것으로 생각되며, C.chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>의 경우에는 C-6 위치에 도입된 thiosemicarbazide 배위기중의 1차 아미노기가 황원자의 영향을 적게 받아 Cd(II)이온과 안정한 킬레이트결합을 형성하여 흡착능을 크게 향상시키는 것으로 생각된다.

이들 각각의 배위기가 다른 chitosan계 킬레이트고분자들에 의한 Pb(II)이온의 흡착성은 Fig. 11에서 알 수 있는 바와 같이 C.chitosan-SH의 경우에는 pH 1 부근의 산성영역에서도 38% 정도의 흡착능을 나타내며 pH증가와 더불어 흡착능이 증가하여 pH 6 부근의 영역에서 68% 정도의 흡착능을 나타내었고, C.chitosan-CSNH<sub>2</sub>의 경우에는 pH 1 부근의 산성영역에서는 5% 정도의 낮은 흡착능을 보이나 pH 증가와 더불어

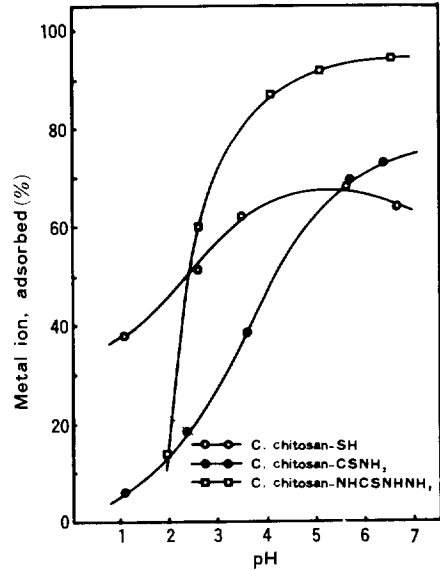


Fig. 11. The adsorption rate of Pb(II) with the variation of pH to the C.chitosan-SH, C.chitosan-CSNH<sub>2</sub> and C.chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>.

흡착능은 급격히 증대되는 높은 pH의존성을 나타내었으며, C.chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>의 경우에서도 pH변화에 따른 흡착경향은 같으나 흡착능은 월등히 향상되었다. 이들 킬레이트고분자들의 Pb(II)이온 흡착능을 가교 chitosan과 비교하면 C.chitosan-SH의 경우에 pH 3이하의 산성영역에서 흡착능이 상당히 증가되었으며, C.chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>와 C.chitosan-CSNH<sub>2</sub>의 경우에서도 현저히 향상되어져 도입된 황계 배위자가 Pb(II)이온과 안정한 킬레이트결합을 형성하여 흡착능이 향상된 것으로 생각되며 아민계 배위자가 함께 도입된 경우에는 이들의 배위관여에 의해 흡착능이 더욱 증대하는 것으로 고찰된다.

황계 배위자를 함유한 배위기가 도입된 이들 킬레이트고분자들의 Hg(II)이온에 대한 흡착특성은 특히 우수하여 pH 2.5이상의 영역에서는 거의 100%에 가까운 흡착능을 보이고 있으며, C.chitosan-SH의 경우에서만 pH 1 부근의 산성영역에서 흡착능이 약간 저하되어 90% 정도이나 가교 chitosan에 비하면 월등히 증가된 흡착특성

을 나타내고 있다(Fig.12). 이러한 흡착능의 현저한 증가는 Hg(II)이온과 친화성이 우수한 황계 배위자가 도입되어 Hg(II)이온과의 킬레이트안정성을 향상시키기 때문인 것으로 생각되며, 황계 배위자를 함유한 킬레이트고분자에서 관측되는 일반적인 현상과 일치하고 있다.

