

마크로고리 화합물을 운반체로 하는 액체막을 통한 이온의
운반에 관한 연구 (제 2 보). 유기액체막 운반체를
통한 수소이온의 운반

尹昌柱* · 李心星** · 金令姬 · 金始中†
고려대학교 이과대학 화학과
*성심여자대학 화학과
(1983. 12. 1 접수)

The Ion Transport Phenomena through the Liquid
Membrane with Macrocyclic Compound (II). Transport
of H⁺ Ion through Organic Liquid Membranes
Containing Dibenzo-18-crown-6 and Dicyclo-
hexyl-18-crown-6 as Carrier

Chang-Ju Yoon*, Shim-Sung Lee** and Young-Hee Kim, Si-Joong Kim†

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

*Department of Chemistry, Song-Sim College for Women, Buchon 150-71, Korea

(Received December 1, 1983)

요 약. Dibenzo-18-crown-6(DBC) 및 dicyclohexyl-18-crown-6(DCC)를 이온의 운반체로 하는 여러 유기액체막을 통해 수소이온의 운반속도를 25°C에서 측정하였다. 운반속도는 용매의 유전상수에 크게 영향을 받는데 이를 액체막 내부에서 이온 화학종이 가진 Born의 포텐셜 에너지 장벽을 들어 고찰하였다. 또한 음이온의 크기도 운반속도에 영향을 주었는데 이는 Born식으로 부터 새로이 유도된 이론적인 결과와 잘 일치하였다.

ABSTRACT. The transport rates of H⁺ ion by DBC and DCC as carrier molecules through organic liquid membranes were determined at 25°C. The transport rates depend highly on the dielectric constants of membrane solvents and these results were discussed in terms of Born's potential energy barrier methods. The sizes of anions also affect the transport rates and these results were well explained theoretically by extended Born's equation.

1. 서 론

액체막속에 녹아있는 운반체 분자에 의한 금속이온의 운반에 관한 연구가 최근들어 크게 관심을 모으고 있다^{1~10}.

Izatt^{11,12} 등은 dibenzo-18-crown-6, tert-butylbenzo-15-crown-5 등을 운반체로 하는 액체막계의 연구결과 두 운반체가 모두 다른 양이온보다는 칼륨이온에 대해 선택적으로 빠른 운반속도를 가지며 또한 운반속도는 음이온에 의해 크게 지배된다고 하였다. 또한 무기염인 경우 운반속도는 염농도의 제곱에 비례하는데 이는

** Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Jinju 620, Korea

금속 양이온이 음이온과 함께 착이온쌍의 형태로 운반되기 때문임이 알려져 있다.

그후 본 연구팀은 일련의 연구결과로부터 피크린산염과 같이 거대한 음이온을 갖는 염의 경우 저 농도에서는 착이온쌍 형성이 어려워 양이온의 운반속도가 그대로 염의 농도에 비례하나 $10^{-3}M$ 이상의 비교적 잔한 농도에서는 착이온쌍 형성에 의해 운반속도가 거의 농도의 제곱에 비례하게 됨을 알았다. 또한 DBC 운반체에 의한 칼륨이온의 운반속도 측정으로부터 칼륨염의 운반속도는 음이온이 착이온쌍으로 부터 해리되어 수화되는 단계에 의해 의존되며 이로부터 에너지 장벽 모델을 제가하여 세로이 7 단계의 운반 메카니즘을 제시한 바 있다¹³. Dibenzo-18-crown-6(DBC)와 dicyclohexyl-18-crown-6(DCC)는 polyether ring의 1, 3위치에 위치하는 산소가 용액중의 수소이온과 이온쌍극간 상호작용에 의해 착물을 형성한다는 것이 UV 스펙트럼 연구로 확인된 바 있다^{14, 15}. 그러나 액체막에서 이러한 운반체 화합물에 의한 수소이온의 운반에 관한 연구는 아직 되어있지 않다.

