

용매성 유기분자와 니트로벤젠 및 그의 유도체와의 전하전이 착물에 관한 연구

申斗淳·金始中

고려대학교 이공대학 화학과
(1973, 1. 29 접수)

Study on the Charge-Transfer Complexes Formed between the Derivatives of Nitrobenzene and Some Organic Solvent Molecules

Doo-Soon Shin and Si-Joong Kim

Department of Chemistry, Korea University, Seoul, Korea

(Received Jan. 29, 1973)

요약. 니트로벤젠의 세가지 유도체, 즉 1,3,5-트리 니트로벤젠 (1,3,5-TNB), *m*-디니트로벤젠 (*m*-DNB) 및 니트로벤젠 (NB) 등이 11종의 염기성 유기용매 즉, α -피콜린, 피리딘, 디메틸설포옥시드 (DMSO), NN'-디메틸초산아미드 (NN'-DMA), 테트라하드로퓨란 (THF), 1,4-디옥산, 디에틸에테르 시안화메틸, 프로필렌옥시드, 에피클로로히드린, 초산메틸 등과 사염화탄소용액중에서 전하전이 착물을 형성함을 자외선분광광도법에 의해 확인하고, 이들 전하전이 착물의 안정도상수를 결정하였다.

Drago 와 Wayland 의 이중척도엔탈피식 (double-scale-enthalpy) 을 수정하여 $\log K = E_A C_A + E_D C_D$ 식을 얻고, 이것을 써서 정전기적효과 E_D 와 공유성효과 C_D 값을 11종의 유기용매에 대해 얻었다. 이 두 효과는 전하전이 착물의 안정도상수 K 와 그리고 적외선 흡수펙트럼의 신축진동수변화 $\Delta\nu_{C=O}$ 에 영향을 주며, 특히 C_D 는 안정도상수에 비례하였고, 신축진동수변화 $\Delta\nu_{C=O} = 37.4 - 5.47E_D + 12.1C_D$ 의 실험식을 얻었다.

π -결합을 가진 분자들이 전이착물을 이룰때 정전기적 효과와 공유성 효과가 모두 관여하며, 그 밖에 결합하는 분자의 π -궤도함수도 중요한 역할을 한다는 것을 알았다.

Abstracts. The stability constants of the charge-transfer complexes formed between three derivatives of nitrobenzene, *i. e.*, 1,3,5-trinitrobenzene, *m*-dinitrobenzene, nitrobenzene and eleven organic molecules such as α -picoline, pyridine, dimethylsulfoxide, NN'-dimethylacetamide, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, diethyl ether, acetonitrile, propylene oxide, epichlorohydrine, and methyl acetate, have been determined by ultraviolet absorption spectroscopy in carbon tetrachloride solution at 25.0°C. The parameters of the electrostatic effect (E_D) and covalent effect (C_D) for the eleven organic compounds have been calculated from the modified equation of the double-scale enthalpy, $\log K = E_A C_A + E_D C_D$ and also the shift of C=O vibrational frequency in infrared spectra for NN'-dimethylacetamide have been measured from the solutions of above organic compounds. The empirical equation, $\Delta\nu_{C=O} = 37.4 - 5.47E_D + 12.1C_D$, related to the parameters and the

frequency shift has been derived. It seems that the stabilities of the complexes principally depend on the covalent effect. Especially it is found that π orbitals in molecules, in addition to the parameters, play the important role in forming the charge-transfer complexes.

I. 서 론

사염화탄소용액중에서 니트로벤젠 및 그의 유도체가 만드는 전하이전착물에 관해서는 많은 연구가 보고^{2,3,4}되었고, 용매-용질사이의 상호작용에 관한 용매효과에 관해서도 많은 연구^{1,6,7,8}가 보고되어 있다. 특히 이들 분자사이의 상호작용의 크기에 관해서, Drago와 Wayland¹는 Mulliken⁵의 전하이전착물형성 이론으로부터 이중척도엔탈피(double-scale enthalpy)식을 유도하여, 유기분자 상호간의 인력의 크기가 쌍극자-쌍극자인력, 쌍극자-유발쌍극자인력 및 London력에 영향을 주는 E_A 및 E_B 파라미터(정전기적 효과)와 전자를 주고 받는 크기에 영향을 주는 C_A 및 C_B 파라미터(공유성 효과)에 주로 영향을 미치고 있음을 정량적으로 취급 설명하였다. 여기서 C_A 와 E_A 는 유기분자가 Lewis 산으로 작용할때의 두 효과의 크기이고, C_B 와 E_B 는 유기분자가 Lewis 염기로 작용할 때의 값이다.

한편 Kagiya⁶는 92종의 용매에서 CH_3OD 의 O-D 신축진동수의 변화한 크기($\Delta\nu_{\text{O-D}}$)를 용매분자가 전자를 주는 힘의 척도로 보아 CH_3OD 와 용매성 유기분자사이의 상호작용의 크기의 척도로 삼았다. 그리고 H. W. Thompson⁷ 및 Ito⁸ 등은 C=O, C \equiv N 등의 신축진동수의 변화한 크기로부터 용매성 유기분자사이의 상호작용이 Buckingham¹¹의 벌크유전효과(bulk dielectric effect) 이외에 Taft의 유발인자¹⁰ σ^* 에 비례하는 국부적 상호작용 효과(local interaction effect)의 크기에 의존한다고 설명한 바 있다.

