

## Cyclic Polyether 와 금속염과의 친화성에 관한 연구

Hur Hwang

화학과

(1982. 6.30 접수)

### 〈요약〉

Cyclic Polyether(18개 원자 고리형 폴리에테르)와 알칼리금속염(NaSCN, KSCN) 친물의 안정도상수를  $\sim 10^{-3}M$ 의 일정한 이온강도로 유지한 아세토니트릴 용매에서 전도도법에 의해 측정하였다.  $K^+$ 이온에 대한 안정도상수는  $18C_6 > DCC > B18C_6 > DMDBC > AmDBC \approx DBC > NDBC$ 의 순이고,  $Na^+$ 이온은  $DCC > DMDBC > AmDBC \approx DBC > B18C_6 > 18C_6 > NDBC$ 의 순으로 감소하였다. 예측과 다른 순위변화는 고리내 산소원자들의 염기도 또는 치환기들에 의한 입체효과 등에 의한 설명은 충분치 못하며, 이를 Crown 화합물들의 구조변화효과를 고려해야 한다. 또한 DBC계열에 대한 양이온들의 안정도는  $Na^+$ 이온이  $K^+$ 이온보다 거서 이온-공동 반경개념에 어긋나는데, 이것 역시 구조변화효과를 중요한 인자로 고려해야 한다.

### A Study on the Complexation of Cyclic Polyethers with Metal Salts

Hur Hwang

Dept. of Chemistry

(Received June 30, 1982)

### 〈Abstract〉

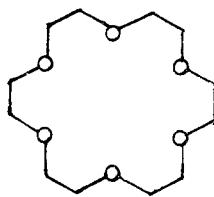
The stability constants for the complexes of cyclic polyethers (18-membered macrocycles) with alkali metal salts (NaSCN, KSCN) in Acetonitrile have been determined conducto-metrically at constant ionic strength of  $\sim 10^{-3}M$ . For the potassium cation the stability constants are decrease in the order:  $18C_6 > DCC > B18C_6 > DMDBC > AmDBC \approx DBC > NDBC$ , whereas for the sodium cation:  $DCC > DMDBC > AmDBC \approx DBC > B18C_6 > 18C_6 > NDBC$ . Such anomalous order of stability constants must be attributed to conformational changes in the macrocyclic ring rather than the basicity of oxygens or steric effects of substituents. The interactions of the alkali metal cations with series of DBC are substantially more favorable for the sodium ion than for the potassium ion in Acetonitrile. This result is the reverse of that predicted from the ion-cavity radius concept. From these results, the conformational changes are very important factors for the stabilities of the complexes in Acetonitrile.

### I. 서론

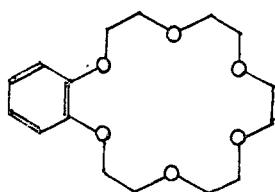
1967년 Pederson<sup>(1)</sup>에 의해 몇가지 Cyclic polyether(이하 Crown이라 칭한다)가 소개된 이후 많은 macrocyclic 리간드가 합성되었으며,<sup>(2,3)</sup> 이들은 양이온과 선택적으로 안정한 친물을 형성하므로 이를 이용한 연구가 여러분야에서 활발히 진행되고 있다. 특히 Crown 류 화합물들이 알칼리금속이나 알칼리트금속과 같은 전형 원소와 안정한 친물을 형성하는 것을 이용하여 유기용매에 불용성인 무기염

의 용해도를 증가시켜 반응속도 및 수율을 높힌다.<sup>(4)</sup> 또는 생체학에서의  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$  이온들이 이동하는 원리를 이해하기 위한 연구<sup>(5,6)</sup>에까지 이용되는 등 현재 그 응용성은 날로 증가되고 있다.

