

## 마이크로 에멀전 계면을 통과하는 광유발전자의 양자수득률

朴 龍 泰

경북대학교 자연대 화학과

(1982. 9. 27 접수)

## Quantum Yield of Photoinduced Electron Transfer Across Microemulsion Interfaces

Yong-Tae Park

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 635, Korea

(Received September 27, 1982)

**요 약.** 태양에너지의 한 저장방법으로 녹색식물의 광합성을 모방한 계, 마이크로 에멀전 (microemulsion)을 고안하였으며, 이때 광에 의해서 유발된 전자가 계면을 통하는 능력을 측정하였다. 광증감제로 류테니늄비피리딘 착물[Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>을 사용, 전자공여체 EDTA와 함께 물층에, 전자수용체 HV<sup>2+</sup>(Hexadecyl violagen)이 계면에 각각 존재할때 광에 의한 전자전이에따르는 HV<sup>+</sup>형성수득률은 0.12이었다. 또 계면에 BNA<sup>+</sup>(Benzyl nicotinamide)를 넣고 유층에 아조(azo)화합물을 넣었을 때는 azobenzene의 환원되었는데, 이때 양자수득률이 줄었다. ( $\Phi=0.0016$ ) 양이온 마이크로 에멀전과 음이온 마이크로에멀전의 광유발 전자전이 능력을 비교하였다. 광증감제로 유기염료인 로즈벤갈(Rose bengal)을 시험하였는데, 류테니늄착물보다 낮지 않았지만 광유발 전자가 계면에 전이되는 것을 알았다.

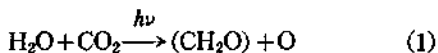
**ABSTRACTS.** Devices that mimic the natural photosynthetic pathway are of considerable interest as fuel sources. Quantum yield of viologen radical formation in several water-in-oil microemulsion system were measured. The yield of hexadecylviolagen radical formation in microemulsion system using EDTA as an electron donor, ruthenium bipyridinium complex as photosensitizer, and hexadecylviolagen as an electron acceptor was 12%. When benzylnicotinamide was inserted in the interface of the microemulsion and azo compound was dissolved in oil face, the quantum yield of hydroazo compound was 0.16. Organic dye (Rose bengal) was used as photosensitizer for the photoinduced electron transfer reaction. In anionic microemulsion no electrontransfer was observed.

### 1. 서 론

인간문명발달에 있어서 에너지는 매우 중요한 역할을 하고 있으니 이 에너지를 개발한다는 것은 매우 중요한 과제라고 생각된다. 핵에너지에 대해 문제점이 제시되고 있는 이 때에 태양에너지를 전환축적한다는 것은 매우 가치있는 일이라 하겠다. 태양에너지 저장에는 여러가지 방법이

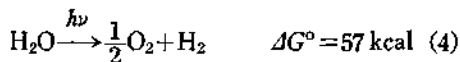
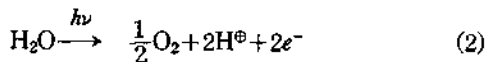
있지만<sup>1</sup>, 식물의 광합성계를 모방하여 인공광합성계에 의한 태양에너지 저장을 생각하게 되었다<sup>2</sup>. 이방법은 광산화환원에 의한 에너지 변환이라고 할 수 있는데, 이를 위하여 식물의 광합성 메카니즘을 이해하는 것이 필요하다. 녹색식물의 광합성은 지구상의 모든 생명체의 근본이 되는 과정이다. 광합성계는 식물의 뿌리에서 흡수한 물을 chlorophyll이 흡수한 빛에너지를 이용

하여 수소와 산소로 분해시킨다. 산소는 대기중에 내보내고 수소는 이산화탄소와 결합하여 탄수화물을 이룬다. (화학방정식 1)