그러나 이들 모든 연구에서 π 결합을 가진 용질과 용매에 관한 용매-용질사이의 상호작용에 미치는 용매효과에 대해서는 전혀 연구된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 방향족 고리를 전자받게로 하는 니트로벤젠 및 그의 유도체(니트로벤젠(NB), *m*-디니트로벤젠(*m*-DNB) 1.3.5-트리니

로벤젠(1.3.5-TNB))과 전자주게로서 6종의 π 결합을 가진 유기분자를 포함하여 11종의 용매성 유기분자(NN'-디메틸초산아미드(NN'-DMA) 디메틸설포옥시드(DMSO), α -피콜린, 피리딘, 1.4-디옥산, 디에틸에테르, 프로필렌옥시드, 시안화메틸, 에피클로로히드린, 초산메틸, 테트라히드로퓨란(THF))을 택하여 그들의 안정도상수로부터 파라미터 C_D 와 E_D 를 얻어, 분자사이의 상호작용에 미치는 영향을 살폈다. 한편 NN'-DMA를 제외한 10종의 용매성 유기분자에 관하여 NN'-DMA의 C=O 신축진동수변화($\Delta\nu_{\text{C=O}}$)의 크기에 미치는 영향등을 파라미터 C_D , E_D 와 관련시켜 고찰하였다.

II. 실험

DMSO, *m*-DNB, 및 1.3.5-TNB는 이미 보고한 방법⁴으로 정제하여 여러시간 오산화인위기에 보관하여 사용하였고, 사염화탄소, THF, 디에틸에테르, 초산메틸, 시안화메틸 등은 스펙트럼용 품질의 시약을 사용하였으며, NB, α -피콜린, 피리딘, NN'-DMA, 에피클로로히드린 및 프로필렌옥시드는 E. Merck 제 특급시약을 직접 사용하였다.

자외선 흡수스펙트럼은 Shimadzu RM형 자동기록 분광광도계를 사용하여 이미 보고한 방법⁴과 똑같은 방법으로 얻었고, 적외선 흡수스펙트럼은 히다찌 EPI-S2형 자동기록 적외선분광광도계를 사용하고, 여기에 사용된 셀은 가변성 브롬화칼륨셀을 썼다. 시료용액의 NN'-DMA의 농도는 0.1~0.2 M이고, 표준셀속에는 시료로 사용한 용매성 유기물질을 넣어 셀의 두께를 0.01 mm~0.02 mm 로하여 NN'-DMA의 C=O 신축진동수를 측정하였다. 이때 얻은 신축진동수의 오차는 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 이었다.

III. 계 산

(1) 안정도상수·전하이전착물의 안정도상수

K 와 착물의 몰 흡광계수 ϵ_c 는 이미 보고한⁴ Benesi-Hildebrand의 변형한 식 (1)을 사용하였다.

$$\frac{1}{(C_D)} = \frac{(\epsilon_c - \epsilon_A)(C_A)}{A_C} K - K \quad (1)$$

- (C_D): 염기(용매성 유기분자)의 처음농도
- (C_A): 산(니트로벤젠류)의 처음농도
- ϵ_c : 전하전이착물의 몰 흡광계수
- ϵ_A : 니트로벤젠류의 몰 흡광계수
- K : 전하전이착물의 안정도상수
- A_C : 전하전이착물의 흡광도

(2) 정전기적 및 공유성 파라미터. Drago와 Wayland⁵는 Mulliken⁶의 전하전이착물 이론으로부터 다음과 같은 이중척도 엔탈피식 (2)를 유도하였다.

$$\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad (2)$$

이 식에서 E_A , E_B 는 정전기적 효과에 의한 파라미터이며, 분자들의 쌍극자모멘트(μ)에 비례하는 값으로 하였고, C_A , C_B 는 공유성 효과에 의한 파라미터로 Taft의 유발인자 σ^* 에 비례하는 값으로 하였다. Lewis 산에 대하여 이들의 관계를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$E_A = b \times \mu_A \quad (3)$$

$$C_A = a \times \sigma_A^* \quad (4)$$

식 (3) 및 (4)에서 a 및 b 의 상수는 모르는 값임으로, Drago와 Wayland는 Lewis 산으로 작용하는 요오드(I_2)의 E_A , C_A 파라미터를 각각 1.00으로 하여 표준으로 삼고, 요오드와 Lewis 염기가 전하전이착물을 형성할 때 엔탈피변화(ΔH)를 실험으로부터 구하여, 이로부터 29종의 Lewis 염기인 용매성 유기분자의 a 및 b 의 상수를 얻어 이들의 E_B , C_B 파라미터를 얻은 바 있다.

본 연구에서는 안정도상수 K 의 값이 작을 뿐만 아니라, 온도변화에 따른 흡광도의 변화가

거의 없고, 따라서 엔트로피변화(ΔS)가 작을 것이므로 이것을 무시하면 $-\Delta H$ 와 $\log K$ 사이의 비례관계로부터 이중척도 엔탈피에 관한 식 (2), (3) 및 (4)를 다음과 같이 변형할 수 있다.

$$\log K \approx E_A E_B + C_A C_B \quad (5)$$

$$E_A = b \times \mu_A, \quad E_B = b' \mu_B \quad (6)$$

$$C_A = a \times \sigma_A^*, \quad C_B = a' \sigma_B^* \quad (7)$$

여기서 E_A , C_A 는 전자받개의 두 파라미터 값이고, E_B , C_B 는 전자주개의 두 파라미터 값이다.

DMSO는 사염화탄소와 어떤 착물도 거의 형성하지 않으며², 니트로벤젠류와 만드는 전하전이착물의 K 값이 대단히 커서 실험오차가 가장 작을 것이 예상되기 때문에 DMSO의 C_D 및 E_D 파라미터의 값을 표준으로하여 각각 1.00으로 삼았다. 한편 σ_A^* 의 값은 지방족화합물에 대한 Taft의 정의이므로, 이것을 본 연구의 목적에 알맞게 하려면 σ_A^* 대신 니트로기의 m -치환기인자 ($\sigma_I + \sigma_R$)를 쓸 수 있을 것으로 생각되며, 이와같은 대체법은 Thompson⁷에 의하여도 시도된 바 있다. 따라서 3종의 니트로벤젠류의 μ 와 σ_A^* 대신 니트로기의 m -치환기인자인 ($\sigma_I + \sigma_R$)를 식 (6) 및 (7)에 넣고, 이들 니트로벤젠류와 DMSO 사이의 안정도상수값을 식 (5)에 넣으면 3개의 식, 즉 식 (8)이 얻어진다.