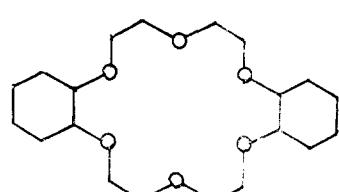
이러한 Crown 류 화합물들은 산소원자로 이루어지는 공동(Cavity)에 의해서 금속양이온과 안정한 친물을 형성하게 되는데, 이 Crown 화합물의 고리(Ring)에 금속양이온이 접근하면 고리안의 산소원자들이 양전하를 띤 금속이온 쪽으로 배향하여 음하전의 쌍극자를 형성 “이온-쌍극자” 상호작용에



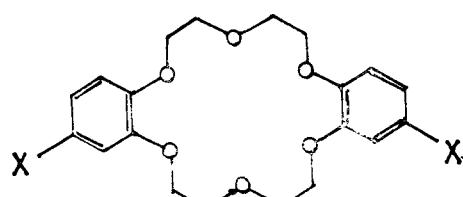
18-Crown-6



Benzo-18-Crown-6



Dicyclohexyl-18-Crown-6



Dibenzo-18-Crown-6 ( $X=H$ )  
 Dimethyldibenzo-18-Crown-6 ( $X=CH_3$ )  
 Dinitrodibenzo-18-Crown-6 ( $X=NO_2$ )  
 Diaminodibenzo-18-Crown-6 ( $X=NH_2$ )

의해 착물을 형성하게 된다.

이들 Crown 류 화합물과 알칼리 금속이나 알칼리 토금속과의 착물 형성에 관한 연구로는 Calorimetric titration 법<sup>(7)</sup> 전도도 측정법,<sup>(11,12)</sup> 용매 추출법,<sup>(9)</sup> 양이온 선택전극법,<sup>(10)</sup> 분광학적인 방법<sup>(8)</sup> 등이 주로 쓰이고 있다.

Pedersen 을 비롯하여 E. Shchori<sup>(13)</sup> M. P. Mack<sup>(14)</sup> G. A. Rechnitz<sup>(15)</sup> 등 여러 연구자들에 의해 착물의 안정도를 결정하는 가장 중요한 인자는 고리의 공동과 양이온의 상대적 크기(이온-공동반경 개념)라 하였다. 즉 Crown 과 양이온에 의한 착이온의 안정도는 이온과 공동의 반경의 비에 의존하며, 그 비가 0.79~0.9일 때 가장 큰 안정도를 갖는 것으로 알려져 있으며 일반적으로 18-Crown-6 에 대해  $K^+$ 이온( $2.66\text{\AA}$ )이 가장 안정한 착물을 형성한다고 보고되어 있다. 그러나 이온-공동반경개념은 단지 금속이온과 Crown 과의 이온-상극자 상호작용만을 고려하여 얻은 결과로 그 후에 연구가 진행되는 동안 이러한 개념만으로는 설명할 수 없는 실험 결과들이 나왔다. 예를 들면  $Li^+$ 이온의 크기가  $1.36\text{\AA}$  이므로, 공동의 크기가  $1.2\sim 1.5\text{\AA}$ 인 12-Crown-6 와 안정한 착물을 형성해야 하는데도

공동의 크기가  $2.6\sim 3.2\text{\AA}$ 인 18-Crown-6 ( $C_6$ )과 선택적으로 일정한 착물을 형성하였다.<sup>16</sup> 또한 크기가  $3.3\text{\AA}$ 인  $Cs^+$ 이온은 공동의 크기가  $1.7\sim 2.2\text{\AA}$ 인 Benzo-15-Crown-5 와 더 안정한 착물을 형성하였다. 이러한 실증결과는 크기크기 기준으로는 설명되지 않으나, 금속이온-용매, 금속이온-Crown, 금속이온-음이온 및 음이온-용매 간의 경쟁적인 상호작용 때문이 아니라 Crown 고리의 분자 치환기들에 의한 Crown 고리내의 구조변화에 미치는 영기도, 그리고 이에 따른 구조변화에 따른 복잡하고 다양한 조건들을 고려한 아하므로 이들 착물형성에 대한 일반성을 주장하기는 어려운 일이다. 그러므로 이들 요인들 중에 어느 것이 상대적으로 우월하게 작용하는가에 충분한 근거를 마련 것이다.

