

고압하의 전하이동착물에 대한 물성론적 연구  
—사염화탄소 용액내에서 헥사메틸벤젠과 여러 전자받게들간의  
전하이동착물 생성에 대한 압력과 온도의 영향—

權五千<sup>†</sup> · 金明子\* · 金世柳  
한양대학교 자연과학대학 화학과  
\*한양여자전문대학 여성교양과  
(1991. 2. 20 접수)

The Physicochemical Properties on the Charge Transfer  
Complexes under High Pressure

Oh Cheun Kwun<sup>†</sup>, Myong Ja Kim\*, and Se Kyung Kim  
Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea  
\*Hanyang Women's Junior College, Seoul 133-791, Korea  
(Received February 20, 1991)

**요 약.** 헥사메틸벤젠과 1,3,5-트리니트로벤젠, 테트라클로로 파라벤조퀴논 및 테트라시아노 에틸렌간에 형성되는 전하이동착물의 안정도에 미치는 압력과 온도의 영향을 사염화탄소 용액내에서 분광광도법으로 연구하였다. 압력 및 온도증가에 따른 각계 착물들의 평형상수를 구하고 이 값으로부터 착물형성에 대한 열역학적 파라미터를 산출한 결과 헥사메틸벤젠과 각계의 전하이동착물의 상대적 안정도가 1,3,5-트리니트로벤젠 < 테트라클로로 파라벤조퀴논 < 테트라시아노 에틸렌 순으로 나타났다. 이러한 사실은 헥사메틸벤젠에 대한 그들의 상대적 산성도를 의미하며, 이 현상은 전자받게들의 음유도 효과와 입체장애 효과로 설명할 수 있다. 또 각 착물들의 압력 증가에 의한 적색이동, 온도 증가에 의한 청색이동 현상 및 압력 변화에 의한 진동자세기의 관계를 열역학 함수와 관계지워 설명하였다.

**ABSTRACT.** The effect of pressure and temperature on the stabilities of the charge transfer complexes of 1,3,5-trinitrobenzene, tetrachloro-p-benzoquinone and tetracyanoethylene with hexamethylbenzene in carbon tetrachloride has been investigated by spectrophotometric measurements. The equilibrium constants for the formation of the complexes were obtained at various temperature and pressure, and thermodynamic parameters for the formation of the charge transfer complexes are calculated from these values. The relative stabilities of charge transfer complexes with hexamethylbenzene increase in the order; 1,3,5-trinitrobenzene < tetrachloro-p-benzoquinone < tetracyanoethylene. This may be regarded as an order of relative acidity of these compounds in complexation with hexamethylbenzene and is explained in terms of the negative inductive effect of the  $\pi$  acceptors. The red-shift at higher pressure, the blue-shift at higher temperature and the relation between pressure and oscillator strength are discussed on the basis of thermodynamic functions.

서 론

1950년대에 사염화탄소 용액내에서 벤젠과 요오드 사이의 분자착물을 분광광도법으로 연구한 이래

로<sup>1</sup> 여러 가지 분자계에 있어서 착물형성에 대한 열역학적 연구가 이루어졌다<sup>2-4</sup>. Mulliken<sup>5</sup>의 이론이 나온 후 전자주계와 전자받게 사이에 생성되는 전하

이동착물의 형성은 외부에서 가해지는 압력과 온도의 영향을 받아 반응물의 에너지준위가 변화하고 이들 준위의 입자수 분포가 변화하여 착물의 안정도와 전하이동 에너지가 영향을 받을 것으로 예상되어 고온, 고압 하에서의 연구가 활발히 이루어졌다<sup>6-9</sup>. 또 Kwun 등<sup>10,11</sup>과 Scholtz<sup>12</sup>는 여러 온도와 압력 조건 하에서 전하이동착물에 대한 물성을 연구하였다. 최근에 와서 Poh<sup>13</sup>와 Fukuzumi 등<sup>14,15</sup>은 전하이동착물에 대한 안정도를 Hammett 치환기 효과와 전자주계에 대한 이온화 퍼텐셜과의 관계로 설명하였다.