따라서 본 연구는 유전상수가 비교적 작은($\epsilon = 2 \sim 10$) 여섯가지의 유기용매를 액체막으로 사용하여 DBC 및 DCC 운반체에 의한 수소이온의 운반속도를 $25^{\circ}C$ 에서 측정하고, 그 결과로부터 액체막 용매의 유전상수와 유기음이온 및 운반체의 특성이 수소이온의 운반 속도에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시약

물은 증류수에 과망간산칼륨을 소량 넣어 재증류하여 사용하였다. chloroform, carbon tetrachloride, iodopropane, bromopropane, 2-iodopropane 및 2-bromopropane 은 E. Merck 제품의 G.R 급을, DCC 는 Parish 제품의 G.R 급을 그대로 사용했으며 DBC 는 Parish 제품을 벤젠으로 3번 재결정한 뒤 아세트산으로 씻고 진공건조기에서 말려 진공대시케이터속에 보관하여 사용하였다. 피크르산, 프로피온산 및 아세트산은 Baker 제품의 G.R 급을 그대로 사용하였다.

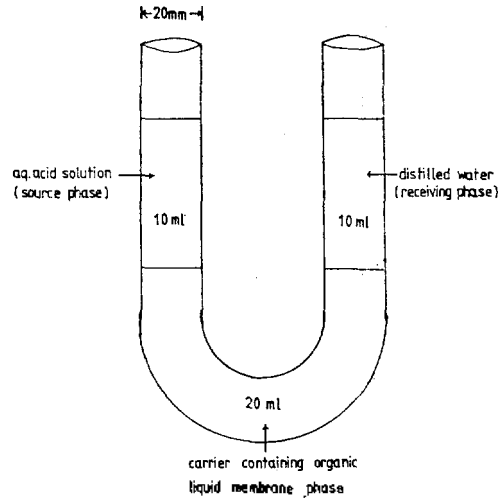


Fig. 1. U-type liquid membrane cell.

2.2 기기 및 기구

실험에 사용한 U-자형 액체막 용기는 Fig. 1과 같이 Pyrex 유리로 제작하였다. pH 측정용 Combination Glass Electrode(Fisher 13-639-90)를 Fisher Accumet 525 Digital pH/Ion Meter에 연결하여 사용하였다. 유기액체막에 포함되어 있는 물의 함량은 Karl-Fisher 적정법(Fisher Model 395)으로 정량하였다.

2.3 실험방법

U-자형 액체막 용기의 하단에 $7.0 \times 10^{-4}M$ DBC 혹은 DCC가 녹아있는 유기액체막 용액을 넣고 그 위 한쪽에 산의 농도를 $1.0 \times 10^{-2}M$ 로 고정시켰으며, 다른 한쪽에는 탈이온수를 10ml씩 조심스럽게 넣었다. 실험은 $25.0 \pm 0.1^{\circ}C$ 로 항온된 수조형 전기 셰이커 속에서 실시했으며 이때 진동속도는 60rpm, 진동폭은 40mm로 하였다. 운반속도는 매 3~4시간 간격으로 receiving phase의 pH를 측정하여 운반된 수소이온의 mole 수를 구하였고 이를 운반시하간에 대해 표시하여 그 기울기로 부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수소이온의 운반속도에 미치는 액체막 용매의 효과

액체막 용매는 물과 무기 전해질에 대해 난용

Table 1. Physical properties of water and membrane solvents at 25°C

	Density ¹⁹ (gr/ml)	Dielectric Constant ¹⁹	Solubility in H ₂ O (wt %)
H ₂ O	0.9970	78.30	—
CCl ₄	1.5844	2.24	0.08
CHCl ₃	1.499	4.81	0.82
CH ₃ CH ₂ I	1.9244	7.82	3.90
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	1.3452	8.09	0.23
CH ₃ CHI CH ₃	1.6946	8.19	0.14
CH ₃ CHBr	1.3060	9.46	0.29

성으로 이온의 자연 확산장벽 (ordinary diffusion barrier)의 역할을 한다. 따라서 본 연구에서는 물에 잘 섞이지 않고 물보다 밀도가 크며 비교적 작은 유전상수를 가진 chloroform, carbon tetrachloride, iodopropane, bromopropane, 2-iodopropane 및 2-bromopropane을 사용하였는 때 그들의 특성을 Table 1에 요약했다.