하지만 광합성계는 단계적이고 또 일시에 일어나는 복잡한 과정이다<sup>3,4</sup>. 근본적으로 태양에너지를 화학적에너지로의 양자적 변환하는 광화학적 과정과 곧 암(dark)반응이 따르는 과정으로 나눌 수 있다. 상세한 메카니즘은 알 수 없지만 두개의 광활성부분이 있다. 광합성계 I과 광합성계 II Fig. 1를 보면, 광합성계 II에서 들뜬색소(pigment)는 전자전달계에 전자를 주고(plastiquinone, cytochrome f 등) 전자구멍으로 남는다. 산화된 이 종이 어떤축매(미발견)의 관여로 물을 산화하여 산소를 발생시킨다. 또 광합성계 I에서 들뜬색소는 제이의 전자전달계에 전자를 주어 ferredoxin 과 NADP(nicotinamide adenine dinucleotide phosphate)를 연속적으로 환원하고 자기는 광합성 II에서 전자를 받는다<sup>4</sup>. 환원된 NADP는 Calvin Cycle 이라고 알려진 암반응에서 CO<sub>2</sub>를 환원하여 탄수화물을 생성한다<sup>3</sup>. 광합성계 II는 결국 물을 산화하여 분자산소를 내는 것이다(방정식 2). 또 광합성계 I에 유도된 환원력은 pH 7에서 H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> 산화환원의 전기화학적 포텐셜과 같다. (Ferredoxin의 표준전기화학적 환원포텐셜은 -0.4 vs NHE). 따라서 녹색식물이 환원한 Ferredoxin은 분자상태 수소생성에 상당한다. (방정식 3) 전반응을 종합하면 빛에 의해 물이 분해하여 산소와 에너지라고 할

수 있는 수소를 생성한 셈이다.



광합성의 원리는 광증감제에 의한 전자전달이니<sup>5</sup> 인공광합성계는 chlorophyll을 모방한 광증감제와 전자수용체가 있어야 된다(Fig. 2 참조). 들뜬광증감제(S\*)는 전자를 전자수용체(A)에 주어 A<sup>-</sup>을 생성하고 산화된 광증감제는 다른 전자공여체(D)을 산화하여 D<sup>+</sup>을 만들면서 자신은 원상태로 돌아온다. A<sup>-</sup>과 D<sup>+</sup>는 각각 적당한 축매 존재하에서 물을 환원 산화 할 수 있어야 된다<sup>4</sup>. 이와 같이 물 만 반응하고 다른 반응물은 재생되어야한다. 이것은 빛에 의해 에너지가 높아지는 반응이라 하겠으며, 전자와 전자구멍이 생성되어 그 역반응이 빠를것을 기대하는데, 이를 막기 위하여 생체의 경우를 모방하여 막세포막(membrane)이 하는 일을 베시클(vesicle)이나 마이크로 에멀전으로 역반응을 저해하려고 시도 한바 있다<sup>6,7</sup>. 여기서의 마이크로 에멀전을 사용했을때 광유발된 전자의 전달특성과 양자수득률을 측정하였다. 또 광증감제로 유기염료를 사용하였는데 그 결과에 대하여 논하려 한다.

2. 실험

시약, 사용한 물은 2회증류하였으며 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>EDTA (sigma), Ru(bipy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (sigma), 로즈벤갈(Aldrich) Dodecyl ammonium propionate (sigma), toluene, methyl viologen (sigma) 등은 시약회사에서 구입하여 사용하였으며 Hexadecyl viologen는 hexadecyl chloride와 4,4'-bi-

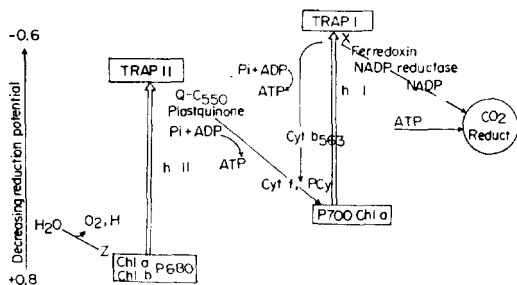


Fig. 1. Electron transfer (Z-scheme) in photosynthesis.

