

置換 Potassium phenoxide 와 이루는 18-Crown-6 Complex 의 形成常數

呂壽東¹ · 金瑞圭 · 韓仁淑 · 朴鍾煥
경북대학 사범대학 화학교육과
(1987. 8. 28 접수)

Formation Constants of 18-Crown-6 Complexes with Substituted Potassium Phenoxides

Soo-Dong Yoh¹, Soon-Kyoo Kim, In-Sook Han, and Jong-Hwan Park
Chemistry Education, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea
(Received August 28, 1987)

요약. 파라치환된 포타슘 페녹사이드류와 18-crown-6가 이루는 1:1 착물 형성상수를 전기 전도도법으로 35°C에서 측정하여 용매와 치환기의 변화에 따른 효과를 측정하였다. 18-crown-6와 K⁺의 착물 형성상수는 CH₃OH(DN=19.0) > DMF(26.6) > DMSO(29.8)의 순으로 감소되었다. 이는 전자주게 수가 클수록 K⁺과 용매와의 상호작용이 커지므로 크라운 에테르와의 착물형성과의 서로 경쟁관계가 되어 K_f 값이 작아진다고 추정된다. 포타슘 페녹사이드의 치환기가 p-NO₂ > H > p-CH₃ > p-OCH₃의 순으로 K_f 값이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 전자를 당기는 기는 페녹사이드 음이온이 비편재화되어 안정해지므로 전자를 미는기에 비해서 K⁺를 쉽게 내어 놓을 수 있어 18-crown-6와의 착물 형성이 용이하기 때문이라고 생각된다.

ABSTRACT. Recently, the formation of the complexes between macrocyclic polyethers and alkali metal salts have been determined by several methods. It has been suggested that the specificity of the complexation be due to the nature of the surrounding solvent molecules. The formation constant values (K_f) of K⁺ are shown to be the largest among the other alkali metal cations because the ionic diameter of K⁺ is approximately the same with the hole size of 18-crown-6. In this study the formation constants of the 1:1 complexes of 18-crown-6 with potassium *p*-substituted phenoxide are calculated by the conductance measurement in organic solvents. As a result, the K_f value series among organic solvents are given in the order of CH₃OH > DMF > DMSO. It seems that the donor number of the solvent is a main factor in the formation of the complex between K⁺ metal ion and 18-crown-6 molecules. At the same time, the formation constants increase with increasing the electron-withdrawing power of substituents because the phenoxide ion is stabilized by the charge dispersion.

서론

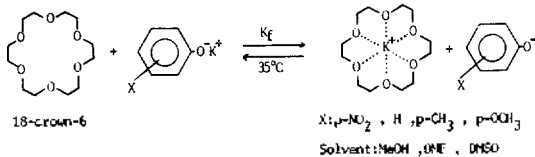
최근에 거대고리 폴리에테르와 알칼리금속염

의 착물 형성에 관한 연구가 여러가지 방법으로 수행되었다. 예를 들면, Izatt 등¹에 의한 칼로리 메타 적정 기술, McLaughlin² 등에 의한 전위차

와 전도도 측정, Wong³ 등에 의한 분광학적 방법, Pedersen⁴에 의한 UV 스펙트럼과 용매추출, Frensdorff⁵에 의한 양이온 선택성 전극을 사용하는 전위차 측정 등이다.

이들 연구에서 착물의 형성은 자유 양이온을 둘러싸고 있는 용매와 고리폴리에테르의 구멍크기와 양이온의 이온반경에 밀접한 관계가 있다는 사실이 보고되었다. 특히 Matsuura⁶ 등은 다른 알칼리금속 이온에 비해 K⁺와 18-crown-6 계의 폴리에테르의 형성상수가 가장 크다는 사실을 보고하고 있는데 그것은 18-crown-6 계의 구멍 크기가 2.6~3.2Å 정도이고 K⁺이 이온 직경이 2.66Å 으로써 이온-쌍극자 상호작용에 의하여 가장 안정한 착물을 형성할 수 있기 때문으로 보고하였다.