수소이온의 운반된 물수는 시간에 따라 직선적으로 증가한다. 따라서 수소이온의 운반된 물수를 시간에 대해 도식하면 그 기울기로 부터 단위 시간당 운반된 수소이온의 물수, 즉 운반 속도를 구할 수 있다.

Table 2와 Table 3은 자기 DBC 및 DCC 운반체를 포함하는 여러 유기액체막을 통하여 운반되는 수소이온의 운반속도이다. Fig. 2와 Fig. 3은 DBC 및 DCC 운반체에 의한 운반속도를 액체막 용매의 유전상수에 대하여 도식한 것으로, 본 연구의 결과 모든 산의 경우 수소이온의 운반속도는 여러 용매에서 CCl₄ < CHCl₃ < CH₃CH₂I < CH₃CH₂CH₂Br < CH₃CHI < CH₃CHBr의 순이었는데 이는 액체막 용매의 유전상수의 크기와 그 서열이 일치하였다.

운반속도에 미치는 유전상수의 의존도에 대한 이론적인 고찰을 위해 물-유기용매-물 액체막계의 내부에서 이온종이 갖는 퍼텐셜 에너지를 고려할 필요가 있다. 이때 이온종이 갖는 퍼텐셜

Table 2. Transport rates of H⁺ ion through liquid membrane containing 7.0×10⁻⁴M DBC at 25°C

Solvent	ε _m	$\frac{\epsilon_w - \epsilon_m}{\epsilon_m \epsilon_w}$	Transport rate (mole/h×10 ⁷)		
			acetic acid	propionic acid	picric acid
CCl ₄	2.24	0.434	0.01	0.03	0.13
CHCl ₃	4.81	0.195	0.03	0.04	0.64
CH ₃ CH ₂ I	7.82	0.128	0.21	0.28	0.87
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	8.09	0.124	0.23	0.37	0.90
CH ₃ CHI CH ₃	8.19	0.122	0.49	0.65	1.04
CH ₃ CHBr	9.46	0.106	1.16	1.30	1.37

Table 3. Transport rates of H⁺ ion through liquid membrane containing 7.0×10⁻⁴M DCC at 25°C

Solvent	ε _m	$\frac{\epsilon_w - \epsilon_m}{\epsilon_m \epsilon_w}$	transport rate (mole/h×10 ⁷)		
			acetic acid	propionic acid	picric acid
CCl ₄	2.24	0.434	0.01	0.04	0.20
CHCl ₃	4.81	0.195	0.04	0.11	0.52
CH ₃ CH ₂ I	7.82	0.128	0.23	0.34	0.88
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	8.09	0.124	0.24	0.39	0.91
CH ₃ CHI CH ₃	8.19	0.122	0.50	0.66	1.15
CH ₃ CHBr	9.46	0.106	1.29	1.36	1.55

에너지, $W(x)$ 는 정전기적인 상호 작용을 고려할 때 다음의 Born식으로 나타낼 수 있다¹⁶.

$$W(x) = \frac{q_0}{r} \left(\frac{1}{\epsilon_m} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \quad (1)$$

