Journal of the Korean Chemical Society
1997, Vol. 41, No. 2
Printed in the Republic of Korea

운반체로 $NtnOenH_4$와 $NdienOenH_4$를 포함한 액체막을 통한 전이금속 양이온의 운반속도

金海仲 · 張丁浩 · 辛永國
충북대학교 자연과학대학 화학과
(1996. 9. 4 접수)

Transport Rate of Transition Metal Cations through a Bulk Liquid Membrane Containing $NtnOenH_4$ and $NdienOenH_4$ as Carriers

Hae Joong Kim, Jeong Ho Chang, and Young-Kook Shin
Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea
(Received September 4, 1996)

요 약. 거대고리 리간드인 1,12-diaza-3,4;9,10-dibenzo-5,8-dioxacyclopentadecane($NtnOenH_4$)와 1,12,15-triaza-3,4;9,10-dibenzo-5,8,-dioxacycloheptadecane($NdienOenH_4$)를 운반체로 포함한 클로로포름 액체막을 통한 운반속도는 Ni(II) < Co(II) < Cu(II) < Zn(II) 순으로 각각 증가하였다. 전이금속 양이온의 운반속도는 알칼리금속 양이온들의 운반속도와는 달리 농도 증가에 따른 운반속도가 1차적인 관계를 나타내었으며, 이로부터 운반과정에서의 해리과정이 속도 결정단계임을 알 수 있었다. 또한 온도변화에 따른 운반속도의 측정으로부터 전이금속 양이온들의 분배수화자유에너지(ΔG_p)값을 구하여 본 결과, 운반속도의 순위는 전이금속 양이온들이 갖는 분배수화 자유에너지의 음의 값의 크기에 비례함을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The transport rates of transition metal cations were increased in order of Ni(II) < Co(II) < Cu(II) < Zn(II) through a bulk liquid membrane containing 1,12-diaza-3,4;9,10-dibenzo-5,8-dioxacyclooctadecane ($NtnOenH_4$) and 1,12,15-triaza-3,4;9,10-dibenzo-5,8-dioxacyclo-heptadecane($NdienOenH_4$) as carriers. The transport rates of transition metal cations was found to be of first order to the salt concentrations. It was also found that the dissociation process in the transport process is rate determining step. From the measurements of the transport rates at various temperatures, the partition free energies of hydration(ΔG_p) for the transition metal cations were calculated. The results showed that the order of transport rates of transition metal cations was found to be proportional to the magnitudes of negative value of the partition free energies of hydration(ΔG_p).

서 론

거대고리 리간드들이 액체막내에서 이온 운반체로서의 기능과 특정 이온에 대한 선택성을 갖고 있다는 사실이[1] 알려진 이후, 거대고리 리간드를 중성 운반체로 이용하여 무기물 및 유기물과 양이온들의 운반현상에 관한 연구뿐만[2,3] 아니라 생체막계에서 대사물질의 운반현상에 관한 연구들이 활발히 진행되고 있다.[4,5]

Christensen[6] 등은 crown ether 계통의 리간드가 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 전이금속이온보다 Pb(II)를 선택적으로 운반함을 보고하였으며, 알칼리 금속의 경우 안정도상수의 대수값이 5.5~6.0, 알칼리 토금속의 경우 6.5~7.0일 때 최대 운반속도를 갖는다고 보고하였다. Kobuke[7] 등은 테트라히드로퓨란 계통의 거대고리 리간드를 운반체로 사용하여 Li(I)/Na(I), Na(I)/K(I)계에서 선택성을 조사하였는데, 이온 선택성이 거대고리 리간드의 공동크기와 금속양이온의 지름과 관계가 있으며, 이때 양이온의 운반과 더불어 음이온도 함께 운반된다고 보고하였다. Okahara[8] 등은 15-crown-5와 monoaza-18-crown-6를 포함하는 bis-crown ethers 등을 합성한 후, dichloromethane 막을 통한 pH 변화에 따른 Na(I), K(I) 등의

