

Methylene Blue-Tetraphenylborate 이온쌍의 흡수스펙트럼

宋亨洙 · 朴勇俊 · 金康鎭†
고려대학교 이과대학 화학과
(1984. 1. 14 접수)

Absorption Spectra of a Methylene blue-Tetraphenylborate Ion Pair

Hyung-Soo Song, Young Joon Park and Kang-Jin Kim†
Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea
(Received January 14, 1984)

요약. Methylene blue(MB⁺)와 tetraphenylborate ion(TPB⁻)이 공존하는 묽은 수용액에서 MB⁺만의 흡수스펙트럼보다는 장파장 쪽에서 스펙트럼의 변화를 관찰하고, 이를 나타내는 화학종에 관한 연구를 흡수분광법으로 수행하였다. 소수성이 큰 이들 두 이온이 물의 구조를 덜 깨뜨리려는 힘에 의하여 이온쌍으로 되고 더 나아가 전자밀도가 높은 TPB⁻로 부터 전자가 옮겨진 전하이동 착물이 그것일수도 있다. 그러나 MB⁺만의 최대 흡수 파수를 기준으로 1,000cm⁻¹ 만큼 높고 낮은 두 흡수대를 보였으므로 중이온쌍, (MB-TPB)₂가 새로운 흡수를 보이는 주된 화학종으로 생각되었다.

ABSTRACT. A new absorption spectrum observed from dilute aqueous solutions of methylene blue(MB⁺) and tetraphenylborate(TPB⁻) ions was investigated by spectrophotometry. The species responsible for the spectrum can be a charge-transfer complex formed between the two, univalent, and poorly hydrated ions in order to minimize the disturbance to the water structure. However, as the absorption band of MB⁺ is split into two bands with exciton splitting of about 2,000cm⁻¹, the formation of double ion-pair, (MB-TPB)₂ appears to be more favorable than the charge transfer complex.

서론

Tetraphenylborate 이온 (TPB⁻)은 NH₄⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ 등의 이온과 난용성염을 만드는 분석 시약으로 주로 쓰여왔지만 알칼리 금속 이온을 분리하기 위하여 용매추출 용도로도 상당한 연구가 되어왔다¹. 용매추출은 추출후 분광광도, 형광, 원자흡광 등의 방법으로 측정이 용이하므로 물질분리에 가장 중요하고 유용한것 중의 하나로 널리 쓰이고 있다. 특히 이온쌍을 이용한 용매추출은 적당한 용매를 선정하면 분리의 선택성과 추출율을 크게 향상시킬 수 있다².

철이나 UO₂ 또는 Zircaloy 등에 든 미량 붕소를 BF₄⁻ 이온으로 만들어 methylene blue와의

이온쌍을 용매추출³, 또 추출에 따르는 방해이온으로서 F⁻와 HF₂⁻의 영향에 관한 체계적인 연구가 최근에 수행되었다⁴.

본 연구에서는 BF₄⁻이온보다 더 구조가 크고 소수성인 TPB⁻를 선정하면 MB⁺와 보다 나은 이온쌍을 이루어서 붕소추출이 더 용이할 것으로 판단되어 우선 MB⁺와 TPB⁻ 이온이 이루는 이온쌍에 관한 스펙트럼을 분광광도법으로 조사하였다.

실험

시약. Methylene blue(그 양이온을 MB⁺로 약함), sodium tetraphenylborate는 reagent grade를 그대로 사용하였고, 1,2-dichloroethane

(DCE) 용매는 2 차분별 종류하여 2 차 종류수에 포화시킨 다음 사용하였다. MB⁺용액은 어두운 곳에 보관하여 환원되는 것을 방지하였다.

기기. Cary 17D 및 Pye Unicam SP500 spectrophotometer 를 사용하여 스펙트럼과 흡광도를 측정하였다.

방법. MB⁺ 용액과 TPB⁻ 용액을 잘 섞은지 5 분 지난 뒤 흡광도를 측정하였으며 용매추출할 때에는 3 분씩 같은 정도로 세차계 흔들어 주었다.

