Journal of the Korean Chemical Society
1994, *Vol. 38, No. 7*
Printed in the Republic of Korea

고리 및 비고리 폴리에테르와 알킬암모늄 이온과의 호스트-게스트 상호작용

鄭鍾和 · 金昊妍 · 李心星*
경상대학교 자연과학대학 화학과
(1994. 4. 27 접수)

Host-Guest Interactions of Cyclic and Acyclic Polyethers with Alkylammonium Ions

Jong Hwa Jung, Dae Yeon Kim, and Shim Sung Lee*
Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea
(Received April 27, 1994)

요 약. 고리(12C4, 15C5, 18C6, DT18C6, DA18C6) 및 비고리(Q_2O_5) 폴리에테르와 11가지의 1차 및 2차 알킬암모늄 이온과의 상호작용을 NMR 적정과 전기전도도법으로 조사하였다. 모든 알킬암모늄 이온은 크라운 에테르 및 비고리 폴리에테르와 수소결합에 의해 비교적 안정한 1 : 1 착물을 형성하였다. 알킬암모늄 이온과 동공의 크기가 다른 동일계열 호스트와의 상호작용의 세기는 18C6>15C5>12C4 순이었으며, 알킬암모늄 이온에 대한 호스트 주개원자의 세기는 N>O>S 순이었다. 18C6는 2차 알킬암모늄 이온에 비해 1차 알킬암모늄 이온과 더 강한 상호작용을 하는 반면, DA18C6는 2차 알킬암모늄 이온과 더 강한 상호작용을 하였다. 또한 25.0℃ 메탄올에서 18C6와 알킬암모늄 이온과의 착물형성에 대한 안정도 상수를 전기전도도법에 의해 구하였다. 착물의 안정도는 주로 알킬암모늄의 차수(또는 수소결합 수), 알킬기의 길이, 알킬기의 구조에 의한 입체장애 등에 의해 크게 영향을 받았다.

ABSTRACT. The interactions of 11 kinds of primary and secondary alkylammonium ions with cyclic (12C4, 15C5, 18C6, DT18C6 and DA18C6) and acyclic(Q_2O_5) polyethers were investigated by NMR titration and conductometry. All of the alkylammonium ions under investigation form the relatively stable 1 : 1 complexes with crown ethers and acyclic polyether by H-bond. The interactions of alkylammonium ions with analogeous hosts having different size were in the order of 18C6>15C5>12C4, and the strengthes of donor atoms toward the alkylammonium ions were in the order of N>O>S. 18C6 forms more favorable interactions with primary alkylammonium ions than secondary alkylammonium ions, otherwise DA18C6 shows the opposite behaviors. The stability constants for complexations of 18C6 with the alkylammonium ions were determined conductometrically in methanol at 25.0℃. The major factors affecting the stability of complexes were the type of alkylammonium ions, the length of alkyl-chain and the steric hindrance due to the structure of alkyl groups on complexation.

서 론

최근 유기이온 및 중성분자를 선택적으로 인식하는 호스트의 설계 및 합성에 관한 연구가 크게 관심을 끌고 있다[1~3]. Izatt 등[4]은 아렌디아조늄, 알킬암모늄 및 아닐리늄 이온과 크라운 에테르의 착물형성에 대한 열역학적 연구로 부터 구조 및 결합특성 등을 제안하였으며, 착물의 안정도에 미치는 입체장애, 수소결합 및 전자 주개-받개 효과 등에 대해 고찰하였다. 또한, 피리디노기가 치환된 크라운 에테르는 방향족 암모늄 이온과 수소결합 및 π-π 스택킹 상호작용에 의해 큰 결합 선택성을 갖는다고 보고하였다[5]. Sutherland 등[7,8]은 분자동역학과 ^{1}H-

NMR에 의해 비대칭 탄소를 갖는 유기 암모늄 이온의 선택적인 인식은 호스트의 입체구조와 밀접한 관계가 있음을 보고하였다. 또한 Cram 등[1a]은 18C6 유도체와 *tert*-부틸암모늄, 구아니듐 및 아렌디아조늄 이온과의 선택적인 호스트-게스트 착물형성의 인자로 크기, 모양 및 정전기적 성질 등이 중요함을 보고하였다.