본 연구에서는 치환 포타슘 페녹사이드류와 18-crown-6와의 착물 형성에 관한 연구를 하였다. 즉, 칼륨이온이 18-crown-6와 이루는 1:1 착물 형성상수를 전기전도도법으로 측정하여 용매와 치환기의 변화에 따른 효과를 조사하였다. 본 연구에서의 반응메카니즘은 다음과 같다.



실 험

1. 시약 및 기기

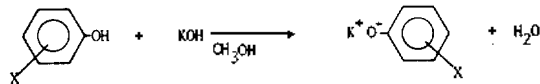
본 실험에서 사용한 18-crown-6는 Sigma (U. S. A)제 특급시약을 그대로 사용하였고, 용매로 사용한 CH₃OH, DMF, DMSO는 특급시약(東京化成)을 정제⁷ 후 사용하였다. 전도도 측정은 BARNSTEAD PM-70-CB 전도도 브릿지를 사용하였고, 반응 용기는 50ml 정도의 용량으로, 백금판을 전극으로 이용하였고, 이것을 순환항온조에서 35±0.1°C로 전도도를 측정하였다.

2. 시료의 합성

파라-치환된 포타슘 페녹사이드염의 합성은 다음과 같다.

파라치환 페놀과 수산화 칼륨을 1.1:1의 몰비로 각각 에탄올에 완전히 녹인 다음 증발장치

로 용매를 증발시킨 후 소량의 에탄올에 완전히 용해시키고 에틸아세테이트를 과량 부어 결정을 석출시킨 후 감압하에서 건조시켰다.



결과 및 고찰

전도도법에서 실측치는 $mho \left(= \frac{1}{R} \right)$ 값이다. 이 값으로 부터 당량 전도도 A 를 계산한다.

$$A = \frac{1000\kappa}{C} \quad (1)$$

비전도도 $\kappa = \frac{K'}{R}$ 이므로 식 (1)은

$$A = \frac{1000}{C} \cdot \frac{K'}{R} \quad (2)$$

이 된다. 여기서 C 는 농도, K' 은 용기상수 ($K' = 0.11$), R 은 저항값을 나타낸다.

여기서 구한 당량 전도도와 A 와 \sqrt{C} 와의 관계로 부터 포레오그램 1, 2, 3을 도시한다.

포레오그램 1: $4.0 \times 10^{-3}M$ 의 파라치환된 포타슘 페녹사이드 용액 40ml를 만든 다음 35°C에서 약 40분후 평형에 도달했을 때 전도도를 측정하고 다시 농도를 묽혀서 같은 방법으로 측정한다. 이 과정을 농도 범위 $4.0 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-4}M$ 사이에서 되풀이하여 포레오그램 1로 나타내었다.

포레오그램 2: 18-crown-6와 파라치환된 포타슘 페녹사이드를 1:1 몰비로 녹여 용액 40ml를 만든 다음 포레오그램 1과 같은 방법으로 $3.1 \times 10^{-3}M \sim 9.8 \times 10^{-4}M$ 농도범위 안에서 되풀이하여 포레오그램 2로 나타내었다.

포레오그램 3: $7.5 \times 10^{-3}M$ 의 18-crown-6 용액을 40ml 만든 다음 파라치환된 포타슘페녹사이드 용액의 농도를 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}M$ 범위 안에서 변화시켜 가면서 전도도를 측정하여 포레오그램 3으로 나타내었다.

이상과 같이 하여 얻은 비전도도 값을 식 (2)에 대입하여 당량 전도도를 계산한 값을 Table 1~6과 Fig. 1~6에 나타내었다.

