

메탄올-물 혼합용매계에서 Tl(I)-18-Crown-6-착물에 대한 폴라로그래피적 연구

孫世哲[†] · 嚴泰允 · 徐武烈 · 鄭奇碩

한국원자력연구소

(1990. 11. 22 접수)

A Polarographic Study of Tl(I)-18-Crown-6 Complex in Methanol-Water Mixtures

Se Chul Sohn[†], Tae Yoon Eom, Moo Yul Suh, and Ki Suk Jung

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea

(Received November 22, 1990)

거대 고리 리간드화합물들의 금속착물에 관한 연구는 여러 방법과 해석을 통하여 광범위하게 수행되어 왔다¹. 폴라로그래피법은 전위차법², 순환전압전류법 등³과 함께 거대고리 화합물들의 금속착물에 대한 전기화학적 성질이나 착물의 안정도를 연구하는데 매우 유용한 방법이 되고 있다^{3,4}. 거대고리 리간드착물의 안정도는 리간드, 금속이온 그리고 반응 매질인 용매의 물리화학적 특성 등에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다⁵. 거대고리 리간드착물의 안정도에 미치는 용매효과에 관한 연구는 단일 용매계에서의 비교연구가 대부분이며 혼합용매계에서의 연구결과는 비교적 적다고 할 수 있다. Tl(I) 이온은 그 크기 및 특성 등이 K(I) 이온과 매우 유사하여 K(I)의 거동을 직접 측정하기 어려운 경우에 Tl(I)이 간접적으로 이용되기도 하며, 특히 생물학적 연구에는 중요하게 이용되고 있다. 본 연구에서는 Tl(I)-18-Crown-6(18C6) 착물에 대한 안정도상수를 메탄올-물 혼합용매계에서 미분펄스 폴라로그래피법으로 구하였으며 착물의 폴라로그래피적 특성과 안정도상수에 미치는 혼합용매의 영향 등에 관하여 논의하였다.

실험에 사용한 TlNO₃(Junsei, >99.5%), 18-Crown-6(Merck, >99%) 및 메탄올(Merck GR, >99.8%)은 정제하지 않고 상품 그대로 사용하였으며, 물은 Milli-Q 장치(Millipore Co., Bedford, USA)를 통

과시킨 2차 증류수(저항치=18 MΩ·cm)를 사용하였다. 지지전해질은 질산(Merck GR)을 사용하여 각 혼합용매에서의 질산농도를 0.1M로 하였다. 미분펄스 폴라로그래프는 Tacussel PRG 5 폴라로그래피 장치(Tacussel Co., Lyon, France), Tacussel EPL-1B 기록기 및 Tacussel CPR-3B 전해조를 이용하여 얻었다. 적하수은전극의 특성은 열린회로에서 0.1M 질산의 50% 메탄올 혼합용매에서 수은주의 높이 $h=65$ cm일 때 $m=1.42$ mg/sec 및 $t=4.82$ sec이었다. 반응용액 중의 용존산소는 아르곤 가스를 7분 동안 용액에 통과시켜 제거하였으며, 실험온도는 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 이었다.

0.1M 질산의 수용액에서 Tl(I)-18C6 착물에 대한 Tast 폴라로그래프의 E_{dc} 대 $\log [i/(i_d-i)]$ 의 도시는 기울기가 59 ± 1 mV이었으며, 미분펄스 폴라로그래프의 반과고넓이는 펄스 높이가 20 mV일 때 108 ± 4 mV이었다. 또한 메탄올-물 혼합용매계에서 Tl(I)-18C6 착물에 대한 미분펄스 폴라로그래프의 반과고넓이는 104 ± 4 mV이었으며, i_p 대 \sqrt{h} 의 도시가 직선관계를 나타내는 것으로부터 본 반응이 확산조절 1전자 환원반응임을 알 수 있다. Fig. 1에는 착물의 폴라로그래프 예를 나타냈으며, Table 1에는 메탄올-물 혼합용매계에서 Tl(I)-18C6 착물의 피크전위를 요약하였다. Table 1을 보면 리간드가 포함되지 않은 수용액의 경우에 Tl(I)의 피크전위는 -0.480 volt

