Polymer(*Korea*). Published by the Polymer Society of Korea
Vol. 11, No. 3, 1987

Dibenzo-18-Crown-6을 이용한 함침형 액막에서의 트립토판염의 전달

김 병 식 · 오 승 민
동국대학교 공과대학 화학공학과
(1986년 8월 26일 접수)

Tryptophan Salt Transport Through an Immobilized Liquid Membrane Containing Dibenzo-18-Crown-6

Byoung Sik Kim and Seung Min Oh
Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul Korea
(Received August 26, 1986)

요 약 : Dibenzo-18-crown-6의 운반체를 사용한 함침형 액막에서 용질의 농도, 운반체의 농도 및 시간의 변화에 따른 tryptophan 염의 전달속도 변화를 검토하였다. 본 연구에서 액막은 다공성 teflon 막(Gelman Co. TF-450)내에 함침시키었으며, 막 용매로는 chloroform 과 toluene 혼합물을 사용하였다. 실험 결과 다음과 같은 운반체 메카니즘의 특성을 알았다. 첫째, 전달속도는 tryptophan 염 농도에 선형적으로 비례하였으며 그것은 단일양이온 모델인 Ward 모델과 일치하였다. 둘째, 염의 전달속도는 운반체의 농도증가에 따라 역시 선형적인 증가를 나타내었다. 셋째, 본 실험에서 사용한 다공성 teflon 막의 특성치인 ε/τ 을 투과도 실험 결과에 의하여 구할 수 있었는 바, 0.1006 이었다.

Abstract : The rates of transport of tryptophan salt across a liquid membrane containing the cyclic polyether Dibenzo-18-crown-6 as the mobile carrier were studied with the variation of salt concentration, carrier concentration and time. In this study, liquid mem-brane was supported by a solid consisting of a porous teflon film(Gelman co. TF-450), the mixture of toluene and chloroform was used as a membrane solvent. Experimental results showed the following characteristic features of a mobile carrier mechanism. First, the rates of transport was linear in the concentration of tryptophan salt, it was consistent with single-cation model, which extended the Ward model. Second, the flux of salt was linear with increasing the concentration of carrier, Third, the ε/τ of a porous teflon membrane was 0.1006 by the experiment of permeability.

서 론

일반적으로 막에 의한 분리 공정은 막의 종류, 기력등에 따라 분류되는데, 이 가운데 액체막 공정은 선택적 액 분리상(액막)에서 추출과 재추출이 동시에 일어나 액체 또는 기체 혼합물의 용질을 분리 농축하는 공정이다. 액막을 이용한 분리 조작은 금속물질의 분리,[1,2] 폐수처리,[3] 탄화수소 화합물의 분리, SO_2, CO_2 같은 가스의 분리,[4] 아미노산의 분리,[5~9] 외에 의학에서 혈류내 독극물

같은 유기물질의 분리[10]등 여러 분야에서 물질을 분리하는데 이용 연구 되어지고 있다. 이 조작은 생물 또는 생화학에서 생체막을 모델로 하여 생체내에서의 물질 전달기구를 이해하기 위하여 시작되었다.

액막에 의한 분리방법은 액막의 형태에 따라 2개의 평행한 고체막 사이에 액막을 형성시키는 방법과[11] 액적, 에멀죤형,[12] 격막형 액막[1] 그리고 액체의 밀도차에 의한 용적(Bulk)액막[13] 으로 분류될 수 있다. 이들 중 액적형은 넓은 표면적으로 비교적 큰 질량 전달속도를 가지는 반면에 계면이 불안정하고 액적이 합체한후의 상에서 명백한 분리방법이 어려운 결점을 가지고 있다. 그러나 액막이 여러 다공성 막에 의하여 유지되어지는 격막형 액막은 막이 두껍고 물질전달 표면적이 적은 점은 있으나 표면이 모세관 현상 또는 표면장력에 의하여 안정성을 지니고 있다.