모든 경우에 포레오그램 2가 포레오그램 1과

Table 1. Concentration, specific conductance and equivalent conductance for $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OK}$ in CH_3OH at 35°C

Phoreogram	$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\frac{1}{R}/\text{mho}$	$\Lambda/\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2$
1	1.27×10^{-3}	9.53×10^{-4}	82.5
	1.69×10^{-3}	1.25×10^{-3}	81.4
	2.25×10^{-3}	1.65×10^{-3}	80.7
	3.00×10^{-3}	2.15×10^{-3}	78.8
	4.00×10^{-3}	2.81×10^{-3}	77.3
2	9.81×10^{-4}	6.14×10^{-4}	68.8
	1.31×10^{-3}	8.05×10^{-4}	67.6
	1.74×10^{-3}	1.05×10^{-3}	66.4
	2.33×10^{-3}	1.37×10^{-3}	64.7
	3.10×10^{-3}	1.78×10^{-3}	63.2
3	4.00×10^{-4}	2.55×10^{-4}	70.1
	7.80×10^{-4}	4.79×10^{-4}	67.5
	1.21×10^{-3}	7.18×10^{-4}	65.3
	2.14×10^{-3}	1.20×10^{-3}	61.7
	3.14×10^{-3}	1.68×10^{-3}	58.9
	4.00×10^{-3}	2.05×10^{-3}	56.4
	5.38×10^{-3}	2.77×10^{-3}	56.6
7.35×10^{-3}	3.81×10^{-3}	57.0	

Table 2. Concentration, specific conductance and equivalent conductance for $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OK}$ in DMF at 35°C

Phoreogram	$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\frac{1}{R}/\text{mho}$	$\Lambda/\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2$
1	1.27×10^{-3}	7.31×10^{-4}	63.3
	1.69×10^{-3}	9.57×10^{-4}	62.3
	2.25×10^{-3}	1.26×10^{-3}	61.6
	3.00×10^{-3}	1.64×10^{-3}	60.1
	4.00×10^{-3}	2.31×10^{-3}	58.6
2	9.81×10^{-4}	4.59×10^{-4}	51.5
	1.31×10^{-3}	5.90×10^{-4}	49.5
	1.74×10^{-3}	7.56×10^{-4}	47.8
	2.33×10^{-3}	9.60×10^{-4}	45.3
	3.10×10^{-3}	1.19×10^{-3}	42.2
3	2.50×10^{-4}	1.21×10^{-4}	53.2
	5.21×10^{-4}	2.39×10^{-4}	50.5
	9.20×10^{-4}	3.99×10^{-4}	47.7
	1.38×10^{-3}	5.62×10^{-4}	44.8
	2.12×10^{-3}	8.00×10^{-4}	41.5
	3.03×10^{-3}	1.04×10^{-3}	37.8
	4.50×10^{-3}	1.59×10^{-3}	38.4

5.32×10^{-3}	1.86×10^{-3}	38.5
7.30×10^{-3}	2.60×10^{-3}	39.2

Table 3. Concentration, specific conductance and equivalent conductance for $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OK}$ in DMSO at 35°C

Phoreogram	$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\frac{1}{R}/\text{mho}$	$\Lambda/\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2$
1	1.27×10^{-3}	3.81×10^{-4}	33.0
	1.69×10^{-3}	4.99×10^{-4}	32.5
	2.25×10^{-3}	6.55×10^{-4}	32.0
	3.00×10^{-3}	8.51×10^{-4}	31.2
	4.00×10^{-3}	1.11×10^{-3}	30.5
2	9.81×10^{-4}	2.47×10^{-4}	27.7
	1.31×10^{-3}	3.26×10^{-4}	27.4
	1.74×10^{-3}	4.27×10^{-4}	27.0
	2.33×10^{-3}	5.68×10^{-4}	26.8
	3.10×10^{-3}	7.50×10^{-4}	26.6
3	4.90×10^{-4}	1.10×10^{-4}	24.7
	7.82×10^{-4}	1.81×10^{-4}	25.5
	1.12×10^{-3}	2.65×10^{-4}	26.0
	1.78×10^{-3}	4.14×10^{-4}	25.6
	2.31×10^{-3}	5.25×10^{-4}	25.0
	4.60×10^{-3}	9.99×10^{-4}	23.9
	6.73×10^{-3}	1.42×10^{-3}	23.2

Table 4. Concentration, specific conductance and equivalent conductance for $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$ at 35°C

