

테트라시아노에틸렌과 벤질알코올 사이의 전하이동 착물에 대한 압력 효과

鄭在鳳 · 李厚高 · 金 健†

고려대학교 이과대학 화학과
 (1984. 8. 13 접수)

Pressure Effect on the EDA-Complex Formed between Benzyl Alcohol and Tetracyanoethylene in CHCl_3

Jae-Bong Jung Hoo-Sul Lee and Keon Kim†

Department of Chemistry Korea University, Seoul 132, Korea

(Received August 13, 1984)

방향족 화합물과 테트라시아노에틸렌(TCNE) 전하이동 착물에 대한 압력의 영향은 여러 방면으로 연구되어 왔다¹⁻⁶. 그러나, 분자간 수소결합이 전하이동 착물에 영향을 미칠 것으로 예상되는 히드록실기가 있는 방향족 화합물에 대한 연구는 아직 보고된 바 없다.

본 연구는 CHCl_3 상에서 벤질알코올(BA)과 테트라시아노에틸렌(TCNE)간의 전하이동 착물에 대한 압력의 영향을 25°C 에서 조사하였다. BA-TCNE의 전하이동 흡수띠의 최대 흡수 파장은 400nm 부근으로 압력에 따라서 약간씩 다르다. 측정된 농도의 범위는 BA, 0.1 mol/l~1 mol/l TCNE, 10^{-2} mol/l~ 10^{-3} mol/l로 전자주기기인 BA 농도와 전자받기기인 TCNE의 농도비가 약 1:100 정도로 조절하였다. 압력 발생 장치 및 압력봉에 대한 자세한 설명은 다른 논문에 있다⁷. Cary 17 DX 분광 광도계를 사용하여 측정된 흡광도는 Table 1에 실었다. 압력으로 인한 용액수축에 의하여 생기는 흡광도 변화는 용매인 CHCl_3 의 압축비⁸로써 보정하였다. 평형상수 및 최대 흡수 파장에서의 흡광계수는 최소자승법에 의한 Scott 식⁹으로부터 구하여 Table 2에 실었다. 전하이동 착물의 형성으로 인한 부피변화, ΔV 는 Fig. 1에서 logK를 압력에 대하여 도시하여 최

Table 1. Absorbance of Benzyl alcohol-TCNE complex. $[D]_0$: Initial concentration of electron donor (mole/l). $[A]_0$: Initial concentration of electron acceptor (mole/l)

Press. (atm)	$[D]_0 = 0.193$	$[D]_0 = 0.482$	$[D]_0 = 0.642$	$[D]_0 = 0.963$
	$[A]_0 = 0.193 \times 10^{-2}$	$[A]_0 = 0.482 \times 10^{-2}$	$[A]_0 = 0.642 \times 10^{-2}$	$[A]_0 = 0.963 \times 10^{-2}$
1	0.508	0.390	0.549	0.340
1000	0.485	0.370	0.545	0.330
	0.600	0.445	0.623	0.388
2000	0.570	0.455	0.618	0.354
	0.675	0.507	0.696	0.423
3000	0.650	0.501	0.690	0.421
	0.753	0.559	0.788	0.463
4000	0.747	0.557	0.784	0.461
	0.825	0.597	0.844	0.498
	0.825	0.597	0.843	0.496

소자승법으로 구하였는데 그 값은 약 $-1.9\text{cm}^3/\text{mol}$ 로 모든 압력에서 거의 같은 값이었다. 1000 기압에서 값이 벗어나는 것은 기본적인 문제라기 보다는 Scott 도식등에 의해서 생길 수 있는 일종의 자료 처리상의 오차로 생각된다. BA-TCNE 착물과 비교하기 위하여 J. Osugi의 Toluene-TCNE 착물의 자료⁴를 Table 3에 실었다.

Table 2. Equilibrium constant and spectroscopic parameters for the EDA-complex of BA-TCNE in CHCl_3 at 25°C

Press(atm)	BA-TCNE		
	$K(1/\text{mole})$	$\epsilon_{\text{max.}} \times 10^{-2}$	$\lambda_{\text{max.}} (\text{nm})$
1	3.40	1.94	396
1000	4.53	2.06	398
2000	3.96	2.48	400
3000	4.30	2.76	401
4000	4.39	2.98	403
ΔV cm^3/mole	-1.9		

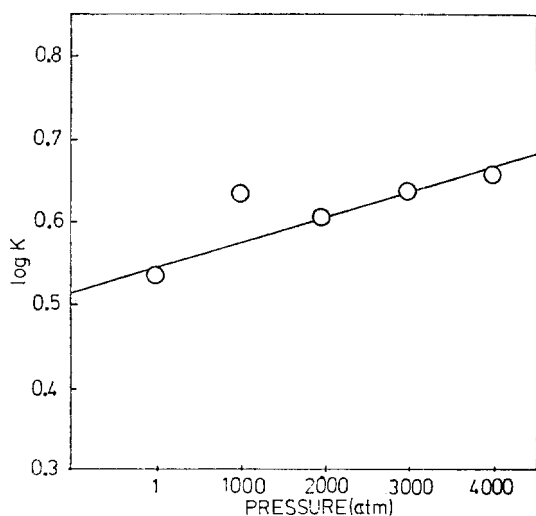


Fig. 1. Pressure effect on the equilibrium constants.