결과 및 고찰

수용액의 흡수 스펙트럼. Fig. 1 은 MB⁺의 초기 농도를 $2.0 \times 10^{-6} M$ 로 고정시키고 TPB⁻의 초기 농도를 $8.0 \times 10^{-7} M$ 에서 $8.0 \times 10^{-6} M$ 까지 변화시켰을 때 수용액중에서의 흡수 스펙트럼의 변화를 보인 것이다.

TPB⁻가 들어있지 않은 스펙트럼은 MB⁺의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전자 전이에 해당하는 것으로서 664nm 에서 최대 흡수를 보여주고 610nm 부근에서 한 개의 진동성분에 해당하는 shoulder 를 나타낸다⁵. TPB⁻의 농도가 증가함에 따라 664nm 에서는 흡수가 줄어드는 반면, 장파장 부근에서 새로운 흡수가 증가해가는 것을 볼 수 있다. 또 shoulder 가 나타나는 파장 근처의 흡광도는 줄어들지만 최대 흡수파장에 비하면 그 감소하는 비율이 작은 것을 관찰할 수 있다. 특히 684nm 에서 생긴 등흡수점은 수용액중에 빛을 흡수하는 두가지 화학종이 공존함을 뜻한다.

지금까지 보고된 바가 없는 이 새로운 흡수 현상은 MB⁺나 TPB⁻ 자체에 의해서 생겨나지 않는다. TPB⁻는 그 농도가 진해지더라도 수용액중에서나 65% dioxene- 물 용액에서 가시선 영역의 빛은 흡수하지 않고 자외선을 흡수할 따름이다⁶. MB⁺에 관한 연구는 대단히 많은 편이다.

수용액중에 존재하는 이합체의 단위체 간의 평형⁷, $(MB^+)_2 \rightleftharpoons 2MB^+$ 에 대한 해리상수가 25°C 에서 $1.7 \times 10^{-4} M$ 을 적용하면 $2.0 \times 10^{-6} M$ MB⁺ 용액에는 약 3%는 이합체로 존재하며 MB⁺의 농도가 진해질수록 이합체의 생성은 늘어난다.

이합체는 605nm 에서 λ_{max} 를 보이는데 단위체가 더 결합되는 이온집합이 이루어질수록 λ_{max} 가 점점 단파장 쪽으로 이동되나⁷, 장파장쪽의 스펙트럼 변화는 관찰되지 않았다⁸. 적당한 고분자 전해질을 첨가하면 역시 MB⁺의 이온집합이 이루어져 흡수 스펙트럼의 변화가 생기지만 장파장에서 생길 수 있는 변화에 대해서는 주의가 기울이지 않았다⁹.

MB⁺나 TPB⁻처럼 비교적 크고 물 분자에 의한 수화가 잘 일어나지 않는 소수성 1가 이온이 물에 들어가면 이온 주위의 물 분자를 효과적으로 배위시키지 못하므로 이온 주위에 있는 물의 구조가 경직된다^{10,11}. 이러한 양이온과 음이온이 수용액에 공존하면 개별 이온으로 있기 보다는 두 이온이 결합되면 물의 구조를 덜 깨뜨리는 결과가 되므로 이러한 결합력은 정전기적 인력과 더불어 이들 두 이온을 쉽게 이온쌍으로 결합시키리라 예상된다. 그러므로 Fig. 1 에서 MB⁺ 이외에 빛을 흡수하는 가능한 한 개의 화학종은 물의 구조를 가능한 한 덜 교란시키려는 결과로 생겨난 MB⁺와 TPB⁻ 이온간의 이온쌍 MB-TPB 일 것으로 추측할 수 있다.