본 연구에서는 이러한 복잡하고 다양한 조건에 의한 어려움을 최소로 하기 위하여 착물을 형성하지 않는 양이온과 음이온의 상호작용과 Crown-양이온 착이온과 음이온과의 상호작용을 구별할 수 있도록 매우 낮은농도( $\sim 10^{-3}\text{M}$ )에서 공동의 크기가 일정하면서 치환기의 종류가 다른 18-Crown-6, Benzo-18-Crown-6 (BC), Dicyclohexyl-18-Crown-6 (DCC), Dibenzo-18-Crown-6 (DBC), Dinitrodibenzo-18-Crown-6 (NDBC), Diaminodibenzo-18-Crown-6 (AmDBC), Dimethyldibenzo-18-Crown-6 (DMDBC) 등에 대하여  $K^+$ 이온과  $Na^+$ 이온에 대한 각자의 착물형성 크기를 초기반도법에 의해 안정도 상수( $\log K_p$ )를 구하여 치환기의 효과를 중심으로 비교 설명하였다.

## II. 실험

Dibenzo-18-Crown-6 (DBC: Parish Chemical Co.)은 벤젠으로 채결정하여 진공건조기에 말리

mp. 162~165°C(문현치 164°C)와 IR 및 NMR 흡수 band를 확인<sup>(2)</sup>하였다.

Dicyclohexyl-18-Crown-6(DCC:Merck)와 18-Crown-6(Merck)는 에테르로 재결정하여 사용하였다.

*cis*-4, 4'-Dinitrodibenzo-18-Crown-6(NDBC)는 37g의 DBC를 800ml의 클로로포름에 녹인 후 700ml의 acetic acid를 가한 후 이 용액에 250 ml의 70% 질산을 온도를 일정하게(20°C±5°) 유지시킨 다음 천천히 가했다. 약 24시간 후 이 혼합물을 물과 소량의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 가한 수용액으로 셋은 뒤 400 ml ethylen glycol monomethyl ether 용매로 환류, 더울 때 걸려 번 용액을 식혀 가라앉은 결정을 ethylen glycol monomethyl ether로 두 번 재결정하여 사용하였다. 이렇게 하여 얻은 NDBC의 mp.는 200~201°C였다.

*cis*-4, 4'-Diaminodibenzo-18-crown-6(Am D BC)는 5.2g의 NDBC를 300ml의 ethylen glycol monomethyl ether에 녹이고 30 ml의 hydrazin hydrate를 가한 후 0.6 g의 10% Pd/C 촉매를 사용하여 환원시킨 후 에탄올 용액으로 재결정하여 사용하였다. 이렇게 하여 얻은 AmDBC의 mp.는 177~178°C였다.

Dimethyldibenzo-18-Crown-6(DMDBC)는 4-methylcatechol로부터 시작되는 Pedersen의 방법으로 합성하였고 수율은 40%였다. 헬탄으로 재결정하여 사용하였는데 mp.는 132~135°C였다.

용매로 사용한 아세토니트릴(AN)(일급시약: Wako)은 81.6°C에서 즌류후에 탄산칼슘을 사용하여 탈수시키고 재증류하여 4 Å 분자체를 넣어 보관 사용하였으며, 비전도도가 6~8×10<sup>-6</sup> Ohm<sup>-1</sup>Cm<sup>-1</sup>인 것만을 실질에 사용하였다.

티오시안산칼륨(일급시약: Merck)과 티오시안산나트륨(일급시약: Merck)은 [에탄올-에테르 혼합용액]에서 재결정하여 90°C 전공전조기에서 말려 사용하였다.

전기전도도 측정은 Modified Wheaston Bridge(Cat. No. 4725, Ser. No. 130580, Leeds & Northrup Co., U.S.A.)를 사용하여 Oscilloscope를 부착시켜 유호수자 네 자리까지 저항을 읽었으며, 셀(YSI 3402, Pyrex 7740)은 가로, 세로 1 cm의 dipping Cell을 사용하였다.

셀 용기는 50 ml 용량에 윗 부분에 공기 접촉을 피할 수 있도록 막았다. 셀 상수는 0.01 M 염화칼륨 용

액에 의해 결정하여 주었는데 25°C에서 0.1032였다. 항온조는 기름증탕을 사용하였다.

용액의 점도는 Ubbelohode 형 점도계(Kaburagi scientific instrument MFG, Co., Japan, Series No. 0)를 사용하였으며 밀로의 측정은 10 ml Pycnometer(silber brand, W.Germany)를 사용하였다.

