

호스트-게스트의 입체선택적 착물형성에 의한 메틸아닐리늄 이온 혼합물의 전기화학적 분석

鄭鍾和 · 張德眞 · 李富永 · 徐茂龍 · 金載群 · 李心星[†]

경상대학교 자연과학대학 화학과

(1992. 7. 15 접수)

Electrochemical Determinations of Methylanilinium Ion Mixtures by the Stereoselective Complexations of Host-Guest

Jong Hwa Jung, Duk Jin Chang, Bu-Yong Lee, Mu Ryong Seo, Jae Sang Kim and Shim Sung Lee[†]

Department of Chemistry, Gyeongsang National University., Chinju 660-701, Korea

(Received Jul. 15, 1992)

요 약. 메틸기가 한 개 또는 두 개 치환된 10가지 메틸아닐리늄 이온과 18-크라운-6와의 착물 형성 및 선택성을 메탄올에서 적하수은 전극에 의해 조사하였다. 메틸아닐리늄 이온과 18-크라운-6와의 착물의 안정도 상수는 메틸기의 위치와 개수에 따른 입체장애 효과에 의해 큰 차이를 나타내었다. 또한 반과전위의 차가 매우 작아 일반적인 방법으로는 분석이 불가능한 메틸아닐리늄 이성질체 혼합물 등에 보조 착화제로 18-크라운-6를 첨가하여 입체장애에 의한 착물반응의 선택성을 이용하여 분석을 시도하였다. 그 결과 18-크라운-6와 두 게스트 이온의 안정도 상수의 차, $\Delta \log K$ 가 대략 0.7~1.3인 경우 이성분 혼합물의 확인이 정성적으로 가능하였으며, 1.6 이상인 경우에는 정량적인 개별분석도 가능하였다. 이는 18-크라운-6가 아닐리늄의 메틸치환기의 위치에 따라 입체장애의 정도를 선별적으로 인식하여 큰 착물형성 선택성을 나타낸 결과로 각 환원파의 음전위 이동 정도가 크게 달라지기 때문이다.

ABSTRACT. The complexations and selectivities of the 10 species of mono- and dimethylsubstituted anilinium ions with 18-crown-6 in methanol are examined at dropping mercury electrode. The stability constants of these complexes varies drastically due to the steric hindrance by the positions and numbers of methyl groups. And the analyses of the isomeric mixtures of methylanilinium, which are impossible to detect due to the overlapped peaks in normal conditions, were also accomplished by the additions of 18-crown-6 as the supporting complexing agent using the selective complexations by the steric hindrance effects. As results in case of the difference of stability, $\Delta \log K$ were about 0.7~1.3, it was possible to confirm the existance of two species qualitatively. Otherwise when $\Delta \log K$ were large than 1.6, the quantitative determinations of each species could be accomplished successfully. From these results it is deduced that the selective recognition of the positions and numbers of methyl groups as the steric hindrance in aniliniums by 18-crown-6 cause the large variation of the magnitudes of negative shift of reduction waves for guest ions in mixtures.

Key Words: Host-Guest Interaction, Methylanilinium Ions, 18-Crown-6, Supporting

Complexing Agent, Selectivity, Differential Pulse Polarogram, Stability Constant, Steric Hindrance,
Isomeric Mixture Analysis.

1. 서 론

호스트-게스트 상호작용¹은 분자인식의 기본반응으로 분자 수용체인 호스트는 구조가 비슷한 여러 화합물 중 가장 적합한 특정 기질인 게스트를 식별하여 선택적으로 결합하는 반응이다. 이때 두 화학종의 구조, 크기 및 결합자리 등은 서로 상보적일수록 선택적인 호스트-게스트 생성물을 형성하게 된다. 이와 관련된 영역으로는 이온 운반체와 금속 이온, 효소와 기질, 수용체와 약, 항체와 항원, 그리고 수용체와 호르몬 등이 알려져 있다.^{1~3}

호스트-게스트 상호작용의 특성에 관한 주요 연구 방법으로는 결합자리의 구조 및 화학적 변화를 직접 관찰할 수 있는 고자기장 NMR⁴ 및 X-선 결정법⁵ 등이 유용하다. 또한 전기화학적 방법에서는 이온성 게스트와 이들 착이온의 환원성질을 이용하여 상호작용에 관한 정보를 제공하고 있다.^{6~9} 특히 폴라로그래피는 고전적으로 착물의 산화-환원성질을 물론, 무기 및 유기 게스트 이온과 리간드로 작용하는 중성 호스트와의 상호작용에 관한 착물의 안정도 및 화학량론 등의 특성을 제공한다.^{7~9}

Koryta 등^{8,9}은 일가 양이온과 고리형 폴리에테르인 크라운 에테르와 착물의 안정도 상수를 전압전류법에 의해 구하였다. Kimura 등^{10~12}은 질소 주개원자를 갖는 거대고리 호스트와 전이 금속과의 상호작용과 촉매분야의 응용성에 대해 보고한 바 있다. 거대고리 호스트와 금속 이온과의 상호작용에 관한 연구는 광범위하게 수행되어 왔으나, 중성 분자나 유기 이온과의 상호작용에 관한 연구는 비교적 최근 분자-디자인³의 개념이 도입되면서 기능성 호스트에 관한 연구가 각광받기 시작했다. Cram 등¹³은 알킬암모늄 이온과 키랄 보조제를 갖는 거대고리 호스트와의 상호작용에 관한 일련의 연구를 통해 입체 이성질체의 인식 등의 구조적 선택성 및 열역학적 파라미터를 보고하였다. Izatt 등^{14~16}은 열량계법에 의해 아렌디아조늄 및 아닐리늄 염과 18-크라운-6와의 착물형성에 대한 열역학적 연구

로부터 착물용액의 구조 및 결합특성 등을 고찰하였다.