크라운 에테르와 금속 양이온과의 상호작용은 주로 이온-쌍극자 인력에 의존하지만[1c], 암모늄 이온 등은 수소결합에 의해 비교적 안정한 착물을 형성한다[1c]. 무기 이온의 선택성은 주로 이온-반지름 최적크기[1c] 또는 HSAB 개념[8] 등에 의해 설명되며, 유기암모늄 치환체 착물의 경우, 치환기의 종류, 암모늄의 차수 등이 중요한 인자로 작용한다[4]. 그러나 유기암모늄 치환체 및 그들의 기하 이성질체와 크라운 에테르와의 착물구조 및 분자인식의 선택성에 관한 연구는 매우 드문 편이다[9]. 또한 비고리형 폴리에테르(또는 포단드)인 1,13-bis(quinolyloxy)-1,4,7,10,13-pentaoxatridecane(이하 Q_2O_5)은 알칼리금속과의 착물 형성시 방향족 말단기 사이의 스택킹 상호작용에 의해 유사동공(pseudo-cavity)을 만든다고 알려져 있다. 그러나 Q_2O_5와 같은 비고리 폴리에테르와 알킬암모늄과의 상호작용에 관한 연구는 거의 되어있지 않은 실정이다[10].

본 연구에서는 *Fig.* 1의 12-crown-4(12C4), 15-crown-5(15C5), 18-crown-6(18C6), 1,10-dithia-18-crown-6(DT18C6), 1,10-diaza-18-crown-6(DA18C6) 및 Q_2O_5와 알킬암모늄 이온 및 그 기하 이성질체와의 상호작용을 NMR 적정에 의해 조사하였으며, 그 결과로 부터 착물의 조성비, 결합자리, 주개효과, 알킬기의 길이 및 기하구조 효과 등을 고찰하였다. 또한 전기전도도법에 의해 메탄올에서 알킬암모늄 이온과 18C6와의 착물형성에 대한 안정도상수를 구하여, 알킬암모늄 이온의 기하구조가 착물의 안정도에 미치는 효과를 고찰하였다.

실 험

시 약

18C6는 Sigma사 제품을 아세트니트릴로 재결정한 후 진공에서 40℃로 4시간 동안 건조하였다. 12C4, 15C5 및 DA18C6는 Aldrich사 제품을 진공에서 40℃로 4시간 동안 잘 말려서 사용하였다. DT18C6 및 Q_2O_5는 문헌[11,12]의 방법에 의해 합성하여 정제한 후 녹는점, NMR 및 IR로 확인한 다음 사용하였다. 알킬암모늄 염화물은 무수 이에틸에테르 100 m*l*에 각 아민 10~15 m*l*을 녹인 후 HCl 기체를 통과시켜 흰색 고체로 얻었다. 합성한 염은 에탄올/에테르 혼합용매로 재결정하고 진공에서 50℃로 3시간 이상 말려서 사용하였다. 메탄올은 수소화칼슘 존재하에서 1시간 이상 환류시킨 후 증류하여 사용하였다.

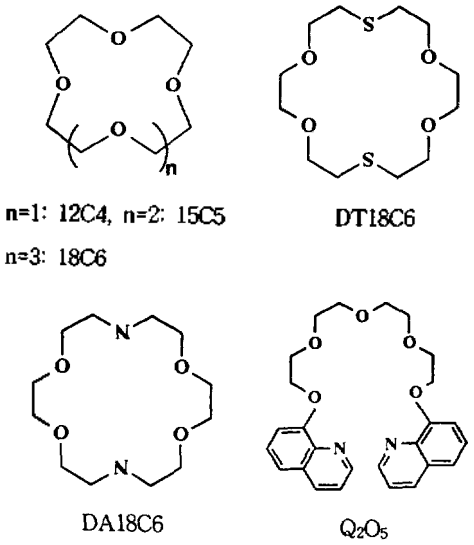

Fig. 1. The structural representation of cyclic and acyclic polyethers.

측정 및 계산

NMR 적정. 용매는 용해도를 고려하여 $CDCl_3$/DMSO-d_6 (10 : 1, v/v)를 사용하였다. 필요에 따라 알킬암모늄에 호스트를 적가하거나, 반대로 호스트에 알킬암모늄을 적가하면서 적정물질에 대한 양성자 공명선의 화학적 이동을 정량적으로 측정하였다. 이 때 적정물질의 농도는 약 50 m*M*로 유지하였으며, 적가물질 0~2 당량을 단계적으로 첨가하면서 적정물질의 스펙트럼을 몰비에 따라 8~10개씩 얻었다. NMR은 Bruker AW80(80 MHz)을 사용하였으며, 측정 온도는 30±2℃ 였다.