운반체를 함유한 격막형 액막에 대하여 Reusch와 Cussler[14] 등은 양이온 지름에 따른 전달속도에 관한 연구를 하였으며 Dansei, Chiarizia[15,16] 등은 액막 양 표면의 경계층과 pH변화에 따라 투과도에 관한 실험을 하였다. 또한 Chaiko와 Osseo-asare[17] 등은 다공성내 액막의 가사시간(working life time)에 관한 연구를 행하였으며 Bohrer[18]는 액막의 다공성과 막 경계층 저항과의 관계를 조사하였다. 이밖에 Hiroshi Tsukube[19]는 양이온 전달 속도를 양이온 macrocycle 화합물을 수행하는 음이온종의 특성에 의하여 나타내었다.

본 연구에서는 운반체 (dibenzo-18-crown-6)를 함유한 함침형 액막을 통하여 용질(tryptophan 염)의 전달 속도가 운반체의 농도와 용질의 초기농도의 변화 및 확산시간 변화에 따라 미치는 영향을 검토하여 이계의 전달 메카니즘을 밝히고자 하였다.

이 론

운반체를 이용한 액막에서의 용질의 전달단계는 크게 다음과 같이 4단계로 나눌수 있다. 1) 운반체는 용질과 반응하여 막 경계에서 착화합물을 형성한다. 2) 운반체와 용질의 착화합물은 막을 통하여 확산된다. 3) 운반체와 용질의 반응이 가역적이면 인접용액이 희박용액이기 때문에 막의 다른 경계에서 해리된다. 4) 운반체는 확산에 의하여 막을 통하여 되돌아간다. 전달용질과 운반체의 반응에 대해서 Ward[20] 등은 이 반응을

$$\text{solute}+\text{carrier}=\text{complex} \qquad (1)$$

가 막경계에서 일어난다고 생각하고 질량전달속도를 농도의 1차함수로 나타내었으며, Reusch-Cussler, Masahiro Takahashi[21] 등은 전달용질을 양이온과 음이온으로 분리, 복합수송의 하나인 co-transport로 간주하여 다음과 같은 반응이 막경계에서 일어나므로 flux는 농도의 2차함수로 나타낼 수 있다고 하였다.

$$\text{carrier}+\text{anion}+\text{cation}=\text{complex} \qquad (2)$$

본 실험계에서는 실험결과, flux가 농도의 1승에 비례하여 Ward의 1차함수로 나타났으므로 이에따른 운반체를 사용한 경우의 함침형 액막에서의 tryptophan 염의 전달속도 및 투과도를 식(1)에 의해 검토하였다.

Tryptophan 염의 전달속도

본 실험에서의 반응식은 식(1)의 형태를 지닌 운반체와 용질이 1 : 1반응을 하며, 운반체와 화합물은 막내에서만 용해되고 수용액상에서는 용해하지 않으며, 또한 tryptophan 염은 막 용매에 대한 용해도가 적어 이계에서의 전달은 완전히 운반체에 의한 전달로 가정하였다. 시간의 경과에 따른 격막형 액막을 통한 용질의 일반적인 농도 profile을 Fig.1에 나타내었다. 실험계에서 막 양쪽상의 용액을 완전 혼합시키면 농도 구배에 의한 경계층의 저항은 무시될 수 있으며, 또한 용질과 운반체의 반응이 충분히 빠른 경우에는 용질의 전달속도는 막내에서의 확산속도에 지배된다.

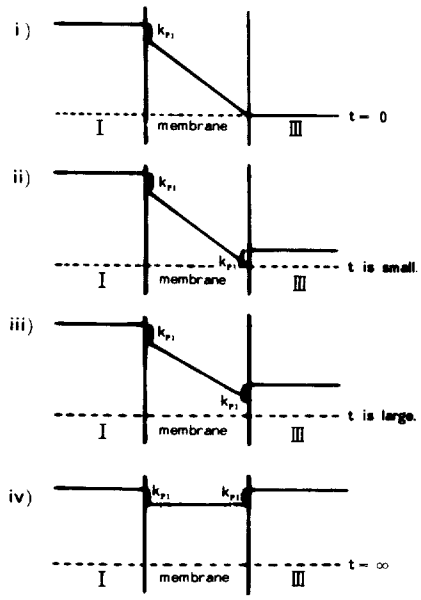


Fig. 1. Concentration profile with time.