Cu(II)이온에 대한 이들 킬레이트고분자들의 흡착특성의 Fig.13에서 알 수 있는 바와 같이 pH 증가와 더불어 흡착능이 급격히 증가하는 경향을 나타내고 있으며, C. chitosan-SH의 경우에는 가교 chitosan과 비슷한 흡착능을 나타내나 C. chitosan-CSNH<sub>2</sub>의 경우에는 흡착능이 약간 저하하였고, C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>의 경우에는 pH 1 부근의 산성영역에서 흡착능이 약간 향상되었으나 그 이상의 pH영역에서는 C. chitosan-CSNH<sub>2</sub>와 비슷한 흡착거동을 나타내어 황계 배위자를 함유한 배위기의 도입효과가 크지 않았다. 이것은 chitosan계 킬레이트고분자의 경우에는 Cu(II)이온에 대해 chitosan의 기본배위기들이 안정한 킬레이트결합을 형성하기 때문에 배위기

의 도입에 따른 흡착능의 증가현상이 관측되지 않는 것으로 생각된다.

산소계 양이온 원자단인 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>이온 형태로 존재하는 U(VI)에 대한 이들 킬레이트고분자들의 pH변화에 따른 흡착특성은 Fig.14에 나타낸 바와 같이 pH증가와 더불어 흡착능은 증가하였으며, pH 4 이상의 영역에서 C.Chitosan-SH와 C. Chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>의 경우에는 거의 100%에 가까운 우수한 흡착특성을 보이며, C.Chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>의 경우에는 92% 정도의 흡착능을 나타내고 있다. 이들의 흡착능을 가교 chitosan과 비교하면 C. chitosan-SH와 C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>의 경우에는 흡착능이 증가되었으나 C. chitosan-CSNH<sub>2</sub>의 경우에는 흡착능이 약간 저하하였는데, 이는 산소계 양이온 원자단의 형태로 흡착되는 U(VI)는 주로 C-2 위치의 1차 아미노기와 배위결합을 형성하기 때문에 thioamide 배위기가 도입된 경우에 1차 아민 배위기의 함량이 감소되고, thioamide 배위기중의 1차 아민 배위자는 인접한 황원자의 영향으로 킬레이트형성

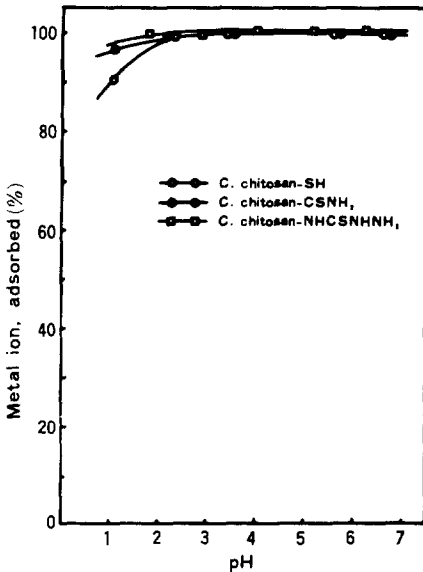


Fig. 12. The adsorption rate of Hg(II) with the variation of pH to the C. chitosan-SH, C. chitosan-CSNH<sub>2</sub> and C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>.

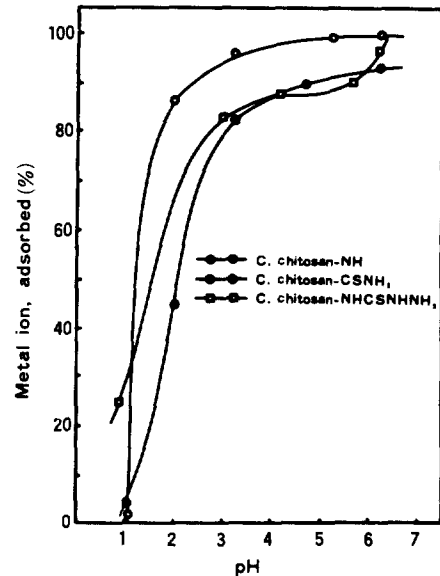


Fig. 13. The adsorption rate of Cu(II) with the variation of pH to the C. chitosan-SH, C. chitosan-CSNH<sub>2</sub> and C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>.