18-크라운-6 착물의 특성은 주개산소와 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 이온과의 이온-쌍극자 상호작용, 그리고 암모늄 이온 및 그 치환체의 N-H와 주개 산소와의 수소결합에 의한 것들이 보고되었다.¹⁵ 무기이온의 선택성은 주로 이온-반지름 최적 크기¹⁷ 또는 HSAB 개념¹⁸ 등에 의해 설명된다. 반면 유기 암모늄 치환체 착물의 선택성은 치환기의 종류, N(H)_n의 차수 등의 입체구조가 중요한 인자로 작용한다. 용액에서 아닐리늄 이온과 18-크라운-6와의 정량적인 착물형성은 열량계법^{14,15}과 NMR 적정법¹⁹에 의해 밝혀진 바 있다.

분석화학적 관점에서 아닐리늄 이온을 비롯한 암모늄의 방향족 치환체들은 분광학 및 전기화학적 특성¹⁹이 비슷하여 이들 혼합물의 분석이 경우에 따라 매우 어렵다. 본 연구에서는 전기화학적으로 개별 성분의 미량분석이 가능함에도 불구하고 봉우리 겹침에 의해 혼합물의 분석이 불가능한 메틸아닐리늄 이온 혼합물에 보조 착화제로 18-크라운-6를 가하여 봉우리 분리에 미치는 착물의 선택성 등을 조사하고 또 이를 이용하여 아닐리늄 이성질체와 같이 물리·화학적 특성이 비슷한 혼합물의 전기화학적 분석을 단계적으로 시도하였다.

먼저 폴라로그래피를 이용하여 18-크라운-6와 아닐리늄 및 9개의 메틸치환체와의 착물 형성에 대한 전기화학적 특성을 조사하여 착물의 화학량론비 및 안정도 상수 등을 구하였다. 이어서 반파전위가 서로 유사하여 일반적인 방법으로는 혼합물의 분석이 불가능한 메틸아닐리늄 이성질체 등의 혼합물의 개별 분석을 시도하였다. 메틸치환기의 위치와 갯수에 의한 18-크라운-6와의 큰 선택성 차이를 이용하여 18-크라운-6를 보조 착화제로 혼합물 용액에 첨가함으로써 각 화합물에 대한 고유의 미분펄스파를 분리하는데 목적을 두어 이성질체 혼합물의 정성 및 정량분석의 가능성을 조사하였다. 또한 혼합물의 환원과의 분리에 미치는 호스트-게스트 상호작용의 선택성, 첨가된 호스트 양 등의 효과

및 분리된 봉우리 전류와 게스트 농도와의 정량적 관계 등을 조사하여 그 결과를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

아닐리늄 및 9가지의 일메틸 및 이메틸아닐리늄 치환체의 염화물은 아닐린 및 일 또는 이메틸아닐린(東京化成, EP) 3~5g을 무수 에틸에테르 100mL에 녹인 다음 염화수소 기체를 서서히 통과시켜 흰색의 침전 상태로 얻었다. 이를 메틸알코올/에테르 혼합 용액으로 재결정하고 진공라인에서 80°C로 3시간 이상 말린 다음 사용하였다. 정제한 각 화합물은 녹는점 측정, 적외선 분광광도계 및 NMR로 확인하였다.

18-크라운-6(Merck, EP)은 아세토니트릴로 재결정한 다음 진공라인에서 30°C로 2시간 이상 말려 사용하였다. 메틸알코올(Merck, GR)은 염화칼슘을 넣고 질소 분위기에서 증류하여 사용하였다. 지지 전해질로 사용한 과염소산사에틸암모늄(TEAP)은 브롬화사에틸암모늄에 과염소산을 첨가하여 얻은 흰색 침전을 재결정하여 사용하였다.

2.2. 기기 및 측정

1. 안정도 상수의 결정

폴라로그래프는 Princeton 274를 사용하였으며 작업 전극은 DME, 대조전극은 Pt-전극, 그리고 기준전극은 Ag-AgCl 전극을 각각 사용하였다. 염다리 용액으로는 0.10 M의 TEAP의 메틸알코올 용액을 사용하였다. 각 메틸아닐리늄 이온의 농도는 1.0×10^{-3} M로 일정하게 유지하였고, 18-크라운-6의 농도를 3×10^{-2} M까지 단계적으로 증가시키면서 -1.0에서 -2.2V 범위에서 착물용액의 환원파를 직류 및 시차펄스법에 의해 얻었다. 지지 전해질로는 0.10 M의 TEAP을 사용하였고, 수은방울의 수명은 1초로 조절하였다. 시료용액은 이중 순환형 용기를 항온수조에 연결하여 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며 매 측정전 마른 질소를 5분 이상 시료용액에 통과시켰다.