일정량의 MB⁺에 비해 TPB⁻를 과량 가해줌으로써 많은 이온쌍이 생겨 MB⁺에 의한 흡수는 크게 줄어드는 조건에서 구한 스펙트럼은 Fig. 2

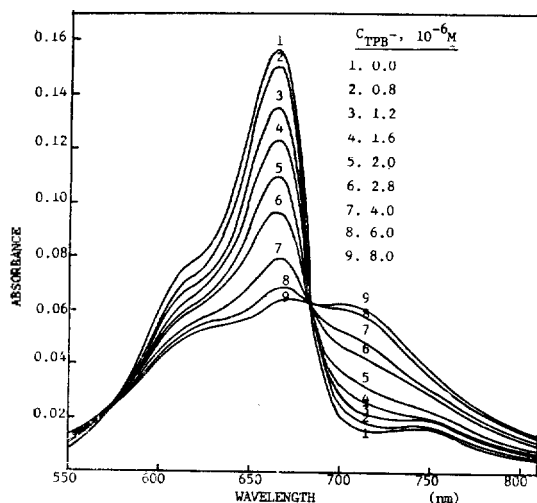


Fig. 1. Absorption spectra of aqueous solutions of $2 \times 10^{-6} M$ MB⁺ and various TPB⁻ concentrations.

와 같다. MB⁺ 농도에 비해 TPB⁻ 농도를 50배, 250배, 500배 과량 가해줌에 따라 이온쌍이 증가할 것이 예상되므로 Fig. 2의 흡광도에는 이온쌍이 크게 기여한다고 볼 수 있다. 500배 경우에서보면 620nm와 700nm 부근에 대단히 넓은 폭을 지니는 봉우리가 나타난 모양이다. MB⁺만의 스펙트럼에 비하면 대체로 장파장으로 이동되었으나 Fig. 1에서 장파장 영역에서 나타난 스펙트럼보다는 단파장 쪽으로 약간 이동되었다. 두 봉우리의 상대적인 흡광도 차이를 정량적으로 해석하기는 매우 힘들다. 왜냐하면 이온쌍을 이루지 않는 MB⁺의 기여도 배제할 수 없을 뿐 아니라 TPB⁻의 농도가 아주 진해지면 MB⁺와 둘 이상의 TPB⁻가 결합한 이온집합이 생길수 있는데^{12,13} 이온집합이 커질수록 대체로 단파장 쪽으로 이동하기 때문이다.⁵

25°C에서 유전상수가 10.36인 DCE로 MB-TPB 이온쌍을 포함하는 용액을 추출하여 유기층에서 얻은 스펙트럼은 수용액에서 MB⁺만의 스펙트럼에 비해 전체적으로 7nm 가량 단파장 쪽으로 이동되었지만 수용액에서 보여주던 장파장 영역의 흡수는 사라졌다. 또 최대흡광도에 대한 shoulder 부근의 흡광도의 비는 수용액에서의 0.52에 비해 DCE에서는 0.32로 줄어들었다. 이 비는 추출 전 수용액의 TPB⁻의 전체농도가 변화하더라도 일정하였으며 λ_{max} 도 변화하지 않았으므로 DCE 용매중에서는 단일화학종이 빛을 흡수한다고 말할 수 있다. 이러한 현상은 MB⁺와 이온쌍을 이루는 음이온이 TPB⁻ 이외에 BF₄⁻, HF₄⁻, Cl⁻ 등에 관계없이 일정하였다^{3,4}. 최대흡수 파장의 blue shift는 용매의 극성에 따르는 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이의 잘 알려진 특성이며 shoulder에 대한 λ_{max} 에서의 흡광도 비가 변한것도 용매가 바뀔때 전자의 움직임과 진동운동이 똑같은 변화를 보이지 않기 때문으로 판단된다. 수용액에서 보여주던 이온쌍의 스펙트럼이 DCE에서 관찰되지 않고 음이온에 관계없이 같은 모양으로 나타난 것은, DCE 용매가 이온쌍을 이루는 두 이온 중 한 개 이상을 효과적으로 용매화 시킴으로써 직접 접촉하지 못하도록 막아줄 뿐 아니라 수용액중과는 달라서 이온집합은 생기지

않기 때문에 DCE에서는 MB⁺만의 스펙트럼을 보여준다고 생각된다.