전달속도는 일정온도 및 압력에서, 격막형 액막에 대하여 Fick's 제2법칙을 적용하면

$$D_1 \frac{d^2C_1^{II}}{dx^2} - r_1 = 0 \tag{3}$$

이며,

$$r_1 = k_1 C_1^{II} C_s^{II} - k_{-1} C_{1s}^{II} \tag{4}$$

본 전달계의 경계조건은 다음과 같다.

$$@\ x=0, \qquad C_1^{II} = k_{p1} C_1^{I} \tag{5-a}$$

$$@\ x=L, \qquad C_1^{II} = k_{p1} C_1^{III} \tag{5-b}$$

$$@\ x=0,\ L, \qquad \frac{dC_{1s}^{II}}{dx} = \frac{dC_s^{II}}{dx} = 0 \tag{5-c}$$

여기에서 k_{p1}는 분배계수이며 C_1^{I} 과 C_1^{III}는 I 상과 III상에서의 용질의 농도이고 L은 액막의 두께이다. 본 실험계의 막내에서의 착화합물의 농도는

$$C_{1s}^{II} = \frac{\bar{c}k_1}{1+k_1 C_1^{II}} \tag{6}$$

이고 막 내에서 순수용질1의 확산과 운반체에 의한 질량전달속도는 다음과 같다.

$$(j_1 + j_{1s}) = -\frac{D_e k_{p1}}{L}(C_1^{III} - C_1^{I})$$

$$-\frac{D_e k_{p1} \bar{c} k_1}{L}\left(\frac{C_1^{III}}{1+k_{p1}k_1 C_1^{III}} - \frac{C_1^{I}}{1+k_{p1}k_1 C_1^{I}}\right) \tag{7}$$

한편 유효확산계수 D_e는 다음과 같이 정의한다.[22]

$$D_e = D\frac{\varepsilon}{\tau} \tag{8}$$

D는 용매중 운반체의 확산계수이며 ε는 기공율(porosity), τ는 막 지지체의 굴곡율(tortuosity)이다.

식(8)은 단순 용해도 차에 의한 단순확산과 운반체에 의한 촉진확산으로 구분되고 본 실험계에서는 용질이 용매의 용해도차에 의한 단순확산은 무시되며 또한 $k_{p1}k_1C_1^{I}$ 과 $k_{p1}k_1C_1^{III}$는 1보다 매우 작으므로 다음과 같은 전달식을 갖는다.

$$j = \frac{\varepsilon D \bar{c} k_{p1} k_1}{\tau L}(C_1^{I} - C_1^{III}) \tag{9}$$

j는 액막을 통한 용질의 전달속도이다.

Tryptophan 염의 투과도

투과도(permeability)는 식(10)에서 다음과 같이 정의한다.

$$p = \frac{\varepsilon D \bar{c} k_{p1} k_1}{\tau L} \tag{10}$$

식(10)을 몰유속(mole flow rate)으로 정리하여 액막 cell 내의 물질수지를 대입하면

$$V_{III}\frac{dC_1^{III}}{dt} = PA[(C_1^{I})_0 - 2C_1^{III}] \tag{11}$$

이 얻어지고, 변수분리하여 적분하면

$$-\frac{1}{2}\ln\frac{(C_1{}^{I})_0-2C_1{}^{III}}{(C_1{}^{I})_0}=\frac{PA}{V^{III}}\,t \qquad (12)$$

가 얻어진다. 여기서 $\frac{PAt}{V^{III}}$항을 ϕ 무차원 접촉시간(dimensionless contact time)으로 정리하면

$$\phi=-\frac{1}{2}\ln\frac{(C_1{}^{I})_0-2C_1{}^{III}}{(C_1{}^{I})_0} \qquad (13)$$

으로 나타내어 다음과 같은 결과식을 갖는다.

$$\frac{C_1{}^{III}}{(C_1{}^{I})_0}=\frac{1}{2}(1-e^{-2\phi}) \qquad (14)$$

실험장치 및 방법

실험장치

본 실험에서 사용한 운반체를 이용한 함침형 분리 cell(국내 Omega 이화학사 제조)을 Fig.2에 도시하였다. 또한 액막 형성을 유지시켜주는 고체막(Gelman Co. TF-450)은 소수성 막으로서 teflon으로 이루어져 있으며, 액막을 형성할 수 있는 pore의 평균지름은 0.45 μm이고 두께는 175 μm이었다. 이 막의 특성은 Table 1과 같다. 본 실험의 함침형 액막 분리장치의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다.