전기전도도법에 의한 안정도상수 결정. 전도도는 Tacussel CD810 전도도계를 사용하여 측정하였다. 전도도 값은 직접 제작한 ADC에 의해 *in-line*으로

IBM-PC에서 몰비 대 당량전도도로 계산되었으며, 이를 비선형 회귀분석 프로그램인 KINFIT4[13]에 입력하여 안정도상수를 계산하였다. 전도도셀은 0.1 및 0.01 *M* KCl 수용액으로 셀상수를 보정하여 사용하였다. 시료용액의 온도는 이중용기에 항온수조를 연결하여 25± 0.01℃ 로 유지하였다. 알킬암모늄 이온의 농도는 0.50 m*M*로 유지하면서 호스트의 농도를 단계적으로 증가시키면서 몰비가 0에서 3 내지 6이 될 때까지 단계적으로 측정하였다. 호스트 저장용액을 마이크로뷰렛(10± 0.001 m*l*)에 의해 적정하였으며, 알킬암모늄의 묽힘 현상을 제거하기 위하여 호스트 저장용액 제조시 용매는 적정액의 일부를 사용하였다[18].

결 과

일정농도의 1차 및 2차 알킬암모늄 이온에 호스트를 단계적으로 첨가하여 암모늄 양성자의 공명선을 조사하였다. *Fig.* 2는 그 결과의 일부이며, 호스트를 첨가하기 전의 모든 암모늄의 양성자 공명선은 8.5~9.0 ppm에서 넓은 단일선으로 나타났다. 호스트의 첨가에 의해 대부분의 암모늄 양성자 공명선은 띠폭이 넓어지면서 고자기장으로 크게 이동한 반면, 알킬기의 공명선은 저자기장으로 조금씩 이동하였다. *Fig.* 3은 화학적 이동의 변화, $\Delta\delta_{obsd}$를 몰비, [L]/[RNH_3^+]에 대해 도시한 것이다. 화학적 이동은 몰비 1 이하에서는 거의 직선적으로 감소하였으나, 1 이상에서는 거의 변화가 없었다.

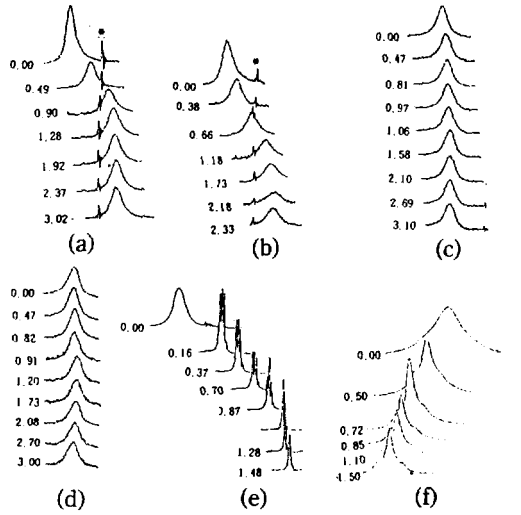

Fig. 2. Resonance signals for ammonium proton of alkylammonium ion by addition of hosts in $CDCl_3$/DMSO-d_6 (10 : 1, v/v). (a) 18C6/*n*-pentylammonium ion, (b) 18C6/2-methylbutyl ammonium ion, (c) 18C6/*N,N*-methylbutylammonium ion, (d) 18C6/*N,N*-ethyl propylammonium ion, (e) DA18C6/*i*-butylammonium ion and (f) Q_2O_5/urea. The numeric number indicates mole ratio, [Host]/[Guest]. *Solvent peak ($CHCl_3$).

Fig. 4는 일정 농도의 *iso*-부틸암모늄 이온에 주개원자가 다른 18C6, DA18C6 및 DT18C6를 각각 적정하여 얻은 결과로 암모늄 양성자의 화학적 이동은 DA18C6>18C6>DT18C6 순이었다. 특히, DA18C6의 경우 *iso*-부틸암모늄 양성자의 공명선은 *Fig.* 2(e)에서와 같이 넓은 단일선에서 삼중선을 걸쳐 좁은 단일선으로 바뀌는 현상이 관찰되었다. *Fig.* 5는 일정 농도의 *n*-펜틸암모늄 이온에 동공의 크기가 다른 12C4, 15C5 및 18C6를 적정한 결과로 *n*-펜틸암모늄 양성자의 화학적 이동은 12C4<15C5<18C6 순이었다.