반면에 수용액에서 이루는 MB-TPB 이온쌍이 MB⁺와는 다른 흡수스펙트럼을 보여주는 것은 물의 구조를 가능한 한 덜 교란시키는 힘 때문에 두 이온이 직접 접촉하게된다. 이온쌍 그 자체만으로는 스펙트럼의 변화를 초래하지 않을 것이므로 이온쌍의 형태로 있기보다는 더 나아가 전자를 비교적 쉽게 내놓을 수 있는 TPB⁻가 전자주게로 작용하고 MB⁺는 전자받기로 작용하여 이루는 전하이동 착물로 존재함으로써 흡수 스펙트럼의 변화를 준다고 생각된다. 이러한 전하이동 착물의 λ_{max} 는 대체로 두 성분의 것보다 장파장쪽으로 이동하기 때문이다¹⁴. 이러한 전하이동 착물의 가능성을 먼저 검토하였다.

MB-TPB의 생성. 우선 710nm(약 $1.41 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)에서 이온쌍의 흡광도를 알때 664nm에서는 그 기여가 어느 정도인지 Fig. 1로부터 다음과 같이 구한다. 664nm에 MB⁺만의 흡광도에 대한과량의 TPB⁻가 포함된 한 용액의 흡광도의 비를 구하고 그 비를 전 파장에서 MB⁺만의 스펙트럼에 곱한다. 이렇게 얻어진 스펙트럼과 TPB⁻가 포함된 위스펙트럼과의 차이를 구하여 파동수에 따라 그리면 Fig. 3의 실선을 얻는다. $1.41 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 미만에서는 MB⁺의 흡수는 무시할 수 있으며 이 파동수를 중심으로 좌우 대칭일 것을 가정하면 이 파동수 왼쪽의 흡광도를 오른쪽으로 옮겨 점선과 같은 곡선을 얻는다. 또 MB⁺에 비해 TPB⁻가 과량 존재하면 대부분의 MB⁺는 이온쌍으로 존재하고 MB⁺의 농도는

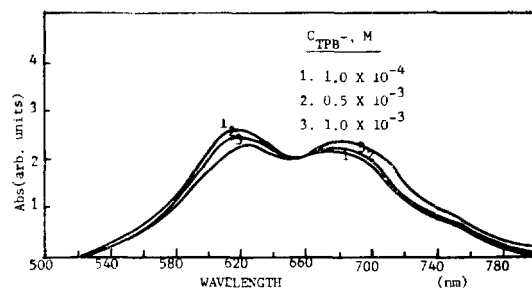


Fig 2. Absorption spectra of the aqueous solutions containing excess TPB⁻ ion concentrations at $C_{MB^+} = 2 \times 10^{-6} M$.

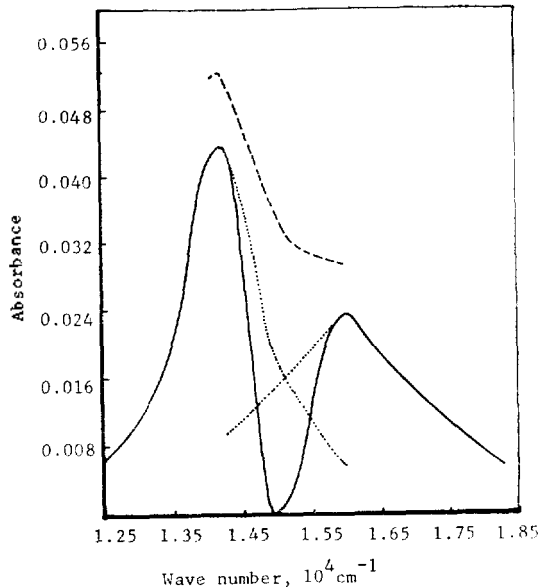


Fig. 3. Calculated absorption, spectrum of the charge-transfer complex (.....) of MB-TPB which is sum of the two symmetrized spectra(.....) with respect to the peak.