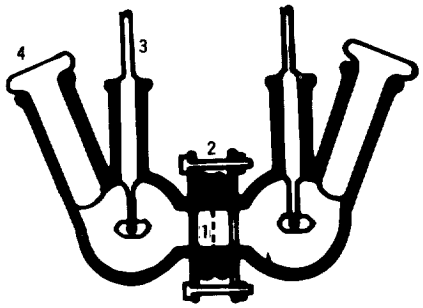


Fig. 2. Diagram of permeation cell. (compartment volume dia. 5.84cm area dia. 3.67cm)

실험재료

유기용매내에서 막 양편의 수용액상간의 용질의 전달체로서는 Dibenzo-18-crown-6(SIGMA Chemical Co.)을 선정하였다. 이 운반체의 특징은 양이온 중 특히 k^+ 에 가장 큰 전달속도를 이루게하는 성질을 가지고 있다. 전달 용질로는 필수아미노산인 tryptophan (Merck Co.)를 택하였고 아미노산과 결합하여 염을 형성한 후 운반체와 착화합물을 이루어 전달시키기 위하여 tryptophan을 잘 용해하는 KOH(KANTO Chemical Co. INC)를 사용하였다. 액막을 이루는

Table 1. Characteristics of Tested Solid Membrane

Type	Grid
Thickness	175 μm
Pore size	0.45 μm
Sheet size(Dia.)	47 mm
Filter weight	6 mg/cm^2
Air flow rate at 520 mmHg	3 l/min/cm^2
Chemicals	Polytetrafluoroethylene $\left[\begin{matrix}F & F\\ | & |\\ C & - & C\\ | & |\\ F & F\end{matrix}\right]_n$

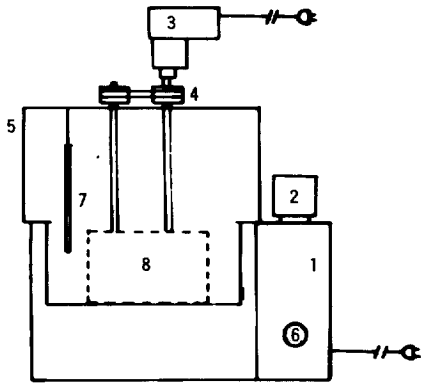


Fig. 3. Schematic flow diagram of experiment.

유기용매로는 chloroform(Junsei Chemical Co. Ltd) 과 toluene(Merck Co.)을 선정하였다. 이들 중 chloroform은 운반체에 대한 용해도가 크고, 휘발성도 매우 크나, toluene은 chloroform 보다 휘발성과 용해도가 작으며 물에는 불용인 물성을 지니고 있다.

실험방법

운반체를 이용한 함침형 액막의 전달실험

먼저 아미노산 염 수용액은 Water Still Electroically Heater(국제화학사)로 물을 증류한 후 실험중 먼지등에 의한 오염으로 액막의 세공이 막힐 위험이 있으므로 증류수를 Toyo사의 No. 5C, 11CM여과지에 여과시킨후 KOH 와 Tryptophan을 1 : 1비로 혼합하여 제조하였다. 특히, 아미노산은 pH변화에 따라, flux에 큰 변화를 보이므로 진한 용액 8m mol을 제조한후 계속 희석시켜 4,2,1m mol의 용액을 제조 pH변화를 줄였다. 고체막에 함침시키는 용매는 액막의 용출현상을 방지하기 위하여 먼저 증류수와 chroform을 2일간 포화시킨 saturated-waterchlorofrom과 toluene의 2 : 8 혼합액에 운반체를 실험농도에 알맞게 용해한후 함침장치를 이용 유기용매와 운반체가 teflon 막내의 세공에 완전히 스며들도록 하며 액막을 형성시켰다. 액막을 함침시킨 고체막은 cell에 삽입후 cell의 좌측(Ⅰ)에는 증류수로 희석시켜 제조한 tryptophan염을, 우측(Ⅲ)에는 순수 증류수를 각각 130cc씩 넣은 후 joint clamp로 고정시켜 일정한 온도(25℃±1)로 조절된 항온조 내에 장착한 후, moter를 이용 실험하고자 하는 교반속도로 유지시키고 각 실험 교반속도는 Tachometer(SHIMPO, DT-105)에 의해 측정하였다. 실험 중 tryptophan염의 농도는 교반을 시작한 시간부터 각 실험시간(보통 2시간 간격)마다 cell의 시료 채취 구멍을 통해 각각 주사기를 사용 1cc씩 취하고 다시 같은 양의 시료를 주입한다. 채취한 시료는 각각 증류수로 희석하여 자외선 분광기(Beckman DB-G)를 사용하여 흡광도를 측정한 후 측정된 값을 농도로 환산하였다.