2. 혼합물의 분석

폴라로그래프는 Yanaco P-1100을, 그리고 X-Y 기록기는 같은 회사의 PM 8043을 사용하였다. 사용한 전극계는 앞의 경우와 동일하며, 모든 실험은 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

메틸알코올 용액에서 수은방울의 수명은 1초 조절하여 수행하였다. 이 성분의 메틸아닐리늄 혼합물의 농도는 각각 1.0×10^{-3} M로 유지하였으며 각 혼합물의 점진 환원과 봉우리 전위는 -1.5에서 -1.65 V/Ag-AgCl 범위에서 시차펄스형 봉우리로 얻었다. 이들 혼합물 분석의 보조 착화제로 첨가한 18-크라운-6의 농도가 각 메틸아닐리늄 이온의 7-8배까지는 혼합물 파의 분리능이 계속 증가하였으나 그 이상의 농도에서는 거의 변하지 않았다. 따라서 각 혼합물 계의 분석효과를 조사하기 위해 모든 실험에서 18-크라운-6의 농도는 메틸아닐리늄 이온의 10 배인 1.0×10^{-2} M로 유지하였다. 측정 주사속도는 초당 10mV로 조절하였으며, 매 실험 직전 시료용액에 마른 질소를 10분 이상 통과시켰다.

3. 결과 및 고찰

각 메틸아닐리늄 이온 및 18-크라운-6와의 착물의 전기화학적 가역성을 구하기 위해 각 시료용액의 직류환원파를 조사하였다. 아닐리늄 이온의 반파전위는 -1.470V였으며, 그 외의 메틸 및 이메틸아닐리늄 이온은 이보다 조금 큰 -1.505에서 -1.635V/Ag-AgCl의 범위를 나타내었다. 또한 모든 메틸아닐리늄의 18-크라운-6 착물의 환원파는 일반적인 경우와 같이 각 게스트 이온에 비해 다소 음전위로 이동하였는데, 이는 18-크라운-6와 착물을 형성하기 때문이다.

게스트 이온 및 착물의 가역성을 식(1)의 $\log [I/I_0]$ 대 E 값을 도시하여 계산한 결과, 대부분의 게스트 이온은 71 ± 2 mV, 이들의 18-크라운-6 착물은 64 ± 3 mV 범위의 값을 나타내었다. 따라서 본 연구에 사용한 모든 메틸아닐리늄 이온 및 착물은 거의 일전자 가역과정에 가까운 반응을 나타냄을 알 수 있었으며, 전극반응은 아닐리늄 이온 또는 그 착이온의 일전자 환원 반응으로 생각할 수 있다.

$$E = E_{1/2} + 0.0591/n \log \frac{I}{I_0 - I} \quad (1)$$

3.1. 착물의 안정도

중성 리간드와 가역적인 게스트 이온과의 착물의 안

정도 상수는 식(2)의 반파전위의 변화를 측정함으로써 구할 수 있다.^{9,22} 일정 농도의 아닐리늄 이온에 과량의 18-크라운-6를 단계적으로 적가한 결과 착물의 환원 파는 단계적으로 더 큰 음전위 쪽으로 이동하였다.

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0.0591}{n} \log K - \frac{0.0591 p}{n} \log [18\text{-crown-6}]_f \quad (2)$$

따라서 반응하지 않은 18-크라운-6의 농도, $-\log [18\text{-crown-6}]_f$ 와 착물형성에 의한 반파전위의 차, $\Delta E_{1/2}$ 를 Fig. 1-A, B)와 같이 도시하여 절편 및 기울기로부터 착물의 안정도 상수, $\log K$ 및 화학량론비, p 를 구하였으며 그 결과는 Table 1과 같다. 아닐리늄 이온을 제외한 대부분의 메틸 치환체들의 환원 성질은 비슷하여 -1.54 에서 -1.65V/Ag-AgCl 범위의 반파전위를 나타냈으며, 이는 메틸기의 위치 또는 개수와는 거의 무관하였다.

착물의 화학량론비, p 는 모든 아닐리늄 이온 및 메틸 치환체가 0.95 ~ 1.07 범위의 값을 가짐으로써 1:1 착물을 형성함을 알 수 있다. 18-크라운-6 계통의 거대고리 폴리에테르에서는 K^+ 또는 암모늄 이온(NH_4^+ ,

Table 1. The half-wave potentials of anilinium, methyl- and dimethylanilinium ions, and the stability constants and mole ratio of their complexes with 18-crown-6 in methanol at 25. 0°C

Anilinium Ions (R =)	$-E_{1/2}$ (V) (vs. Ag/AgCl)	p	$\log K$
H	1.470	1.00	4.84
2-methyl	1.560	0.95	3.47
3-methyl	1.585	0.99	4.57
4-Methyl	1.620	1.07	4.65
2,3-dimethyl	1.600	1.00	3.52
2,4-dimethyl	1.615	1.05	3.70
2,5-dimethyl	1.575	1.02	3.56
2,6-dimethyl	1.505	1.07	2.72
3,4-dimethyl	1.650	0.97	4.64
3,5-dimethyl	1.540	0.99	4.41

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3^+$) 등이 결정구조²⁰에서 보듯이 공동의 중심에 잡혀 있다. 역시 알킬암모늄 이온과의 고체 착물에 관한 연구결과에서도 기질의 NH기는 공동을 향하고 알킬기는 반대 방향을 향한다.²⁰ 이론 및 실험적인 결과²⁰에 의하면 NH_4^+ 과 R-NH_3^+ 에서 양전하는