Table 1. Absorbances and corresponding concentrations in aqueous solutions of MB⁺ and TPB⁻ at C_{MB⁺} = 2.0 × 10⁻⁶M assuming the formation of MB-TPB ion pair is predominant

C _{TPB⁻} 10 ⁻⁶ M	Absorbance		MB ⁺ 10 ⁻⁶ M	MB-TPB 10 ⁻⁶ M	TPB ⁻ 10 ⁻⁶ M
	664nm	710nm			
1.6	0.112	0.012	1.46	0.54	1.06
2.0	0.098	0.019	1.20	0.80	1.20
2.8	0.080	0.030	0.98	1.02	1.78
4.0	0.054	0.036	0.66	1.34	2.66
6.0	0.036	0.046	0.45	1.55	4.45
8.0	0.030	0.049	0.36	1.64	6.36

그다지 많지 않을 것이므로 1.61 × 10⁴cm⁻¹ 이상에서도 같은 방법으로 그 봉우리의 오른쪽 스펙트럼 부분을 왼쪽으로 대칭적으로 옮겨 점선으로 된 곡선을 얻는다. 이렇게 구한 대칭인 두 봉우리를 합하여 끊어진 곡선으로 나타낸 전하이동 착물의 스펙트럼을 얻었는데 이 계산된 스펙트럼은 MB⁺의 스펙트럼과 대체로 유사하나 장파장으로 이동한 모양이다. 이로부터 710nm에서 이온쌍이 갖는 흡광도의 70% 정도가 664nm에

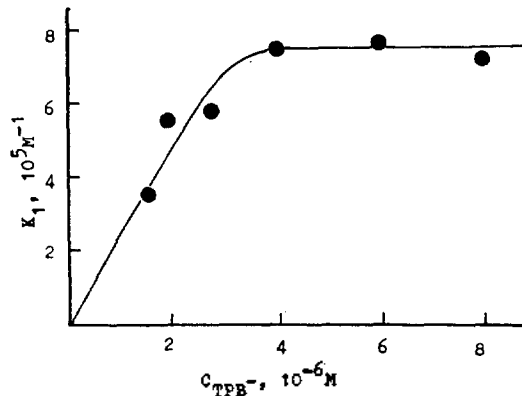
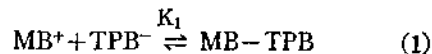


Fig. 4. Formation constants, $K_1 = \frac{[MB-TPB]}{[MB^+][TPB^-]}$ as a function of total concentrations of tetraphenylborate.

서 나타나는 것을 알았다.

710nm에서 흡광도를 구하고 그것의 70%를 664nm의 흡광도에서 배증으로써 MB⁺만의 흡광도를 구한 결과를 Table 1에 요약하였다. ε_{MB⁺} = 8.2 × 10⁴M⁻¹cm⁻¹,⁵를 이용하여 구한 MB⁺ 농도 및 이온쌍의 농도도 함께 수록하였다. TPB⁻와의 이온쌍이 상당히 생기는 조건에서는 이합체, (MB⁺)₂의 생성을 무시할 수 있다고 본다.

위에서 얻은 결과를 토대로하고 이온쌍을 이루지 않는 TPB⁻는 수용액중에 그대로 존재한다고 가정하여 이온쌍 생성반응,



에 대한 생성상수, $K_1 = \frac{[MB-TPB]}{[MB^+][TPB^-]}$ 를 계산해 보면 Fig. 4와 같은 결과를 얻는다. TPB⁻의 초기농도가 4 × 10⁻⁶M까지는 계산한 결과 생성상수가 증가하다가 그 보다 진한 농도에서는 대체로 7.4 × 10⁵M⁻¹의 값을 가지는 것을 보여준다. 생성상수가 일정하지 않고 증가하는 영역에 대해서는, MB⁺와 TPB⁻ 용액을 섞은 후 가능한 빠른 시간내에 흡광도를 측정하는 본 실험조건에서 평형에 도달할 만큼 충분한 시간이 되지 못했던 것으로 설명할 수 있을지 모른다.