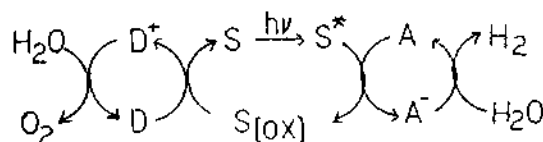


Fig. 2. Scheme of photosensitized electron transfer process

pyridine에서 합성하여 사용하였다.

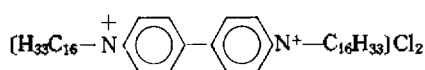
**사용기기.** 광원은 공냉식  $X_e$ -등을 사용하였으며 (900W) Cary 14 uv-vis spectrophotometer를 사용하였다.

**마이크로 에멀전 제조.** Table 1, 3에 기록되어 있는 반응물을 시험관에 넣고 용액모양으로 될때 까지 Vortex-Stirrer로 혼합한다. 이 마이크로 에멀전을 콕크(cock)로 외계와 차단할 수 있게 제작된 uv-cuvette (1cm path, 3ml 용량들이)에 넣어 알콘가스로 공기를 제거한다. 이것

Table 1. Quantum yield of Viologen radical or hydrazonebenzene formation with photosensitizer, [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> in microemulsion system.

Exp. No.	System	Reactants	Quantum yield
1	Micro-emulsion	EDTA (0.3M, 150μl)	1.2 × 10 <sup>-1</sup>
	Water-in-oil	[Ru(bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> (0.01M, 21μl) HV <sup>2+</sup> (1.9mg) DAP (220mg) toluene (2.9ml)	
2	Micro-emulsion	EDTA (0.3M, 150μl)	1.6 × 10 <sup>-3</sup>
	Water-in-oil	[Ru(bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> (0.01M, 21μl) BNA <sup>+</sup> (3.6mg) DAB (5 × 10 <sup>-5</sup> M) toluene (2.9ml)	
3	Micro-emulsion	SDS (47.4mg)	1.6 × 10 <sup>-3</sup>
	Water-in-oil	BNA <sup>+</sup> (3.6mg) EDTA (0.3M, 0.09ml) [Ru(bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> (0.01M, 21μl) Pentanol-1 (2.2ml) DMAAB in Cyclohexane (4.3ml, 5.0 × 10 <sup>-5</sup> M)	

HV<sup>2+</sup> : 1, 1'-dehexadecyl-4, 4'-pyridinium chloride



DAP : dodecyl amonium propionate

BNA<sup>+</sup> : benzyl-nicotine amide

DAB : Dimethylaminoazobenzene,

SDS : Sodium dodecyl sulfate

Table 2. Quantum yield of Viologen radical formation with dye photosensitizer, Rose bengal in microemulsion systems.

Exp. No.	System	Reactants	Quantum yield
4	Micro-emulsion	EDTA (0.3M, 0.15ml)	1.1 × 10 <sup>-2</sup>
	Water-in-oil	RB (8.9 × 10 <sup>-4</sup> M, 60μl) DAP (220mg) HV <sup>2+</sup> (1.9mg) toluene (2.9ml)	
5	Micelle turbid emulsion	EDTA (0.3M, 0.15ml) RB (8.9 × 10 <sup>-4</sup> M, 6μl)	1.8 × 10 <sup>-2</sup>
		DAP (220mg) HV <sup>2+</sup> (1.9mg) H <sub>2</sub> O (2.9ml)	
6	Solution	EDTA (0.3M, 0.15ml) RB (8.9 × 10 <sup>-4</sup> M, 60μl)	1.6 × 10 <sup>-3</sup>
		MV <sup>2+</sup> (0.9 × 10 <sup>-3</sup> M) H <sub>2</sub> O (2.9ml)	
7	Microemulsion	EDTA (0.3M, 0.15ml)	5.6 × 10 <sup>-3</sup>
	Water-in-oil	RB (8.9 × 10 <sup>-4</sup> M) DAP (220mg) MV <sup>2+</sup> (0.9 × 10 <sup>-3</sup> M) toluene (2.9ml)	

RB : Rose bengal, MV<sup>+</sup> : Methyl viologen chloride

을  $X_e$ -등에 노출한다.