한편 1차(*n*-펜틸) 및 2차(*N,N*-메틸부틸) 알킬암모늄 이온에 DA18C6를 각각 적정한 결과, *Fig.* 6(a)와 같이 2차 알킬암모늄 이온의 화학적 이동이 더 크게 나타났다. *Fig.* 6(b)은 DA18C6에 *N,N*-메틸부틸암모늄 이온을 적가하면서 얻은 결과로, 호스트 양성자의 화학적 이동은 NH>H_1>H_2>H_3 순이었다.

비고리 폴리에테르인 Q_2O_5에 암모늄 및 메틸암모늄 이온을 적정하여 각 호스트 양성자의 공명선을 도시한 결과는 *Fig.* 7과 같다. 대부분의 호스트 양성자는 저자기장으로 이동한 반면, 퀴놀린의 H_1은 고자기장으로 크게 이동하였다.

착물형성에 대한 안정도상수를 구하기 위해 일정 농도의 알킬암모늄 용액에 18C6를 정량적으로 적가하여 당량전도도를 도시한 결과는 *Fig.* 8과 같다. 18C6를 적가함에 따라 착물형성에 의해 당량전도도는 감소하였으며, 이러한 결과로 부터 계산한 안정도상수, log*K*는 *Table* 1과 같다.

고 찰

본 실험결과로 부터 *Fig.* 1의 고리 및 비고리 폴리에테르는 알킬암모늄 이온과 1 : 1 착물을 형성함을 알 수 있다. 또한, 호스트의 알킬암모늄에 대한

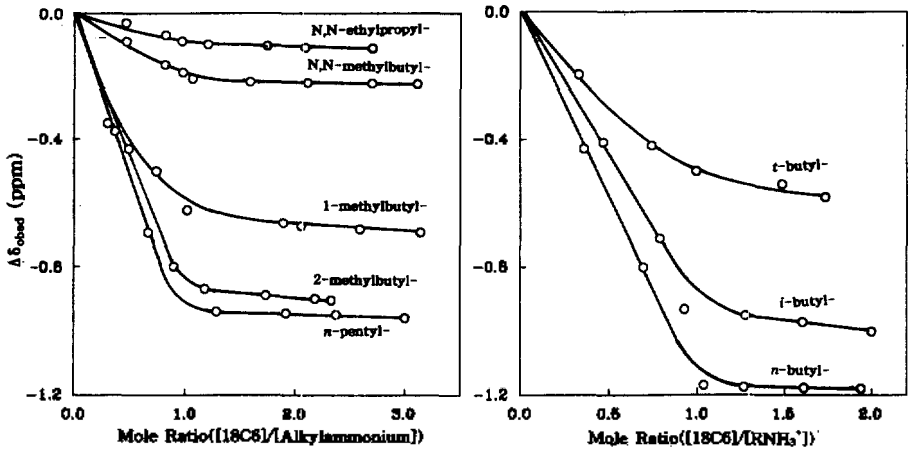

Fig. 3. Plots of $\Delta\delta_{obsd}$ (-NH) *vs.* mole ratio ([18C6]/[alkylammonium ion]) in $CDCl_3$/DMSO-d_6 (10 : 1, v/v).

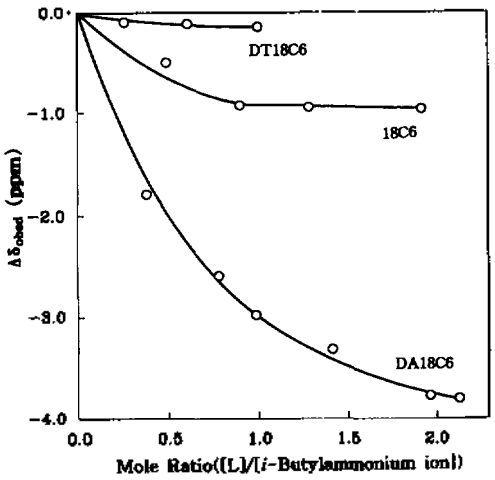

Fig. 4. Plots of $\Delta\delta_{obsd}$ (-NH) *vs.* mole ratio ([ligand]/[*i*-butylammonium ion]) in $CDCl_3$/DMSO-d_6 (10 : 1, v/v).