전하이동착물 형성의 압력에 따르는 변화는 전자주계와 전자받개 사이의 에너지준위의 전이에 따라 conjugate system의 확대를 가져오므로 흡광도의 증가로 나타나고 적색 이동현상이 일어나며, 온도의 상승은 전하이동착물의 흡수 스펙트럼에서 청색 이동현상이 일어나는 원인으로 관측되었다<sup>8,10,11</sup>.

여기서는  $\pi$ - $\pi$  전하이동착물을 연구하였으며 전자주계로는 헥사메틸벤젠을 그리고 전자받개로는 상대적 산성도가 비교적 차이가 크며 착물 부피가 상당히 큰 1,3,5-트리니트로벤젠, 테트라클로로 파라벤조퀴논 및 테트라시아노 에틸렌을 택하여 이들 간 전하이동착물 형성에 있어서 압력과 온도의 영향을 연구하게 되었다. 용매로는 사염화탄소를 사용하고 압력은 1, 200, 500, 1000 및 1400 bar, 그리고 온도는 25, 40 및 50°C를 사용하였다. 각 조건에서 나타난 흡수 스펙트럼으로부터 평형상수  $K$ ,와  $\Delta V$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  및  $\Delta S$ 를 산출하여 각계에 대한 열역학적 성질을 비교 고찰하였다. 또한 각 조건에서 얻은 흡수 스펙트럼으로부터 압력 증가에 따른 적색이동, 온도상승에 따른 청색이동 및 진동자 강도를 결정하여 압력과 온도의 영향을 검토하였고, 일정한 전자주계 즉 헥사메틸벤젠과  $\pi$ -전자받개들의 착물형성을 입체장애 효과와 전자친화도에 의거하여 비교 고찰하였으며 불성론적 결과를 종합하여 보았다.

## 실 험

**시약의 정제 및 용액의 제조.** 사염화탄소(Reagent grade, Merck, Germany)는 무수 염화칼슘으로 탈수하고 Todd Column에서 분별 증류 하였으며,

그 때의 비점과 굴절률은 76.9°C와 1.4595<sup>20</sup>였다. 헥사메틸벤젠(Ultra pure grade, Tokyo Kasei, Japan)은 정제하지 않고 사용하였다. 1,3,5-트리니트로벤젠(Extra pure grade, Tokyo Kasei, Japan)과 테트라클로로 파라벤조퀴논(Extra pure grade, Tokyo Kasei, Japan)은 에탄올로 재결정화시켜 사용하였다. 녹는점은 각각 122.5°C와 289.6°C였다. 테트라시아노 에틸렌(Extra pure grade, Tokyo Kasei, Japan)은 클로로벤젠으로 재결정화시켜 정제하였고 녹는점은 199~200°C였다. 사용한 모든 용액은 실온에서 일관적 제조법에 따라 만들어졌다.

**흡광도의 측정.** 여러 온도와 압력하에서 자외선 분광기(Varian Techtron, Co., Superscan 3)로 착물의 스펙트럼을 얻기 위하여 고압 분광 셀을 제작하여 측정하였다<sup>8,16</sup>. 사염화탄소 용매 중의 헥사메틸벤젠(HMB)과 트리니트로벤젠(TNB), 테트라클로로 파라벤조퀴논(TCB) 및 테트라시아노 에틸렌(TCNE)의 흡광도는 blank로서 용매인 사염화탄소를 사용하여 250~720 nm의 파장범위에 걸쳐서 측정하였다. HMB 용액과 TNB 용액을 같은 부피 비로 혼합한 후 흡광도를 측정하였고, 이 경우 blank로는 TNB 용액과 혼합하였을 때와 같은 농도인 HMB 용액을 사용하였다. HMB-TNB 계에서의 HMB의 농도는 5.8, 7.0, 8.2 및  $9.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , TNB 농도는 6.52, 7.82 및  $9.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  이고, HMB-TCB 계에서의 HMB의 농도는 5.1, 6.3, 7.5 및  $8.7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , TCB의 농도는 4.82, 6.02 및  $7.23 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 이며, HMB-TCNE 계에서의 HMB의 농도는 4.2, 5.5, 6.8 및  $8.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  이고 TCNE의 농도는 0.87, 1.31 및  $1.75 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  이 되도록 하여 각계에 있어서 용액의 농도를 짝지워 측정하였다. 실험온도는 25, 40 및 50°C로 하고 각 온도에 대하여 1, 200, 500, 1000 및 1400 bar의 압력에서 실험하였다. 실험한 모든 계에 있어서 착물의 흡광도는 대체로 390~530 nm 부근의 파장에서 흡수 최대를 보였다.