**Actinometry.** 빛은 황산구리수용액 (0.4M Cu SO<sub>4</sub>, path 10cm)으로 여과되고 다시 corning glass filter (corning 5-57, 5mm, 3-72, 3mm)로 여과되어 440~550nm 광만 나온다. 광의 세기는 Reineke's salt actinometry<sup>8</sup>로 측정하였다. Reineke's salt (potassium) (0.15g)을 물 10ml에 녹이고 (0.045M) 이용액 3ml을 uv-cuvette<sup>2</sup>에 넣는다. 빛이 들어가는 창이 2cm로 하였다. 이용액을 30sec 동안 조사(irradiation)한 후 0.1ml를 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이 0.5M HClO<sub>4</sub>용액에 녹인용액 (0.1M) 2.9ml로 묽힌다. 대조되는 용액은 조사(irradiation)하지 않은 용액으로서 위와 같이 만든다. 3번 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다. Actinometry 용액의 450nm 근처에서 양자수득률은 ( $\phi_{452}$ =0.31) 452 nm에서 값에

Table 1. Measurement of light intensity

No.	Volume (ml)	Irr. time (sec)	$\Delta A$	$SCN \times 10^5$	$I \times 10^7$
1	3	30	0.235	5.47	5.3
2	2.9	30	0.245	5.70	5.3
3	2.8	30	0.250	5.81	5.2

$$\text{light intensity} = 5.3 \times 10^{-7} \text{ ein/sec/2cm}^2$$

서 벗어남이 거의 없다<sup>8</sup>. 광에 의해 생긴  $SCN^{\ominus}$ 은  $Fe^{3+}$ 과 반응시켜  $\epsilon_{450} = 4.3 \times 10^3$  값에서 구했다. 빛의 세기는  $5.3 \times 10^{-7} \text{ ein/s/2cm}^2$ 이 었다.

**광반응** Actinometry로 광세기를 정한 후 위에서 제조한 마이크로 에멀전을 같은 위치에 두고 일정한 간격으로 조사하고  $HV^+$  radical 생성 농도(실험 1의 경우)를 uv-spectrometer로 측정하였다. ( $\epsilon_{735} = 2500 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>10</sup> 반응후에도 광의 세기를 측정하였는데 큰 변화가 없었다( $\pm 5\%$ )이 내임.

### 3. 결과 및 고찰

전자와 전자구멍을 분리하는 계를 만들기 위하여 마이크로 에멀전을 다음과 같은 반응물을 넣고 만들었다. 전자공여체로  $0.3 M (NH_4)_3EDTA$  수용액 (pH=8.5)  $0.51 \text{ ml}$ , 광증감제로  $0.01 M (Ru(bipy)_3)Cl_2$ , (tris-(2,2'-bipyridine)-ruthenium chloride) ( $\lambda_{max} = 453 \text{ nm}$ ) 수용액  $21 \mu\text{l}$ , 전자수용체로  $HV^{2+}$  (Hexadecylviologen)  $1.9 \text{ mg}$ , 과 계면활성제로 DAP (dodecylammonium propionate)  $220 \text{ mg}$  들을 톨루엔  $2.9 \text{ ml}$  과 함께 시험관에 넣어 용액모양이 될때 까지 vortex-stirrer로 혼합하였다. 이때 마이크로 에멀전의 크기는  $20 \sim 30 \text{ \AA}$  될것이다? 이 용액을  $1 \text{ cm}$  의 uv-cuvette에 넣고 알콘가스로 공기를 몰아낸 (15분소요). 다음 일정시간간격 동안 청색빛 ( $440 \text{ nm}$ 에서  $550 \text{ nm}$ , 광세기  $4.1 \times 10^{-7} \text{ ein/s}$ )으로 조사하여 (irradiation)  $HV^+$ 의 흡수파장인  $735 \text{ nm}$ 에서 ( $\epsilon_{735} = 2500 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) 흡수를 측정하였다. 이때 환원된  $HV^+$ 을 관찰할 수 있었는데 그 양자수득률은  $1.2 \times 10^{-1}$ 이 었다 (Table 2). 이때 일어난 반응은 Fig. 3에 나타내었다. 마이크로에멀전의 내부 수층에 녹아있는 광증감제, Ruthen-