Phoreogram	$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\frac{1}{R}/\text{mho}$	$\Lambda/\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2$
1	1.27×10^{-3}	1.29×10^{-3}	111.7
	1.69×10^{-3}	1.69×10^{-3}	107.4
	2.25×10^{-3}	2.11×10^{-3}	103.2
	3.00×10^{-3}	2.73×10^{-3}	100.1
	4.00×10^{-3}	3.49×10^{-3}	96.0
2	9.81×10^{-4}	8.23×10^{-4}	92.3
	1.31×10^{-3}	1.09×10^{-3}	91.5
	1.74×10^{-3}	1.43×10^{-3}	90.4
	2.33×10^{-3}	1.89×10^{-3}	89.2
	3.10×10^{-3}	2.47×10^{-3}	87.6
3	3.29×10^{-4}	3.36×10^{-4}	112.3
	5.82×10^{-4}	5.03×10^{-4}	95.1
	7.88×10^{-4}	6.35×10^{-4}	88.7
	1.37×10^{-3}	1.03×10^{-3}	82.7
	2.13×10^{-3}	1.57×10^{-3}	81.1

2.92×10^{-3}	2.12×10^{-3}	79.9
3.81×10^{-3}	2.73×10^{-3}	78.8
5.32×10^{-3}	3.73×10^{-3}	77.1
6.77×10^{-3}	4.68×10^{-3}	76.0
8.10×10^{-3}	5.50×10^{-3}	74.7

Table 5. Concentration, specific conductance and equivalent conductance for $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OK}$ in CH_3OH at 35°C

Phoreogram	$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\frac{1}{R}/\text{mho}$	$A/\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2$
1	1.27×10^{-3}	1.12×10^{-3}	97.0
	1.69×10^{-3}	1.48×10^{-3}	96.3
	2.25×10^{-3}	1.96×10^{-3}	95.8
	3.00×10^{-3}	2.58×10^{-3}	94.6
	4.00×10^{-3}	3.40×10^{-3}	93.5
2	9.81×10^{-4}	8.41×10^{-4}	94.3
	1.31×10^{-3}	1.11×10^{-3}	93.2
	1.74×10^{-3}	1.47×10^{-3}	92.9
	2.33×10^{-3}	1.95×10^{-3}	92.1
	3.10×10^{-3}	2.56×10^{-3}	90.8
3	2.33×10^{-4}	1.65×10^{-4}	77.9
	5.30×10^{-4}	4.11×10^{-4}	85.3
	9.12×10^{-4}	7.53×10^{-4}	90.8
	1.60×10^{-3}	1.30×10^{-3}	89.4
	2.32×10^{-3}	1.86×10^{-3}	88.2
	3.25×10^{-3}	2.57×10^{-3}	87.0
	4.23×10^{-3}	3.30×10^{-3}	85.8
5.68×10^{-3}	4.35×10^{-3}	84.2	
7.26×10^{-3}	5.48×10^{-3}	83.0	

Table 6. Concentration, Specific conductance and equivalent conductance for $p\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OK}$ in CH_3OH at 35°C

Phoreogram	$C/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\frac{1}{R}/\text{mho}$	$A/\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2$
1	1.27×10^{-3}	1.48×10^{-3}	128.2
	1.69×10^{-3}	1.92×10^{-3}	125.0
	2.25×10^{-3}	2.51×10^{-3}	122.7
	3.00×10^{-3}	3.25×10^{-3}	119.2
	4.00×10^{-3}	4.20×10^{-3}	115.5
2	9.81×10^{-4}	1.07×10^{-3}	120.0
	1.31×10^{-3}	1.41×10^{-3}	118.4
	1.74×10^{-3}	1.83×10^{-3}	115.7
	2.33×10^{-3}	2.40×10^{-3}	113.3
	3.10×10^{-3}	3.09×10^{-3}	109.6

3	6.82×10^{-4}	4.97×10^{-4}	80.2
	1.22×10^{-3}	9.76×10^{-4}	88.0
	1.93×10^{-3}	1.71×10^{-3}	97.5
	3.28×10^{-3}	2.89×10^{-3}	96.9
	5.31×10^{-3}	4.61×10^{-3}	95.5
	7.52×10^{-3}	6.47×10^{-3}	94.6
	1.00×10^{-2}	8.60×10^{-3}	94.6