## 결과 및 고찰

**전하이동착물 형성에 관한 평형상수, 흡수계수 및 부피변화.** 사염화탄소 중의 HMB-TNB, HMB-TCB,

HMB-TCNE 각 계에서 나타난 흡수 최대 피이크는 용액내에서 착물이 형성되었기 때문에 나타난 것으로 생각하여 착물 생성에 대한 평형상수  $K_c$ 와 흡수 최대에서의 착물의 흡수계수  $\epsilon$ 을 전 연구자들이 사용한 식<sup>8,10,11,16</sup>으로 구하였다. 25°C, 1 bar에서의 용액의 밀도와 실험온도, 압력에서의 용액의 밀도비인  $\rho/\rho_0$ 값은 용액이 물을 경우에는 용매의  $\rho/\rho_0$  값과 거의 같다는 것이 알려져 있으므로 본 연구에서는 용매인 사염화탄소에 대한 Bridgman 데이터<sup>17</sup>의 값을 사용하였다. 사염화탄소 용액내에서 HMB-TNB, HMB-TCB 및 HMB-TCNE에 대하여 25, 40 및 50°C의 온도와 1, 200, 500, 1000 및 1400 bar의 압력에서 측정하여 얻은 데이터로부터 전하이동착물 형성에 대한 평형상수  $K_c$ 와 흡광계수  $\epsilon$ 의 값을 구하여 흡수 최대 파장  $\lambda_{max}$ 와 함께 Table 1에 종합하였다. 각 계에서의  $K_c$  값은 일정한 온도에서 압력이 증가함에 따라 증가하고 있으며(Fig. 1) 일정한 압력에서는 온도 상승에 따라 감소함을 나타내고 있다.  $\lambda_{max}$ 는 압력 증가에 따라 적색 이동술, 온도 상승에 따라 청색 이동술을 보이며 이러한 경향은 이미 보고 된 바 있다<sup>9</sup>.

전하이동착물들은 Lewis 산과 Lewis 염기 사이의

상호작용을 나타내므로 일정한 전자주게 HMB에 대하여  $\pi$ -전자받게들 사이의 전하이동착물 생성에 대한 상대적 안정도 순서가 TNB<TCB<TCNE로

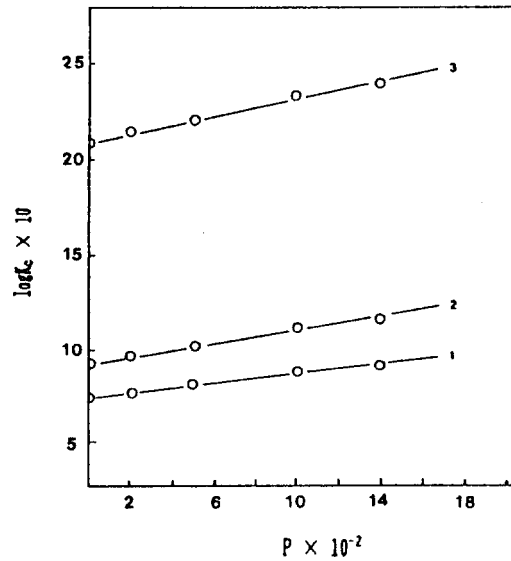


Fig. 1. Pressure dependence of log  $K_c$  for charge transfer complexes between HMB and  $\pi$ -acceptors at 25°C. 1: TNB, 2: TCB, 3: TCNE