### III. 결과 및 고찰

전기전도법에 의한 Crown 계열들의 양이온과의 안정도 상수의 결정은 Shchori<sup>(1), (2)</sup>와 그의 공동연구자들에 의하여 처음으로 시도되었다. 그는 용액 속의 화학종이 용매화 되었다가 착물이 형성되면 화학종의 이동도에 상당한 차이가 있음을 이용하여 다음과 같은 관계식을 도입하였다.

$M^+ \cdot n\text{-solvent} + \text{Crown} \rightarrow M^+ \cdot \text{Crown} + n\text{-solvent}$

이러한 평형 관계식에서 착물의 안정도 상수는 다음 관계식으로 주어진다.

$$(A_A - A)/(Crown)_e = K_f (A - A_B)$$

여기서  $A_A$ 는 용매화 되어 있는 금속이온의 당량전도,  $A_B$ 는 착물을 형성한 금속이온의 당량전도도이고,  $A$ 는 용액의 당량전도로서 다음식에 의해 주어진다.

$$A = (\lambda/[M^+]_0) (\eta/\eta_0)$$

여기서  $\lambda$ 는 용액의 전도도,  $[M^+]_0$ 는 알카리금속이온의 처음농도,  $\eta_0$ 는 Crown이 들어가기 전 용액의 점도이고,  $\eta$ 는 Crown이 들어간 용액의 점도이다. 그리고  $[Crown]_e$ 는 Crown의 평형농도이며 다음식에 의하여 주어진다.

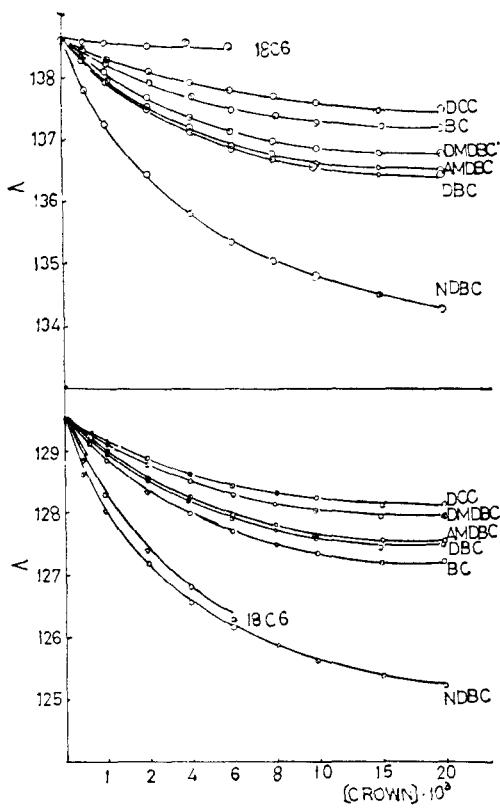
$$[Crown]_e = [Crown]_0 - [M^+]_0 (A_A - A)/(A_A - A_B)$$

여기서  $[Crown]_0$ 는 처음 넣어준 Crown의 총농도이다.  $A_A$ 와  $A_B$ 값은 실험적으로 결정하는데, 처음 금속이온 용액에서의 금속이온의 당량전도도 값이  $A_A$ 에 해당하고  $A_B$ 값은 Crown이 용액에 침가되면서 감소하는 당량전도도 값이 착물을 모두 형성하여 Crown농도가  $\infty$ 로 갈 때 용액의 당량전도( $A$ )그래프에서 외삽하여 결정할 수 있다. 그러므로 안정도 상수는  $A_A - A/[Crown]_e$  대  $A$ 의 그래프의 기울기에서 구할 수 있다.