에서 나타나며, 혼합용매의 메탄올 함량이 증가할수록 피크전위는 점차 양의 방향으로 이동함을 보

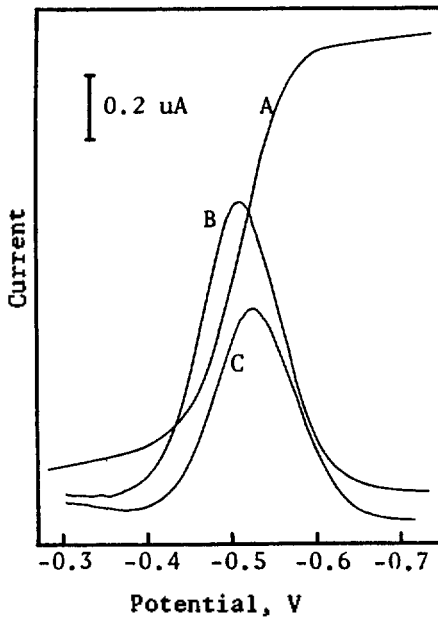


Fig. 1. Tast (A) and differential-pulse (B, C) polarograms of Tl(I)-18C6 complexes in water (A, B) and 40 v/v% methanol-water (C) solutions. [Tl]=0.2 mM, [18C6]=32 mM, pulse height=20 mV, drop time=2 sec, scan rate=4 mV/sec.

여주고 있다. 이와 같은 결과는 혼합용매의 메탄올 함량이 증가함에 따라 Tl(I)에 대한 용매의 수화작용이 상대적으로 감소되어 그 결과로 Tl(I)의 환원이 촉진되었기 때문인 것으로 생각된다. 한편, Tl(I)이 포함된 용액에 18C6를 가하면 피크전위는 점차 음의전위 방향으로 이동하며 이는 Tl(I)-18C6 착물이 형성됨을 의미한다. 착물의 피크전위는 혼합용매의 메탄올 함량이 증가함에 따라 전체적으로 음의 방향으로 이동함을 보여주고 있으며, 이런 결과는 혼합용매의 메탄올 함량이 증가함에 따라 Tl(I)에 대한 용매의 수화작용이 감소되는 효과보다는 리간드와의 착물 형성에 의한 안정성 효과가 크게 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

Table 2에는 DeFord-Hume 방법⁵을 이용하여 구한 Tl(I)-18C6 착물의 안정도상수(log β)를 혼합용매의 메탄올 함량변화에 따라 요약하였으며 혼합용매의 메탄올 함량이 증가할수록 log β가 커짐을 알 수 있다. Tl(I)-18C6 착물의 안정도상수에 미치는 혼합용매의 영향을 알아보기 위하여 착물의 log β와 용매의 극성 파라미터 사이의 관계를 살펴보았다. 이온들 사이의 반응이나 이온과 중성분자 사이의 반응에는 정전기적 상호작용이 분명히 우세하게 나타나며 이들 두 형태의 반응을 위하여 유도된 식은

Table 1. Peak Potentials ($-E_p$) for the reduction of Tl(I) and Tl(I)-18C6 complex in methanol-water mixtures

[CE] mM	MeOH(v/v%)									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	
0	0.480	0.475	0.468	0.461	0.456	0.448	0.440	0.433	0.432	
4	0.484	0.481	0.482	0.476	0.482	0.482	0.448	0.504	0.520	
8	0.494	0.490	0.492	0.492	0.498	0.504	0.511	0.520	0.536	
16	0.508	0.504	0.504	0.508	0.514	0.522	0.529	0.538	0.561	
24	0.515	0.512	0.516	0.516	0.522	0.530	0.542	0.550	0.566	
32	0.519	0.516	0.523	0.524	0.528	0.538	0.547	0.561	0.580	
40	0.524	0.522	0.531	0.526	0.532	0.544	0.554	0.566	0.588	
52	0.529	0.529	0.534	0.532	0.539	0.549	0.562	0.577	0.596	
64	0.534	0.534	0.538	0.540	0.546	0.554	0.569	0.584	0.604	

[Tl(I)]=0.2 mM

Table 2. Stability constants of Tl(I)-18C6 complex in methanol-water mixtures at 25°C

MeOH(v/v %)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
log β	2.34	2.41	2.68	2.86	2.97	3.22	3.51	3.78	4.14

반응속도상수(k) 또는 평형상수(K)와 $1/\epsilon$ 사이에 직선관계가 성립된다⁶, 즉 용매의 유전상수가 증가하면 k 또는 K 가 감소하게 된다. 본 실험에서의 결과 역시 혼합용매의 $1/\epsilon$ ⁷과 착물의 $\log \beta$ 사이에는 좋은 직선관계가 성립함을 보여주고 있다.

$$\log \beta = (1.88 \pm 0.17) \times 10^2 1/\epsilon + (0.01 \pm 0.35), \\ r = 0.994 (n = 9)$$