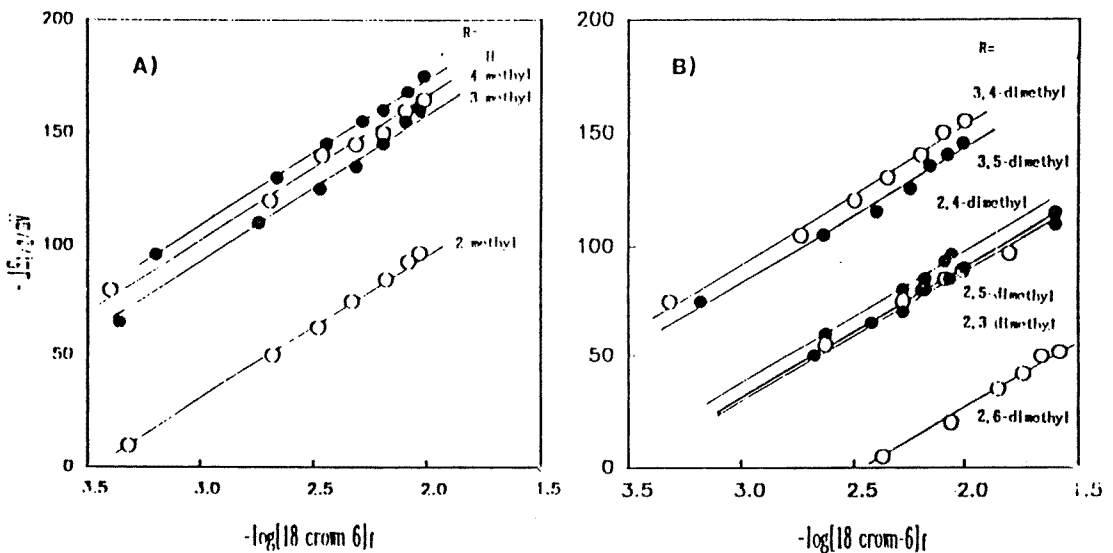


Fig. 1. Dependence of $\Delta E_{1/2}$ of a) methylanilinium, and b) dimethylanilinium ions on the concentrations of 18-crown-6 in methanol at 25.0°C.

주로 수소 원자들 주위에 분포되어 있으며 따라서 결합형태는 N-Hδ⁺...O 사이의 정전기적 상호작용이 주가 된다. 따라서 착물의 결정구조에서 밝혀진 선형의 N-Hδ⁺...O 결합형태와 마찬가지로 용액 중에서도 아닐리늄 및 메틸아닐리늄과 18-크라운-6와의 착물의 구조도 이와 유사함을 예상할 수 있다.

본 연구팀에 의해 보고된 NMR 적정실험¹⁹ 결과에서도 대부분의 일정 농도의 아닐리늄 이온에 18-크라운-6를 단계적으로 가함에 따라 방향족 수소의 화학적 이동은 거의 관찰되지 않으나, N-H 공명선은 물비 1:1까지는 선형적으로 고자기장 방향으로 이동하였으며 그 이후에서는 거의 변화가 없었다. 이는 용액내에서 아닐리늄 이온이 이미 제안된 구조¹⁹와 같이 N-Hδ⁺...O 결합에 의해 18-크라운-6와 1:1 착물을 형성한다는 증거이다.

착물의 안정도 상수, log K값은 2.72 ~ 4.84의 범위를 가짐으로써 메틸 치환기(R)의 위치와 갯수가 안정도에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있으며 그 서열은 다음과 같다.

(R =) H > 4-메틸 > 3,4-이메틸 > 3-메틸 > 3,5-이메틸 > 2,4-이메틸 > 2,5-이메틸 > 2,3-이메틸 > 2-메틸 ≫ 2,6-이메틸

일반적으로 이메틸이 일메틸 치환체보다 2-메틸아닐리늄 이온을 제외하고 착물의 안정도가 작았다. 또한 메틸 치환기의 위치에 따라 착물의 안정도는 매우 민감하여 결합자리인 -NH₃⁺에 가까울수록 감소하여 파라- > 메타- > 오르토-의 순이었다. 특히 안정도는 파라와 메타 치환체의 차에 비해 메타와 오르토 치환체의 차가 더 큼을 알 수 있다. 따라서 오르토 위치에 두 개의 메틸기가 치환된 2,6-이메틸아닐리늄 이온의 착물에 대한 안정도가 가장 작게 나타났다.

일반적으로 유기 이온과 중성 리간드와의 호스트-게스트 착물형성의 선택성에 미치는 요인으로는 전자 주개 및 받개 효과, 치환기에 의한 입체장애 효과, 그리고 가능한 수소결합의 수 등이 있다. 아닐리늄 이온의 18-크라운-6 착물의 경우 가능한 수소결합은 3개이며, 전자 주개 및 받개 효과는 거의 동등할 것으로 생각되므로 18-크라운-6의 산소와 암모늄 양성자가 결합을 형성할 때 메틸기의 입체장애 효과가 착물의 안정도에 큰

영향을 미칠 것으로 기대된다. 따라서 착물의 안정도는 이미 제안된 구조¹⁹에서 볼 수 있듯이 입체장애가 큰 인접자리인 오르토- > 메타- > 파라-의 순으로 감소하였으며, 메틸기의 수가 작을수록 입체장애를 적게 받아 일반적으로 큰 안정도를 나타내었다.