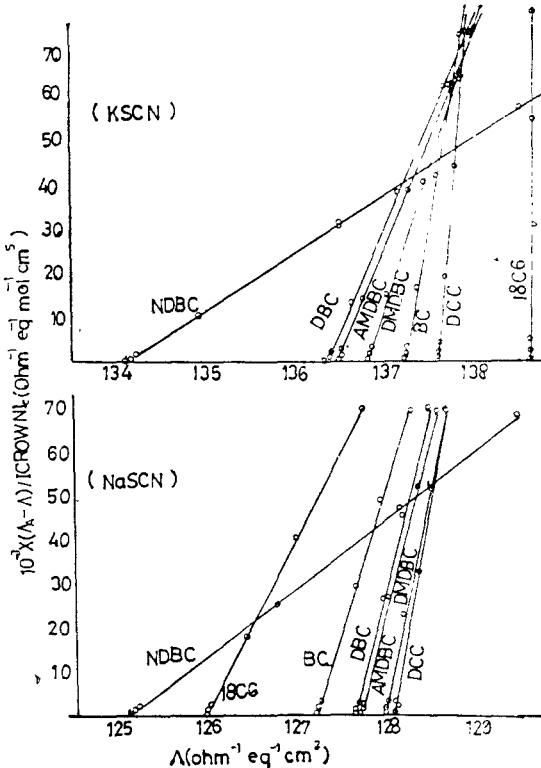
표 1은 아세토니트릴(AN)에서 금속이온의 당량전도도를 이온세기  $10^{-3}$  M로 유지하고 Crown ether 들의 농도  $0 \sim 20 \times 10^{-3}$  M 범위에서 측정하였다.  $[Crown]$ 농도에 대한 당량전도도( $A$ )를 식으로

**Table 1. Equivalent Conductance of  $\sim 10^{-3}$  M Solutions of NaSCN and KSCN in Acetonitrile at 25°C.**

$10^3$ (Crown) <sub>0</sub> M	18C6		DCC		BC		DBC		DMDBC		AmDBC		NDBC	
	A <sub>K</sub> SCN	A <sub>Na</sub> SCN												
0	138.72	129.47	138.72	129.47	138.72	129.42	138.72	129.42	138.72	129.42	138.72	129.42	138.72	129.42
0.5	138.70	128.83	138.45	129.32	138.49	129.10	138.28	129.18	138.28	129.30	138.28	129.18	137.80	128.65
1	138.68	128.38	138.22	129.18	138.32	128.78	137.92	128.95	137.99	129.12	137.92	128.97	137.23	128.03
2	138.67	127.42	138.10	128.89	138.10	128.38	137.50	128.51	137.65	128.82	137.50	128.56	136.42	127.18
4	138.65	126.81	137.89	128.60	137.91	127.99	137.18	128.20	137.35	128.52	137.19	128.23	135.80	126.57
6	138.65	126.30	137.78	128.42	137.78	127.70	136.84	127.98	137.13	128.25	136.85	127.99	135.38	126.18
8	—	—	137.68	128.30	137.63	127.52	136.70	127.77	136.98	128.18	136.72	127.78	135.05	125.89
10	—	—	137.62	128.22	137.30	127.35	136.57	127.67	136.88	128.03	136.60	127.68	134.80	125.63
15	—	—	137.59	128.15	137.21	127.22	136.54	127.67	136.83	127.99	136.57	127.68	134.50	125.40
20	—	—	137.58	128.10	137.20	127.22	136.52	127.67	136.82	127.98	136.55	127.68	134.25	125.20
$\infty$	138.64	125.96	137.57	128.07	137.20	127.22	136.48	127.67	136.82	127.96	136.53	127.68	134.17	125.15



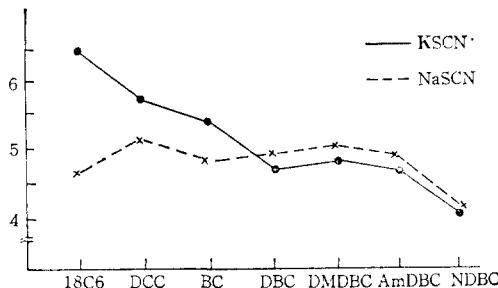
**Fig 1. Plots of  $\Lambda$  vs. [Crown] for KSCN (upper curves) and NaSCN (lower curves).**



**Fig. 2. Plot of  $(\Lambda_A - \Lambda) / [Crown]_0$  vs.  $\Lambda$ .**

**Table 2. Stability Constants ( $\log K_f$ ) Alkali Metal Ion Complexes with Crown Ethers in Acetonitrile at 25°C.**

Crown Salt	18C6	DCC	BC	DBC	DMDBC	AmDBC	NDBC
KSCN	6.4	5.64	5.30	4.70	4.80	4.70	4.12
NaSCN	4.6	5.10	4.80	4.90	5.00	4.90	4.20



**Fig. 3. Plot of staqility constants of alkali metal ion complexes with Crown ethers.**

부터 계산하여 그림으로 나타내면 그림 1과 같이 Crown의 농도가 증가함에 따라 당량전도도는 감소하여 어느 일정농도이상에서는 당량전도도 값이 거의 변화가 없는데 이런 현상은 용액내 금속이온과 Crown ether가 착물을 완전히 형성하여 더 이상 착물을 형성할 수 없음을 의미한다.