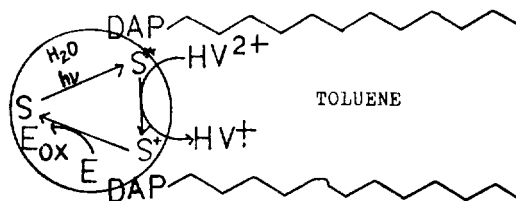


Fig. 3. Photoinduced electron transfer in cationic water-in-oil microemulsion, S=sensitizer,  $HV^{2+} = 1, 1$ -dihexadecyl-4,4-bipyridinium chloride, DAP=dodecylammonium propionate.

ium 착물(S, 가시부에서 흡수파장  $453 \text{ nm}$ )이 빛을 흡수하여 들뜬상태( $S^*$ )가 되고 전자를 계면에 있는  $HV^{2+}$ 에 주어  $HV^+$  cation radical이 되고 자신은 산화된 상태( $S^+$ )가 된다. 다시  $S^+$ 는 전자공여체 EDTA에서 전자를 받아 원상태로 돌아가고 EDTA는 산화된다. 이때 광증감제의 농도는 변함이 없었다. 또 생성된 청색  $HV^+$ 은 산소를 넣으니 없어졌다<sup>11</sup>. 따라서 EDTA에서 나온 전자가 계면에 전달되는 것을 시험한 결과가 된다. 이때 양자 수득률도 매우 높았다. EDTA의 산화생성물은 광증감제에 전자를 주고 탈이산화탄소와 탈포름알데히드가 되었다 하겠다<sup>12</sup>.

전자가 물층의 전자공여체에서 계면을 통과하여 유층으로 전이 되는것을 시험할 목적으로 계면에다가 NADP와 유사한 BNA (benzyl nicotinamide)을 넣고 유층에는 azo 화합물, *p*-dimethylamina azobenzene (DMAAB)을 넣어 이것이 환원되는가를 시험하였다 (Table 2, 실험번호 2 참조). 이 마이크로에멀전을 앞에서와 같이 광으로 조사하니  $402 \text{ nm}$ 에서 (DMAAB의  $\lambda_{max}$ ) 감소가 있었다. 실험 1의 경우보다는 양자수득률이 떨어졌지만 전자전이는 관찰 할 수 있었다 ( $\Phi = 1.6 \times 10^{-3}$ ). 여기된 광증감제,  $Ru^{2+}$  착물은 계면에 있는 BNA<sup>+</sup>에 전자를 주고, 이 환원된 BNA는 계면을 떠나 유층에 가서(전하없음) DMAAB를 환원하여 히드로 아조 화합물이 되었다. (Fig. 4 참조) 반응후  $I_2$ 나  $H_2O_2$ 을 가하니 dimethylaminoazobenzene이 재생되었다. 또 반응이 완결된후 착물의 농도는 변하지 않았다. 일종의 공시험으로서 (blanks test) 실험 2에서

EDTA 대신 sodium acetate 로 하니 양자수득률이  $7.2 \times 10^{-5}$ , 실험 2에서  $BNA^+$  을 제하니  $\Phi = 3.7 \times 10^{-5}$  이었다. 따라서 전자가 Fig. 4에서 보인 바와 같이 연속적으로 전번된 것으로 생각된다.

위에서 사용한 마이크로 에멀전은 양이온 마이크로 에멀전 (Cationic microemulsion) 이지만 양이온의 경우와 비교하기 위하여 음이온 마이크로 에멀전을 만들어<sup>13</sup> 전자 전달을 시험하였다 (실험3). 이 에멀전용액을 20분 조사하였으나 유충내 DMAAB가 환원되지 않았다. 아마도 이것은 여기된 착물에서 나온 전자가 음이온의 장벽을 통과하여  $BNA^{\oplus}$  에 전자를 줄수 없는 것으로 해석된다. (Fig. 5) 이 경우 음이온 마이크로 에멀전은 좋지않은 것 같다.