이 식들에서 최소자승법을 쓰면 니트로벤젠류에 대한 비례상수 a 와 b 의 값을 얻을 수 있다. 여기서 사용한 니트로벤젠류의 ($\sigma_I + \sigma_R$)의 값은 니트로기의 m -치환기인자 σ_m 값^{10,11} 0.71을 사용하고, Taft의 정의¹⁰에 의해 니트로벤젠의 ($\sigma_I + \sigma_R$)_(NB) = 0.71, m -DNB의 ($\sigma_I + \sigma_R$)_(m-DNB) = 2×0.71 , 그리고 1.3.5-TNB의 ($\sigma_I + \sigma_R$)_(TNB) = 3×0.71 을 사용하였다. 그 결과 $a = 0.517$, $b = -0.0973$ 을 얻었고 따라서 식 (6)과 (7)로부터 니트로벤젠류의 E_A , C_A 값을 각각 얻을 수 있다. 다음에 11종의 용매성유기분자의 C_D , E_D 값을 얻기 위해 이들분자와 3종의 니트로벤젠류사이

$$\left. \begin{aligned} \log K_{(TNB)} &= 1.00 \times b \mu_{(TNB)} + 1.00 \times a (\sigma_I + \sigma_R)_{(TNB)} \\ \log K_{(m-DNB)} &= 1.00 \times b \mu_{(m-DNB)} + 1.00 \times a (\sigma_I + \sigma_R)_{(m-DNB)} \\ \log K_{(NB)} &= 1.00 \times b \mu_{(NB)} + 1.00 \times a (\sigma_I + \sigma_R)_{(NB)} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

의 전하전이착물의 K 값, 그리고 위에서 얻은 3종의 니트로벤젠류의 C_A , E_A 값을 식 (8)에 각각 대입하여 최소자승법을 쓰면 용매성 유기분자들에 대한 파라미터 C_D , E_D 값을 얻을 수 있다.

(3) 신축진동수의 변화와 C_D , E_D 사이의 관계식. Thompson⁷에 의하면 용매효과에 따르는 적외선 신축진동수의 변화 $\Delta\nu$ 는 식 (9)와 같은 관계가 있다.

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_{(g)}} = C_1 + C_2 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + C_3 \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} + C_4 \sigma^* \quad (9)$$

$\nu_{(g)}$: 증기상태에서의 신축진동수

$\Delta\nu = (\nu_{(g)} - \nu_{(s)})$: $\nu_{(s)}$ 는 용매중에서의 신축진동수

ϵ : 용매의 유전상수

n : 용매의 굴절율

σ^* : Taft의 유발인자(지방족 화합물에서)

식 (9)에서 C_1 , C_2 , C_3 및 C_4 는 비례상수로서, 특히 C_1 은 작용기의 신축진동에 따르는 일정값이고, C_2 항 및 C_3 항은 Buckingham¹²에 의한 벌크유전효과에 관한 것이며, C_4 항은 극부적 상호작용효과에 의한 것이다. 그러므로 식 (9)에서 C_2 항과 C_3 항은 정전기적효과에 의한 것이고, C_4 항은 공유성효과에 의한 것이므로 신축진동수의 변화 $\Delta\nu$ 가 직접 앞에서 결정할 용매성 유기분자의 C_D , E_D 와 관계가 있음을 간주하면, 그들사이에는 식 (10)과 같은 정량적인 관계가 성립한다고 볼 수 있다.

$$\Delta\nu = C_1' + C_2' E_D + C_3' C_D \quad (10)$$

본 연구에서는 α -피롤린, DMSO, 디에틸에테르 및 프로필렌옥사이드 용매중 NN'-DMA의 $C=O$ 신축진동수변화 $\Delta\nu_{C=O}$ 와 이들 용매성 유기분자의 C_D , E_D 값을 식 (10)에 넣어 4개의 식을 얻고, 이 식들에서 최소자승법으로 C_1' , C_2' 및 C_3' 를 얻음으로써 쓸모있는 관계식 (11)을 얻었다.

$$\Delta\nu_{C=O} = 37.4 - 5.47 E_D + 12.1 C_D \quad (11)$$

이 식을 써서 다른 분자성 유기용매에 대한 $\Delta\nu_{C=O}$ 의 계산값을 얻을 수 있으며, 따라서 $\Delta\nu_{C=O}$ 의 계산값과 실험값을 비교 검토할 수 있다.

IV. 결과 및 고찰

(1) 전하전이착물의 흡수스펙트럼. 사염화탄소 용매중에서 11종의 용매성 유기분자의 흡수띠는 290~320 $m\mu$ 에서 나타나지 않으나, 니트로벤젠류의 흡수띠는 이 파장범위에서 나타난다. 그러므로 이미 보고한 방법⁴에 따라 기준셀에는 니트