용매로 사용된 아세로니트릴(AN)은 Donor Number가 14.1인 중성극성용매로서 양이온들과 비교적 약하게 배위하므로 금속이온—용매 상호작용이 금속이온—Crown에 비하여 상대적으로 약하므로 착물의 안정도가 큰 용매이다. 또한 유전상수가 비교적 큰 용매로서( $\epsilon=38$ ) 전도도 측정에 적합하다.

그림 2는 안정도상수를 구하기 위하여  $A_A - A/(Crown)_e$  대  $A$ 의 그라프이고 이것들을 표2와 그림3으로 정리하였다.

표2에서 보는 바와 같이  $K^+$ 이온에 대한 안정도 상수는  $18C6 > DCC > BC > DMDBC > AmDBC \approx DBC > NDBC$ 의 순으로 감소하고,  $Na^+$ 이온에 대해서는  $DCC > DMDBC > AmDBC \approx DBC > BC > 18C6 > NDBC$ 의 순으로 감소한다.

치환기 종류에 따른 Crown 고리내 산소원자들의 영기도 변화에 대한 일반적인 경향은, 치환기가 전혀 없는 것이 큰 영기도를 나타내어 착물형성 능

력이 가장 크고 alicyclic 고리를 가진 것이 aromatic 고리를 가진 것보다 큰 영기도를 지닌다. “이온 공동 반경 개념”에 벗어나지 않는  $K^+$ 이온의 안정도는 이러한 경향성에 비교적 잘 부합되며, 용매에 따르는 Crown 화합물의 용해도, Crown 고리에 붙은 치환기들에 의한 입체효과 그리고 수소결합 착물형성에 대한 보편적인 보조설명으로서 명료한 설명이 가능하다. NDBC는 벤젠고리에 있는 나트로기이에 의한 전자끌기 효과로 인해 Crown 고리내의 산소원자의 영기도 감소를 가져왔고 형성된 치아온의 안정도가 제일 낮았으며, 치환기에 의한 전자주제효과가 큰 AmDBC는 DBC나 DMDBC보다 더 높은 안정도가 예상되지만 두개의  $NH_2$ 기에 의한 수소결합으로 이들의 강한 전자주제 효과가 상쇄 된다고 한 Shchori<sup>(16)</sup>의 설명과도 잘 일치한다. 18C6가 DCC 또는 DBC보다 큰 안정도를 가지는 것은 AN 용매에서 18C6가 보다 적은 용해도를 가지는 것으로도 설명이 가능하고 또한 보다 작은 입체장 효과로서도 설명될 수 있다. 입체장에가 큰 DMDBC가 DBC보다 큰 안정도를 보인것은 매질기자산소원자에 대한 전자 주제 효과가 입체장애 효과를 가하기 때문이다.

$K^+$ 이온의 경우와는 달리  $Na^+$ 이온에 의한 Crown 치아온들의 안정도는 DCC의 비교적 큰 안정도와 DBC계열의 안정도 순위(DMDBC > AmDBC  $\approx$  DBC > NDBC)만이  $K^+$ 이온에 대한 앞서의 설명에 부합되고 있을 뿐이며, 18C6와 B18C6의  $Na^+$ 이온과의 착물형성에 대한 안정도의 크기를 영기도효과 또는 용해도 및 입체효과로서 설명될 수 없다. 이것은 DCC > DBC > BC > 18C6의 순위 변화로 보아 금속양이온에 의한 Crown ether 고리의 구조적 변화 효과 또는 flexibility와 Rigidity<sup>(17)</sup>등을 고려해야 함을 알 수 있다. 즉 일반적으로 큰 Cyclic polyether 일수록 flexible하며, 방향족 고리는 rigidity의 증가를 주므로 DCC가 DBC보다 더 flexible하다고 알려져 있다. 이러한 관점에서 18C6가 가장 rigid하고 가장 낮은 안정도를 가지게 됨

을 알 수 있다. 물론 이것은 이온반경이 1.94 Å인  $\text{Na}^+$  이온이  $\text{K}^+$  이온보다 전하밀도가 크므로서 Crown 화합물과의 상호작용 능력이 크고 따라서 구조적 변화 효과를 크게 일으키므로서 안정도의 증가를 가질 수 있어서, 가장 flexible한 DCC와 가장 안정한 착물을 형성할 수 있고 가장 rigide한 18C6에 대한 안정도는 오히려 낮게 떨어지게 된 것이다.