Table 3. Equilibrium constant and spectroscopic parameters for the EDA-complex of Toluene-TCNE in CCl_4 at 25°C

Press. (atm)	Toluene-TCNE		
	$K(1/\text{mole})$	$\epsilon_{\text{max.}} \times 10^{-3}$	$\lambda_{\text{max.}} (\text{nm})$
1	1.92	2.22	411
1000	2.01	2.34	
2000	1.99	2.55	
3000	2.11	2.62	
4000	2.24	2.67	415
ΔV ml/mole	-4.9		

BA-TCNE 나 Toluene-TCNE 모두 압력이 증가함에 따라 λ_{max} 이 red shift 하며 ϵ_{max} 도 압력에 따라 증가하였다. K 값이 용매에 의하여 달라지지만, BA-TCNE 의 K 값이 Toluene-TCNE 의 K 값보다 2배가량 큰 것은 아마도 BA 의 히드록실기에 있는 산소원자의 비공유 전자쌍의 영향으로 생각된다. ΔV 값에 있어서 BA-TCNE 착물이 $-1.9\text{cm}^3/\text{mol}$ 임에 반해 Toluene-TCNE 는 $-4.9\text{cm}^3/\text{mol}$ 이었다. 전하이동 착물에서 용매의 영향은 크게 나타나지만, 비슷한 방향족 화합물인 Benzene 과 TCNE 착물의 부피변화는 CCl_4 와 CH_2Cl_2 에서 각각 $-3.4\text{cm}^3/\text{mol}^4$, $-3\text{cm}^3/\text{mol}^5$ 이다. 그리고 헥사메틸벤젠과 TCNE 사이의 부피변화는 CCl_4 , CH_2Cl_2 에서 각각 $-14.1\text{cm}^3/\text{mol}^4$, $-12\text{cm}^3/\text{mol}^5$ 로, 약간씩은 변화하지만 거의 비슷한 값을 보여 주었다. 전하이동 착물의 형성에 있어서 압력에 따른 용매의 영향은 굴절률과 유전상수에 의해 영향을 미친다는 견해로부터 본 연구에 사용된 CHCl_3 의 영향 역시 CCl_4 , CH_2Cl_2 와 거의 비슷할 것이라 예상할 수 있다. 방향족 화합물과 TCNE 사이의 전하이동 착물의 생성에서 방향족 화합물의 결합자가 증가할수록 부피 변화가 음의 방향으로 커진다고 이미 보고되어 있다⁴⁻⁶. 그러나, BA-TCNE 착물의 부피변화는 절대치에서 Toluene-TCNE 의 부피변화보다 크게 감소하였고 결합자가 없는 벤젠-TCNE 착물의 값보다도 훨씬 작게 관찰되었다. Suzuki 등⁷에 의하면 포름산 이합체간에 수소결합이 1mol 형성될때 부피변화는 약 $-7\text{cm}^3/\text{mol}$ 이다. 이와같은 사실로 미루어 보면, 순수한 BA 분자간에 존재하는 수소결합이 BA 가 TCNE 와 전하이동 착물이 됨으로써 수소결합이 상당히 깨어지거나 혹은 약해짐을 의미하고 있다. 이는 BA 가 π 전자를 TCNE 에 줌으로써 히드록실기에 있는 산소원자의 전자밀도가 감소하기 때문이거나 혹은 벤젠고리 평면에 TCNE 가 존재함으로써 구조적으로 수소결합을 방해하기 때문일 것이다. 그러나, 구조적인 방해 효과는 히드록실기가 벤젠고리 평면과 상당히 멀어져 있다는 점 때문에 그 근거가 전자에 비해서 약하다.

결국, BA-TCNE 전하이동 착물도 다른 전하이동 착물과 거의 모든 행동이 비슷하지만, ΔV 값에 있어서 상당히 큰 차이가 있는 것은 수소 결합 때문으로 생각된다.

인 용 문 헌

1. H. W. Offen, *J. Chem. Phys.*, **42**, 430 (1965).
2. H. W. Offen and A. H. Kadhim, *J. Chem. Phys.*, **45**, 269(1966).
3. E. V. Voigt, *J. Phys. Chem.*, **70**(2), 598(1966).
4. T. Nakayama and J. Osugi, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **45**(2), 79(1975).
5. A. H. Ewald, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 733 (1968).
6. T. Nakayama, M. Sasaki and J. Osugi, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **46**(2), 57(1976).
7. S. W. Kang, Master Thesis, Korea University (1982).
8. D. M. Newitt and K. E. Weale, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3092(1951).
9. R. L. Scott, *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 787 (1956).
10. K. Suzuki, Y. Taniguchi and T. Watanabe, *J. Phys. Chem.*, **77**(15), 1918 (1973).