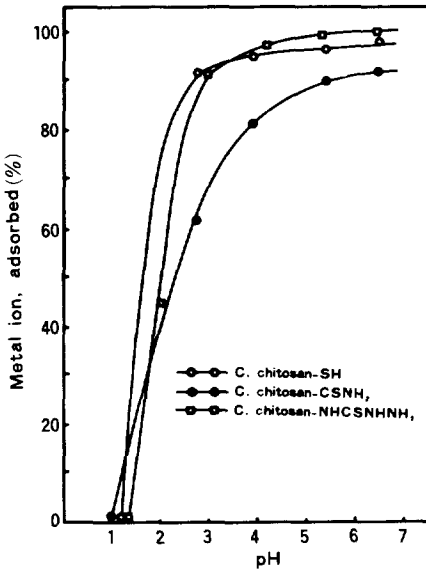


Fig. 14. The adsorption rate of U(VI) with the variation of pH to the C. chitosan-SH, C. chitosan-CSNH<sub>2</sub> and C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>.

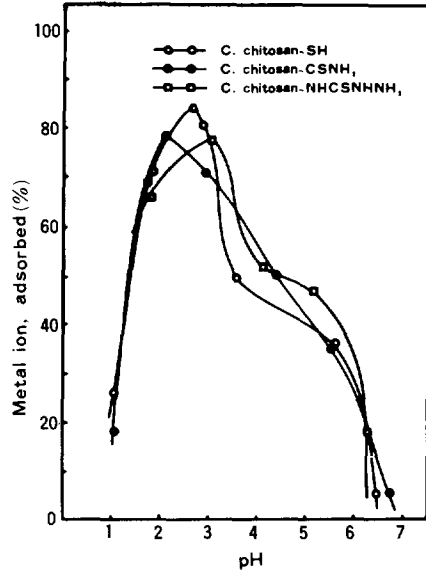


Fig. 15. The adsorption rate of Cr(VI) with the variation of pH to the C. chitosan-SH, C. chitosan-CSNH<sub>2</sub> and C. chitosan-NHCSNHNH<sub>2</sub>.

능이 저하되어 흡착능이 감소하는 것으로 생각된다.

수용액중에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 이온이나 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온같은 산소계 음이온 원자단으로 존재하는 Cr(VI)의 흡착특성도 pH변화에 따라 검토하여 Fig.15에 나타내었는데 이들 킬레이트고분자들에 있어서도 chitosan계 킬레이트고분자들의 경우와 마찬가지로 pH2~3의 산성영역에서 최대치를 나타내는 특이한 흡착경향을 나타내고 있다. 이러한 특이한 흡착거동은 아민계 및 히드록시계 배위기등에 프로톤이 첨가된 후 음이온 원자단의 형태로 정전기적인 이온결합을 형성하여 흡착되기 때문인 것으로 생각되며, 가교 chitosan에 비해서 최대흡착능이 저하한 것은 배위기의 도입에 의해 히드록시기의 함량이 감소하였고, 도입된 아민계 배위자는 인접한 황원자의 영향으로 이온결합의 정도가 낮아지기 때문인 것으로 고찰된다.

### 결 론

계접질에서 얻은 chitosan을 epichlorohydrin

으로 가교시킨후 탈아세틸화하여 제조한 가교 chitosan 의 염산염을 ammonium thiocyanate와 반응시켜 C-2 위치에 thioamide 배위기가 반복 단위당 54.0 % 도입된 N-thioamido chitosan을 합성하였으며, C-6 위치의 히드록시기가 염소로 치환된 가교 chloro deoxy chitosan을 thiourea와 반응시킨 후 가수분해하여 thiol 배위기가 반복 단위당 62.4 % 도입된 mercapto deoxy chitosan 과 가교 chloro deoxy chitosan을 dimethyl formamide 용매중에서 ammonium thiocyanate와 반응시켜 thiocyanate 및 isothiocyanate 기가 도입된 chitosan 유도체를 합성한 후, hydrazine을 부가하여 thiosemicarbazide 배위기가 도입된 가교 chitosan의 thiosemicarbazide 유도체를 각각 제조하였다.

