

## 크라운 에테르첨가에 의한 할로젠화 알킬암모늄의 전기화학적 분석

朴鍾民<sup>1</sup>·朴明用

한남대학교 이공대학 화학과

(1988. 1. 6 접수)

## Electrochemical Analysis of Alkylammonium Halides by Addition of Crown Ether

Chong Min Pak<sup>1</sup> and Myung Yong Park

Department of Chemistry, Han Nam University, Taejon 300-791, Korea

(Received January 6, 1988)

**요 약.** 알킬암모늄의 propylene carbonate 용액에 크라운 에테르를 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때의 전기화학적 거동을 펄스차이 전압전류법과 순환 전압전류법으로 조사하였다. 그 결과 환원 전극 반응은 준가역적 반응임을 알 수 있었고, 환원과의 봉우리가 겹침으로 개별정량이 어려운 이들 이성체 혼합물에 크라운 에테르를 첨가하여 착물화 능력의 차이를 이용하여 혼합물의 각성분을 개별 정량하였다. 즉,  $\text{EtNH}_3^+\text{Cl}^-$  (1.6mM)와  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$  혼합물에 18-crown-6(20mM)를 첨가하였을 때,  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ 의 농도가  $\text{EtNH}_3^+\text{Cl}^-$ 의  $\frac{1}{2}$ 이하(0.8mM이하)에서 펄스차이 전압전류법에 의한 봉우리의 분리가 가능하였고, 착물화에 의한 봉우리의 음전위 이동은  $\text{EtNH}_3^+\text{Cl}^-$ 가 0.53V,  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ 가 0.37V이었다. 이때,  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ 의 농도범위 0.6~0.8mM에서 봉우리 전류(봉우리 전위, -1.06V vs. Ag/AgCl)에서  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ ·CR의 환원과 농도 사이에 직선적 비례관계가 성립하여,  $\text{EtNH}_3^+\text{Cl}^-$ 의 공존하에서  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ 를 정량할 수 있었다. 또한 순환전압전류법에서  $\text{EtNH}_3^+\text{Cl}^-$ 의 농도가  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ (0.5mM)보다 과량인 경우,  $\text{EtNH}_3^+\text{Cl}^-$  농도범위 0.5~2.5mM에서  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ 의 공존하에서  $\text{EtNH}_3^+\text{Cl}^-$ 의 정량이 가능하였다.

**ATSTRACT.** Voltammetric behavior of alkylammonium ion was studied in the absence and in the presence of crown ether in propylene carbonate as solvent. The peak potentials and the peak currents, their dependency on the concentrations, the reversibility of the electrode reactions are described. In the presence of crown ether chemical reaction might be preceded before the electron-transfer process, the peak potential for the reduction shifts at the negative direction as the concentration of crown ether to the electrolyte solution increases. The addition of crown ether(20mM 18CR6)to the electrolyte solution made it possible to determine voltammetrically the dialkylammonium ions( $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$ ; 0.6~0.8mM) in the presence of the monoalkylammonium ions ( $\text{EtNH}_3^+$ ; 1.6mM) and the monoalkylammonium ions ( $\text{EtNH}_3^+$ ; 0.5~2.5mM) in the presence of the dialkylammonium ions( $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$ ; 0.5mM)

### 서 론

암모늄이온의 전기화학적 환원에 관하여 수용액에서와<sup>1,2</sup> 비수용매로서 propylene carbonate

용액<sup>3,4</sup>에서 연구한 보고가 있으며 암모늄이온이 거대고리 폴리에테르인 dibenzo-18-crown-6와 1:1 착물을 형성하여 알칼리 금속이온의 경우<sup>5</sup>처럼 반파전위의 음전위 이동현상이 일어난다고

보고하였다.<sup>4</sup> Bouden 등<sup>6</sup>은 암모늄이온을 propylene carbonate 용매중에서 대칭성을 증가시킨 몇가지 거대고리 리간드인 크립탄트를 첨가하였을때와 첨가하지 않았을때의 전기화학적 거동을 펄스차이 전압전류법과 순환 전압전류법으로 연구하여 1:1 착물을 형성하였으며 크립탄트의 대칭성증가에 따라 착물의 안정성이 증가한다고 보고한바 있다. 또한 Timko 등<sup>7</sup>은 t-butyl 암모늄염의 착물화능력을 거대고리 리간드인 여러가지 크라운에테르와 비고리 리간드의 경우를 비교한 결과 크라운 에테르에 의한 킬레이트를 형성한 경우에 착물화 능력이 약 천배이상으로 증가함을 보고하였다. 따라서 어떤 일정한 크라운 에테르를 여러가지 구조의 알킬암모늄이온과 킬레이트화할때 안정화 능력에 현저한 차이가 있을 것으로 예상할 수 있으며, 만일 알킬암모늄의 이성체 혼합물의 환원전위가 서로 비슷하여 전압전류법으로 이들혼합물의 분리가 불가능한 경우에 여기에 적당한 크라운 에테르를 첨가하여 착물화 능력의 차이에 따라 봉우리 전위의 이동으로 이성체 혼합물을 각각 분리정량 할 수 있으리라고 예측할 수 있다.