운반현상을 조사한 결과 Na(I)는 염기성, K(I)의 경우 산성조건하에서 상대적인 운반능력이 증가하였으며, 또한 이온운반체의 구조적 차이에 의해 운반능력이 커다란 차이가 있음을 보고하였다. Izatt[9] 등은 crown ether(DBC, BBC)을 운반체로 이용한 액체막계에서의 알칼리금속이온들에 대한 운반속도 측정 결과 다른 양이온들에 비해 K(I)이 가장 큰 운반속도를 가지며, 수화에너지가 작은 음이온일수록 운반속도가 증가한다고 보고하였다. 또한 운반속도는 금속염의 농도에 2차 함수관계를 나타내었으며, 이로부터 금속양이온이 음이온과 함께 착이온쌍의 형태로 운반되면서 운반속도를 결정함을 알 수 있었다. 그러나 액체막을 통한 무기물 및 유기물의 운반메카니즘과 반응속도론적인 고찰에 관해서는 유사한 계의 자료가 부족하고, 전이금속양이온에 관한 자료와 열역학적 자료가 없어 아직까지 체계적인 결론을 내리지 못하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 전이금속 양이온들(Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II))의 운반효율을 증가시키기 위해 주개원자로서 산소와 질소를 포함한 1,12-diaza-3,4;9,10-dibenzo-5,8-dioxacyclopentadecane($NtnOenH_4$)와 1,12,15-triaza-3,4;9,10-dibenzo-5,8-dioxacycloheptadecane($NdienOenH_4$)를 합성한 후, 이들을 포함한 클로로포름($\varepsilon=4.7$) 액체막을 통하여 운반되는 전이금속 양이온들의 운반속도에 따른 운반메카니즘과 열역학적 고찰을 하였다.

실 험

시약 및 리간드의 합성. 증류수는 1차 증류수에 소량의 과망간산칼륨을 넣은 후 재 증류하여 사용하였으며, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$(Shinyo, G.R), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$(Hanawa, GR), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$(Shinyo, E.P) 및 $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$(Fluka사, G.R급) 등은 더 이상 정제하지 않고 오산화인이 든 데시케이터에 보관하여 그대로 사용하였다. 실험에 사용한 리간드인 $NtnOenH_4(N_2O_2)$와 $NdienOenH_4(N_3O_2)$는 Lindoy[10] 등이 사용한 방법을 따라 합성하였으며, 합성된 리간드는 IR(JASCO 300-E), NMR(Bruker, AC-250, 250 MHz)를 이용하여 문헌치와 일치함을 확인하였다. 합성된 $NtnOenH_4(N_2O_2)$와 $NdienOenH_4(N_3O_2)$의 구조는 *Fig.* 1에 나타내었다.

용액제조 및 운반속도측정. 수용액층과 클로로포름층간의 금속염의 자연확산을 보정하기 위하여 금속염의 수용액은 2차 증류수에 5% 정도 클로로포름을 넣고 자석젓개로 10시간 이상 저어준 후 3일간 방치하여 클로로포름으로 포화시킨 다음, 분액깔대기로 물층만 용매로 취해 1.0×10^{-1} M로 제조하여 사용하였다. 운반속도 측정에 사용한 액체막은 *Fig.* 2에 나타낸 것처럼 U자형[11]의 용기를 pyrex로 내경(15 mm)을 일정하게 제조한 후 $NtnOenH_4$와 $NdienOenH_4$가 7.0×10^{-4} M로 일정하게 녹아있는 클로로포름용액 20 mL를 각각 넣은 후 양쪽관에 염용액과 증류수 10 mL을 조심스럽게 넣었다.

전 실험을 통하여 15℃, 20℃, 25℃ 및 30±0.2℃로 변화시켜 가면서 항온 수조형 shaker(70 rpm, stroke 20 mm)를 사용하여 주기적으로 흔들어 주었다. 운반된 금속이온의 농도는 매 6~12시간 간격으로 외부물층에서 1 mL를 취하여 묽힌 후 원자흡수분광광도계(Hitachi, Z-8000)를 이용하여 금속양이온

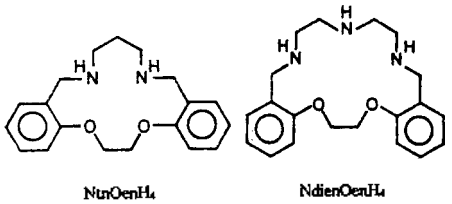

Fig. 1. Structure of the nitrogen-oxygen donor macrocyclic ligands.