아세토니트릴 용매에서 DBC 계열(DMDBC, AmDBC, NDBC)의 금속양이온에 대한 선택성을 같은 용매에서 DCC 또는 18C6와는 달리  $\text{Na}^+ > \text{K}^+$ 의 현상을 보이고 있다. Hofmanova<sup>(18)</sup>의 DBC에 대한 연구에서 아세토니트릴에서는 메칠알콜에서 보다 (메칠알콜에서는  $\text{K}^+ > \text{Na}^+$ 임)  $\text{Na}^+$  이온이 상대적으로 약하게 용매화 하기 때문이고  $\text{K}^+$ 이온 경우는 두 용매에서 용매화가 거의 같기 때문이다. 또 용매의 Donor Number가 아세토니트릴과 같이 비교적 낮은 THF 용매(20.0)에서도  $\text{Na}^+ > \text{K}^+$ 의 안정도를 나타내는데<sup>(19)</sup> 이렇게 Donor Number가 낮은 용매에서  $\text{Na}^+$ -DBC 착이온의 안정도가 높은 이유를, 작은 음이온 효과에 의한 착물형성의 용이성과 금속양이온-Crown 금속양이온-용매간의 경쟁적인 상호작용에서  $\text{Na}^+$ 이온의 상대적으로 높은 용매에너지로 인해 DBC와 더 유연 착이온을 형성할 수 있다고 하였다. 물론 메칠알콜이나 수용액에서의 안정도가 아세토니트릴이나 THF에서의는 달리  $\text{K}^+ > \text{Na}^+$ 이므로, 크기 효과로 설명할 수 없는 이러한 현상을 용매의 종류에 따른 용매화효과의 단점에서 설명되어야 함이 바람직하나 이것만으로는 만족한 설명이 되지 못할 것이다. 즉 앞서 두 경우에 대한 이러한 설명 단으로는 같은 용매에서 같은 금속양이온들에 의한 DCC 또한 18C6 착이온의 안정도 크기에 대해서 같은 설명으로서 만족할 수 없기 때문이다.

그러므로 DBC 계열에서 금속양이온의 안정도가  $\text{Na}^+ > \text{K}^+$ 로 바뀜에 대해 용매종류에 따른 착이온-용매, 착이온-음이온간의 경쟁적 상호작용을 고려해야 함은 물론, 이를 상호작용과 전하밀도가 큰  $\text{Na}^+$ 이온에 기인하는 Crown 화합물의 구조적인 변화 효과(되틀림효과 등)를 같이 고려하여야 할 것이다. 주 아세토니트릴에서와 같이 금속양이온에 대한 용매의 영향이 작은 용매에서는  $\text{K}^+$ 이온보다 전하밀도가 크고 음이온 친화특성의  $\text{Na}^+$ 이온이 마치 free

ion과 같이 행동할 수 있을 것이다. 이 free ion이 중간정도로 flexible한 (DCC와 18C6 사이) DBC와 작용하여 DBC 고리의 구조를 알맞게 꺼그리프려 보다 안정된 착이온을 형성할 수 있는 것이다. 반면 DBC는 DCC보다 더 flexible 하므로 이러한 flexibility가  $\text{Na}^+$ 가 이온에 의한 구조변화효과를 증가하기 때문에  $\text{K}^+$ -DCC 착이온이 더 안정하지만, 구조변화효과로 인해,  $\text{K}^+$ 이온과  $\text{Na}^+$ 이온의 DCC에 대한 안정도 값 차이가 18C6에 비해 적다. 18C6는 DBC보다 rigid 하므로 크기효과를 가장 많이 받게 되므로서  $\text{K}^+$ 이온과  $\text{Na}^+$ 이온의 18C6에 대한 안정도 값 차이가 크게 나타나는 것이다.