본 연구에서는 propylene carbonate용매중에서 암모늄이온의 유도체인 몇가지 알킬암모늄이온과 이성체 혼합물의 전기화학적 거동을 펄스차이 전압전류법과 순환전압전류법으로 살펴본 다음 착물화 능력이 큰 크라운 에테르에 의한 킬레이트화로 인한 봉우리 전위의 이동 능력을 분석하여 이성체 혼합물을 개별정량 할 수 있는 최적조건을 조사하였다. 이러한 방법은 보다 복잡한 알킬기를 갖는 알킬암모늄 혼합물의 분리정량에 확장시킬 수 있을것을 시사하리라고 기대된다.

## 실 험

시 약. 본 실험에서 사용한 알킬암모늄염은  $\text{RNH}_3\text{Cl}$  및  $\text{R}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  이며  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$  및  $i\text{-C}_3\text{H}_7$  등으로 WAKO 특급시약을 그대로 사용하였다. 용매로 사용한 propylene carbonate(PC)는 Fluka제품 특급시약을 그대로 썼으며 crown ethers는 PCR Product NO. 11984-

2 crown ethers kit 중 15-crown-5 (I5CR5), benzo-15-crown-5 (B15CR5), 18-crown-6(18CR6), dibenzo-18-crown-6 (DB18CR6), dicyclohexyl-18-crown-6(DCH18CR6), dibenzo-24-crown-8(DB24CR8) 및 dicyclohexyl-24-crown-8(DCH24CR8)등을 사용하였다. 지지전해질로 사용한 tetraethylammonium perchlorate(TEAP)는 문헌에 기술한 방법에 따라 만들어 사용하였다.<sup>8</sup>

측정기기. 본 실험에서 펄스차이 전압전류법에 사용한 기기는 PAR Model 174 A Polarographic Analyzer와 EG&G Model 303 Static Mercury Drop Electrode 및 Amel Model 473 Polarographic Analyzer, Amel Model 430 Polarographic Stand를 사용하였으며 기준 전극으로는 PAR Model GO159 은-염화은전극(silver-silver chloride electrode)을 썼으며 대조 전극은 백금선을 사용하였다. 지시전극으로는 PAR Model GO207 백금 원판전극(지름 3mm) 및 Amel Model 492 백금 원판전극(지름 2mm)을 사용하였으며 전해 용기는 PAR Model 9300 Polarographic Cell 및 Amel Model 494 Universal Cell.을 사용하였다. 또 순환전압 전류법에 사용한 기기는 Amel Model 473 Polarographic Analyzer와 Amel Model 430 Polarographic Stand를 사용하였으며 지시전극 및 전해용기는 펄스차이 전압전류법에서 사용한 Amel사 제품을 사용하였다. 펄스차이 전압전류곡선은 Moseley Model 2D-2M X-Y Recorder를 순환 전압전류곡선은 Amel Model 863 Digital X-Y Recorder를 사용하여 자동기록 하였다. 시료물질을 전기분해 하기전에 알칼리성 pyrogallol 용액에 통과시켜 산소를 제거한 순도 높은 질소 기체를 용매탑에 통과시켜 사용할 용매로 포화시킨 질소를 전해용기 안에 있는 시료용액에 주입시켜 산소를 제거하였다.

## 결과 및 고찰

알킬암모늄염의 전기화학적 거동. 펄스차이 전압전류법에서 알킬암모늄이온( $\text{RNH}_3^+$ ,  $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ )의 봉우리 전위는  $-0.67 \sim -0.80\text{V vs. Ag/AgCl}$

Table 1. Cyclic voltammetric data<sup>a</sup> for the reduction of alkylammonium chloride in propylene carbonate<sup>b</sup>

RNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /R <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	scan rate (mV/sec)	peak potentials (-V vs. Ag/AgCl)		ΔE <sub>p</sub> (V)	i <sub>p</sub> <sup>c</sup> (μA)	i <sub>p</sub> <sup>a</sup> (μA)	i <sub>p</sub> <sup>a</sup> /i <sub>p</sub> <sup>c</sup>	i <sub>p</sub> <sup>c</sup> /v <sup>1/2</sup> (μAV <sup>-1/2</sup> sec <sup>1/2</sup> )
		E <sub>p</sub> <sup>c</sup>	E <sub>p</sub> <sup>a</sup>					
EtNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	200	0.87	0.69	0.18	0.50	0.47	0.94	0.035
	100	0.86	0.70	0.16	0.36	0.31	0.86	0.036
	50	0.85	0.71	0.14	0.26	0.19	0.73	0.037
	20	0.84	0.72	0.13	0.18	0.11	0.61	0.040
Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	200	0.89	0.70	0.19	0.51	0.47	0.92	0.036
	100	0.88	0.71	0.17	0.36	0.31	0.86	0.036
	50	0.87	0.75	0.12	0.26	0.19	0.73	0.037
	20	0.87	0.76	0.11	0.17	0.11	0.65	0.038
n-PrNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	200	0.91	0.70	0.21	0.54	0.51	0.94	0.038
	100	0.87	0.71	0.16	0.38	0.35	0.92	0.038
	50	0.86	0.71	0.15	0.28	0.24	0.86	0.040
	20	0.85	0.71	0.14	0.20	0.12	0.60	0.044
i-PrNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	200	0.91	0.67	0.24	0.49	0.45	0.92	0.034
	100	0.90	0.70	0.20	0.35	0.31	0.89	0.035
	50	0.89	0.72	0.18	0.25	0.21	0.84	0.035
	20	0.89	0.73	0.16	0.17	0.11	0.65	0.038

<sup>a</sup> Data for the first sweep. The working electrode was a Pt-disk electrode(2mm), auxiliary electrode was a Pt wire and Ag/AgCl electrode was used as a reference electrode. <sup>b</sup> The solution contained 1.0mmoldm<sup>-3</sup> RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>/R<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> and 0.1moldm<sup>-3</sup> TEAP.

범위에서 나타났으며, 알킬암모늄이온의 농도를 1.0×10<sup>-4</sup>~1.0×10<sup>-3</sup>M로 변화시켰을때, 농도 증가에 따라 봉우리 전위의 음전위 이동을 관찰할 수 있었다.

순환전압 전류법을 이용하여, 주사속도를 20 mV/sec 에서 200mV/sec로 변화시켜 얻은 실험 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는바와 같이 주사속도가 증가함에 따라 봉우리 전위가 약간씩 음전위 이동을 하였고, 전류함수도 감소하였다. 또한 주사속도의 감소에 따라 봉우리 전류의비(i<sub>p</sub><sup>a</sup>/i<sub>p</sub><sup>c</sup>)가 점차적으로 1.0보다 작아졌다. 따라서 PC 용매에서 알킬암모늄염의 전극반응은 사용한 주사속도 범위에서 전극반응에 관여한 전류는 환원 전류와 함께 다른 속도론적 지배를 받는 반응전류가 관여하는 EC 메카니즘에 따른다고 생각된다.

알킬암모늄이온의 농도 변화에 대한 순환전압

전류곡선의 변화를 일정한 주사속도(100mV/sec)에서 조사하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난것처럼 알킬암모늄염의 농도 증가에 따라 봉우리 전위가 음전위 이동을 하며, 환원곡선의 봉우리 전류가 산화곡선의 봉우리 전류보다 크다. 그리고 환원곡선의 봉우리 전류와 농도의비(i<sub>p</sub><sup>c</sup>/C)는 일정하였다.

또한 Table 1의 산화곡선의 봉우리 전위와 환원곡선의 봉우리 전위의 차이(ΔE<sub>p</sub>)가 가역반응의 이론적인 값인 0.0565V/n 보다 상당히 큰 점과 전류함수 및 봉우리 전류의 비로 보아, 알킬암모늄이온의 전극반응은 준가역적인 것으로 E<sub>0</sub>C<sub>1</sub>로 생각할 수 있다.

알킬암모늄염에 크라운 에테르를 첨가하였을 때의 전기화학적 거동. 알킬암모늄염(1mM)에 DB18CR6의 농도를 변화시키면서 첨가하였을 때의 펄스차이 전압전류곡선의 봉우리 전위 및

Table 2. Cyclic voltammetric data<sup>a</sup> for the reduction of alkylammonium chloride in various concentrations

RNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /R <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	concn. (mol dm <sup>-3</sup> )	peak potentials (-V vs. Ag/AgCl)		peak currents (μA)		i <sub>p</sub> <sup>c</sup> /C (μA/mmol dm <sup>-3</sup> )
		E <sub>p</sub> <sup>c</sup>	E <sub>p</sub> <sup>a</sup>	i <sub>p</sub> <sup>c</sup>	i <sub>p</sub> <sup>a</sup>	
EtNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5.0×10 <sup>-4</sup>	0.83	0.68	0.18	0.15	0.36
	1.0×10 <sup>-3</sup>	0.86	0.70	0.36	0.31	0.36
	2.0×10 <sup>-3</sup>	0.92	0.73	0.66	0.56	0.33
Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	5.0×10 <sup>-4</sup>	0.84	0.66	0.18	0.16	0.36
	1.0×10 <sup>-3</sup>	0.88	0.71	0.36	0.31	0.36
	2.0×10 <sup>-3</sup>	0.96	0.78	0.69	0.61	0.35
n-PrNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>	0.87	0.71	0.38	0.35	0.38
	2.0×10 <sup>-3</sup>	0.95	0.73	0.63	0.49	0.32
	3.0×10 <sup>-3</sup>	0.98	0.73	1.15	0.85	0.38
	5.0×10 <sup>-3</sup>	0.99	0.75	1.80	1.26	0.36
i-PrNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>	0.90	0.70	0.35	0.31	0.34
	3.0×10 <sup>-3</sup>	0.99	0.73	1.00	0.86	0.33
	5.0×10 <sup>-3</sup>	1.05	0.75	1.60	1.30	0.32

<sup>a</sup> Data for the first sweep. The working electrode was a Pt-disk electrode(2mm), auxiliary electrode was a Pt wire and Ag/AgCl electrode was used as a reference electrode. Scan rate; 100mv/sec.

Table 3. Dependence of E<sub>p</sub> and I<sub>p</sub> on the concentration of DB 18 CR 6 in differential pulse voltammetry

RNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /R <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Concn of DB18CR6 (mmol dm <sup>-3</sup> )	E <sub>p</sub> (V vs. Ag/AgCl)	I <sub>p</sub> (μA)
EtNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	None	-0.67	3.94
	10	-0.70	2.03
	20	-0.70	2.20
	30	-0.71	2.10
	40	-0.72	2.00
Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	None	-0.69	3.94
	10	-0.69	3.16
	20	-0.70	2.86
	30	-0.70	2.70
	40	-0.71	2.58

Concentration of substrate: 1.0mmol dm<sup>-3</sup>, Modulation amplitude: 50mV, Scan rate: 20mV/sec, Supporting electrolyte: 0.1 mol dm<sup>-3</sup>/PC, Electrode: Pt-disk (2mm).

전류를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서와

Table 4. The shifts in the peak potentials(V) by the addition of 10mmol dm<sup>-3</sup> DCH24CR8 and 10 mmol dm<sup>-3</sup> DB24CR8 in differential pulse voltammetry

R	RNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /R <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	RNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /R <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> DCH24CR8	RNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /R <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> DB24CR8
Et	-0.67	-0.840	-0.770
n-pr	-0.70	-0.840	-0.740
i-pr	-0.73	-0.820	-0.750
Me <sub>2</sub>	-0.69	-0.835	-0.780
Pr <sub>2</sub>	-0.80	-0.840	-0.800
Et+Me <sub>2</sub>	-0.81	-0.870	-0.830
n-pr+1	-0.80	-0.850	-0.810
i-pr			

Concentration of substrate; 1.0mmol dm<sup>-3</sup>. Modulation amplitude; 50mV, Scan rate; 20mV/sec, Supporting electrolyte; 0.1mol dm<sup>-3</sup> /PC, Electrode; Pt-disk(2mm).

같이 알킬암모늄염에 DB18CR6을 첨가하였을 때 봉우리 전위의 적은 음전위 이동과 봉우리 전류의 감소가 일어남을 알 수 있었다. 그러나

Table 5. Cyclic voltammetric data<sup>a</sup> for the reduction of alkylammonium in the presence of 10mmol dm<sup>-3</sup> 18 CR 6 in propylene carbonate<sup>b</sup>

RNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /R <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	scan rate (mV/sec)	peak potentials (-V vs. Ag/AgCl)		ΔE <sub>p</sub> (V)	i <sub>p</sub> <sup>c</sup> (μA)	i <sub>p</sub> <sup>c</sup> /v <sup>1/2</sup> (μA mV <sup>-1/2</sup> sec <sup>1/2</sup> )
		E <sub>p</sub> <sup>c</sup>	E <sub>p</sub> <sup>a</sup>			
EtNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	200	1.31	0.91	0.40	0.32	0.022
	100	1.26	0.96	0.30	0.23	0.023
	50	1.25	0.97	0.28	0.17	0.024
	20	1.23	1.02	0.21	0.12	0.026
Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	200	1.05	0.80	0.25	0.48	0.034
	100	1.04	0.81	0.23	0.33	0.033
	50	1.04	0.85	0.19	0.25	0.035
	20	1.02	0.86	0.16	0.17	0.038
n-PrNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	200	1.32	0.93	0.39	0.34	0.024
	100	1.27	0.96	0.31	0.25	0.025
	50	1.27	1.01	0.26	0.17	0.024
	20	1.25	1.05	0.20	0.11	0.025
i-PrNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	200	1.31	0.92	0.39	0.28	0.020
	100	1.27	0.94	0.33	0.20	0.020
	50	1.25	0.97	0.28	0.14	0.020
	20	1.24	1.02	0.22	0.10	0.022