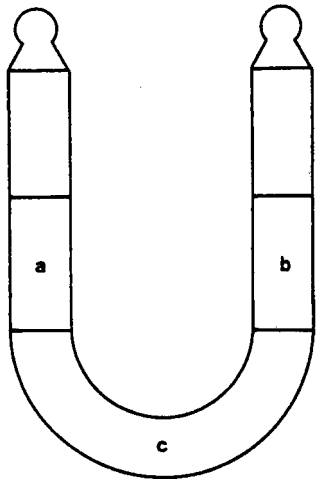

Fig. 2. U-type liquid membrane cell: (a) source phase (salt solution); (b) receiving phase(distilled water); (c) membrane phase(chloroform and carrier).

의 농도를 확인하였다. 운반된 금속이온의 몰수를 시간에 대해 도시한 후 그 기울기로부터 운반속도(j_c)를 구하였다.

결과 및 고찰

운반속도에 미치는 양이온 효과. 액체막을 통해서 운반되는 전이금속 양이온의 운반속도는 내부물층에서의 금속염의 농도함수로 나타낼 수 있으므로 금속염의 농도(C_{cs}) 변화에 따른 운반속도(j_c)를 측정한 결과를 *Fig.* 3과 *Table* 1에 나타내었다. *Fig.* 3에서 보듯이 NdienOenH$_4$를 운반체로 사용하여 Cu(II)의 초기농도를 변화시켜 운반속도를 측정한 후 log j_c와 log C_{cs}의 관계를 도시한 결과 기울기가 1차 함수관계임을 알 수 있었다. 그런데 이러한 결과는 Izatt[9] 등이 crown ether을 운반체로 사용하여 알칼리 금속염의 농도변화에 따른 운반속도의 측정결과 2차 함수관계를 나타낸 것과는 다르게 나타났다. 이러한 사실들은 Reusch와 Cussler 등[12]이 제안한 액체막을 통해서 운반되는 금속양이온의 운반메카니즘에 의해서 다음과 같이 설명이 가능하였다.

$$C_S^+ + A_S^- = (C^+A^-)_M \quad (1)$$

$$(C^+A^-)_M + L_M = (CL^+A^-)_M \quad (2)$$

$$(CL^+A^-)_M \text{ diffuses across the membrane} \quad (3)$$

$$(CL^+A^-)_M = L_M + (C^+A^-)_M \quad (4)$$

$$(C^+A^-)_M = C_R^+ + A_R^- \quad (5)$$

$$L_M \text{ diffuses back across the membrane} \quad (6)$$

여기서 C^+는 양이온, A^-는 음이온, (C^+A^-)는 이온쌍, L은 거대고리 리간드, $(CL^+A^-)_M$는 음이온과 회합된 양이온 착물, 아래첨자 S, M, R은 내부, 유기막과 외부상에서의 종들을 각각 나타내며, 이상과 같은 운반메카니즘을 바탕으로 금속이온의 운반속도를 농도변화에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$j_c = \frac{DK(C^2{}_{CS} - C^2{}_{CR})}{l} + \frac{D_{CL}kKC_L}{l}\frac{(C^2{}_{CS} - C^2{}_{CR})}{(1+kKC^2{}_{CS})(1+kKC^2{}_{CR})} \quad (7)$$

여기에서 l은 유기 액체막의 길이, D는 용질의 자연확산계수, k는 용질의 분배계수, K는 착물의 안정도 상수, C_{CS}는 용질을 제공하는 쪽 수용액의 용질의 농도, C_{CR}은 용질을 받는 쪽 수용액의 용질의 농도, C_L 은 운반체의 농도, D_{CL}은 착물화된 운반체의 확산 계수이다. 식 (7)의 우측 첫항은 운반체가 없이 액체막 용매에 대한 용질의 용해도에 의하여 단순히 확산되는 양으로서 blank test에 의하면 무시할 수 있고 금속염의 농도가 작은 경우에는 $kKC^2{}_{cs} \ll 1$이 되며, 또한 $C_{CS} \gg C_{CR}$이므로 식 (7)를 간단히 하면 식 (8)이 된다.[12]

$$j_c = \frac{D_{CL}kKC_L C^2{}_{CS}}{l} \quad (8)$$

만일 식 (8)의 다른 모든 상수가 일정하다면 j_c는 C_{CS}에 비례할 것이다. 알칼리금속염의 경우 금속염의 초기 농도변화에 따른 운반속도가 2차함수 관계를 가지므로 식 (8)에 의해서 설명이 가능하였다. 본 실험에서는 전이금속 염인 $CuCl_2$의 초기상의 농도를 변화시켜 운반속도를 측정한 결과 *Table* 1에서 보는 바와 같이 운반속도가 농도에 대하여 1차함수를 가지므로 식 (7)를 다시 식 (9)로 나타낼 수 있었다.