Table 1. Wavelengths of maximum absorption, molar extinction coefficients and equilibrium constants for the formation of charge transfer complexes between hexamethylbenzene and some acceptors in carbon tetrachloride at various pressures and temperatures

Temp.(°C)	Press.(bar)	TNB			TCB			TCNE		
		$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon$	$K_c$	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon$	$K_c$	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon$	$K_c$
25	1	390.6	2289	5.95	516.0	2380	9.01	536.0	5278	123
	200	391.7	2309	6.29	517.5	2472	9.63	536.5	5392	138
	500	393.4	2381	6.63	519.1	2582	10.7	537.3	5511	156
	1000	395.3	2481	7.30	522.3	2793	12.4	538.5	5735	196
	1400	396.5	2579	8.01	523.9	2985	13.7	539.0	6007	222
40	1	389.1	2339	5.20	514.9	2392	6.97	534.6	5290	90.2
	200	390.0	2380	5.41	516.0	2487	7.24	534.7	5361	98.3
	500	391.3	2411	5.85	517.4	2597	7.84	535.7	5450	111
	1000	392.8	2500	6.25	520.3	2825	8.29	536.6	5602	139
	1400	393.7	2604	6.70	521.6	2967	9.63	536.9	5934	150
50	1	388.2	2350	4.83	514.1	2404	6.07	533.6	5304	72.6
	200	388.9	2396	4.98	515.1	2493	6.30	533.9	5420	78.5
	500	390.0	2429	5.26	516.2	2604	6.80	534.5	5540	88.1
	1000	391.2	2528	5.60	518.7	2857	7.61	535.2	5763	104
	1400	391.8	2630	5.84	520.0	2985	8.10	535.6	6044	113

Table 2. Fraction of dative structure and electron affinities of  $\pi$ -acceptors

C-T complexes	Fraction of dative structure (%)	Electron affinity of acceptor (eV)
HMB-TNB	3.8	1.73
HMB-TCB	4.8	2.48
HMB-TCNE	6.7	2.77

나타났다. 전자주개와 전자받개 사이에 형성되는 분자착물은 바닥상태에서 nonbonded 구조와 dative 구조 사이의 공명에 의하여 안정화 된다<sup>18</sup>. 따라서 HMB와  $\pi$ -전자받개들 사이에 형성되는 착물의 상대적 안정도는 dative 구조가 기여하는 상대적 크기에 영향을 받는다. Poh 등<sup>13</sup>은 Hammett  $\rho$  value를 사용하여 분자착물에 있어서의 dative 구조가 기여하는 분율을 계산하였는데 다음과 같은 관계식을 사용하였다.

$$F = \rho_{CT} / \rho_{R0} \quad (1)$$

이 분자착물들의 dative 구조에 대한 기여도를 Table 2에 실었다. 여기서  $\rho_{CT}$ 는 분자착물의 평형상수와 관계있는 Hammett  $\rho$ 값이고,  $\rho_{R0}$ 는 양전하를 갖는 전자주개에 대한 Hammett  $\rho$ 값이다.

Mulliken<sup>18</sup>에 의하면 전하이동착물들이 갖는 전하이동 에너지는 전자주개의 이온화 에너지와 전자받개들의 전자친화도에 관계되며 착물의 분광학적 성질들을 가지고 이것을 논할 수 있다. 따라서 HMB와의 착물형성에 있어서 분자착물들의 상대적 안정도는 전자받개들의 전자 친화도에 따라 영향을 받을 것으로 생각된다. Chen과 Wentworth<sup>15</sup>에 의하여 계산된 전하이동착물들에 대한 전자친화도 값을 Table 2에 함께 인용 수록하였다. 본 연구에서 HMB-TCNE 계의 분자착물의 경우에  $K_f$  값이 다른 분자착물보다 훨씬 크게 나타났는데 이는 TCNE 계의 경우 전자친화도가 가장 크고 dative 구조에 대한 기여도가 크기 때문이며 또 TNB 및 TCB 같은 전자받개들의  $\pi$  결합은 벤젠고리의 공명에 의하여 안정화되는 반면 TCNE의  $\pi$  결합은 이런 효과가 없기 때문인 것으로 생각된다.