격막 Cell을 이용하여 유기혼합 용매내에서 확산계수의 측정

시간 t=0일때 격막 cell 사이에 농도구배가 생기면 t>0 때 세공을 통하여 확산흐름이 생기므로 이를 이용하여 유기용매 chloroform 과 toluene 혼합액중의 dibenzo-18-crown-6의 확산계수를 측정하였다. 즉, 유기용매내에서 운반체의 확산계수는 격막 cell을 이용하여 확산시킨후 농도를 측정하였으며 유기용매중 운반체의 농도는 자외선 분광기(Kontron Co. Uvikon 820)을 이용하여 흡광도를 측정하여 농도를 환산한 후 식(15)에 의하여 확산계수를 구하였다.

$$D=\frac{1}{\beta t}\ln\left(\frac{\Delta C_0}{\Delta C}\right) \tag{15}$$

여기서 D는 유기용매중의 Dibenzo-18-crown-6의 확산계수, t는 확산시간, ΔC_0, ΔC는 t=0 및 t=t 에서 각각 cell의 하부와 상부의 농도차이며 β는 cell상수이다. cell상수 β는 0.5N KCl수용액과 증류수를 사용하여 25℃에서 측정하였다.

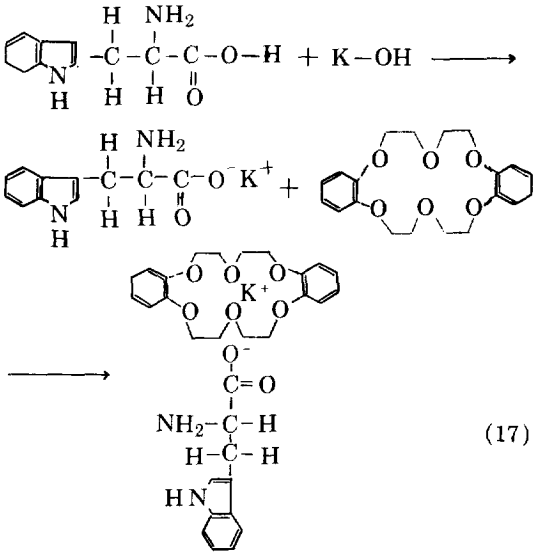
평형상수의 측정

평형상수의 측정은 운반체를 용매에 녹인 용액과 tryptophan염 용액을 서로 1 : 1로 혼합 교반[23]하여 약 2시간동안 반응 시킨후, 이를 분리하여 수용액에서 농도를 Conductometer E518(Metrohm Co.)로 측정하여 식(16)로 구하였다.

$$k_1=\frac{C_{1s}^{\text{Ⅱ}}}{C_1^{\text{Ⅱ}}C_s^{\text{Ⅱ}}} \tag{16}$$

본 평형상수는 운반체인 18-C-6와 용질인 tryptophan 염이 1 : 1의 당량비로 착체를 형성한다는 가정하에서 구한값인데, 이는 tryptophan 염의 K^+ 이온의 크기(2.66Å)와 18-C-6 공동의 크기(2.6~3.2Å)의 비가 비슷하여 1 : 1의 착체를 형성한다는 사실에 근거하고 있다.[25~27]

한편 운반체인 Debenzo-18-crown-6와 용질인 tryptophan 염의 반응구조식은 다음과 같다.