3.2. 혼합물의 분석

아닐리늄 이온의 여러 메틸치환체에 대한 반파전위를 구한 결과는 Table 1과 같이 -1.505에서 -1.636 V/Ag-AgCl 범위의 매우 유사한 값을 나타내었다. 시차펄스법에 의해 이성분 혼합물을 분석할 경우 두 물질의 반파전위의 차, ΔE_{1/2}가 적어도 0.1V 이상일 때 개별적인 분석이 가능하다²¹. 따라서 대부분의 아닐리늄 이온의 메틸치환체들의 혼합물은 환원과가 겹침으로써 직접적으로 각 화학종의 정성 및 정량이 매우 어렵거나 불가능함을 알 수 있다. 본 연구에서는 일반적인 방법으로는 개별 분석이 불가능한 메틸아닐리늄 이온의 혼합물 계에 18-크라운-6를 보조 착화제로 첨가함으로써 메틸아닐리늄 이온과의 입체 선택적인 착물형

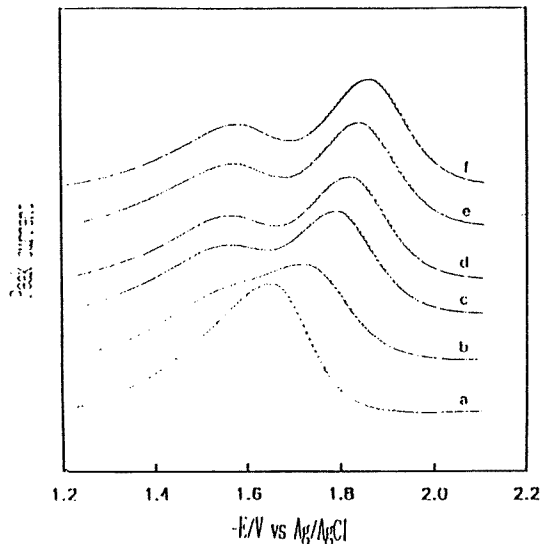


Fig. 2. The effects of added amounts of 18-crown-6 on the overlapped differential pulse polarogram into the 1:1 mixture of 2,6-dimethyl(1.0 × 10⁻³ M) and 4-methylanilinium chlorides in methanol at 25.0 °C. Added equivalence of 18-crown-6; a) 0, b) 1.0, c) 3.0, d) 5.0, e) 7.0, f) 10.0.

성을 이용하여 이들 혼합물의 분석을 시도하였다. 또한 분석결과에 미치는 최적 조건 등을 조사하였다.

메틸아닐리늄 치환체의 여러 1:1 혼합물의 환원파를 시차펄스법에 의해 구한 결과 예상대로 대부분 분리되지 않은 채 얻어졌으며 Fig. 2a)는 전형적인 예이다. 2,6-이메틸 및 3,5-이메틸아닐리늄 이온 사이의 $\Delta E_{1/2}$ 는 0.035 V로 매우 작아 두 물질의 환원파는 거의 겹쳐져 약간의 비대칭적인 분포곡선을 나타냄으로써 환원성이 유사한 물질의 혼합파임을 짐작할 수 있을 정도이다. 이들 두 게스트 이온의 메틸기의 위치 및 갯수를 입체장애의 정도로 인식하여 착물 선택성을 갖는 보조 착화제로 18-크라운-6를 혼합물에 첨가한 결과는 Fig. 2b-f)와 같다. 18-크라운-6의 첨가량이 증가할수록 파

의 분리효과는 점차 향상되었으나 7-10 당량 또는 그 이상 첨가하였을 때는 더 이상의 변화가 관찰되지 않았다. 음전위 방향으로 이동하여 분리된 강한 봉우리는 상대적으로 큰 결합력을 갖는 3,5-이메틸아닐리늄 이온이며, 양전위 방향으로 이동하여 분리된 봉우리는 2,6-이메틸아닐리늄 이온으로 예상할 수 있다. 이러한 예측은 여기에 추가로 두 표준물을 각각 첨가한 결과 해당 봉우리의 높이가 정량적으로 증가함으로써 확인할 수 있었다.

각 메틸아닐리늄 이성질체 혼합물 등의 분석에 미치는 18-크라운-6의 첨가효과를 조사하기 위해 각 메틸아닐리늄 이온의 1:1 혼합물에 분리효과 면에서 적정조건인 10 당량의 18-크라운-6를 첨가하여 환원파를 얻었