HMB와 TNB, TCB 그리고 TCNE 사이에 전하이동착물이 형성될 때의 몰 부피변화  $\Delta V$ 는 다음과

Table 3. Comparison of volume change ( $-\Delta V$ , cm<sup>3</sup>·mole<sup>-1</sup>) on the formation of charge transfer complexes between hexamethylbenzene and acceptors in carbon tetrachloride at several temperatures

Temp. (°C)	TNB	TCB	TCNE
25	6.47	8.52	13.9
40	5.69	6.26	12.0
50	4.44	5.33	10.9

같이 평형상수의 압력의존으로부터 계산하였다.

$$\left[ \frac{\partial \ln K_f}{\partial P} \right]_T = - \frac{\Delta V}{RT} \quad (2)$$

또  $\log K_f$ 와  $P$  사이의 관계를 Fig. 1에 나타내었고, 1 bar에서의 각계의 몰 부피변화  $\Delta V$  값을 Table 3에 나타내었다. 전자주개와 전자받개들로부터 전하이동착물이 형성될 때의 부피변화  $\Delta V$ 는  $\Delta V = V_c - (V_D + V_A)$ 로 정의한다. 여기서  $V_c$ ,  $V_D$ ,  $V_A$ 는 각각 착물, 전자주개 그리고 전자받개의 몰 부피를 나타낸다. 본 연구결과는 모든 계에서  $\Delta V < 0$ 인 것으로 나타났으므로  $V_c < (V_D + V_A)$ 임을 알 수 있으며 Table 3에서 보는 바와 같이  $|\Delta V|$  값이 TCNE > TCB > TNB 순으로 감소하고 있는데 이것은 TCNE의 경우가 다른 전자받개들 보다 더 단단한 착물을 이루고 있음을 의미한다. 이런 현상은 상기의 결과들(dative 구조의 기여도, 전자친화도 및 평형상수값)과 일치하고 있다. 또한 온도가 상승함에 따라  $|\Delta V|$  크기는 모든 물질에 대하여 감소하고 있는데 이것은 전자주개-전자받개 사이에 분자착물의 안정도가 온도가 상승함에 따라 약화됨을 뜻한다. 온도와 압력에 따라 착물형성의  $\Delta V$ 가 변한다는 사실은 고체 상태에서 Wallwork<sup>19</sup>에 의해 X-선 회절에 의해서 연구되었고, 착물의 두 성분 사이의 부피를 van der Waal's의 반지름과 Wallwork의 거리를 사용하여 고찰한 바 있다.

**착물형성의 열역학 함수.** 전하이동착물 형성에 따르는 자유에너지 변화  $\Delta G$ , 엔탈피 변화  $\Delta H$  및 엔트로피 변화  $\Delta S$ 는 평형상수로부터 계산하여 Table 4에 종합하였다.  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  및  $\Delta S$ 가 압력이 증가함에 따라 그 차이의 크기가 커짐을 알 수 있다. 이는 압력이 증가하면 착물의 결합강도가 증가하여

더욱 안정된 착물을 형성함을 말해준다. HMB와  $\pi$ -전자받개 중 TNB와 TCB의 경우에는  $\pi$ -전자가 벤젠고리 주위의 치환기들의 음유도 효과에 의하여 결합강도가 증가하는 반면 TCNE의  $\pi$ -전자는 시아노기의 음유도 효과에 의해서 직접 전자밀도가 감소되기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 HMB-

TCNE의 경우가 가장 단단한 결합을 이룸을 알 수 있다. 이 결과를 뒷받침하기 위하여 각 분자착물에 대한  $\Delta H$ 와  $\Delta S$ 와의 관계를 Fig. 2에 나타내었다.