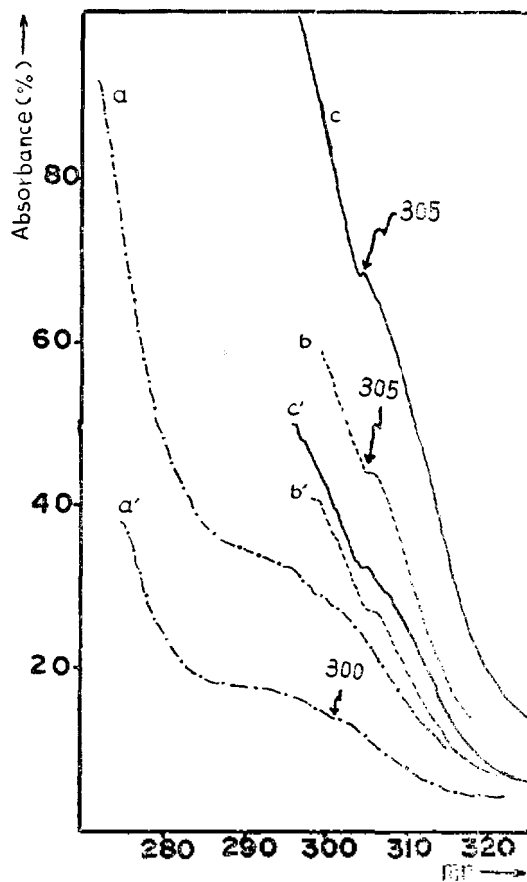


Fig. 1. The absorption spectra of charge-transfer complexes formed between some organic molecules and derivatives of nitrobenzene in carbon tetrachloride at 25°C.

- a) 1, 3, 5-TNB ($2.56 \times 10^{-3} M$) Epichlorohydrin (0.495M)
 a') 1, 3, 5-TNB ($2.56 \times 10^{-3} M$) Epichlorohydrin (2.48M)
 b) *m*-DNB ($2.89 \times 10^{-3} M$) Epichlorohydrin (1.24M)
 b') *m*-DNB ($2.89 \times 10^{-3} M$) Epichlorohydrin (3.30M)
 c) NB ($2.76 \times 10^{-3} M$) Acetonitrile (0.84M)
 c') NB ($2.76 \times 10^{-3} M$) Acetonitrile (3.37M)

Table 1. Stability constants for the charge-transfer complexes formed between some organic molecules and derivatives of nitrobenzene in carbon tetrachloride at 25.0°C.

Donor (base)	1, 3, 5-TNB			<i>m</i> -DNB			Nitrobenzene		
	<i>K</i>	ϵ_c	$m\mu$	<i>K</i>	ϵ_c	$m\mu$	<i>K</i>	ϵ_c	$m\mu$
α -Picoline (1)*	2.80	810	300	1.72	790	300	0.90	560	307
Pyridine (2)	1.73	720	305	1.00	700	304	0.68	770	310
DMSO (3)	9.74 ^(a)	750	300	2.78 ^(a)	460	304	0.80 ^(a)	910	305
NN'-DMA (4)	2.47	1290	305	1.39	980	307	0.70	710	314
THF (5)	0.60	960	290	0.34	630	305	0.23	1270	307
Diethyl ether (6)	0.36	690	290	0.14	510	305	0.08	560	304
1, 4-Dioxane (7)	0.55	510	300	0.28	710	305	0.18	590	307
Propylene oxide (8)	0.43	700	300	0.20	710	304	0.12	780	304
Acetonitrile (9)	0.95	580	300	0.58	640	304	0.50	800	305
Epichlorohydrine (10)	0.40	670	300	0.16	860	305	0.13	1370	304
Methyl acetate (11)	0.41	800	310	0.26	710	310	0.15	700	305

K: Stability constant, ϵ_c : Molar extinction coefficient of complex. $m\mu$: Wavelength.

(a): From reference (4),

*: Serial No. of molecules

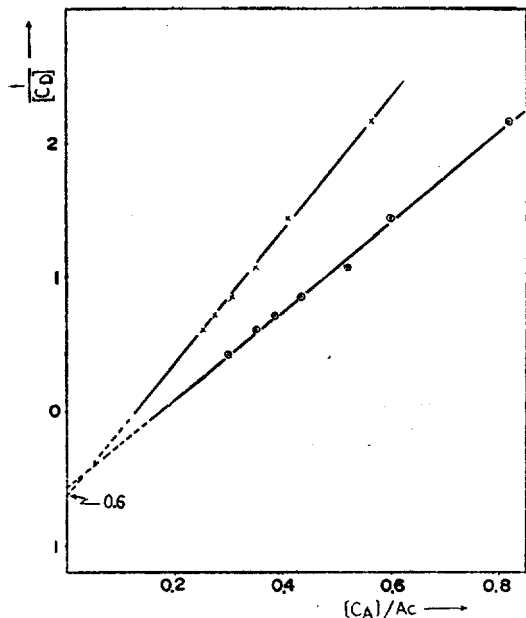


Fig. 2. Plot of $1/(C_D)$ vs. $(C_A)/A_C$ in carbon tetrachloride at 25°C.

×: Tetrahydrofuran+1, 3, 5-TNB (7.97×10^{-4})

○: 1, 4-Dioxane+1, 3, 5-TNB (7.97×10^{-4})

로벤젠을 넣고, 시료셀에는 니트로벤젠에 용매성 유기분자의 농도를 변화시키면서 흡수스펙트럼을 얻었는데 그 결과는 Fig. 1과 같다. 니트로

벤젠류의 전하전이착물의 흡수스펙트럼은 290~320 $m\mu$ 에서 나타났으며, 이런 현상은 이미 보고^{12,13,14}된 바 있다.

(2) 전하전이착물의 안정도상수. 전하전이착물의 안정도상수 *K*와 착물의 몰흡광계수 ϵ_c 를 얻기 위해 식 (1)에 따라 $1/(C_D)$ 에 대한 $(C_A)/A_C$ 를 도시하면 Fig. 2와 같이 직선이 되는데, 그 직선으로부터 *K*의 값을, 그리고 직선의 기울기로부터 ϵ_c 의 값을 각각 얻는다. 그 결과를 Table 1에 요약해 놓았다. 이 Table 1에서 니트로벤젠류의 *K*값을 보면, 그 값의 크기는 1,3,5-TNB > *m*-DNB > NB의 순위이었다. 이들이 전하전이착물을 만들때, 정전기적효과와 공유성효과의 기여도를 고찰하기 위해 그들의 쌍극자모멘트의 크기순과 *m*-치환기인자의 크기순을 비교 검토하여 보았다. 그 결과 쌍극자모멘트의 크기는 1,3,5-TNB ($\mu=0.82$) < *m*-DNB ($\mu=3.87$) < NB ($\mu=3.96$)이고, *m*-치환기인자의 크기는 1,3,5-TNB > *m*-DNB > NB의 순위인 것으로 미루어보아 전자받개로 작용하는 니트로벤젠류의 전하전이착물의 안정도의 크기는 이들의 극성의 크기에 큰 영향이 없음이 짐작된다.