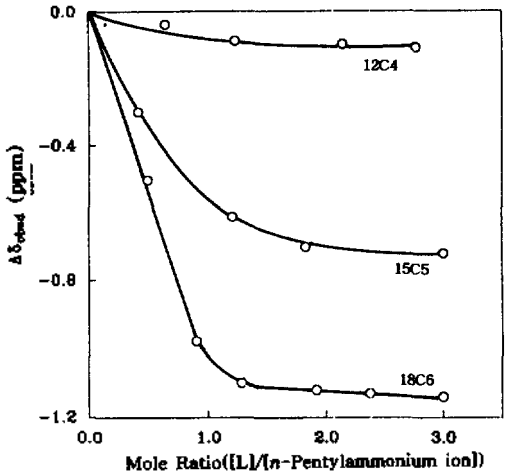

Fig. 5. Plots of $\Delta\delta_{obsd}$ (-NH) *vs.* mole ratio ([ligand]/[*n*-pentylammonium ion]) in $CDCl_3$/DMSO-d_6 (10 : 1, v/v).

선택적 인식과 이들 착물의 안정도는 알킬암모늄의 차수, 알킬기의 구조, 주개원자의 종류 및 호스트의 크기에 영향을 크게 받으며, 이를 항목별로 고찰하면 다음과 같다.

1차 및 2차 알킬암모늄 효과. 18C6의 첨가에 의해 2차 알킬암모늄보다 1차 알킬암모늄의 -NH 공명선이 더 큰 화학적 이동을 나타내었다(*Fig.* 3). 이는 1차 알킬암모늄 이온이 산소 주개원자와 3개의 수소결합(three-point binding)을 할 수 있는 반면, 2차 알킬암모늄 이온은 단지 두 개의 수소가 주개 산소와 수소결합(two-point binding)을 할 수 있기 때문이다. 이러한 결과는 *Table* 1의 전기전도도법에 의해 구한 착물의 안정도상수의 크기와도 잘 일치한다.

한편, 흥미로운 것은 DA18C6의 첨가에 의해 1차 알킬암모늄보다 2차 알킬암모늄의 -NH 공명선이 더 큰 화학적 이동을 나타낸 것이다(*Fig.* 6(a)). 일반적으로 수소결합의 세기는 N--NH^+>O--NH^+ 순으로 알려져 있다[14]. 따라서 1, 10 위치에 2개의 질소가 대칭적으로 치환된 DA18C6는 강한 2개의 N--NH^+

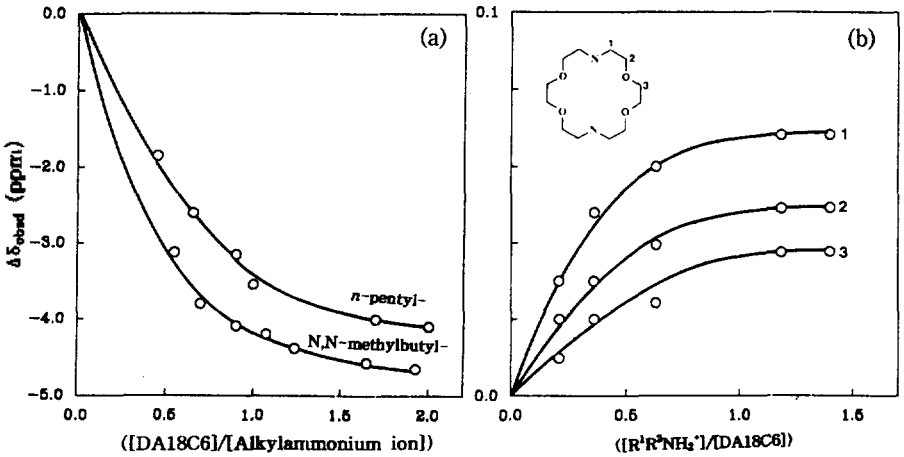

Fig. 6. Plots of $\Delta\delta_{obsd}$ *vs.* mole ratio (a) ([18C6]/[alkylammonium ion]) (b) ([*N,N*-methylbutylammonium ion]/[DA18C6]) in $CDCl_3$/DMSO-d_6 (10 : 1, v/v).