Gutmann⁸의 주개상수(Donor number, DN)에 의해 표현되는 것처럼 용매의 용매화 능력은 착물화 반응에 중요한 역할을 하며, 안정도상수와 DN 사이에는 상관관계가 있음이 알려져 있다. 일반적으로 물은 메탄올에 비하여 용매화 능력이 큰 용매이나 DN 값은 물($DN=18$)과 메탄올($DN=19$)이 비슷한 값을 나타낸다⁸. 따라서 메탄올-물 혼합용매의 DN 값으로는 TI(I)-18C6 착물의 안정도에 미치는 용매 효과를 논의하기가 곤란하였다. 많은 경우에 $\log K$ 와 용매의 이온화 능력의 척도(Y)⁹ 사이의 상관관계는 $\log K$ 와 유전상수 사이의 상관관계보다 더 좋은 결과를 보여주고 있다. 여기서 Y 값은 *t*-butyl chloride의 가용매분해 반응속도를 이용하여 구한 용매 파라미터이며, 본 반응에서도 역시 $\log \beta$ 대 Y 사이에는 다음과 같은 좋은 직선관계를 나타내고 있다.

$$\log \beta = (-0.45 \pm 0.03) Y + (4.44 \pm 0.12), \\ r = 0.994 (n = 9)$$

그 외, 1-ethyl-4-carbomethoxypyridinium iodide의 UV스펙트럼을 이용하여 구한 Z^{10} , tributyl phosphine oxide내 ³¹P-NMR의 상대적인 화학적 이동을 이용하여 구한 AN^{11} , 용매의 수소결합받개 염기도의 척도를 나타내는 β_{KT}^{12} , 그리고 Betaine 화합물의 전하이동 전이를 측정하여 구한 $E_T(30)^{13}$ 등의 용매의 극성 파라미터와 $\log \beta$ 사이에는 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있었다.

$$\log \beta = (-0.24 \pm 0.04) Z + (24.84 \pm 3.46), \\ r = 0.998 (n = 9)$$

$$\log \beta = (-0.18 \pm 0.01) AN + (12.19 \pm 0.48), \\ r = 0.998 (n = 9)$$

$$\log \beta = (-0.17 \pm 0.04) E_T(30) + (12.85 \pm 2.65),$$

$$r = 0.993, 0-40 \text{ MeOH} (n = 5)$$

$$\log \beta = (-0.47 \pm 0.11) E_T(30) + (30.80 \pm 6.48),$$

$$r = 0.993, 40-90 \text{ MeOH} (n = 5)$$

$$\log \beta = (4.33 \pm 0.94) \beta_{KT} + (1.46 \pm 0.38),$$

$$r = 0.972 (n = 9)$$

본 반응에 적용한 메탄올-물 혼합용매의 극성 파라미터는 $\log \beta$ 와 좋은 직선관계를 보여주었으나 $E_T(30)$ 과의 상관관계는 혼합용매의 메탄올 함량이 40 (v/v)인 점을 중심으로 서로 다른 기울기의 직선관계를 나타내었다. 또한, β_{KT} 와의 상관관계는 직선성이 좋지 않았으며 기울기도 양의 값을 나타내었다. 위에 제시한 용매의 극성 파라미터 중 β_{KT} 와 DN 은 Lewis 염기도 특성을, 그리고 $E_T(30)$, Y , Z 및 AN 은 Lewis 산도의 특성을 나타내는 파라미터이다. 본 반응에 이들을 적용하였을 때 산도 특성의 파라미터와의 관계만이 용매의 극성이 증가할수록 $\log \beta$ 가 감소하는 경향을 나타냈으며, 이와 같은 결과와 용매의 염기도 특성 파라미터와의 관계는 다른 반응계를 통하여 보다 자세히 연구할 필요가 있다고 하겠다.

인 용 문 헌

1. R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, and J. J. Christensen, *Chem. Rev.*, **85**, 271 (1985).
2. F. Peter, J. P. Gisselbrecht, and M. Gross, *J. Electroanal. Chem.*, **86**, 115 (1978).
3. E. Lada and M. K. Kalinowski, *Polyhedron* **8**, 2115 (1989).
4. A. Agostiano, M. Caselli, and M. Della Monica, *J. Electroanal. Chem.*, **74**, 95 (1976).
5. D. D. DeFord and D. N. Hume, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5321 (1951).
6. C. Reichardt, "Solvent Effects in Organic Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim, 1979.
7. G. J. Janz and R. P. Tomkins, "Nonaqueous Electrolytes Handbook", New York, Vol. 1, 1972.
8. V. Gutmann "The Donor-Acceptor Approach Molecular Interactions", Plenum Press, New York, 1978.
9. T. W. Bentley and G. E. Carter, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5741 (1982).

10. C. Reichardt, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **4**, 29 (1965).
11. U. Mayer, W. Greger, and V. Gutmann, *Monatsh. Chem.*, **108**, 489 (1977).
12. T. M. Krygowski, C. Reichardt, P. Worna, C. Wy-szomirska, and U. Zielkowska, *J. Chem. Res. (S)*, **116** (1983).
13. K. Dimroth and C. Reichardt, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **215**, 344 (1966).