이들 황계 배위자가 도입된 chitosan계 킬레이트고분자들의 Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II), Cr(VI) 및 U(VI)등의 금속이온 흡착특성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) Thiosemicarbazide 유도체 킬레이트 고분

## 참 고 문 헌

자의 Cd(II), Pb(II), Cu(II), U(VI)등의 금속이온 흡착능은 황 배위자의 함량증가와 금속이온 용액의 pH증가와 더불어 증가하였으나 Cr(VI)만은 pH 3 이상에서 반대의 경향을 나타내었고, Hg(II)이온의 흡착능은 황 배위자의 함량과 pH 변화에 관계없이 거의 100 % 정도이었다.

(2) Thiol 유도체 킬레이트 고분자는 금속이온 용액의 pH증가와 더불어 흡착능이 증가하여 pH 의존성이 큼을 알 수 있었고, 중성영역부근에서의 금속이온들의 흡착능크기의 순서는 Hg(II) > Cu(II) > U(VI) > Pb(II) > Cd(II) 이었으며 Cr(VI)만은 pH3 이상에서 흡착능이 급격히 감소하였다.

(3) N-Thioamide 유도체 킬레이트고분자의 Hg(II)이온 흡착능은 pH변화에 관계없이 거의 100 % 정도 이었으나 Cd(II), Pb(II), Cu(II), U(VI)등의 금속이온용액의 pH증가에 따라 흡착능이 증가하는 높은 pH의존성을 나타내었으며, Cr(VI)만은 pH2 부근에서 정도의 최대 흡착능을 나타내었다.

(4) 이들 킬레이트고분자들에 대한 Hg(II) 이온의 높은 흡착능은 Hg(II)이온에 대해 특히 우수한 친화성을 나타내는 황계 배위자가 도입되어 안정한 킬레이트결합을 형성하기 때문이다.

(5) Cr(VI)이온만의 특이한 흡착거동은 금속이온이 음이온 원자단의 형태로 존재하여 chitosan 계 킬레이트고분자의 1차 아미노기와 히드록시기 등과 주로 이온결합을 형성하기 때문이며, 황계 배위자의 함량이 높을 수록 1차 아미노기가 전기 음성도가 큰 황원자의 영향을 받아 이온결합의 정도가 낮아져 흡착능이 저하며, Cr(VI)이온은 양이온 원자단의 형태로 흡착되기 때문에 다른 금속양이온과 유사한 흡착거동을 나타낸다.

1. A. Hulanicki, *Talanta*, **14**, 1371(1967).
2. J. F. Dingman, K. M. Gloss, E. A. Milano, and S. Siggia, *Anal. Chem.*, **46**, 774(1974).
3. S. Hayashi, K. Sakai, K. Usami and K. Kotsuji, *Bunseki Kagaku*, **27**, 579(1978).
4. G. D. Jones, U.S. Patent, 3,867,360.
5. Overberger and Friedman, *J. Polym. Sci., A*, **3**, 3625(1965).
6. 大河原信, 大西義雄, 井本英二, 工化, 226 (1961).
7. 大河原信, 春木英二, 井本英二, 工化, **64**, 229 (1961).
8. 大河原信, 仲川勤, 井本英二, 工化, **60**, 73(1957).
9. H. P. Gregor, D. Dolar, and G. K. Hoeschele, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3675(1955).
10. I. M. Klotz and R. E. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3862(1959).
11. T. Miyamoto, H. Ito, M. Sugitani, and H. Inagaki, *Sen-i Gakkaishi*, **34**, 49(1978).
12. T. Miyamoto, M. Sugitani, H. Ito, T. Kondo, and H. Inagaki, *Sen-i Gakkaishi*, **34**, 50(1978).
13. 北條舒正, 工化, **59**, 631(1956).
14. 北條舒正, 工化, **61**, 1514(1958).
15. 北條舒正, 工化, **62**, 1145(1959).
16. 金用茂, 崔奎碩, *Polymer(Korea)*, **9**, 417(1985).
17. G. D. Jones, U. S. Patent, 3,947,427(1976).
18. H. C. Lange, U. S. Patent, 4,028,344(1977).