니트로벤젠류와 전자주개로 작용하는 용매성 유기분자 사이의 안정도상수의 크기는 DMSO >

α -피롤린 > NN'-DMA > 피리딘 > 시안화메틸 > THF > 1,4-디옥산 > 프로필렌옥시드 > 초산메틸 > 에피클로로히드린 > 디에틸에테르의 순위인데, 이들에 대해서도 정전기적효과와 공유성효과의 기여도를 고찰하기로 한다. 앞것의 효과에 대해 이들의 쌍극자모멘트를 조사하여 그 순위를 비교하여 보았으나 전혀 무관하였으며, 뒷것에 대해서는 σ^* 값을 얻을 수 없었으므로, Kagiya⁶가 실험으로부터 얻은 용매성 유기분자의 전자주계의 힘 $\Delta\nu_{O-D}$ 와 비교하여 보았다. 그 결과는 Fig. 3과 같다. 이 그림에서 보면 π 결합을 가진 용매성 유기분자들 즉 DMSO, NN'-DMA, 시안화메틸, 초산메틸등은 직선에서 벗어나고 있다. Kagiya에 따르면⁶ 안정도상수의 대수값

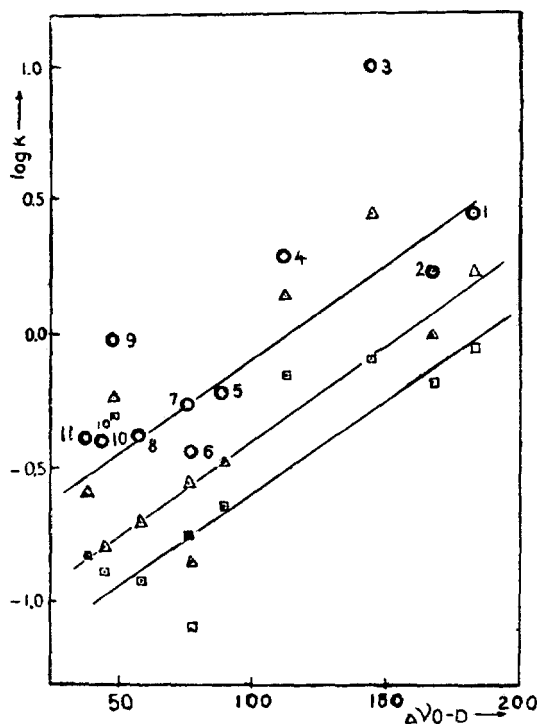


Fig. 3. Plot of $\log K$ vs. $\Delta\nu_{O-D}$

- : 1, 3, 5-TNB+organic molecules,
 △: m-DNB+Organic molecules
 □: Nitrobenzene+organic molecules
 1) α -Picoline 2) Pyridine 3) DMSO
 4) NN'-DMA 5) THF 6) Diethyl ether
 7) 1,4-Dioxane 8) Propylene oxide
 9) Acetonitrile 10) Epichlorohydrine
 11) Methyl acetate

($\log K$)과 전자주계의 힘 사이에 비례관계가 있어야 한다. 이와 같이 벗어나는 현상에 관하여는 뒤에 따로 고찰할 것이다.

(3) 안정도상수와 파라미터, C_D , E_D 사이의 관계. DMSO의 C_D , E_D 파라미터를 각각 1.00으로 하고, DMSO와 니트로벤젠류와의 안정도상수값을 식 (8)에 넣고, 식 (6), 및 (7)을 써서 니트로벤젠류의 C_A , E_A 값을 얻은 다음, 용매성 유기분자와 니트로벤젠류사이의 K 값을 식 (5)에 넣어 최소자승법을 쓰면 각 용매성 유기분자의 파라미터 C_D 와 E_D 를 얻을 수 있다. 이들 파라미터 C_D , E_D , C_A 및 E_A 값을 역시 식 (5)에 넣어 안정도상수를 계산에 의해 얻은 결과 Table 2와 같다. 이 표를 살펴보면 K 의 계산값과 실험값이 잘 일치하고 있으며, 따라서 분자사이의 상호작용에는 정전기적효과와 공유성효과가 함께 기여하고 있음을 알 수 있다. 여기서 얻은 C_D 와 E_D 의 값들이 분자상호작용에 각각 얼마나 기여하는가를 검토하기 위하여 용매성 유기분자의 C_D 와 $\log K$ 사이의 관계를 도식한 결과 Fig. 4를 얻었으며, 이들 사이에는 직선의 비례관계가 성립하였다. 한편 위의 비례관계에 대해서 1,3,5-TNB에 관한 실험식 $\log K \approx 1.13 C_D - 0.11 E_D$ 에 Table 2의 C_D 및 E_D 값을 대입하여 고려하면 알 수 있다.

첫째로 공유성효과가 작은, 즉 용매성 유기분자의 C_D 가 음수인 경우에는 공유성효과 ($1.13 \times C_D$)와 정전기적효과 ($0.11 \times E_D$)가 모두 K 값에 기여하지만, 이 때 얻어지는 안정도상수는 언제나 작은 값이다.