(17)

분배계수의 측정

분배계수는 용해 할 수 있는 두 상 사이의 용질의 분포율로 다음과 같이 나타낼 수 있다. 용질 x_0g을 포함하는 용액 W ml에 용매 L ml로 추출시키면 추출후 x_1g이 용액에 남아있으며 다음 식(18)에 의하여 분배계수를 구할 수 있었다.[24]

$$k_{p1}=\frac{x_1}{W}/\frac{x_0-x_1}{L} \tag{18}$$

실험결과 및 고찰

교반속도의 영향

액막 양 수용액상의 경계층에서 생기는 물질전달 저항의 영향을 조사하기 위하여 교반속도 변화에 따른 투과도 실험을 하였다. 실험조건에 따른 교반속도와 투과도의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알수있는 바와 같이 180 rpm 이후 360 rpm까지 교반속도의 증가에 따라 투과도가 증가하였고, 360 rpm 이상에서는 교반속도의 증가에 관계없이 거의 일정하였다. 이 경향은 360 rpm까지의 교반속도에서는 cell내의 용액이 잘 혼합되지 않아 액막 양쪽의 수용액상에 경계층이 생겨 이 경계층에서의 확산이 투과도에 저항을 주는 요소로 나타났기 때문으로 사료된다. 이에 본 실험계에서는 360 rpm 이상에서는 교반속도에 따른 물질전달의 저항이 거의 일정한 것으로 보고 400 rpm 에서 모든 실험을 행하였다.

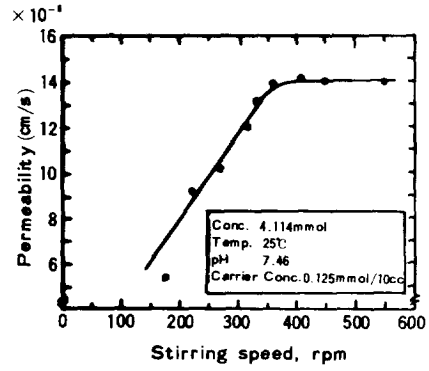


Fig. 4. Effect of stirring speed of permeability.

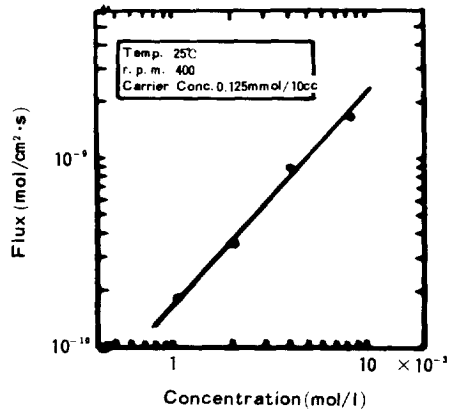


Fig. 5. Effect of tryptophan salt concentration on flux.

Tryptophan 염 농도 변화의 영향

초기 농도변화에 따른 flux의 변화와 본 실험계의 메카니즘을 조사하기 위하여 tryptophan 염의 농도변화에 따른 flux변화를 실험하였다. 일정조건에서의 tryptophan 염의 농도 변화에 따른 flux변화를 Fig. 5에 나타내었는 바, 그림에서 살펴볼 수 있는 바와 같이 lnj와 lnC의 상관관계가 1.081의 기울기를 나타내는 선형적인 관계를 보여주었다. 이는 식(10)에서 나타나는 바와 같이 C_1^{III}이 C_1^{I}보다 매우 작은 초기의 경우에는 염

의 flux는 $j=(D\bar{c}k_{p1}k_1/L)C_1{}^{I}$이 되는데, 이에 본 실험계가 Ward에 따른 메카니즘에 의하여 flux는 염농도에 비례하는 것으로 해석될 수 있음을 보여준다.

운반체 농도의 영향

액막안의 운반체양의 변화에 따른 본 실험계에서 flux변화에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 6은 일정조건하 운반체의 농도변화에 따른 flux의 변화를 나타내었다. Fig. 6에서 나타난 바와 같이 운반체의 농도 증가에 따라 전달속도는 선형적인 증가를 나타내었다. 이는 본 실험농도 범위에서 막안에 운반체의 농도가 많으면 많을수록 전달속도를 증가시켜 운반체에 의한 전달을 촉진시킴을 알 수 있었다.