여기서 q_0 는 Bjerrum 파라미터로 이온쌍에서 반대전하를 갖는 이온간의 거리를 나타내며, r 은 이온 반지름, ϵ_w , ϵ_m 은 각기 물 및 액체막 용매의 유전상수이다. Luger 등¹⁶은 유기액체막 내부에서 이온이 갖는 퍼텐셜 에너지를 유기막 내부의 길이로 도식한 결과 유기액체막은 이온의 통과에 대해 대칭적인 활성화 장벽 (symmetrical activation barrier)으로 작용하며 따라서 액체막의 유전상수가 클수록 이온의 퍼텐셜 에너지에 의한 활성화에너지 장벽이 낮아져 운반

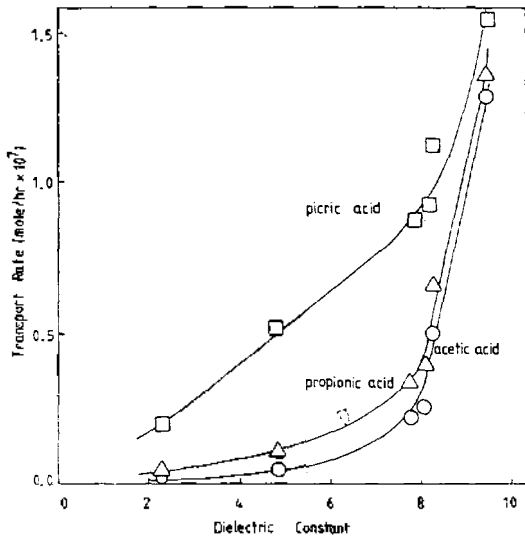


Fig. 2. Transport rates of H⁺ ion as a function of dielectric constants (DBC carrier).

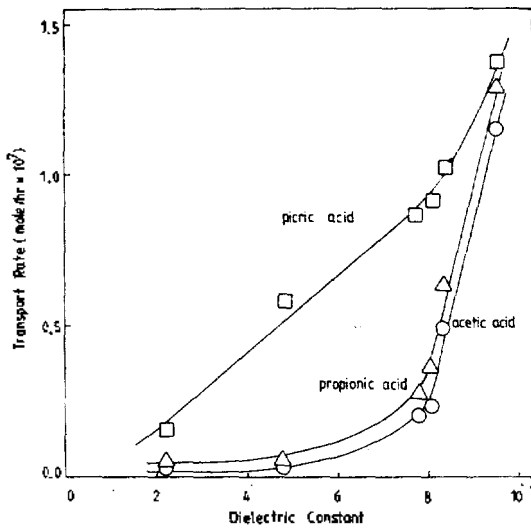


Fig. 3. Transport rates of H⁺ ion as a function of dielectric constants (DCC carrier).

속도가 증가한다고 하였다.

따라서 이들 유기 액체막에서 DBC, DCC 운반체에 의해 운반되는 수소이온의 운반속도는 유전상수가 클수록 활성화 에너지 장벽이 감소하여 증가함을 알 수 있다.

3.2 음이온의 효과

Fig. 4와 5는 수소이온의 운반속도를 여러 용

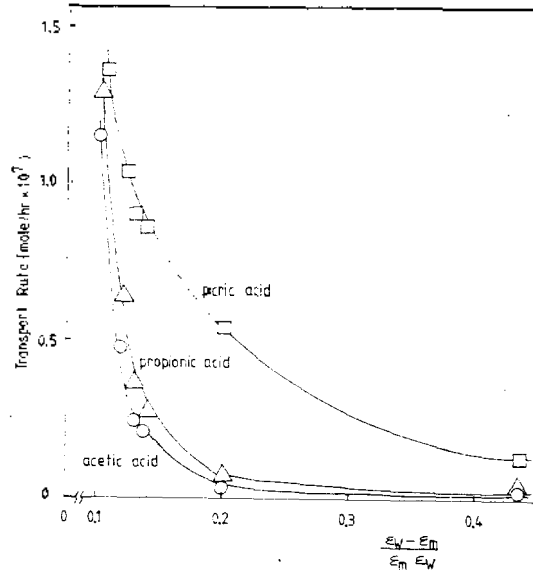


Fig. 4. Plots of transport rates vs. $\frac{\epsilon_w - \epsilon_m}{\epsilon_m \epsilon_w}$ (DBC carrier).