$$j_c = \frac{D_{CL}kKC_L C_{CS}}{l} \quad (9)$$

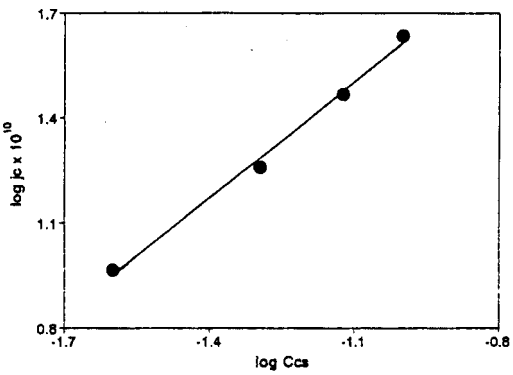

Fig. 3. Plot of log j_c *vs.* log C_{cs} for $CuCl_2$ on NdienOenH$_4$.

Table 1. Variation of Cu(II) transport rate with salt concentration in source phase on NdienOenH$_4$ at 25℃

Salt	Source phase(C_{cs})[a]	Moles transported($\times 10^{10}$)[b]
$CuCl_2$	0.025	9.50
	0.050	18.2
	0.075	29.6
	0.100	42.3

[a]Unit: mol/L, [b]Unit: moles transported/h·cm^2(J_c). The experimental values were deviated from the reported values by no more than ±10%.

이러한 사실은 Hill, B.의 에너지장벽모델[13]에 의하여 설명하면 운반속도의 결정과정이 착이온쌍의 해리과정에서의 극대에너지장벽에 의해 결정된다고 할 수 있다. 그러므로 이온쌍 형성과정이나 착화과정이 속도결정단계인 경우는 운반속도가 농도에 대해 2차 함수로 나타나는데 비해, 해리과정이나 탈착화과정 속도결정단계이면 농도에 대해 1차 함수로 나타난다고 할 수 있기 때문에 전이금속 양이온의 경우 해리과정이 속도결정단계임을 알 수 있었다. 이상과 같은 결과는 본 실험에서 사용한 다른 전이금속염(Co(II), Ni(II), Zn(II))계에서도 동일하게 나타났다.[14]

전이금속 양이온의 변화에 따른 $NtnOenH_4$와 $NdienOenH_4$계에서의 Co(II), Ni(II), Cu(II) 및 Zn(II)의 운반속도 변화를 *Table* 2에 나타내었다. *Table* 2에서 보듯이 운반체로서 $NtnOenH_4$와 $NdienOenH_4$를 사용한 경우 운반속도의 증가 순위는 동일하게 Ni(II) < Co(II) < Cu(II) < Zn(II)로 나타났다. 이러한 결과는 전이금속 양이온이 갖는 수화자유에너지의 음의값 순위(Co(II) < Zn(II) < Ni(II) < Cu(II))[15]와 $NtnOenH_4$와 $NdienOenH_4$가 수용액상에서 전이금속 양이온들과의 착물형성에 따른 안정도상수 순위(Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II))[16]와는 무관함을 알 수 있었는데, 이는 운반속도와 안정도상수와의 관계에 대해서 보고되었던[17,18] 사실과도 일치함을 알 수 있었다. 그러므로 앞서 논의하였듯이 이온쌍형성 과정보다는 해리과정이 운반속도 결정단계이기 때문에 착물의 안정도상수와는 무관함을 알 수 있었다. 또한 금속이온들의 반지름은 Co(II)(0.72 Å), Ni(II)(0.69 Å), Cu(II)(0.72 Å), 및 Zn(II)(0.74 Å)로서 비슷한 크기를 갖는데 비해 운반체로 사용한 리간드는 Henrick 등이[19] 보고한 바에 의하면 고리원자의 수가 15인 $NtnOenH_4$의 공동크기는 1.35 Å인데 비해 고리를 구성하고 있는 원자의 수가 17인 $NdienOenH_4$의 공동크기는 1.45 Å이다. 그러므로 리간드 고리크기대 이온크기에 따른 최적크기 개념에 의하면 $NtnOenH_4$보다는 $NdienOenH_4$의 경우 *Table* 2에서 보듯이 양이온들의 운반속도가 증가함을 알 수 있었다.