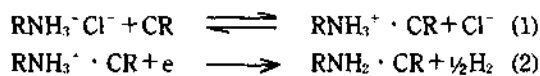
<sup>a</sup> Data for the first sweep. The working electrode was a pt-disk electrode(2mm), auxiliary electrode was a Pt wire and Ag/AgCl electrode was used as a reference electrode. <sup>b</sup>The solution contained 1.0mmol dm<sup>-3</sup> RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>/R<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> and 0.1mol dm<sup>-3</sup> TEAP.

알킬암모늄염에 B15CR5를 첨가하였을때는 봉우리 전위와 전류의 변화가 알킬암모늄염의 종류에 따라 불규칙한 변화를 보였다. 또한 DB24CR8와 DCH24CR8을 첨가했을때의 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4에 나타난것 같이, Table 3보다는 더욱 현저한 봉우리 전위의 음전위 이동이 일어났으며, DB24CR8에서 보다 DCH24CR8에서 더 음전위 이동이 일어났고, 봉우리 전류는 20%정도의 감소를 보였다.

봉우리 전위의 음전위 이동은 알킬암모늄과 크라운 에테르 사이의 킬레이트 생성을 시사하고 있으며, 봉우리 전류의 감소는 착물화로 인하여 생긴 킬레이트의 유효 확산계수의 감소결과라 생각되고 암모늄이온<sup>4</sup>이나 알칼리 금속이온<sup>5</sup>에서도 같은 현상이 나타났다.

알킬암모늄염에 첨가하는 크라운 에테르의 농도를 증가함에 따라 봉우리 전위의 음전위 이동현상은 전지이동 경로 (2)에 앞서서 화학반응 (1)이 선행되는 다음과 같은 메카니즘에 따라 일어난것이라고 생각할 수 있다.



알킬암모늄염에 18CR6을 첨가하였을때, 주사속도를 20~200mV/sec로 변화시켜 얻은 순환전압 전류곡선의 분석결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5에 나타낸것 같이 주사속도의 증가에 따라, 환원곡선 및 산화곡선의 봉우리 전위, 봉우리 전류 및 전류합수의 변화가 크라운 에테르를 첨가하지 않을때의 전극반응과 같음을 알 수 있었다.

알킬암모늄염에 여러가지 크라운 에테르를 첨가했을때의 봉우리 전위의 이동을 순환전압 전류법으로 조사하여 Table 6에 나타내었다. 그 결과 봉우리 전위의 이동이 일차 알킬암모늄에서 더 현저하였으며, 이는 크라운 에테르의 구조에 의존한 결합능력이 차이라고 생각되고, 암모늄이온에 관하여 연구한 Timko<sup>7</sup> 등의 결과와도 일치한다. 또한 알킬암모늄염과 크라운 에테르 사이에 형성된 착염의 안정성은 알킬암모늄이온의 크기와 크라운 에테르의 공동의 상대적 크기에 의존한다고 볼 수 있다.<sup>9</sup>

**알킬암모늄 혼합물의 정량.** 알킬암모늄 혼합물의 전압전류곡선은 Fig. 1과 Fig. 2에 나타낸

Table 6. The shifts in the peak potential induced by the addition of 10mmol dm<sup>-3</sup> crown ethers in cyclic voltammetry

CR	RNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /R <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> R=	Shifts in the peak potential(V)
B15CR5	Et	0.12
	Me <sub>2</sub>	0.01
	n-Pr	0.11
18CR6	Et	0.40
	Me <sub>2</sub>	0.16
	n-Pr	0.40
	i-Pr	0.37
D B 18 CR6	Et	0.18
	Me <sub>2</sub>	0.11
	n-Pr	0.15
	i-Pr	0.13
DCH24 CR 8	Et	0.18
	Me <sub>2</sub>	0.21
	n-Pr	0.22
	i-Pr	0.18

Concentration of substrate: 1.0mmol dm<sup>-3</sup>, Scan rate: 100mV sec<sup>-1</sup>, Switching potential: -1.30V vs. Ag/AgCl, Electrode: pt-disk(2mm), other conditions are same as those in Fig. 1.