시간에 따른 농도의 변화

Fig. 7은 일정조건에서 매2시간씩 12시간까지, 그후 매4시간씩 32시간까지 시간의 변화에 따라 상(Ⅲ)에서의 tryptophan 염의 농도와 상(Ⅰ)의 초기농도 비율($C_1{}^{Ⅲ}/(C_1{}^{I})_0$)의 변화를 나타낸

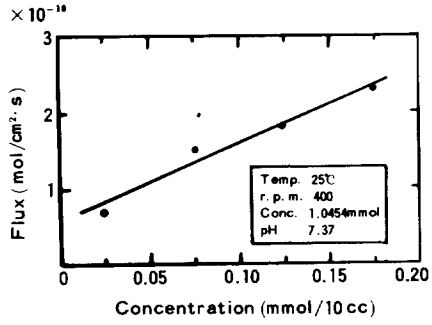


Fig. 6. Effect of carrier concentration on flux.

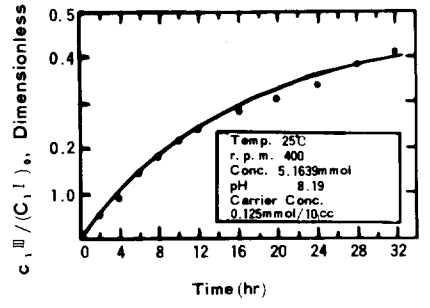


Fig. 7. Effect of time on $C_1{}^{Ⅲ}/(C_1{}^{I})_0$.

것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 시간의 증가에 따라 상(Ⅰ)에서 상(Ⅲ)로 이동한 tryptophan 염의 농도 비율이 커지는 것을 알 수 있으며 이는 시간에 대하여 지수함수적인 증가를 나타내었으며 32시간 경과에 약 83%의 전달을 보였다.

투과도

Fig. 8은 시간의 변화에 따른 투과도의 변화를 조사하기 위하여 식(14)를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 시간의 변화에 따라 투과도(P)는 거의 일정함을 보였다. 한편 본 실험에서 사용한 teflon막의 기하학적인 특성치인 ε/τ을 실험결과인 Fig. 8에서 구한 바 0.1006이었다. 이때 식(11)에서 사용한 유기용매, chloroform과 toluene 혼합액에서의 dibenzo-18-crown-6의 확산계수의 값은 $6.9292\times10^{-6}cm^2/s$이었으며, dibenzo-18-crown-6와 tryptophan염의 평형상수는 2.0253×10^4이었고, tryptophan염의 용매에 대한 분배계수(k_{p1})는 0.0139이었다.

결 론

1) 전달속도에 미치는 tryptophan 염 농도의 영향은 염 농도의 증가에 따라 선형적이 증가를 나타내었으며 이는 Ward의 메카니즘에 따라 전달속도는 농도에 비례함을 보였다.

2) 본 실험의 0.025−0.175 mmol/10cc농도 범위에서는 운반체의 농도증가에 따라 전달속도는 선형적 증가를 나타내었다.

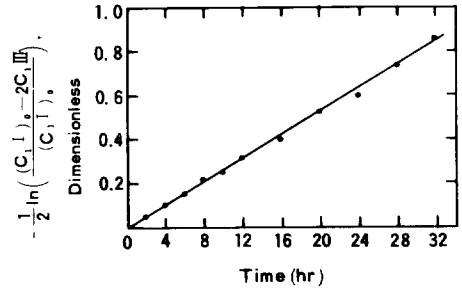


Fig. 8. Effect of time on permeability.

3) 전달된 물질의 양은 시간의 경과에 따라 지수 함수적인 증가를 보였다.

4) 본 실험계에서 시간의 변화에 따라 투과도는 거의 일정함을 보였으며 투과도 실험결과에서 측정된 teflon 막의 기하학적인 인자, ε/τ 값은 0.1006이었다.