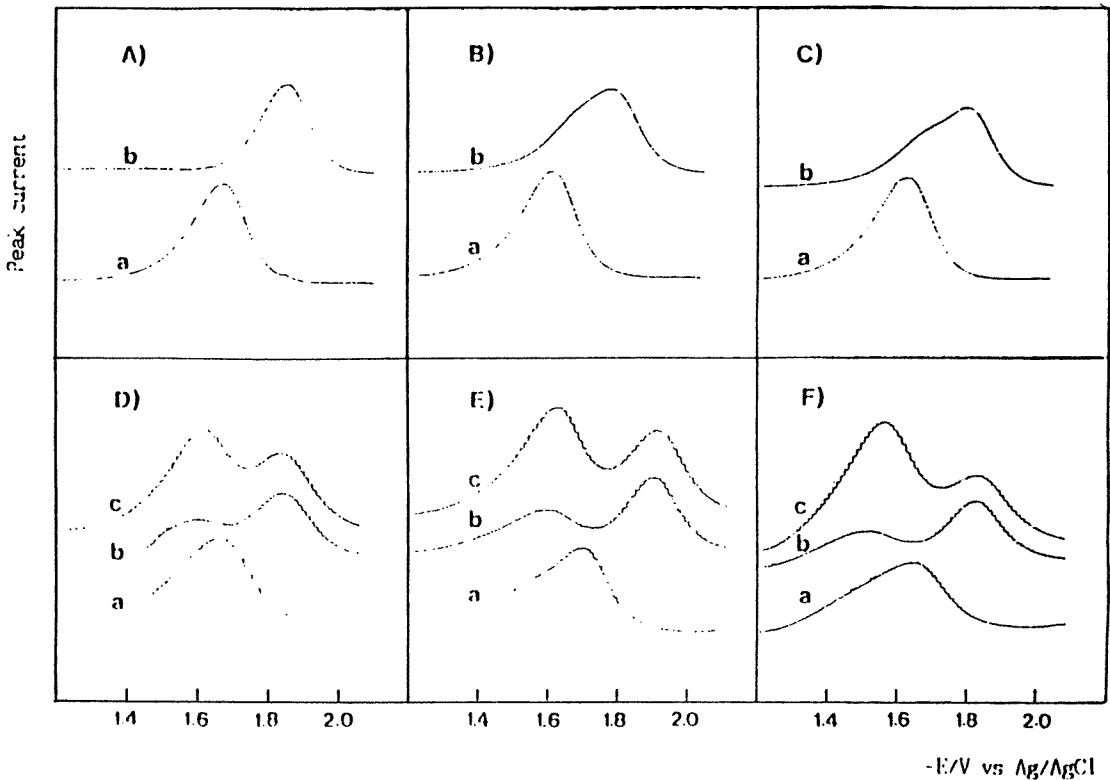


Fig. 3. Differential pulse polarograms of the 1:1 mixtures of anilinium ions (R-Phenyl-NH₃⁺Cl⁻) a) in absence, and b) in presence of 18-crown-6 (10.0 eq.) as a supporting chelate. Each DPPs labeled c indicate the results of standard additions of 2,6-dimethylanilinium ions after additions of 18-crown-6 into the mixtures. Each R groups in mixtures are as followings; A) 3,5-dimethyl + 3,4-dimethyl, B) 2,3-dimethyl + 3,4-dimethyl, C) 2,5-dimethyl + 3,4-dimethyl, D) 2,6-dimethyl + 3,5-dimethyl, E) 2,6-dimethyl + 3,4-dimethyl, F) 2,6-dimethyl + 4-methyl.

다. Fig. 3A-F)의 모든 a) 폴라로그래프는 몇 가지 1:1 혼합물의 겹쳐진 환원파의 예들이다. 혼합물 계의 분석에 미치는 보조 착화제의 효과는 Fig. 3A-F)의 각 b) 폴라로그래프에서 혼합물 파의 분리 정도를 기준으로 세 범주(Group I-III)로 분류하였으며 그 결과는 Table 2와 같다.

Table 2. The effect of 18-crown-6 addition for the polarographic determinations of anilinium ion mixtures

Anilinium Ion Mixtures (R_1, R_2) ^{a)}	$\Delta E_{1/2}$ (V) ^{b)}	$\Delta \log K$ ^{c)}	Group ^{d)}
3-methyl + 4-methyl	0.035	0.08	I
3,5-dimethyl + 3,4-dimethyl	0.030	0.23	I
2,4-dimethyl + 3,4-dimethyl	0.020	0.94	II
2,5-dimethyl + 3,4-dimethyl	0.070	1.08	II
2,3-dimethyl + 3,4-dimethyl	0.035	1.12	II
2-methyl + 4-methyl	0.060	1.18	II
2,6-dimethyl + 3,5-dimethyl	0.035	1.69	III
2,6-dimethyl + 3,4-dimethyl	0.145	1.92	III
2,6-dimethyl + 4-methyl	0.115	1.93	III

a) both of the concentrations of anilinium chlorides in mixtures are 1.0×1.0^{-3} M, respectively. And added amounts of 18-crown-6 into each mixtures are 1.0×1.0^{-2} M (10.0 eq.). b) absolute differences of half wave potentials in volt unit between two anilinium ions in mixtures. c) absolute differences of log K between two anilinium ion complexes with 18-crown-6. d) I; the conditions peak separations are not done. II; the conditions peak separations are only done qualitatively. III; the conditions peak separations are well done.