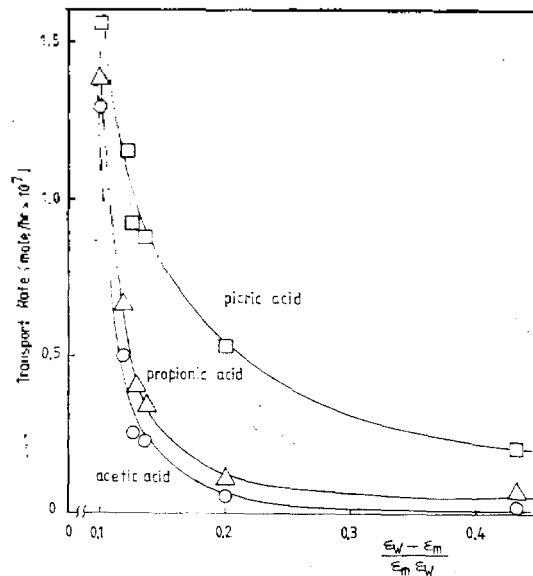


Fig. 5. Plots of transport rates vs. $\frac{\epsilon_w - \epsilon_m}{\epsilon_m \epsilon_w}$ (DCC carrier).

매의 유전상수에 대한 $\frac{\epsilon_w - \epsilon_m}{\epsilon_m \epsilon_w}$ 값으로 도시한 것으로 운반속도는 단지 ε_m 보다는 $\frac{\epsilon_w - \epsilon_m}{\epsilon_m \epsilon_w}$ 에 반비례하며 그 정도는 acetic acid < propionic acid < picric acid의 순으로 원점에서 멀리 벗어남을 보

이고 있다.

비균질성 유기 액체막을 통한 용질의 운반 메카니즘에 관하여 Ward¹⁷ 등은 수용액상과 유기상과의 경계면에서 용질과 운반체인 리간드 사이 착물화 반응은 대단히 빠르게 일어나며 액체막을 통과하는 용질의 운반속도는 용질의 초기 농도에 비례한다고 하였다. 그러나 Cussler¹⁸ 등은 운반체가 중성 리간드이며 액체막 용매의 유전상수가 비교적 작은 경우 금속 이온과 리간드에 의한 착이온과 금속염의 음이온 사이의 정전기적 인력에 의해 착이온쌍이 형성되며 따라서 이때 운반되는 이온의 운반속도에는 양이온과 음이온이 동시에 관여하므로 초기농도의 제곱에 비례한다고 하였다.

액체막을 통한 이온의 운반속도는 액체막 통과와 활성화 에너지 장벽에 해당되는 이온의 포텐셜 에너지에 반비례하므로 식(1)은 다시 다음의 식(2)로 나타낼 수 있다.

$$\text{운반속도} = \frac{a}{W(x)} = \frac{r}{q_0} \cdot \frac{a}{\left(\frac{\epsilon_w - \epsilon_m}{\epsilon_m \epsilon_w} \right)} \quad (2)$$

여기서 a 는 비례상수이다. 대단히 큰 음이온은 묶은 용액에서 이온쌍 형성이 어려우므로 q_0 를 무시하면 운반속도는 음이온의 반지름 r 에 비례하고 $\frac{\epsilon_w - \epsilon_m}{\epsilon_m \epsilon_w}$ 에 반비례 한다. 식(2)의 상수항을 정리하면 식(3)이 된다.

$$\text{운반속도} \cdot \left(\frac{\epsilon_w - \epsilon_m}{\epsilon_m \epsilon_w} \right) = A \cdot r \quad (3)$$

상수 A 는 일정한 값으로 운반속도에 무관하며 Fig. 4와 5의 결과로부터 한 음이온에 대하여, 즉 r 이 일정한 경우 운반속도와 $\frac{\epsilon_w - \epsilon_m}{\epsilon_m \epsilon_w}$ 는 서로 반비례 관계에 있으며 음이온의 크기가 클수록 Fig. 4와 5의 반비례 쌍곡선은 원점으로 부터 멀어지게 된다.