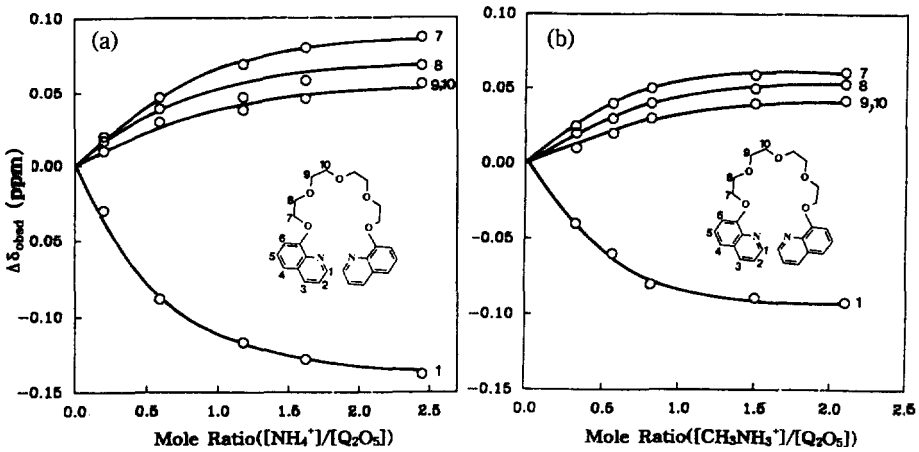

Fig. 7. Plots of $\Delta\delta_{obsd}$ *vs.* mole ratio (a) ([NH_4^+]/[Q_2O_5]) and (b) ([$CH_3NH_3^+$]/[Q_2O_5]) in $CDCl_3$/DMSO-d_6 (10 : 1, v/v).

수소결합을 할 수 있는 반면, 1차 알킬암모늄은 평균적으로 1개의 N--NH^+ 수소결합과 상대적으로 약한 2개의 O--NH^+ 수소결합이 가능하다. 또한 호스트의 양성자 공명선을 관찰함으로써 결합자리 및 주개원자와 암모늄 수소와의 상대적인 결합세기를 예측할 수 있다. 2차 알킬암모늄에 의한 DA18C6의 화학적 이동(*Fig.* 6(b))은 $NH>H_1>H_2>H_3$ 순이므로, 암모늄 양성자에 대한 주개원자의 결합세기는 N>O임을 알 수 있다. 따라서 이러한 결합특성 등에 종합하여 용액상태에서의 착물구조를 *Fig.* 9와 같이 제안하였다.

주개원자 효과. *iso*-부틸암모늄에 18C6, DA18C6 및 DT18C6를 첨가할 경우 암모늄 공명선은 넓어지면서 모두 고자기장으로 이동하였으며, 화학적 이동은 DA18C6>18C6>DT18C6 순으로 나타났다. 따라서 *Fig.* 4의 기울기로 부터 알킬암모늄 이온과 호스트의 주개원자와의 결합세기는 N>O>S 순임을 알 수 있다.

특히, *Fig.* 2(e)에서 DA18C6를 단계적으로 첨가함에 따라 암모늄의 공명선은 넓은 단일선에서 1 : 1 : 1의 삼중선을 거쳐 과량의 몰비에서는 다시 단일선으로 바뀌었다. 알킬암모늄의 -NH가 호스트와의

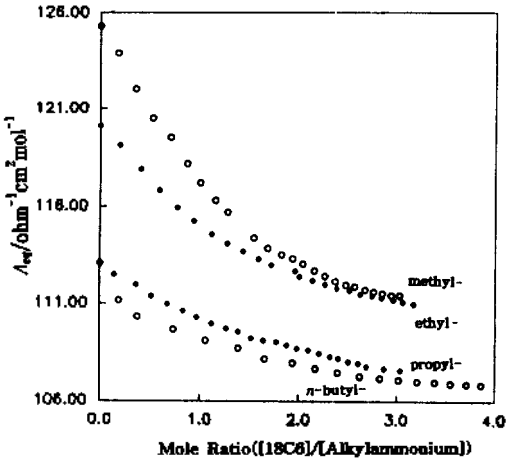

Fig. 8. Plots of Λ_{eq} *vs.* mole ratio ([18C6]/[RNH_3^+]) in methanol at 25.0℃.