범주 I은 18-크라운-6의 첨가에 의해 봉우리의 분리가 전혀 관찰되지 않는 경우로 Fig. 3A-b)가 전형적인 예이며 3-메틸 + 4-메틸 및 3,5-이메틸 + 3,4-이메틸아닐리늄 등의 혼합물 계가 여기에 속한다. 이는 이들 치환체가 18-크라운-6과 착물을 형성할 때 선택성의 중요한 요인인 입체장애 효과의 크기가 메타(3 또는 5) > 파라(4)의 순이지만 두 위치의 효과가 크게 다르지 않기 때문이다. 이러한 결과는 Table 2에서 메타 및 파라 치환체의 안정도 상수의 차, $\Delta \log K$ 로부터 정량적

으로 알 수 있다. 즉, 입체장애 효과가 상대적으로 적은 메타 및 파라 치환체는 18-크라운-6와의 착물형성 능력이 유사하여 착물형성시 음전위 이동 정도가 거의 같아 Fig. 3A-a, b)에서와 같이 분리되지 않음을 알 수 있다. 따라서 범주 I은 18-크라운-6과 같은 보조 착화제의 첨가에 의해 분석이 불가능한 계로 두 화학종 사이의 $\Delta \log K$ 값이 대략 0~0.6인 혼합물 계가 이에 해당됨을 알 수 있다.

범주 II는 Fig. 3-B, C)에서와 같이 18-크라운-6의 첨가에 의해 혼합파가 정성적으로 두 봉우리로 분리되어 이성분 혼합물 계임을 알 수는 있으나 분리 정도가 충분치 않아 정량적인 분석이 어려운 혼합물 계를 의미한다. 여기에 해당되는 계로는 2-메틸 + 4-메틸, 2,4-이메틸 + 3,4-이메틸, 2,3-이메틸 + 3,4-이메틸 및 2,5-이메틸 + 3,4-이메틸아닐리늄 등의 혼합물을 들 수 있다. Fig. 3B-b) 및 3C-b)에서 부분적으로 분리된 봉우리에서 오른쪽은 3,4-이메틸아닐리늄인데, 이는 3,4-이메틸아닐리늄이 자기 1개씩의 오르토와 메타 치환기를 갖는 2,3-이메틸 및 2,5-이메틸아닐리늄보다 18-크라운-6와의 입체장애를 적게 받아 상대적으로 큰 선택성을 갖게 되어 큰 음전위 이동을 하기 때문이다. 따라서 범주 II에 속하는 혼합물의 공통점은 오르토 및 메타의 치환체와 1개의 파라 치환기를 갖는 일 또는 이 메틸 치환체의 이성분 혼합물 계라는 점이다. 이는 보조착화제로 가한 18-크라운-6가 이들 혼합물과 착물을 형성할 때 적어도 한 개 이상의 오르토 치환기의 존재 유무를 인식하여 결과적으로 정성적인 봉우리의 분리를 가능케 하기 때문이다. 여기에 속하는 혼합물계의 $\Delta \log K$ 값은 대략적으로 0.7~1.3의 중간 크기를 가짐을 알 수 있다.

끝으로 범주 III에 속하는 혼합물 계는 Fig. 3D-F)에서와 같이 18-크라운-6의 첨가에 의해 두 화학종의 봉우리가 뚜렷이 갈라져 정성적인 분석 뿐 아니라 정량적인 분석도 가능한 계이다. 여기에는 2,6-이메틸 + 3,5-이메틸, 2,6-이메틸 + 3,4-이메틸 및 2,6-이메틸 + 4-메틸아닐리늄 등의 혼합물 계가 속한다. Fig. 3D-F)에서 분리된 봉우리의 오른쪽은 오르토 치환기가 없기 때문에 입체장애가 적어 비교적 큰 선택성을 갖는 3,5-이메틸, 3,4-이메틸 및 4-메틸의 것이며, 왼쪽 봉우리는 모두 2개의 오르토 치환기가 있으므로 최대의 입체장애를 갖는 2,6-이메틸아닐리늄 이온으로 최소의 착물

형성 선택성을 나타냄으로써 붕우리의 이동이 상대적으로 가장 적다. 따라서 범주 III에 속하는 계의 특성은 오르토 치환기가 없는 것과 오르토 치환기가 2개 모두 있는 치환체의 혼합물 계임을 알 수 있다. 이는 보조 착화제인 18-크라운-6가 메타 및 파라 위치에 비해 두 개의 오르토 위치의 메틸기를 최대로 인식하여 입체장애가 극대화되고 그 결과 다른 위치의 치환체에 비해 선택성이 크게 낮아지기 때문이다. 따라서 이 범주에 속하는 혼합물의 두 화학종은 보조 착화제와의 선택성의 상대적인 차가 범주 I 및 II에 비해 큼을 알 수 있으며 범주 III에 해당되는 계의 $\Delta \log K$ 값은 대략 1.6 이상이었다.

18-크라운-6의 과량 첨가에 의해 분리된 각 붕우리의 정량성을 알아보기 위해 분리된 붕우리에 혼합물의 표준시료를 정량적으로 가한 결과 두 물질 모두 붕우리 전위의 변화는 관찰되지 않았으며 여기에 표준물을 정량적으로 가한 결과 해당 붕우리의 전류는 단계적으로 증가하였다. 범주 III의 혼합물계에 과량의 18-크라운-6를 첨가하여 (몰비 1:1:10) Fig. 3-b)와 같이 두 물질의 붕우리를 분리시킨 후, 다시 각 표준물을 첨가한 결