## II. 결 론

1. 아세토니트릴 용매에서의  $\text{K}^+$ -Crown 착이온의 안정도는  $18\text{C}6 > \text{DCC} > \text{B}18\text{C}6 > \text{DMDBC} > \text{AmDBC} \approx \text{DBC} > \text{NDBC}$ 의 순이며, 이것은 Crown 고리에 붙은 치환기들에 의한 Crown 고리내의 산소원자의 염기도 효과로서 설명된다.

2.  $\text{Na}^+$ -Crown 착이온의 안정도는  $\text{DCC} > \text{DMDBC} > \text{AmDBC} \approx \text{DBC} > \text{B}18\text{C}6 > 18\text{C}6 > \text{NDBC}$ 이고, 이는  $\text{K}^+$ 이온보다 전하밀도가 큰  $\text{Na}^+$ 이온에 의한 구조적인 변화효과로 인해 Crown 화합물의 flexibility와 rigidity의 크기변화 혈상 때문이다.

3. DBC 계열의 착물에 대한 안정도 상수는  $\text{K}^+ < \text{Na}^+$ 로 나타나는데 이러한 안정도 상수 값 크기의 뒤바뀜은 용매-Crown, 용매-양이온 간의 경쟁적인 상호작용 및 구조적 변화 효과를 다같이 고려해야 한다.

## 〈감사문〉

본 연구는 문교부의 연구지원으로 이루어진 것임을 밝히며, 문교부 당국에 감사의 뜻을 표한다.

## 참 고 문 헌

- C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967)
- J. J. Christensen, D. J. Eatough and R. M. Izatt, *Chem. Rev.*, **14**, 351 (1974)

3. a) J.G. Buzli, D.Wessner and Huynh Thi Tan Canh, *Inorg. Chim. Acta.*, **32**, L 33 (1979)
- b) R.B. King and P.K. Heckley, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3118 (1974)
- c) J.L. Cihonski and R.A. Lerensen, *Inorg. Chem.*, **14**, 1717 (1975)
- d) E. Mei, J.L. Dye and A.I. Popov, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1619 (1976)
4. a) G.W. Gokel and W.P. Wener, *J. Chem. Ed.*, **350** (1978)
- b) R.J.P. Williams, *Quart. Rev.*, **24**, 331 (1970)
- c) D.H. Hunter, V. Patel and R.A. Perry, *Can. J. Chem.*, **58**, 2271 (1980)
- d) D.J. San, H.E. Simons, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4024 (1972)
5. W.E. Morf, D. Ammant, E. Pretsch and W. Simmon, *Pure Appl. Chem.*, **36**, 421 (1973)
6. J.D. Lamb, J.J. Christensen, J.L. Oscarson, B.L. Nielson, B.W. Asay and R.M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6820 (1980)
7. R.M. Izatt, J.H. Rytting, D.P. Nelson, B.L. Haymore and J.J. Christensen, *Science*, **164**, 443 (1969)
8. K.H. Wong, G. Konizer and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 666 (1970)
9. C.J. Pedersen, *Fed. Proc., Fed. Am. Soc. Exp. Biol.*, **27**, 1305 (1968)
10. H.K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 600 (1971)
11. E. Shchori, J.J. Grodyinski, Z. Luz and M. Shoporer, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7133 (1971)
12. H.P. Hopkins, Jr., and A.B. Norman, *J. Phys. Chem.*, **84**, 309 (1980)
13. E. Shchori, N. Nae and J.J. Grodzinski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2381 (1975)
14. M.P. Mack, R.R. Hendrixon, R.A. Palmer and R.G. Ghirardelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7830 (1976)
15. G.A. Rechnitz and E. Eyal, *Anal. Chem.*, **44**, 370 (1972)
16. E. Shohori, J.J. Grodzinski and M. Shoporer, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3842 (1973)
17. J.M. Lehn and J.P. Saurage, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6700 (1975)
18. A. Hofmanova, J. Koryta, M. Brezina and M.L. Mittal, *Inorg. Chim. Acta*, **28**, 73 (1978)
19. V. Gutman, *Coord. Chem. Rev.*, **18**, 225 (1976)
20. D.F. Evans, S.L. Wellington, J.A. Nadis and E.L. Cussler, *J. Sol. Chem.*, **1** (6), 499 (1972)