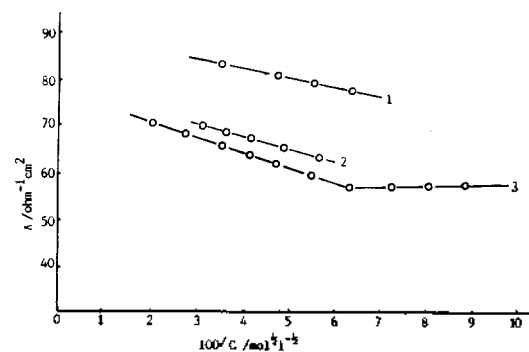


Fig. 1. A vs \sqrt{C} curves for $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OK}$ and its complex with 18C6 in CH_3OH at 35°C . 1. A vs \sqrt{C} curves for potassium phenoxide in solvent at 35°C 2. A vs \sqrt{C} curves for the same concentration of potassium phenoxide as that of 18C6 in solvent at 35°C 3. A vs \sqrt{C} curves for the stepwise increase of the potassium phenoxide concentration against the constant 18C6 concentration in solvent at 35°C

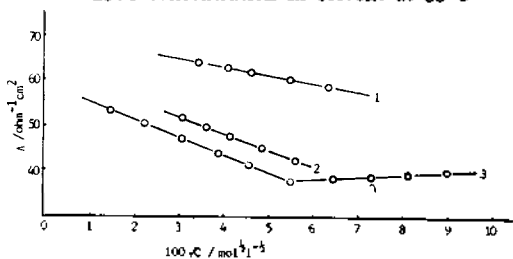


Fig. 2. A vs \sqrt{C} curves for $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OK}$ and its complex with 18C6 in DMF at 35°C .

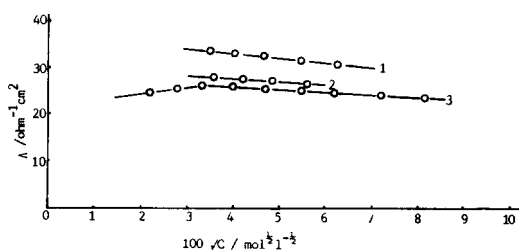


Fig. 3. A vs \sqrt{C} curves for $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OK}$ and its complex with 18C6 in DMSO at 35°C .

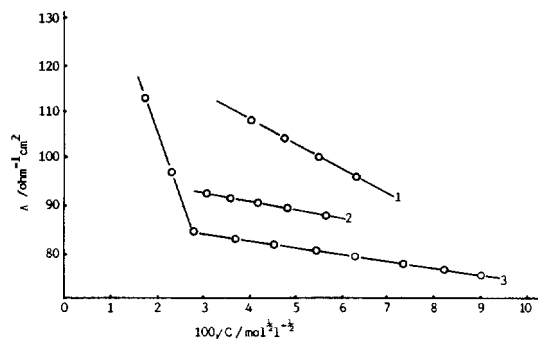


Fig. 4. Λ vs \sqrt{C} curves for C_6H_5OK and its complex with 18C6 in CH_3OH at $35^\circ C$.

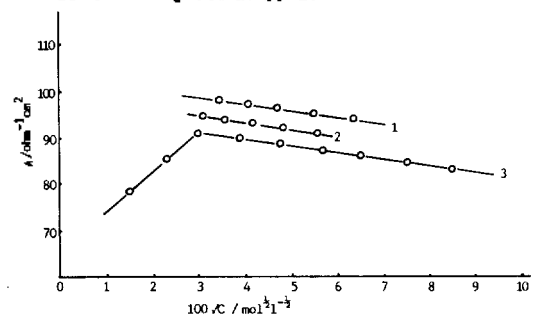


Fig. 5. Λ vs \sqrt{C} curves for $p-CH_3-C_6H_4OK$ and its complex with 18C6 in CH_3OH at $35^\circ C$.