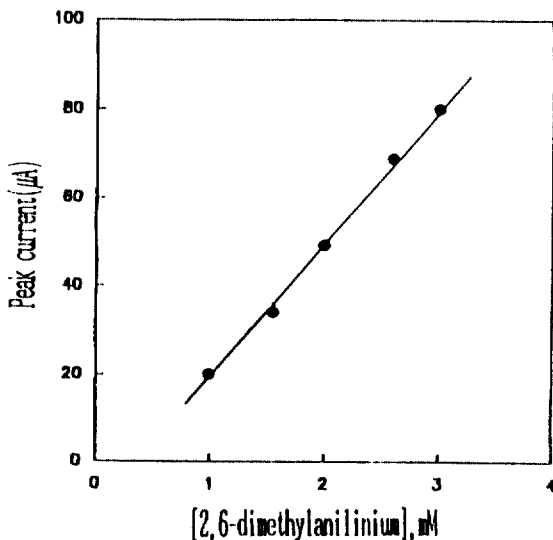


Fig. 4. Plot of the peak current vs accumulated concentration of 2,6-dimethylanilinium ion as a standard addition substance into the mixture of 2,6-dimethyl + 3,4-dimethylanilinium ion with 18-crown-6 (mole ratio; 1:1:10).

과 이 범주의 혼합물의 표준물 첨가농도와 붕우리 전류와는 모두 직선관계를 나타내었다. Fig. 4는 한 예로서 2,6-이메틸 + 3,4-이메틸아닐리늄 혼합물 계의 붕우리를 18-크라운-6에 의해 분리한 후 2,6-이메틸아닐리늄 표준물의 첨가농도와 붕우리 전류와의 관계를 도시한 것이다. 표준물질의 첨가량과 붕우리 전류의 직선관계로부터 범주 III의 혼합물 계는 18-크라운-6와 같은 보조 착화제의 첨가에 의해 두 이성질체 호스트이온의 정성 뿐 아니라 개별적인 정량도 가능함을 알 수 있다.

4. 결 론

아닐리늄 이온 및 메틸치환체와 18-크라운-6는 1:1의 착물을 형성하였으며 착물의 안정도는 메틸치환기의 위치와 개수에 크게 의존하였다. 아닐리늄 이온의 메틸 치환체들은 매우 유사한 반파전위를 나타내었으며 일반적인 방법으로는 분석이 불가능하나 보조 착화제로 18-크라운-6를 7 당량 이상 첨가할 경우 정성 또는 정량적인 분석이 가능하였다. 이는 보조 착화제인 호스트가 게스트 이온의 메틸기의 위치와 개수를 선별적인 입체장애물로 인식하여 각 게스트 이온에 대한 환원과의 음전위 이동 정도가 크게 달라지기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 1990년도 교육부 기초과학육성 연구비 (BSRI-90-305)의 지원에 의한 것임을 밝히며, 자자들은 교육부와 경상대학교에 심심한 사의를 표합니다.

인용문헌

1. D.J. Cram and J.M. Cram, *Science*, **183**, 803 (1974).
2. E.P. Kyba, R.C. Helgeson, K. Madan, G.W. Gokel, T.L. Tarnowski, S. S. Moor and D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2564(1977).
3. W.D. Curtis D.A. Laidler and J.F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1756(1977).
4. A.B. Kyte, K.A. Owens and I.O. Sutherland, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1921(1987).

5. O. Nagano, A. Kobayashi and Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 790(1978).
6. J. Massaux, J.F. Desrux and G. Duyckaerts, *J. Chem. Soc. Dalton*, 865(1980).
7. C. Boudon, M. Gross and F. Peter, *J. Electroanal. Chem.*, **145**, 181(1983).
8. A. Hormanova, J. Koryta, M. Brezina and M. L. Mittal, *Inor. Chim. Acta*, **28**, 73(1978).
9. J. Koryta and M. L. Mittal, *Electroanal. Chem.*, **36**, 14(1972).
10. M. Kodama and E. Kimura, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2335(1976).
11. E. Kimura, A. Sakonaka, T. Yatsunami and M. Kodama, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3041(1981).
12. M. Kodama and E. Kimura, *J. Chem. Soc. Dalton*, 328(1980).
13. J.M. Timko, S.S. Moore, D.M. Waiba, P.C. Hiberty and D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4207(1977).
14. R.M. Izatt, J.D. Lamb, B.E. Rossiter, N.E. Izatt and J.J. Christensen, *J. Chem. Soc. Comm.*, **108**, 386(1978).
15. R.M. Izatt, J.D. Lamb, C.S. Swain, J.J. Christensen and B.L. Haymore, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3032(1980).
16. R.M. Izatt, R.E. Terry, B.L. Haymore, L.D. Hansen, N.K. Dalley, A.G. Avondet and J.J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7620(1976).
17. R.M. Izatt, K. Pawlak and J. S. Bradshaw, *Chem. Rev.*, **91**, 1721(1991).
18. R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533(1963).
19. S.S. Lee, J.H. Jung, D.J. Chang, B.Y. Lee and S.J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **11**, 521(1990).
20. M.J. Bovill, D.J. Chadwick and I.O. Sutherland, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1542(1980).
21. (a). D. C. Harris, "Quantitative Chemical Analysis", P.475, Freeman, 1991.
(b). A. J. Bard and L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods," P. 199, Dekker, 1980.
22. (a). C. W. Lee, C. H. Lee, D. S. Shin and S. J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **12**, 487(1991).
(b). D. R. Crow, "Polarography of Metal Complexes," Academic Press, 1969.