것 같이 혼합물의 봉우리 전위는 혼합물이 아닌 각각의 봉우리 전위(EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>은 -0.67V, Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>은 -0.69V)보다 현저한 음전위 이동이 생겼을뿐 두개의 봉우리가 아닌 하나의 봉우리로 나타났다. 그러나 이 혼합물에 크라운 에테르를 첨가했을때는 둘로 갈라진 봉우리를 볼 수 있었다.

Fig. 1에서, 혼합물의 조성비를 달리하여 얻은 전압전류곡선의 봉우리 전위의 변화로부터, -1.06V의 봉우리는 Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>·CR, -1.20V의 봉우리는 EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup>·CR에 의한것을 알 수 있었다.

Fig. 2에서도 DCH24CR8을 첨가하지 않았을 때 n-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>와 i-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>의 봉우리 전위는 각각 -0.70V와 -0.73V인데 비하여 혼합물의 봉우리 전위는 -0.80V로서 음전위 이동을 하였으며 갈

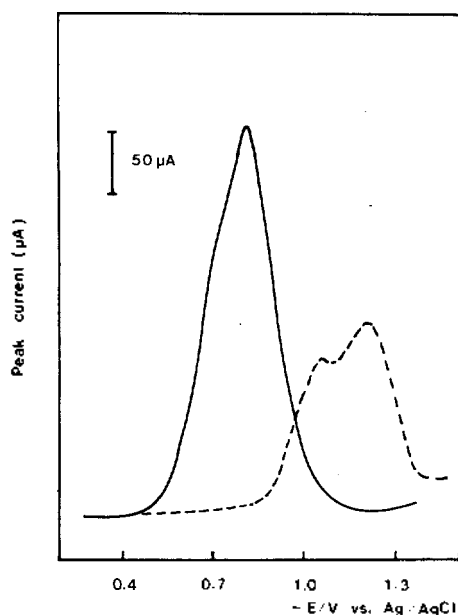


Fig. 1. Differential pulse voltammograms of a mixture of 0.6mmoldm<sup>-3</sup> Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> and 1.6mmoldm<sup>-3</sup> EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> in the absence(-) and presence(---) of 20mmoldm<sup>-3</sup> 18CR6. Scan rate: 5mV sec<sup>-1</sup>, Modulation amplitude: 50mV, Electrode: Pt-disk (3mm), Supporting electrolyte: 0.1moldm<sup>-3</sup> TEAP/PC.

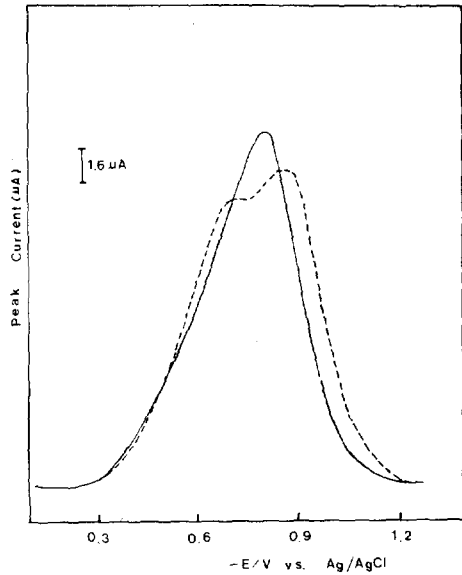


Fig. 2. Differential pulse voltammograms of a mixture of 1.0mmol dm<sup>-3</sup> n-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> and 1.0mmol dm<sup>-3</sup> i-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> in the absence(-) and presence(---) of 50mmol dm<sup>-3</sup> DCH<sub>24</sub>CR<sub>8</sub>. Scan rate: 5mV sec<sup>-1</sup>, Modulation amplitude: 50 mV, Electrode: Pt-disk(2mm), Supporting electrolyte: 0.1mol dm<sup>-3</sup> TEAP/PC.

라지지 않은 하나의 봉우리가 나타났다. 그러나 이 혼합물에 DCH<sub>24</sub>CR<sub>8</sub>을 50mM 첨가하였을 때 두개로 갈라진 봉우리를 얻을 수 있었으며, 혼합물의 조성비를 달리한 결과 -0.74V의 봉우리는 i-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>·CR의 환원에 기인한 것이며, -0.84V의 봉우리는 n-PrNH<sub>3</sub><sup>+</sup>·CR에 기인한것임을 알수 있었다.