결합에 의해 삼중선으로 나타나는 경우는 두 가지를 들 수 있다. 첫째, 유리된 R-NH_3^+의 $^{14}N(I=1)$ 핵의 사극자 이완은 실온에서 비교적 빨라 자체-짝플림에 의해 암모늄 양성자는 넓은 단일선으로 나타난다[15]. 그러나 호스트와의 수소결합에 의해 질소 핵의 이완이 느려지면, 암모늄 양성자는 ^{14}N의 스핀상태 ($m_I=-1$, 0, +1)를 모두 경험하여 1 : 1 : 1의 삼중선이 얻어진다[15]. 둘째, Sutherland[16]는 DA18C6의 수소 대신 두 개의 메틸기가 치환된 Me_2DA18C6가 두 메틸기의 배향에 따라 알킬암모늄과 *syn-syn*, *syn-anti* 및 *anti-anti*의 3가지 conformer 착물을 형성할 수 있으므로, 저온에서 면적이 다른 세 암모늄 공명선의 분리를 설명한 바 있다. 본 실험결과는 측정온도 및 면적비로 볼 때 암모늄 양성자가 호스트와의 결합에 의해 첫번째 이유에 의해 분리된다고 생각된다. 이와 유사한 결과는 Q_2O_5-요소계에서 요소의 아미노 양성자가 Q_2O_5에 의해 삼중선으로 갈라짐으로써 *Fig.* 2(f)에서도 관찰된다. 이는 요소가 수소결합에 의해 Q_2O_5와 1 : 1 착물을 형성함으로써 나타나는 결과로 이미 언급한 이유로 설명된다. 따라서 용액에서 이들 착물의 구조는 이미 보고된 바 있는 Q_2O_5-황화요소의 고체 착물구조[10]와 유사하게 4개의 아미노 양성자가 7개 주개원자에 결합하는 열린 형태를 가질 것으로 추측된다.

호스트의 크기 효과. 알킬암모늄의 양성자는 동일 계열의 호스트 중 18C6의 첨가에 의해 가장 큰

Table 1. Log *K* of primary and secondary alkylammonium ions with 18C6 in methanol at 25.0℃

Guest	log *K*
RNH_3^+	
R= methyl	4.20 (4.25)[a]
ethyl	4.15 (3.99)[a]
propyl	4.00 (3.97)[a]
n-butyl	3.90
i-butyl	3.77
t-butyl	2.66 (2.90)[a]
n-pentyl	3.72
2-methylbutyl	3.69
1-methylbutyl	3.26
$R_1R_2NH_2^+$	
R_1=methyl, R_2=butyl	2.70
R_1=ethyl, R_2=propyl	2.58

[a]Solution calorimetry, ref. 4.

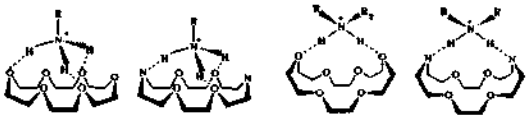

Fig. 9. Proposed structures of 18C6 and DA18C6 with primary and secondary alkylammonium ion complexes in solution.

화학적 이동을 보였다(*Fig.* 5). 이는 18C6가 15C5 및 12C4에 비해 동공의 크기 및 산소원자의 배열이 *Fig.* 9의 구조에서와 같이 알킬암모늄을 인식하기에 가장 적합하기 때문이다. 한편, 용액상태에서 15C5 및 12C4와 같이 동공의 크기가 작은 호스트는 알킬암모늄의 3개의 양성자 중 단지 2개만 산소와 수소결합을 하고, 나머지 1개의 양성자는 음이온과 결합한다고 알려져 있다[16].

비고리 폴리에테르계. Q_2O_5에 암모늄 및 메틸암모늄 이온을 첨가함에 따라 1 : 1 착물형성이 확인되었으며, 호스트 양성자의 화학적 이동은 $H_1>H_7>H_8>H_{9,10}$ 순으로 나타났다(*Fig.* 7). 이로부터 퀴놀린의 질소가 에테르 사슬의 산소에 비해 상대적으로 더 강한 주개임을 알 수 있다. 또한 대부분의 호스트 양성자는 저자기장으로 이동한 반면, 퀴놀린기의 H_1만이 고자기장으로 이동하였다. 이는 Rb^+ 착물[10]에서와 같이 Q_2O_5가 암모늄 및 메틸암모늄 이온과 착물을 형성할 때, 두 퀴놀린 말단기 사이의 부분적인 π-π 스택킹에 의한 유사동공을 형성하기 때문이다.

그리고 호스트 양성자의 화학적 이동은 메틸암모늄 이온보다는 암모늄 이온에 의해 약 1.3배 더 크게 이동하였다. 이는 크라운 에테르에서와 같이 알킬기의 길이가 길수록 착물형성시 입체장애 등을 많이 받기 때문이다.