Table 2. Transport rate of transition metal cations through liquid membrane containing $NtnOenH_4$ and $NdienOenH_4$ at 25℃

Salt[a]	Moles transported($j_c \times 10^{10}$)[b]	
	$NtnOenH_4$	$NdienOenH_4$
$CoCl_2$	4.54	4.57
$NiCl_2$	2.99	3.71
$CuCl_2$	28.5	42.3
$ZnCl_2$	43.5	46.9

[a]Metal Conc.: 0.1 M, [b]Unit: moles transported/h·cm^2(J_c).

열역학적 고찰. 전이금속 양이온의 운반속도(j_c)는 식 (9)로 나타낼 수 있는데, 식 (9)에서 C_L와 C_{cs}는 일정하고, D_{CL}와 K는 거의 영향을 받지 않으며 용질의 분배계수인 k에 의해서만 영향을 받는다. 그러므로 물층과 액체막층간의 분배수화자유에너지와의 관계를 식 (10)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G_P = -RT \ln k \tag{10}$$

식 (9)와 (10)에서 k 이외의 모든 항을 B로 놓으면 식 (11)이 된다.

$$j_c = B \cdot e^{-\Delta G_P/RT} \tag{11}$$

여기서 ΔG_P는 다음과 같이 세 항으로 나눌 수 있다.

$$\Delta G_P = \Delta G_P^{\,C} + \Delta G_P^{\,A} + \Delta G_P^{\,CA} \tag{12}$$

식 (12)에서 처음의 두 항은 양이온과 음이온의 분배자유에너지이고, $\Delta G_P^{\,CA}$는 막상에서의 양이온과 음이온의 상호작용에 관한 자유에너지를 나타낸다. 온도변화에 따른 운반속도를 도시하여 그 기울기로부터 분배수화자유에너지변화(ΔG_P)를 구하여 *Fig.* 4~5와 *Table* 3에 나타내었다. 식 (12)에 의해서 분배수화자유에너지변화(ΔG_P)를 나타낼 수 있는데, 여기서 전이금속양이온들이 일정한 음이온(Cl^-)을 갖기

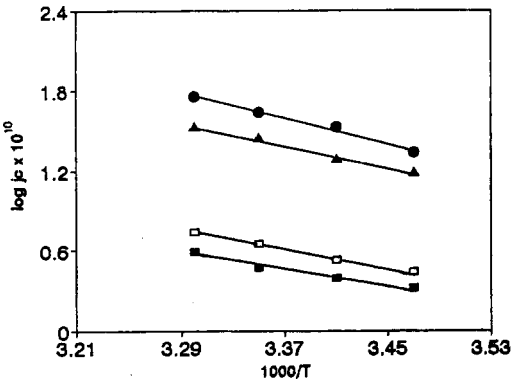

Fig. 4. Plot of log j_c *vs.* $1/T$ for complexes with $NtnOenH_4$. Metal Conc.: 1.0×10^{-1} M, Ligand Conc.: 7.0×10^{-4} M; ■: Ni(II), □: Co(II), ▲: Cu(II), ●: Zn(II).

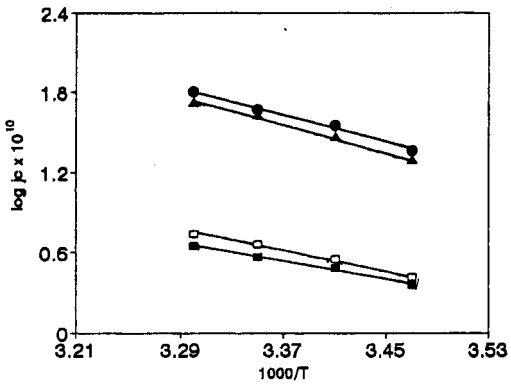

Fig. 5. Plot of log j_c *vs.* $1/T$ for complexes with NdienOenH$_4$. Metal Conc.: 1.0×10^{-1} M, Ligand Conc.: 7.0×10^{-4} M; ■: Ni(II), □: Co(II), ▲: Cu(II), ●: Zn(II)

Table 3. Partition free energy of cation hydration($-\Delta G_p$)[a]

Metal	$-\Delta G_p$	
	NtnOenH$_4$	NdienOenH$_4$
Ni(II)	1.67	1.52
Co(II)	1.88	1.79
Cu(II)	2.46	2.09
Zn(II)	2.58	2.41

[a]kcal/mol.