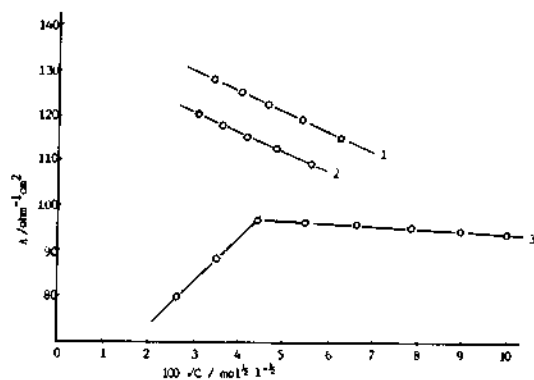


Fig. 6. Λ vs \sqrt{C} curves for $p-OCH_3-C_6H_4OK$ and its complex with 18C6 in CH_3OH at $35^\circ C$.

포레오그램 3 사이에 놓이고 포레오그램 1이 제일 위쪽에 포레오그램 3이 제일 아래에 놓였다. 이는 K^+ 와 18-crown-6의 1:1 착물의 하전이 K^+ 자체보다 더 안정화 되었기 때문으로 생각되고 포레오그램 3에서는 대부분의 K^+ 이 18-Crown-6와 착물을 형성 하였다고 생각된다. 포레오그램

Table 7. α values for the 1:1 complexes of potassium $p-NO_2$ phenoxide with 18-crown ether in organic solvents

$10^3 \alpha$	solvent		
	CH_3OH	DMF	DMSO
6.42			0.87
4.82	0.92		0.87
3.61	0.88	0.90	0.87
2.71	0.89	0.88	0.88
2.37	0.90	0.88	0.88
2.07	0.91	0.88	0.88
1.82	0.92	0.89	0.89
1.59	0.93	0.89	0.89
1.39	0.94	0.89	0.89
1.22			0.88
1.06			0.75
0.931			0.70
0.815			0.67
0.713			0.65

Table 8. α values for the 1:1 complexes in CH_3OH

$10^3 \alpha$	subst.			
	$p-NO_2$	H	$p-CH_3$	$p-OCH_3$
8.56				
6.42				0.89
4.82	0.92			0.75
3.61	0.88			0.63
2.71	0.89	0.79	0.73	0.26
2.37	0.90	0.78	0.72	0.25
2.07	0.91	0.79	0.70	0.24
1.82	0.92	0.78	0.69	0.23
1.59	0.93	0.78	0.68	0.22
1.39	0.94	0.78	0.67	0.21
1.22		0.78	0.23	
1.06		0.77	0.20	
0.931		0.81	0.16	
0.815		0.86	0.15	
0.713		0.88	0.14	

2가 포레오그램 1과 3 사이에 놓이는 것은 착물을 이룬 양이온과 착물을 이루고 있지 않는 양이온이 평형에 도달되었기 때문으로 생각된다.

포레오그램 3이 꺾인것은 각종의 파라치환된 포타슘 페녹사이드와 18-crown-6와 착물 및 용

Table 9. Formation constants (K_f) for the 1:1 complexes of potassium *p*-NO₂ phenoxide with 18-crown ether in organic solvents

10 ³ C	solvent		
	CH ₃ OH	DMF	DMSO
6.42			8.02×10 ³
4.82	2.98×10 ⁴		1.07×10 ⁴
3.61	1.69×10 ⁴	2.49×10 ⁴	1.43×10 ⁴
2.71	2.71×10 ⁴	2.26×10 ⁴	1.90×10 ⁴
2.37	3.81×10 ⁴	2.58×10 ⁴	2.17×10 ⁴
2.07	5.43×10 ⁴	2.95×10 ⁴	2.95×10 ⁴
1.82	7.30×10 ⁴	4.04×10 ⁴	3.36×10 ⁴
1.59	1.19×10 ⁵	4.63×10 ⁴	3.84×10 ⁴
1.39	1.88×10 ⁵	5.29×10 ⁴	4.40×10 ⁴
1.22			5.01×10 ⁴
1.06			1.13×10 ⁵
0.931			8.35×10 ³
0.815			7.55×10 ³
0.713			7.41×10 ³