Table 4. Thermodynamic functions of charge transfer complexes between hexamethylbenzene and acceptors in carbon tetrachloride at various pressures and 25°C

Parameter	Press.(bar)	TNB	TCB	TCNE
$-\Delta H$ (kJ·mole <sup>-1</sup> )	1	6.69	11.7	18.1
	200	7.38	12.6	18.4
	500	7.59	14.0	18.7
	1000	8.56	15.4	19.8
	1400	9.76	16.3	21.5
$-\Delta G$ (kJ·mole <sup>-1</sup> )	1	4.43	5.56	12.0
	200	4.57	5.71	12.2
	500	4.73	5.91	12.5
	1000	4.95	6.27	13.1
	1400	5.18	6.50	13.4
$-\Delta S$ (J·mole <sup>-1</sup> ·deg)	1	7.61	20.6	20.7
	200	9.42	23.4	20.8
	500	9.62	27.3	21.0
	1000	12.1	30.8	23.6
	1400	15.4	33.1	27.0

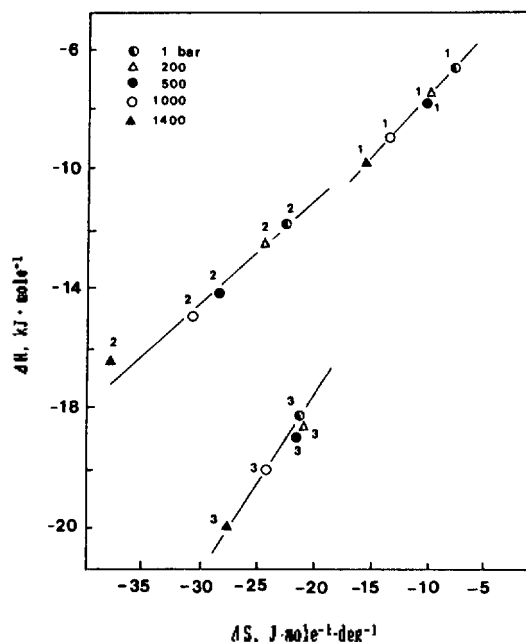


Fig. 2. The isokinetic relationship for charge transfer complexes between HMB and  $\pi$ -acceptors. 1: TNB, 2: TCB, 3: TCNE

Table 5. Thermodynamic properties of charge transfer complexes between hexamethylbenzene and acceptors in carbon tetrachloride at 25°C and various pressures