다음에 공유성효과가 큰, 즉 C_D 값이 양수인 경우 안정도상수 값에 대한 정전기적효과의 기여도는 공유성효과보다 훨씬 작다. 따라서 $\log K$ 가 C_D 에 비례한다는 사실은 분자사이의 인력이 주로 공유성효과 C_D 의 크기에 의존한다고 생각된다.

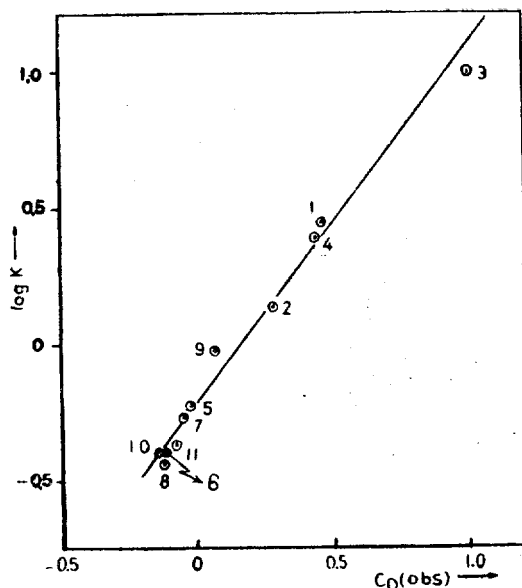
(4) π 궤도함수를 가진 전자받개와의 착물 형성.

전자주계의 힘 ($\Delta\nu_{O-D}$)과 $\log K$ 사이의 벗어나는 현상을 설명하기 위해 본 연구에서 얻은 C_D 와 Drago¹가 얻은 C_B 를 도식한 결과 Fig. 5를 얻었다. 이 Fig. 5에서 보면, 피리딘 및 π 결합

Table 2. Parameters of donor molecules and contributions of the parameters to stability constants.

Donor (base)	Parameter		1,3,5-TNB		<i>m</i> -DNB		Nitrobenzene	
	C_D	E_D	K (obs.)	K (calc.)	K (obs.)	K (calc.)	K (obs.)	K (calc.)
α -Picoline	0.458	0.424	2.80	2.96	1.72	1.52	0.90	1.00
Pyridine	0.282	0.618	1.73	1.86	1.00	0.94	0.68	0.72
DMSO	1.00	1.00	9.74 ^(a)	10.5	2.78 ^(a)	2.32	0.80 ^(a)	0.91
NN'-DMA	0.436	0.649	2.47	2.75	1.39	1.38	0.70	0.79
THF	-0.035	1.36	0.60	0.65	0.34	0.29	0.23	0.27
Diethyl ether	-0.122	2.31	0.36	0.41	0.14	0.11	0.08	0.10
1,4-Dioxane	-0.042	1.59	0.55	0.60	0.28	0.23	0.18	0.21
Propylene oxide	-0.078	1.95	0.43	0.50	0.20	0.16	0.12	0.15
Acetonitrile	0.061	0.767	0.95	0.97	0.58	0.56	0.50	0.49
Epichlorohydrine	-0.145	1.93	0.40	0.42	0.16	0.14	0.13	0.14
Methyl acetate	-0.120	1.60	0.41	0.45	0.26	0.19	0.15	0.20

(a) : From reference (4)

Fig. 4. Plot of $\log K$ of charge-transfer complexes between 1,3,5-TNB and organic molecules vs. C_D (observed)

1) α -Picoline, 2) Pyridine, 3) DMSO, 4) NN'-DMA
 5) THF, 6) Diethyl ether, 7) 1,4-Dioxane, 8) Propylene oxide, 9) Acetonitrile, 10) Epichlorohydrine
 11) Methyl acetate,

이 없는 THF, 디에틸에테르, 1,4-디옥산은 직선관계를 가졌으나(단, 1,4-디옥산은 약간 벗어나고 있는데 이것은 상호간의 실험오차로 간주

하였음), π 결합이 있는 DMSO, NN'-DMA, 및 시안화메틸 등은 그 직선에서 크게 벗어나고 있다. 이 사실은 Drago의 C_B 값은 π 결합이 없는 요오드분자를 기준으로하여 얻어진 반면, 본 연구에서 얻은 C_D 값은 π 결합을 가진 니트로벤젠류를 기준으로하여 얻었다는 점을 참작하면 알 수 있다. 따라서 전자주개로서 π 결합을 가진 DMSO, NN'-DMA, 및 시안화메틸등이 전자받개로서 π 결합이 없는 요오드분자와 결합할 때, 그리고 이들 전자주개가 니트로벤젠류와 같은 π 결합수를 가진 전자받개와 작용할 때 각각 전하전이 착물을 형성하는 과정이 다르다고 짐작된다. 이 현상은 앞서 Fig. 3에서 전자주개의 힘과 $\log K$ 사이의 관계로부터 언급된 바 있으며, 앞의 결론을 더 뒷받침해준다. 한편 이와는 달리 α -피콜린, 피리딘 등은 π 결합을 가지고 있는 물질이지만 직선상에서 벗어나지 않았다. 이들은 구조적으로 니트로벤젠류와 같은 전자결핍인 벤젠고리를 가졌고, 오로지 질소의 σ 결합성 전자에 의하여 착물이 형성되기 때문이라고 본다.

위의 사실로부터 전하전이 착물형성의 크기에 영향을 주는 요인은 정전기적효과와 공유성효과 이외에 분자의 π 결합효과도 요인중의 하나임을 알았다.