기 호 설 명

Symbol	Definition	Typical Unit
A	membrane area.	m^2
C_i^{I}	concentration of i in compartment Ⅰ.	kg mol/m^3
C_i^{II}	concentration of i in membrane.	kg mol/m^3
C_i^{III}	concentration of i in compartment Ⅲ.	kg mol/m^3
c	total concentration of carrier.	kg mol/m^3
D	diffusivity of Dibenzo-18-crown-6 in solvent.	m^2/s
D_e	effective diffusivity.	m^2/s
D_{ie}	effective diffusivity of i through immobilized liquid membrane.	m^2/s
j	molar flux of i.	kg mol/m^2s
k_1	forward-rate constants.	-
k_{-1}	reverse-rate constants.	-
k_{p1}	partition coefficient of tryptophan salt between aquous and solvent phase.	-
K_1	equibrium constant.	-
L	thickness of immobilized liquid membrane.	m
N	molar flow rate.	kg mol/m^2s
p	permeability of tryptophan salt through immobilized liquid membrane.	m/s
t	time	s
V_I	volume of compartment Ⅰ	m^3
V_{III}	volume of compartment Ⅲ	m^2

Greek Letters

β	diaphragm cell constant.
ζ	porosity of immobilized liquid membrane.
τ	tortuosity of immobilized liquid membrane.
ϕ	dimensionless contact time.

Subscript

0	refer to initial state.
1	tryptophan salt
s	Dibenzo−18−crown−6
1s	complex

참고문헌

1. P. R. Danesi, E. P. Horwitz, and P. Rickert, *Separation Science and Technology*, **17**, 1183(1982).
2. Richard A. Bartsch, Witold A. Charwicz, and Sang Ihn Kang, *Journal of Membrane Science*, **17**, 97(1984).
3. Li, N. N. and A. L. Shier, Recent Advances in Separation Science CRC Press, Cleveland 1972.
4. W. J. Ward, Ⅲ. Recent Acvances in Separation Science, CRC Press, Cleveland 1972.
5. Kaznhoro Maruyama, Hiroshi Tsukube and Takeo Araki, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5197 (1982).
6. H. Tsukube, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 304(1982).
7. K. Ring, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **9**, 345~305(1982).
8. K. Maruyama, H. Tsukube and T. Araki, *Tetrahedron Letters*, **22**, 2001(1981).
9. H. Tsukube, *Journal of Membrane Science*, **14**, 155(1983).
10. H. Thomas and Ⅱ. Maugh, *Science*, **193**, 134 (1976).
11. M. Igawa, M. Tanaka, S. Izumi, Y. Kaneko, and T. Yamabe, 日本 化學 會誌, 135 (1976).
12. R. Marr, A. Bouvier, J. Draxler, M. Protsch and A. Kriechbaumer, in *Proceeding of PACHEC*, Seoul, Korea, 1, 327(1983).
13. J. D. Lamb, J. J. Christensen and R. M. Izatt, *Journal of Chemical Education*, **57**, 227 (1980).
14. C. F. Reusch, and E. L. Cussler, *AIChE Journal*, **19**, 736(1973).
15. P. R. Danesi, E. P. Horwitz, G. F. Vandegrift, and R. Chriarazia, *Separation Science*

and Technology, **16**, 201(1981).
16. R. Chiarizia, A. Castagnola, E. P. Horwitz, and P. R. Danesi, *Journal of Membrane Science*, **14**, 1(1983).
17. David J. Chaiko and Osseo-asare, *Separation Science and Technology*, **17**, 1659 (1982).
18. M. P. Bohrer, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 72 (1983).
19. H. Tsukube, *Tetrahedron Letter*, **22**, 3981(1981).
20. W. J. Ward, Ⅲ, *AIChE Journal*, **16**, 405(1970).
21. M. Takahashi, 化學工學論文集, **7**, 494(1981).
22. H. Hikita, H. Ishikawa, T. Murakami and M. Hata, in *Proceeding of PACHEC*, Seoul, Korea, 321(1983).
23. Kyung-hee Lee, D. F. Evans and E. L. Cussler, *AIChE Journal*, **24**, 860(1978).
24. Albert Leo, C. Hansch and D. Elkins, *Chemical Reviews*, **71**, 565(1971).
25. C. J. Pederson, and H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **11**, 16(1972).
26. J. J. Christensen, J. O. Hill, and R. M. Izatt, *Science* **174**(4008), 459(1971).
27. Y. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **56**, 866 (1983).