0.5mM Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> 용액에 20mM 18CR<sub>6</sub>를 첨가한후 EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>의 농도를 점차 변화시키면서 전압전류곡선을 얻은 결과 EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>의 농도가 1mM 이상에서 봉우리의 분리를 관찰할수 있었고, 1.6mM의 EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> 용액에 20mM 18CR<sub>6</sub>를 첨가한후 Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>의 농도를 변화시키면서 전압전류곡선을 얻은결과 Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>의 농도가 EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> 농도의 1/2이하인 조건(즉, Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>의 농도 0.8mM 이하)에서 둘로 갈라

Table 7. The changes of peak current(µA) of Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> in the presence of 1.6mmol dm<sup>-3</sup> EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup> and 20mmol dm<sup>-3</sup> 18CR<sub>6</sub> in differential pulse voltammetry

[Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] mmol dm <sup>-3</sup>	Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>		Et NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	
	E <sub>p</sub> , V	i <sub>p</sub> , µA	E <sub>p</sub> , V	i <sub>p</sub> , µA
0.60	-1.06	193	-1.20	223
0.64	-1.05	220	-1.20	225
0.69	-1.06	240	-1.20	226
0.73	-1.07	258	-1.20	224
0.80	-1.08	310	-1.20	224

Scan rate: 50mV sec<sup>-1</sup>, Modulation amplitude; amplitude: 50mV, Electrode: Pt-disk(3mm), Supporting electrolyte: 0.1mol dm<sup>-3</sup> TEAP/PC.

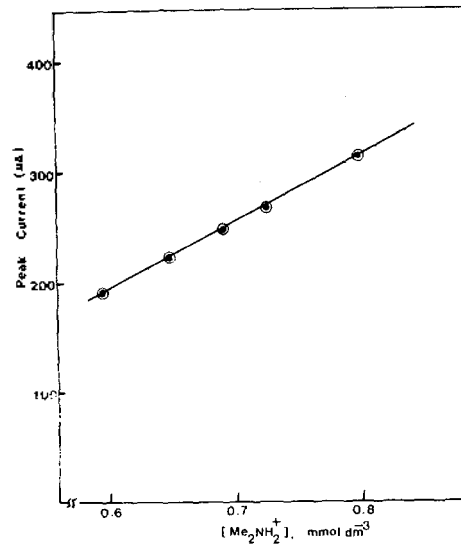


Fig. 3. Relationship between the current at -1.06 V and concentration of Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> in the presence of 1.6mmol dm<sup>-3</sup> EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> and 20mmol dm<sup>-3</sup> 18CR<sub>6</sub>. The current was measured by the differential pulse voltammetry under the same experimental conditions described in Fig. 1.

진 봉우리를 얻을 수 있었으며, Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>의 농도와 봉우리 전류사이의 직선적인 비례관계가 성립하였다. 이결과를 Table 7과 Fig. 3에 나타내었다.

EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>와 Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>의 혼합물에 대한 순환전압전류곡선은 -0.98V에서 하나의 봉우리를 나타냈으나, 이 혼합물에 20mM 18CR6를 첨가함으로써 갈라진 봉우리를 얻을 수 있었으며, Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 -1.06V의 봉우리 전위는 Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CR의 환원결과이며, -1.26V의 봉우리는 EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup>·CR에 기인한 것이고, -1.40V에서 주사방향을 바꾸었을 때 산화곡선의 봉우리가 -1.08V와 -0.94V에서 각각 나타났다.

0.5mM의 Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>용액에 20mM의 18CR6를 첨가한 다음, EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>의 농도를 변화시킨 혼합용액의 순환전압 전류곡선을 얻은 결과 EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>의 농도증가에 따라 환원곡선의 봉우리 전위는 점차 음전위쪽으로 이동하였으며, 사

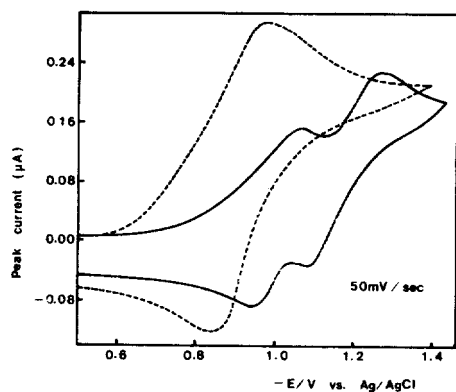


Fig. 4. Cyclic voltammograms of a mixture of 0.5 mmol dm<sup>-3</sup> Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> and 1.0 mmol dm<sup>-3</sup> EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> in the absence(---) and presence(-) of 20 mmol dm<sup>-3</sup> 18CR6. Scan rate: 5mV sec<sup>-1</sup>, Modulation amplitude: 50mV, Electrode: Pt-disk(2mm), Supporting electrolyte: 0.1mol dm<sup>-3</sup> TEAP/PC, Switching potential: -1.40V vs. Ag/AgCl.