Table 3에서는 광증감제로 유기염료인 로즈벤갈(rose bengal)을 사용하여 실험 1과 같은 과정을 행하였던 바 양자수득률이  $1.1 \times 10^{-2}$  이었다.  $Ru^{2+}$  착물보다 못할뿐만 아니라 반응후 염료의 농도가 약간씩 감소하는 것을 관찰하였다. reverse microemulsion(실험4)이 용액의 경우 보다는 양

자수득률이 좋았다. 결론적으로 유기염료도 이 경우의 광증감제로 사용될 수 있음을 보였다.

인 용 문 헌

1. V. Balzani, L. Moggi, M.F. Manfrin, F. Bolletta and M. Gleria, *Sciences*, **189**, 852(1975); 심상철, 강한영, *화학공업의 진보*, **19**, 339 (1979).
2. M. Calvin, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 369(1978); M. Calvin, *Photochem. Photobiol.*, **23**, 425 (1976); J.R. Bolton and D.O. Hall, *Ann. Rev. Energy*, **4**, 353(1979); G. Porter, *Pure and Appl. Chem.*, **50**, 263(1978).
3. M. Calvin and J.A. Bassham, "The path of carbon in photosynthesis" (Prentice-Hall: Englewood Cliffs, New Jersey, 1975).
4. D.O. Hall and K.K. Rao, "Photosynthesis" (Edward Arnold: London, 1972); K. Sauer, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 257(1978); R.H. Holm, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 427(1977); D.I. Arnon, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **68**, 2883(1971).
5. G.R. Seely, *Photochem. Photobiol.*, **27**, 639(1978); T.J. Meyer, *Israel J. Chem.*, **15**, 200(1977)
6. M. Calvin, *J. Theoret. Biol.*, **1**, 258(1961); M. Gibbs, "Structure and Function of Chloroplast" (Springer-Verlag; Berlin, 1971).
7. W.E. Ford, J. W. Otvos, and M. Calvin, *Nature*, (London), **274**, 507(1978);
8. E.E. Wegner and A.W. Adamson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 394(1966).
9. Y.Y. Lim and J.H. Fendler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 7490(1978).
10. E. Steckhan and T. Kuwana, *Ber. Bunsenges*, **78**, 253(1974).
11. A. A. Krasnovsky, "Photoproduction of Hydrogen in Photosynthetic and Artificial Systems" (Ed. by J. Barber) PP. 282~298, Elsevier/North-Holland Biomedical Press (1979).
12. V. Massey, M. Stankovich, and P. Hemmerich, *Biochemistry*, **17**, 1(1978); A.I. Krasna, *Photochem. Photobiol.*, **29**, 287(1979).
13. A.M. Cazabat, D. Languein, and A. Pouchelon, *J. Colloid and Interface Sci.*, **73**, 1(1980).

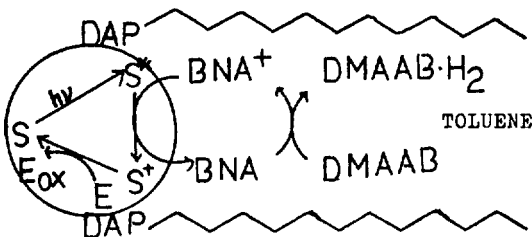


Fig. 4. Photoinduced electron transfer via BNA mediator in cationic water-in-oil microemulsion

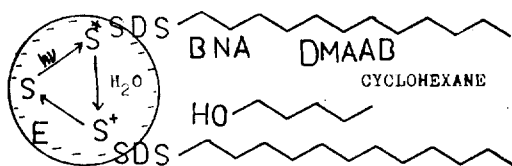
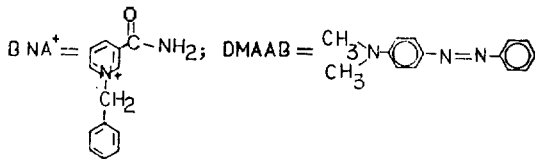


Fig. 5. Anionic microemulsion. SDS=Sodium dodecyl sulfate.