결과적으로 운반속도는 단순히 액체막 용매의 유전상수, ϵ_m 보다는 $\frac{\epsilon_w - \epsilon_m}{\epsilon_m \epsilon_w}$ 에 반비례하며 같은 유전상수를 갖는, 즉 $\frac{\epsilon_w - \epsilon_m}{\epsilon_m \epsilon_w}$ 값이 일정한 경우 음이온의 크기가 클수록 수소이온의 운반속도는 증가함을 알 수 있다.

3.3 운반체 리간드의 효과

본 연구에서 사용된 두 운반체 리간드인 DBC와 DCC는 서로 다른 치환기를 갖으나 구조적인 면에서 6개의 산소 결합자리를 갖는 폴리에테르로 매우 흡사하다. 따라서 이 결과로부터 리간드의 효과는 보기 어려웠는데 이는 서로 다른 치환기의 효과보다는 6개의 산소 원자에 의해 배향된 고리를 갖는 공통점이 더욱 크게 작용한 것으로 생각된다.

따라서 운반체 리간드의 효과는 산소원자의 수, 성격이 판이한 치환기의 효과 등을 중심으로 더 많은 연구가 필요하다고 여겨진다.

본 연구는 한국과학재단 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 저자들은 한국과학재단 당국에 감사를 드린다.

인용문헌

1. Y. Marcus and T. Nakashima, *J. Phys. Chem.*, **87**, 794 (1983).
2. J. H. Moore and R. S. Schechter, *Nature*, **222**, 476, (1969).
3. H. Lardy, *Federation Proc.*, **27**, 1278, (1968).
4. M. Kirch and J. M. Lehn, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **14**, 555 (1975).
5. S. S. Lee, M. S. thesis, Korea Univ., 1981.
6. Y. H. Kim, M. S. thesis, Korea Univ., 1983.
7. C. J. Yoon, S. J. Kim, S. H. Lee and S. S. Lee, Song-Sim College for Women. *Science Report, Korea*, **13**, 115 (1982).
8. W. F. Morf, "The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport" p. 101, Elsevier, Budapest, Hungary, 1981.
9. I. Tabushi, Y. Kobuke and J. Imuta, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 1744 (1980).
10. S. Shinkai, T. Nakaji, T. Okawa, K. Shigematsu and O. Manabe, *ibid.*, **103**, 111 (1981).
11. J. J. Christensen, J. D. Lamb, S. R. Izatt, S. E. Starr, G. C. Weed, M. S. Astin, B. D. Stitt and R. M. Izatt, *ibid.*, **100**, 3219 (1978).
12. J. D. Lamb, J. J. Christensen, S. R. Izatt, K. Bedke, M. S. Astin and R. M. Izatt, *ibid.*, **102**, 3399 (1980).

13. S. J. Kim, C. J. Yoon and S. S. Lee, *J. Korean. Chem. Soc.*, in Press, 1983.
14. E. Shchori and J. J. Grodzinski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 7957 (1972).
15. N. Nae and J. J. Grodzinski, *ibid.*, **99**, 489 (1977).
16. P. Läuger and B. Neumcke, "Membranes," Vol. 2, Chapter 1, G. Eisenman, Ed., Marcel Dekker, New York, U. S. A., 1973.
17. W. J. Ward, *AICHE Journal*, **16**, 405 (1970).
18. C. F. Reusch and E. L. Cussler, *ibid.*, **19**, 736 (1973).
19. J. A. Riddick and W. B. Bunger, "Technique of Chemistry Vol. 2, Organic Solvents," 3rd Ed., Wiley, New York, U. S. A., 1970.