Acceptors	Trinitrobenzene					Tetrachloro-p-benzoquinone					Tetracyanoethylen				
	1	200	500	1000	1400	1	200	500	1000	1400	1	200	500	1000	1400
1. P															
2. $\Delta V$	-6.47	-6.05	-5.42	-4.37	-3.53	-8.52	-8.20	-7.73	-6.94	-6.31	-13.9	-12.9	-11.3	-8.76	-6.70
3. $(\partial\Delta V/\partial T) \cdot 10^2$	7.89	7.09	5.85	3.81	2.16	12.9	12.0	10.8	8.60	6.91	12.1	10.8	8.13	4.52	1.48
4. $\Delta H$	-6.69	-7.38	-7.59	-8.56	-9.76	-11.7	-12.6	-14.0	-15.4	-16.3	-18.1	-18.4	-18.7	-19.8	-21.5
5. $\partial\Delta H/\partial P$	-3.04	-2.75	-2.32	-1.59	-1.01	-4.76	-4.45	-4.04	-3.30	-2.72	-5.06	-4.57	-3.60	-2.25	-1.13
6. $(\Delta V - T\partial\Delta V/\partial T) \cdot 10^{-1}$	-3.00	-2.72	-2.29	-1.57	-1.00	-4.70	-4.40	-3.99	-3.26	-2.69	-5.00	-4.50	-3.55	-2.22	-1.11
7. $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$	-6.69	-7.26	-7.32	-8.12	-9.26	-11.7	-12.4	-13.6	-14.7	-15.4	-18.0	-18.1	-18.2	-18.9	-19.4
8. $\partial\Delta U/\partial P$	-2.38	-2.14	-1.77	-1.15	-0.65	-3.90	-3.62	-3.26	-2.60	-2.08	-3.71	-3.26	-2.46	-1.36	-0.45
9. $-T\partial\Delta V/\partial T - P\partial\Delta V/\partial P$	-23.5	-21.2	-17.4	-11.4	-6.40	-38.5	-35.8	-32.2	-25.7	-20.6	-36.0	-32.2	-24.3	-13.4	-4.40
10. $\Delta G$	-4.43	-4.57	-4.73	-4.95	-5.18	-5.56	-5.71	-5.91	-6.27	-6.50	-12.0	-12.2	-12.5	-13.1	-13.4
11. $\Delta S$	-7.64	-9.41	-9.62	-12.1	-15.4	-20.5	-23.4	-27.1	-30.7	-33.0	-20.7	-20.8	-21.0	-23.7	-27.0
12. $-\partial\Delta G/\partial T$	-7.58	-9.43	-9.60	-12.1	-15.4	-20.6	-23.1	-27.1	-30.6	-32.9	-20.4	-20.8	-20.8	-22.5	-23.5
13. $(\partial\Delta S/\partial P) \cdot 10^3$	-8.00	-7.17	-5.94	-3.85	-2.19	-13.1	-12.1	-10.9	-8.71	-6.98	-12.3	-11.0	-8.24	-4.59	-1.51

이들 각 착물형성에 관한  $\Delta H$ 와  $\Delta S$  사이에는 모두 등속관계를 보여주고 있으며, 이 때 각 등속온도는 TNB ;  $T_{iso}=394^\circ\text{K}$ , TCB ;  $T_{iso}=375^\circ\text{K}$  및 TCNE ;  $T_{iso}=510^\circ\text{K}$ 이다. 본 연구에서는 등속온도가 실험온도보다 높게 나타나고 있는데 이러한 현상은 엔탈피 지배반응의 특징임을 알 수 있다<sup>20</sup>. 주어진 온도에서 착물형성의  $K_c$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.  $\ln K_c = a + bP + cP^2$ . 따라서  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  및  $\Delta S$ 를  $P$ 에 대한 2차 함수로 가정하여 Table 4로부터 유도된 열역학 성질의 값이 Table 5에 종합되었다.  $\Delta V$ 는 (2)식으로부터  $P$ 에 대한  $\ln K_c$ 의 미분계수에  $RT$ 를 곱하여 각 압력에서의 값이 얻어졌고, 각 온도에서의  $\Delta V$ 로부터  $\partial V/\partial T$ 의 값을 얻었다.  $\Delta H$ 와  $\Delta U$ 의  $P$ 에 대한 관계로부터  $\partial \Delta H/\partial P$  및  $\partial \Delta U/\partial P$ 의 값을 얻었는데 Table 5에서 보는 바와 같이 각 착물에 대하여  $\partial \Delta H/\partial P$ 와  $\Delta V - T \cdot \partial \Delta V/\partial T$ ,  $\partial \Delta U/\partial P$ 와  $-T \cdot (\partial \Delta V/\partial T) - P(\partial \Delta V/\partial P)$  및  $\Delta S$ 와  $-(\partial \Delta G/\partial T)$  사이에는 서로 비슷한 값을 나타내고 있다. 이같은 결과는 압력 증가에 의해 착물의 안정도도 증가함을 알 수 있다.