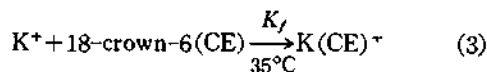
Table 10. Formation constants (K_f) for the 1:1 complexes in CH₃OH

10 ³ C	subst			
	<i>p</i> -NO ₂	H	<i>p</i> -CH ₃	<i>p</i> -OCH ₃
8.56				1.15×10 ⁴
6.42				2.49×10 ³
4.82	2.98×10 ⁴			1.27×10 ³
3.61	1.69×10 ⁴			1.75×10 ²
2.71	2.71×10 ⁴	6.61×10 ³	3.70×10 ³	1.88×10 ²
2.37	3.81×10 ⁴	6.80×10 ³	3.87×10 ³	2.01×10 ²
2.07	5.43×10 ⁴	8.65×10 ³	3.76×10 ³	2.13×10 ²
1.82	7.30×10 ⁴	8.85×10 ³	3.95×10 ³	2.27×10 ²
1.59	1.19×10 ⁵	1.01×10 ⁴	4.18×10 ³	2.42×10 ²
1.39	1.88×10 ⁵	1.16×10 ⁴	4.43×10 ³	2.95×10 ²
1.22		1.32×10 ⁴	3.18×10 ²	
1.06		1.37×10 ⁴	2.95×10 ²	
0.931		2.41×10 ⁴	2.44×10 ²	
0.815		5.39×10 ⁴	2.55×10 ²	
0.713		8.57×10 ⁴	2.65×10 ²	

매의 상호작용에 기인하는 것으로 생각되나 이 문제는 계속 검토 연구할 과제라고 생각된다.

Fig. 1~6으로부터 α 값과 형성상수를 다음 과정으로 구하여 Table 7~10에 나타내었다.

평형식은



$$C(1-\alpha) \quad C(1-\alpha) \quad C\alpha$$

로 나타낸다. 이때 C 는 K^+ 와 18-crown-6(CE)의 초기 농도이고, α 는 1:1 착물에서의 K^+ 분율이다.

따라서 착물 형성상수 K_f 는

$$K_f = \frac{[K(\text{CE})^+]}{[K^+][\text{CE}]} = \frac{\alpha}{C(1-\alpha)^2} \quad (4)$$

가 되고, 이때 $[K^+]$, $[\text{CE}]$ 및 $[K(\text{CE})^+]$ 는 각각 착물을 이루고 있지 않는 K^+ , 착물을 이루고 있지 않는 크라운 에테르 및 착물을 이룬 K^+ 의 몰농도를 나타낸다. 또 관측된 비전도도 κ_{ob} 는

$$\kappa_{ob} = \kappa K^+ + \kappa K(\text{CE})^+ + \kappa \text{phO}^- \quad (5)$$

가 된다. 이때 κK^+ , $\kappa K(\text{CE})^+$ 및 κphO^- 는 각각 자유 K^+ , 착물을 이룬 $K(\text{CE})^+$ 및 phO^- 의 비전도도 값을 나타낸다.

이온 당량 전도도는 식 (3)과 (5)로부터 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\lambda K^+ = \frac{\kappa K^+}{[K^+]} = \frac{\kappa K^+}{C(1-\alpha)} \quad (6)$$

$$\lambda K(\text{CE})^+ = \frac{\kappa K(\text{CE})^+}{[K(\text{CE})^+]} = \frac{\kappa K(\text{CE})^+}{C\alpha} \quad (7)$$

$$\lambda \text{phO}^- = \frac{\kappa \text{phO}^-}{[\text{phO}^-]} = \frac{\kappa \text{phO}^-}{C} \quad (8)$$

가 된다.

식 (6), (7), (8)을 식 (5)에 대입하여 Kohlrausch의 이온 독립이동의 법칙에 의해 정리하면 관측된 당량 전도도, A_{ob} 는

$$A_{ob} = \frac{\kappa_{ob}}{C} = (1-\alpha) \lambda \text{phOK} + \alpha \lambda K(\text{CE}) \text{phO} \quad (9)$$

가 된다.