때문에 음이온에 대한 분배수화자유에너지변화(ΔG_P^A)은 동일하며, ΔG_P^{CA}의 경우 금속양이온들간의 값차이가 거의 없으므로 전이금속 양이온들이 갖는 분배수화자유에너지변화(ΔG_P^C)에 의해서 분배수화자유에너지변화(ΔG_P)가 결정됨을 알 수 있었다. *Table* 3에서 보듯이 전이금속 양이온들이 갖는 분배수화자유에너지변화(ΔG_P)의 음의 값 순위는 Ni(II) < Co(II) < Cu(II) < Zn(II) 순으로 증가하였으며 이는 금속양이온들이 갖는 운반속도 순위와 일치하였다. Cu(II)와 Zn(II)의 경우 이들 리간드와의 착물안정도 상수 크기와는 관계없이 해리속도상수[20]가 Ni(II)에 비해서 훨씬 크기 때문에 분배수화자유에너지변화(ΔG_P)가 큰 음의 값을 갖게되고 운반속도가 크게 증가함을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
2. Shinkai, S.; Yoshida, T.; Miyajaki, K.; Manabe, O. *Bull. Chem. Soc., Jpn.* **1987**, *60*, 1819.
3. Shinkai, S.; Miyajaki, K.; Manabe, O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1987**, *1*, 449.
4. Sasaki, S.; Koga, K. *J. Inclu. Pheno. & Mole. Recog. Chem.* **1989**, *7*, 267.
5. Yano, Y.; Kimura, M.; Shimaoka, K.; Iwasaki, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 160.
6. Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Lamb, J. D.; Christensen, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1785.
7. Kobuke, Y.; Hanj, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7414.
8. Okahara, M.; Nakatsuji, Y.; Sakamoto, M.; Watanabe, M. *J. Inclu. Pheno. & Mole. Recog. Chem.* **1992**, *12*, 199.
9. Lamb, J. D.; Christensen, J. J.; Izatt, S. R.; Astin, M. S.; Izatt, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3399.
10. Armstrong, L. G.; Lindoy, L. F. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1322.
11. Bourgoin, M.; Wang, K. H.; Hui, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3461.
12. Reusch, C. F.; Cussler, E. L. *AICHE. J.* **1973**, *19*, 736.
13. Finkelstein, A.; Andreoli, T. E.; Hoffman, J. F.; Fanestil, D. D. *Membrane Phyiology*; Frank, F., Ed.; Plenum: New York, U. S. A., 1980; p 225.
14. Nam, K. Y.; Kim, D. W.; Shin, Y. K. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1992**, *13*, 355.
15. Friedman, H. L.; Krishman, C. V. *Water, a Comprehensive Treatise*; Frank, F., Ed.; Plenum: New York, 1973; Vol. 3, p 54.
16. Kim, J.; Yoon, C. J.; Park, H. B.; Kim, S. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *35*, 199.
17. Cho, M. H.; Seon-Woo, K. H.; Heo, M. Y.; Lee, I. J.; Yoon, C. J.; Kim, S. *J. Bull. Kor. Chem. Soc.* **1988**, *9*, 292.
18. Nam, K. Y.; Kim, D. W.; Shin, Y-K. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1992**, *13*, 355.
19. Henrick, K.; Lindoy, L. F.; Mcpartlin, M.; Tasker, P. A.; Wood, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1641.
20. Lindoy, L. F. *Synthesis of Macrocycles in Progress in Macrocyclic Chemistry*; Izatt, R. M.; Christensen, J. J., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1987; Vol. 3, p 72. Comparison of the Cu(II) and Ni(II) dissociation rates for the 14- to 17-membered ring complexes dramatically demonstrates the manner in which structural effects can be used to achieve kinetic discrimination in macrocyclic systems; the Cu(II) : Ni(II) rate ratios are 2.3(14-membered ring), >10^4(15-membered ring), >2×10^4(16-membered ring), and ~160(17-membered ring).