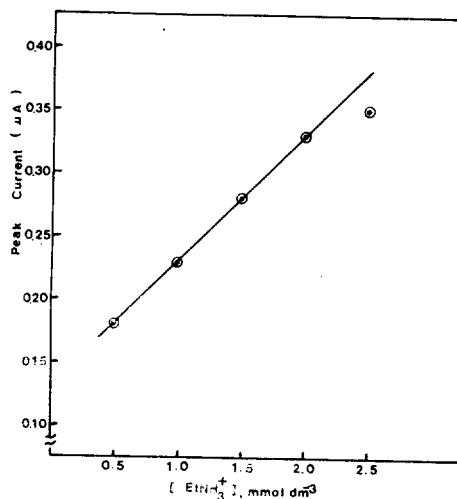


Fig. 5. Relationship between the cathodic current and concentration of EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup> in the presence of 0.5 mmol·dm<sup>-3</sup> Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> and 20 mmol dm<sup>-3</sup> 18CR6 in cyclic voltammetry. Scan rate: 5mV/sec, Modulation amplitude; 50mV, Electrode; Pt-disk(2mm), Supporting electrolyte; 0.1mol dm<sup>-3</sup> TEAP/PC.

Table 8. The changes of cathodic peak current (*I<sub>p</sub>*) of EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup> in the presence of 0.5 mmol dm<sup>-3</sup> Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> and 20 mmol dm<sup>-3</sup> 18CR6

[EtNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ] mmol dm <sup>-3</sup>	Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>			EtNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		
	E <sub>p</sub> <sup>c</sup> (V vs. Ag/AgCl)	E <sub>p</sub> <sup>a</sup> (V vs. Ag/AgCl)	I <sub>p</sub> <sup>c</sup> (µA)	E <sub>p</sub> <sup>c</sup> (V vs. Ag/AgCl)	E <sub>p</sub> <sup>a</sup> (V vs. Ag/AgCl)	I <sub>p</sub> <sup>c</sup> (µA)
0.50	-1.06	-0.94	0.16	-1.25	-1.10	-0.18
1.00	-1.06	-0.94	0.16	-1.26	-1.08	-0.23
1.50	-1.06	-0.94	0.16	-1.27	-1.07	-0.28
2.00	-1.06	-0.94	0.16	-1.29	-1.05	-0.33
2.50	-1.06	-0.94	0.16	-1.30	-1.03	-0.35

The current was measured by the cyclic voltammetry under the same conditions described in Fig. 4.



용한  $\text{EtNH}_3^+\text{Cl}^-$ 의 농도 범위(0.5~2.5mM)의 혼합용액에서  $\text{EtNH}_3^+\text{Cl}^-$  농도와 환원곡선의 봉우리 전류사이에 직선적인 비례관계가 성립하였다.

따라서,  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ 와  $\text{EtNH}_3^+\text{Cl}^-$ 의 혼합물에 18-crown-6를 첨가하므로써,  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$  농도의 1/2이하인 조건에서  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ 를 정량할 수 있었고,  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ 의 농도보다  $\text{EtNH}_3^+\text{Cl}^-$ 의 농도가 과량인 경우에  $\text{EtNH}_3^+\text{Cl}^-$ 를 정량할 수 있었다.

또한, Fig. 4의 순환전압전류곡선에서 산화곡선의 봉우리 전위와 환원곡선의 봉우리 전위의 차이( $\Delta E_p$ )가 가역반응의 이론적인 값인  $0.0565 V/n$  보다 상당히 큰점과 봉우리 전류의비( $i_p^*/i_p'$ )가 가역반응의 이론적인 값인 1보다 작은점 및 전류함수로 부터 혼합물에 대한 전하이동 결과는 혼합물이 아닐때와 같이 준가역적인 것으로  $E_c$ 로 생각할 수 있다.

이 논문은 '86첨단과학 기초 연구조성비에 의하여 연구되었음.

## 인 용 문 헌

1. J. Heyrovsky, *Polarographie*, Springer-Verlag, Vienna, 1941, p.17.
2. A. A. Vleck, *Chem. Listy*, **48**, 1485 (1954).
3. V. Gutmann, M. Kogelning and M. Michlmayr, *Monatsh. Chem.*, **99**, 693 (1968).
4. Angelis, K., Brezina, M., and Koryta, J. *Electroanal. Chem.*, **45**, 504 (1973).
5. J. Koryta and M. L. Mittal, *ibid.*, **36**, APP. 14 (1972).
6. C. Boudon, M. Gross and F. Peter, *ibid.*, **145**, 181 (1983).
7. J. M. Timko, R. C., Halgesen, M. Newcomb, G. W., Gokel and D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7097 (1974).
8. I. M. Kolthoff and J. F. Coetzee, *ibid.*, **79**, 870 (1957).
9. C. J. Pedersen, *ibid.*, **89**, 7017 (1967).