그렇지만 정전기적 인력과 아울러 들의 구조를 가능한 덜 캐트리터는 힘에 의하여 두 이온

이 결합되는 과정은 비교적 빨리 평형에 도달할 수 있다고 본다면 생성상수의 값은 일정한 값을 주어야만 한다. 그럼에도 불구하고 정성적인 결과까지는 하지만 TPB^- 농도에 따라 계산한 생성상수가 계속 증가하는 것은 반응(1) 만으로서는 새로운 흡수 현상을 설명할 수 없는 것으로 보여진다.

(MB-TPB)₂의 생성. MB-TPB 대신 빛을 흡수하는 또 다른 화학종으로 반응(1)에서 생겨난 이온쌍 껍리의 다음과 같은 결합을 들 수 있다.



이온쌍 껍리의 결합은 반응(2)에서 처럼 중이온쌍(MB-TPB)₂가 만들어지는데 그치저 않고 더 커다란 이온쌍 집합을 생각할 수도 있으나 묽은 농도에서는 무시하여도 무방하리라 본다.

TPB⁻농도가 증가함에 따라 (MB-TPB)₂의 농도도 증가하겠지만 중이온쌍의 농도가 묽을 수록 MB-TPB로 해리하는 정도가 커진다. 따라서 K₁을 계산할 때 사용한 MB⁺의 농도는 실제로 MB⁺와 MB-TPB 농도의 합이어야 하므로 낮은 TPB⁻ 농도에서 겉보기 K₁ 값이 작은 값을 보인 것이다.

중이온쌍의 생성은 exciton splitting 이론으로 보충 설명될 수 있다. 즉 이합체를 이루는 성분 단위체들의 transition moment 사이의 상호작용으로 인하여 이합체들의 들뜬 에너지 상태는 일반적으로 다음과 같이 나뉘어 진다¹⁵.

$$\nu_{\pm} = \nu_0 \pm V_{12}/h \quad (3)$$

여기서 ν_0 는 단위체의 흡수 파수, ν_+ 와 ν_- 는 이합체의 두 흡수 파수이며 $2V_{12}/h$ 는 이합체의 두 흡수파 사이의 exciton splitting이다. 집합체를 이루는 성분들이 알맞은 공간 배열을 가지면 나뉘어진 두 들뜬 상태로 전이가 가능해진다.

Fig. 1 또는 Fig. 3에서 보면 664nm(1.51×10⁴cm⁻¹)에서 나타나던 MB⁺의 λ_{max}가, TPB⁻가 첨가됨으로써 1.61×10⁴cm⁻¹와 1.41×10⁴cm⁻¹에서 새로운 흡수 봉우리를 보여서 0.10×10⁴cm⁻¹씩 좌우로 같은 에너지 만큼 이동을 일으키고 있는 듯하다. 앞서 언급했듯이 (MB⁺)₂에 의해서는 나

타나지 않던 이러한 파수의 splitting은 아마도 (MB-TPB)₂ 내의 MB⁺가 유리한 삼차원적 배열을 가져서 중이온쌍의 두 들뜬 상태로 전이가 가능해졌기 때문으로 보여진다. (MB⁺)₂의 가장 안정한 구조는 두 성분이온의 주축이 평행한 sandwich 형을 이루되 전하를 띠는 아미노기가 sandwich의 반대쪽에 위치하여, 분산력을 최대한으로 하고 정전기적 반발력을 최소로 하는 것으로 알려져 있다⁷. 이러한 sandwich 구조인 경우에는 transition moment가 평행한 배열을 이루게 되므로 exciton 이론에 의하여 이합체의 흡수 스펙트럼이 단파장쪽으로 이동하는 것이 잘 설명된다¹⁵. 그러나 (MB-TPB)₂ 내에서 두 MB⁺이온은 어떤 특정한 배열을 가지기 보다는 가능한 여러가지 배열을 다 가질 수 있으므로 장파장 쪽으로도 상당한 흡수를 보여주는 것이 아닌가 생각된다.