(5) 적외선 흡수스펙트럼과 파라미터. C_D , E_D

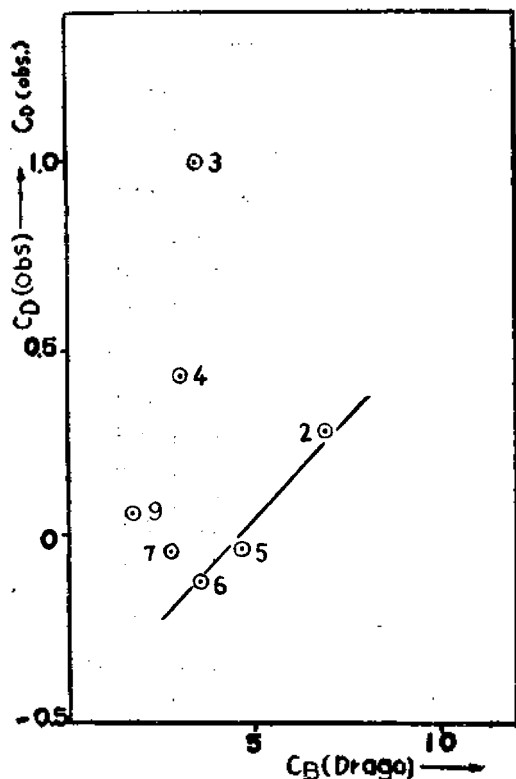


Fig. 5. Plot of parameter $C_D(\text{obs.})$ vs. $C_B(\text{Drago-Wayland base parameter})$.

2) Pyridine 3) DMSO 4) NN'-DMA 5) THF
6) Diethyl ether 7) 1,4-Dioxan 9) Acetonitrile

사이의 관계. 적외선 흡수스펙트럼의 신축진동수 변화 $\Delta\nu$ 와 분자상호작용의 크기를 고찰하기 위해 각 용매성 유기분자를 용매로하고, 이 용매에서 NN'-DMA의 C=O 신축진동의 흡수스펙트럼을 얻었다. 그 한 예를 Fig. 6에 나타냈다. 여기서 NN'-DMA를 선택한 것은 Fig. 6에서처럼 C=O 신축진동수를 $1630\sim 1660\text{cm}^{-1}$ 근처에서 명확하게 읽을 수 있기 때문이다. 여기서 얻은 C=O 신축진동수와 E_D , C_D 값을 식 (10)에 넣어서 이미 계산에서 설명된 방법으로 상수 C_1' , C_2' , 및 C_3' 를 얻어 C_2/E_D 및 C_3/C_D 를 얻고, 식 (11)을 써서 얻은 $\Delta\nu_{C=O}$ 의 계산값을 Table 3에 나타냈다. 이 표를 보면 각 용매에서 $\Delta\nu_{C=O}$ 의 실험값과 계산값이 잘 일치하고 있다. 이것은 식 (11)로 표현되는 정전기적효과와 공유성효과의 크기가 신축진동수변화에 기여하고 있음

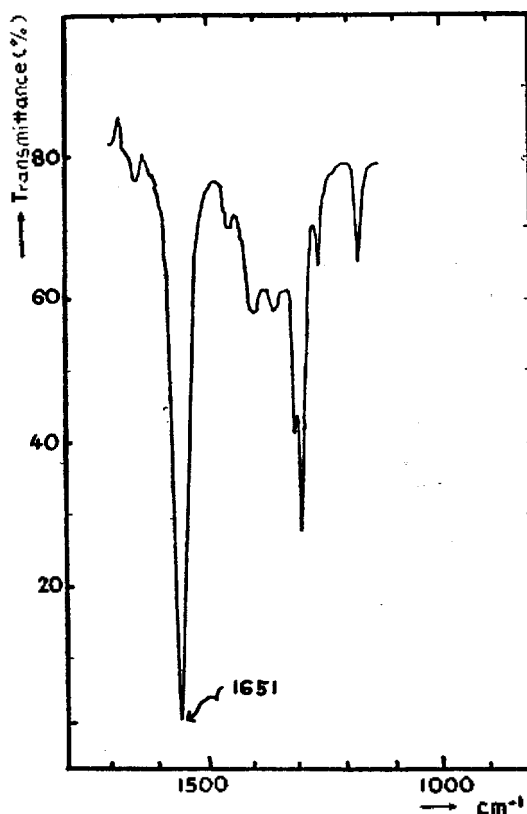


Fig. 6. Infra-red spectra of NN'-dimethylacetamide in tetrahydrofuran

을 의미한다. 다만 시안화메틸과 에피클로로히드린은 계산값과 실험값 사이에 큰 차이가 있었다. 이런 문제에 대해 Thompson⁷은 분자간 상호작용에서 분자내의 어떤 원자가 결합에 참여하느냐에 따라 상호작용에 영향을 주는 Taft의 유발인자 σ^* 가 다르고, 따라서 신축진동수의 변화가 예상과는 다르게 나타남을 보고하였다. 이런 점을 미루어 보면, 시안화메틸 및 에피클로로히드린이 니트로벤젠류와 전이착물을 만들 때, 그리고 이들이 NN'-DMA와 상호작용할 때 그들의 유발인자가 다르기 때문이 아닌가 생각된다. 이 문제는 앞으로 더 연구해야할 과제라고 생각된다.

$\Delta\nu$ 에 대한 공유성효과와 정전기적 효과의 기여도를 살펴보면, Table 4에서 $\Delta\nu_{C=O}$ 의 측정값과 1,3,5-TNB와의 전이착물의 안정도상수사이

Table 3. Contributions of electrostatic effect and covalent effect to $\nu_{C=O}$ solvent shifts using NN'-Dimethyl acetamide as solute.