log *K*에 미치는 알킬기의 구조효과. *Table* 1에 의하면 2차 알킬암모늄 이온은 1차에 비해 log *K*값이 1 정도 작았다. 이는 *Fig.* 9에서 제안한 구조와 같이 2차 알킬암모늄이 착물형성시 수소결합할 수 있는 수소가 1개 부족하고 2개의 알킬기가 더 큰 입체장애를 나타내기 때문이다. 부틸암모늄 이온의 기하이성질체에 대한 안정도상수는 *normal*->*iso*->>*tert*- 순으로 입체장애에 크게 영향을 받았다. 특히, *tert*-부틸암모늄 이온의 경우, 1번 탄소에 2개의 메틸기가 동시에 치환됨으로써 가장 큰 입체장애를 받아 거의 최저의 안정도상수 값을 나타내었다. 또한 펜틸암모늄의 기하 이성질체의 경우, 안정도상수는 *n*-펜틸-≥2-메틸부틸->1-메틸부틸- 순이었다. 1번 탄소의 메틸기는 부틸암모늄 이성질체의 경우와 같이 큰 입체장애를 나타내었으나, 2번 탄소의 메틸기는 거의 입체장체를 나타내지 않았다. 따라서 알킬암모늄이 18C6와 수소결합에 의해 착물을 형성할 때, 1번 탄소의 메틸기 존재 여부와 그 갯수는 입체장애에 의해 착물의 안정도에 매우 큰 영향을 미치나, 2번 탄소 이상의 메틸기는 거의 안정도에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

저자들은 ADC 제작에 도움을 주신 경상대학교 과학교육과 양기열 교수와 KINFIT4 프로그램을 제공해 주신 화학과 김진은 교수께 감사드린다. 아울러 본 연구는 1993년도 교육부 기초과학 특성화 연구비(BSRI 93-305)에 의해 수행되었으며, 저자들은 이에 감사한다.

인 용 문 헌

1. (a) Cram, D. J.; Cram, J. M. *Science* **1990**, *108*, 803; (b) Izatt, R. M.; Pawlak, K.; Bradshaw, J. S. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1721; (c) Inoue, Y.; Gokel, G. W.; *Cation Binding by Macrocycles*; Dekker, 1990.
2. Curtis, W. D.; Laidler, D. A.; Stoddart, J. F. *J. C. S., Perkin I* **1977**, 1756.
3. Hu, S.; Mukherjee, A.; Spiro, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12366.
4. (a) Izatt, R. M.; Lamb, J. D.; Rossiter, B. E.; Izatt, N. E.; Christensen, J. J. *J. C. S. Chem. Comm.* **1978**, *108*, 386; (b) Izatt, R. M.; Lamb, J. D.; Swain, C. S.; Christensen, J. J.; Haymore, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *107*, 3032.
5. Nagano, O.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 790.
6. Kyte, A. B.; Owens, K. A.; Sutherland, I. O. *J. C. S., Perkin I* **1987**, 1921.
7. (a) Sutherland, I. O. *J. C. S. Faraday Trans I* **1986**, *82*, 1145; (b) Johnson, M. R.; Sutherland, I. O. *J. C. S. Chem. Comm.* **1979**, 306; (c) Hodgkinson, L. C.; Sutherland, I. O. *J. C. S., Perkin I* **1979**, 2193; (d) Chadwick, D. J.; Clitte, I. A.; Sutherland, I. O. *J. C. S., Perkin I* **1984**, 1707.
8. Perason, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *85*, 3533.
9. Tummer, B.; Maass, G.; Vogtle, F.; Sieger, H.; Heimann, U.; Weber, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2588.
10. Vogtle, F.; Weber, E. *Host Guest Complex Chemistry*; Springer-Verlag: 1985.
11. Bradshaw, J. S.; Hui, J. Y.; Haymore, B. L.; Christensen, J. J. Izatt, R. M. *J. Heterocyclic Chem.* **1976**, *10*, 1.
12. Tummer, B.; Maass, G.; Weber, E.; Wehner, W.; Vogtle, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4683.
13. Dye, J. L.; Nicely, V. A. *J. Chem. Educ.* **1971**, *48*, 443.
14. (a) Lehn, J. M.; Vierling, P. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1323; (b) Timko, J. M.; Moore, S. S.; Walba, D. M.; Hilberty, P. C.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4207.
15. (a) Ogg, R. A. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 580; (b) Lee, S. S.; Jung, J. H.; Yoon, C. J. *Anal. Sci. & Tech.* **1990**, *3*, 373.
16. Hodgkinson, L. C.; Johnson, M. R.; Leight, S. J.; Spencer, N.; Sutherland, I. O. *J. C. S., Perkin I* **1979**, 2193.
17. Lee, S. S.; Jung, J. H.; Cho, S. B.; Kim, J.; Kim, J. S.; Kim, S-J. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1992**, *13*, 680.
18. Takeda, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3133.