또 Table 1에서 보듯이 MB⁺만의 용액에서 생기는 이합체의 농도보다도 TPB⁻를 첨가하면 중이온쌍의 양이 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 아마도 MB⁺가 이합체로 될때 극복해야 할 정전기적 반발력 대신 MB-TPB 이온쌍에는 인력이 작용하여 쉽게 결합되고 이렇게 만들어진 중성유기 이온쌍은 물의 구조를 덜 교란시키려는 힘으로 용이하게 이온쌍의 집합을 이루는 것이 그 이유로 판단된다. 시간이 경과함에 따라 중이온쌍 보다 더 커다란 이온집합이 생기는 가능성을 배제할 수는 없다고 본다.

결 론

수용액중에서 MB⁺와 TPB⁻가 공존할때 나타나는 새로운 흡수 스펙트럼을 관찰하고 이것을 나타내는 가능한 화학종으로서 MB-TPB와 (MB-TPB)₂에 관한 고찰을 하였다. MB-TPB는 정전기적 인력과 물의 구조를 가능한한 덜 깨뜨리려는 힘에 의하여 두 성분 이온이 쉽게 결합되고 더 나아가 전자밀도가 큰 TPB⁻에서 MB⁺로 전자가 이동된 전하이동 착물로 되면 흡수 스펙트럼의 변화를 초래할 수 있다. 주어진 온도에서 TPB⁻ 농도를 증가시키기에 따라 MB-TPB의 겉보기 생성상수도 증가하였기 때문에 MB-

TPB 만으로서는 관찰된 스펙트럼을 설명하기는 어려운 듯 하다. 증이온쌍 (MB-TPB)₂ 생성을 고려하면 겔보기 생성상수가 증가되는 것에 대한 정성적인 설명이 가능하고 620nm 와 710nm 부근에 나타나는 흡수 봉우리에 대한 exciton Splitting 이론을 적용할 수 있어서 이증이온쌍이 새로운 흡수 스펙트럼을 주는 유력한 화학종으로 보인다. 그렇지만 평형상태의 농도를 구할 방법을 다른 방법으로 검토하여 그 타당성이 증명되어야만 보다 더 신빙성 있는 결론을 얻으리라 판단된다.

인 용 문 헌

1. T. Sekine and D. Dyrssen, *Anal. Chim. Acta*, **45**, 433 (1969).
2. S. Motomitsu and K. Toei, *Anal. Chim. Acta*, **120**, 267 (1980).
3. 장호겸, 김강진, 김시중, *대한화학회지*, **26**, 326 (1982).
4. 송형수, 김해동, 김강진, *대한화학회지*, **27**, 411 (1983).
5. G. N. Lewis, O. Goldschmid, T. T. Magel and J. Bigeleison, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 1150 (1943).
6. A. K. Covington and M. J. Tait, *Electrochim. Acta*, **12**, 123(1967).
7. K. Bergmann and C. T. O'Konski, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2169 (1963).
8. (a) R. B. McKay and P. J. Hillson, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 777 (1967); **62**, 1439 (1966); (b) M. K. Pal and M. Schubert, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1821(1963); *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4384 (1962).
9. (a) K. Yamaoka and R. A. Resnik, *J. Phys. Chem.*, **70**, 4051 (1966); (b) L. Stryer and E. R. Blout, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1411 (1961).
10. R. M. Diamond, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2513 (1963).
11. S. Subramanian and J. C. Ahluwalia, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2525 (1968).
12. T. Takamatsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 118(1974).
13. M. Barzaghi, C. Oliva and M. Simonetta, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1717 (1980).
14. N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, p.136. Benjamin/Cummings, 1978.
15. Cantor and Schimmel, "Biophysical Chemistry," Part II, p.391, W. H. Freeman and Co., 1980.