Solvent	$\nu_{C=O}$ of NN'-DMA (cm^{-1})	C_1'	$C_2' \times E_D$ (electro. effect)	$C_3' \times C_D$ (covalent effect)	$\nu_{C=O}$ (vapor) = 1683 cm^{-1} .	
					$\Delta\nu$ (calc.) (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (obs.) (cm^{-1})
α -Picoline	1642.5	37.4	-2.3	5.5	40.6	40.5
DMSO	1638.0	37.4	-5.5	12.1	45.0	45.0
Diethyl ether	1660.0	37.4	-12.6	-1.5	23.3	23.0
Propylene oxide	1657.0	37.4	-10.7	-0.9	25.8	26.0
			predictions*			
Pyridine	1644.5	37.4	-2.9	3.6	38.1	38.5
THF	1651.5	37.4	-7.4	-0.4	29.6	31.5
1,4-Dioxane	1656.0	37.4	-8.7	-0.5	28.2	27.0
Acetonitrile	1643.0	37.4	-4.7	0.9	33.6	40.0
Epichlorohydrine	1647.0	37.4	-12.1	-1.1	24.2	36.0
Methyl acetate	1655.0	37.4	-8.8	-1.5	27.1	28.0

* These terms are calculated from parameter in Table 2 and data of C_1' , C_2' and C_3' .

Table 4. Comparison between the data of equilibrium constant with 1,3,5-TNB, Drago-Wayland base parameter (C_B), electron-donating power ($\Delta\nu_{O-D}$) and $\Delta\nu_{C=O}$ observed.

Donor	K	Base parameter ⁽¹⁾ C_B	Electron-donating power ⁽²⁾ $\Delta\nu_{O-D}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{C=O}$ (cm^{-1})
α -Picoline	2.80	—	183	40.5
Pyridine	1.73	6.92	168	38.5
DMSO	9.74	3.42	147	45.0
NN'-DMA	2.47	3.00	113	—
THF	0.60	4.69	90	31.5
Diethyl ether	0.36	3.55	78	23.0
1,4-Dioxane	0.55	3.82	77	27.0
Propylene oxide	0.43	—	59	26.0
Acetonitrile	0.95	1.77	49	40.0
Epichlorohydrine	0.40	—	45	36.0
Methyl acetate	0.41	—	39	28.0

에는 평행관계가 성립함을 알 수 있다. 이것은 $\Delta\nu_{C=O}$ 에 대한 공유성 및 정전기적효과의 기여도가 앞에서 고찰한 안정도상수 K에 대한 기여도와 같은 현상을 나타낸다고 결론지을 수 있다. 그러므로 $\Delta\nu_{C=O}$ 의 크기는 전이착물의 안정도상수의 척도가 된다고 생각할 수 있다.

끝으로 π 결합을 가진 용매성유기분자 중에서 용매효과를 보기 위해, 본 연구에 얻은 $\Delta\nu_{C=O}$ 와 Kagiya가 얻은 $\Delta\nu_{O-D}$ 사이의 관계를 보면 Table 4와 같고, 이것을 그림으로 나타내면 Fig. 7과 같다. 이 그림에서도 π 결합이 없는 용매성유기

분자들은 $\Delta\nu_{C=O}$ 와 $\Delta\nu_{C-D}$ 사이에는 대개 직선관계가 성립하지만, DMSO, 시안화메틸, 초산메틸 등 π 결합을 가진 용매성 유기분자에서는 직선에서 크게 벗어났다. 이것은 앞서 고찰한 π 결합을 가진 용매성 유기분자가 π 결합을 가진 NN'-DMA와 결합할때, 그리고 π 결합이 없는 CH_3OD 와 결합할때 각각 다른 과정에 의해 즉, 결합하는 메카니즘이 다르기 때문이라고 생각된다.

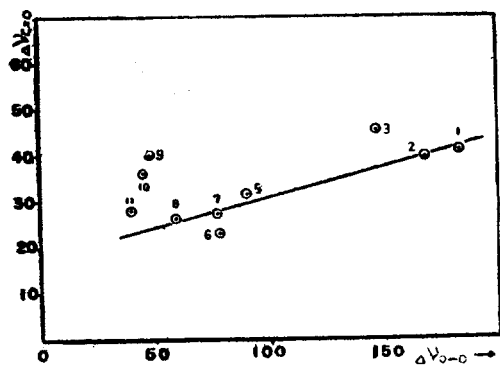


Fig. 7. Plot of $\Delta\nu_{C=O}$ against $\Delta\nu_{O-D}$ in various solvents.

- 1) α -Picoline 2) Pyridine 3) DMSO
 5) THF 6) Diethyl ether 7) 1,4-Dioxane
 8) Propylene oxide 9) Acetonitrile
 10) Epichlorohydrine 11) Methyl acetate

References

- 1) Russel S. Drago and Bradford B. Wayland, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 3571 (1965).
- 2) Si-Joong Kim, O. D. Bonner and Doo-Soon Shin, *J. Chem. Thermodynamics* **3**, 411 (1971).
- 3) Christian Madec, et. al., *J. Phys. Chem.* **75**, 1157 (1971).
- Briegleb, G., *Z. Physik. Chem.* **B16**, 249 (1932).
- Briegleb, G. and Schachowsky T., *Z. Physik. Chem.*, **B19**, 255 (1935).
- 4) Si-Joong Kim and Doo-Soon Shin, *J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 352 (1971).
- 5) R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 811 (1952).
- 6) T. Kagiya, et. al., *Bull. Chem. Soc., Japan*, **41**, 767 (1968).
- 7) G. L. Caldow and H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, **A254**, 1 (1960).
- 8) M. Ito., K. Inuzuka and S. Imanish, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82** 1317, (1960).
- 9) A. L. McCellan, "Tables of Experimental Dipole Moments" W. H. Freeman and Company, (1963).
- 10) H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 200 (1953) R. Taft, "Steric effects in Organic Chemistry" Jhon-Willey & Sons, Inc. New York, (1956).
- 11) A. D. Buckingham, *Proc. Roy. Soc.*, **A248**, 169 (1958).
- 12) R. M. Silverstein and G. C. Bassler, "Spectro-photometric Identification of Organic Compounds" P. 93~95, Jhon-Willey. (1968).
- 13) T. Matsuo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 2110 (1965).
- 14) G. Briegleb, "Electron-Donation-Acceptor Complex" Sprinzer Verlag, Berlin (1961).