식 (9)에서 α 값을 구하면 식 (4)에 그 값을 대입하여 형성상수 K_f 를 구할 수 있다. 먼저 α 값을 임의로 정한 후 (phOK) 및 $[C(\text{CE})\text{phOK}]$ 를 계산하고 $100\sqrt{C(1-\alpha)}$ 의 값으로 부터 포배

오그램 1에서 A_{phOK} 의 값을 찾고 $100\sqrt{C\alpha}$ 의 값으로 부터 포레오그램 3에서 $A(CE)$ $phOK$ 의 값을 찾아 각각 $(1-\alpha)$ 및 α 를 곱하여 서로 더 하면 식(9)의 왼쪽항은 포레오그램 2에서 측정된 값이므로 양쪽 항의 A 값이 같아지는 α 값을 찾는다. 이렇게 하여 얻어진 α 값을 식(4)에 대입하여 K_f 값을 얻는다.

Fig.1~6에서 Fig.4의 포레오그램 3의 꺾인 앞부분은 α 값이 크기 때문에 당량전도도 (A)가 급격히 증가되었고 Fig. 3, 5, 6의 포레오그램 3의 꺾인 앞부분은 α 값이 작기 때문에 당량전도도 (A)가 급격히 줄어 들었다고 생각된다.

포레오그램 3이 1, 2와의 경향성이 일치하는 범위내에서 형성상수 K_f 를 비교하면 포레오그램 2가 포레오그램 3에 가까울수록 K_f 값이 적은 것을 알수 있다. Table 1에서 $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OK}$ 와 18-crown-6의 K_f 는 대체로 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{D.N.} = 19.0) > \text{DMF}(26.6) > \text{DMSO}(29.8)$ 의 순으로 감소되었다. 이는 전자 주게수가 클수록 K^+ 과 용매와의 상호작용이 커지기 때문에 크라운 에테르와의 착물 형성과 경쟁 관계가 되어 K_f 값이 적어지는 것으로 생각된다. 유전상수와는 특별한 연관이 없는데 이것은 Pedersen의 연구⁴와 일치하지 않으나 전자주게수가 주요인이라고 한 Matsuura의 연구⁶와는 일치된다. Table 2에서는 CH_3OH 용매에서 파라치환된 포타슘 페녹사이드와 18-crown-6의 K_f 를 나타내었다. 포타슘 페녹사이드의 치환기가 $p\text{-NO}_2 > \text{H} > p\text{-CH}_3 > p\text{-OCH}_3$ 순으로 K_f 값이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 전자를 당기는 기는 페녹사이드

음이온이 비편재화되어 안정해지므로 전자를 미치는 기에 비해서 K^+ 을 쉽게 내놓을 수 있어 18-crown-6와의 착물형성이 용이하기 때문으로 생각된다.

Fig.4의 포레오그램 3의 앞부분은 α 값의 급격한 증가로 형성상수 K_f 값도 증가 되었으며, Fig. 3, 5, 6의 포레오그램 3의 앞부분은 α 값의 감소로 형성상수 K_f 값이 감소되었다고 생각된다.

인 용 문 헌

1. R. M. Izatt, J. H. Rytting, D. P. Nelson, B. L. Haymore, and J. J. Christensen, "Science", **164**, 443 (1969).
2. S. G. A. Mclaughlin, G. Szabo, G. Eisenman, and S. Cinani, Abstracts, 14th Annual Meeting of the Biophysical Society (Baltimore, Md., Feb. 25~27) 1970, p. 96a.
3. K. H. Wong, G. Konizer, and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 666 (1970)
4. C. J. Pedersen, *Feb. Proc., Fed. Am. Soc. Exp. Biol.*, **27**, 1305 (1968).
5. H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 600 (1971).
6. N. Matsuura, Kisaburo Umamoto, Yasuyuki Takeda, and Atsuko Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1246 (1976).
7. L. Korrnblum, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2710 (1959).