**압력 · 온도 이동과 진동자 강도.** HMB와 TNB, TCB 및 TCNE 사이의 전하이동착물들의 압력 증

가에 의한 흡수 최대의 적색이동과 온도상승에 의한 청색이동 양이 Table 6과 7에 각각 나타나 있다. Table 6에서 압력 이동은 온도의 상승과 함께 감소하며 전자받게의 전자친화도가 증가함에 따라 감소함을 나타내고 있는데, 이것은 착물형성을 촉진하는데 관여하는 외부 압력의 효과를 나타내는 척도로 설명된다. 즉 온도가 상승하면 각 성분 사이의 반발이 증가되어 착물형성을 방해하는 결과를 가져오며 또한  $\pi$ -전자받게의 전자친화도가 증가함에 따라 이동의 양이 감소하는데 이는 1 bar에서 단단히 결합된 전자받게는 압력증가에 많은 영향을 받지 않지만 덜 안정된 결합이 이루어진 착물은 압력 증가에 따라 이동의 영향을 많이 받고 있다고 설명 할 수 있다. HMB와 여러  $\pi$ -전자받게들 사이의 전하이동착물에 대하여 진동자 강도  $f$ 가 계산되어<sup>21</sup> Table 8에 나타나 있다. 실험된 모든 경우에 주어진 온도에서의  $f$ 값은 압력이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고 있는데 이것은 압력과 함께 밀도가 증가하는 현상과 일치하고 있다. 모든 경우에  $\partial f/\partial P$  값을 비교한 것이 Fig. 3에 나타나 있으며 25, 40 및  $50^\circ\text{C}$ 에서의 TNB의 경우  $\partial f/\partial P$ 값은 5.35, 6.94 및  $7.77 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ 이고 TCB의 경우에는 7.37, 9.19 및  $9.68 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ 이고

Table 6. Comparison of the pressure shift of absorption maxima,  $(\nu_1 - \nu_p)_{\max}$  in  $\text{cm}^{-1}$  of charge transfer complexes between hexamethylbenzene and some acceptors in carbon tetrachloride at several temperatures

Temp.( $^\circ\text{C}$ )	Press.(bar)	TNB	TCB	TCNE
25	1	0	0	0
	200	71.9	56.1	17.4
	500	182	115	45.2
	1000	304	235	86.6
	1400	381	292	107
40	1	0	0	0
	200	59.3	41.5	13.4
	500	145	92.1	38.4
	1000	242	201	69.7
	1400	300	249	84.6
50	1	0	0	0
	200	46.3	37.8	10.5
	500	119	79.2	31.6
	1000	198	175	55.5
	1400	247	219	70.1

Table 7. Comparison of the temperature shift of absorption maxima,  $(\nu_1 - \nu_{25})_{\max}$  in  $\text{cm}^{-1}$  of charge transfer complexes between hexamethylbenzene and some acceptors in carbon tetrachloride at various pressures

Press.(bar)	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	TNB	TCB	TCNE	
1	25	0	0	0	
	40	98.7	41.4	56.3	
	50	158	71.7	83.9	
	200	25	0	0	0
		40	111	56.1	60.3
50		184	89.0	94.3	
500	25	0	0	0	
	40	136	65.0	65.1	
	50	222	108	99.5	
1000	25	0	0	0	
	40	161	76.4	72.2	
	50	265	132	115	
1400	25	0	0	0	
	40	179	85.0	77.0	
	50	293	145	121	

Table 8. Oscillator strength of charge transfer bands,  $f \times 10^2$ , for complexes between hexamethylbenzene and some acceptors

Temp. (°C)	Press.(bar)	TNB	TCB	TCNE
25	1	6.62	4.90	13.0
	200	6.73	5.10	13.2
	500	6.93	5.29	13.4
	1000	7.17	5.58	13.9
	1400	7.37	5.99	14.3
40	1	6.80	4.96	13.1
	200	6.88	5.13	13.3
	500	7.14	5.40	13.6
	1000	7.43	5.87	13.8
50	1400	7.77	6.24	14.6
	1	6.96	5.05	13.3
	200	7.04	5.24	13.5
	500	7.32	5.52	13.8
	1000	7.70	6.02	14.4
	1400	8.02	6.40	15.0

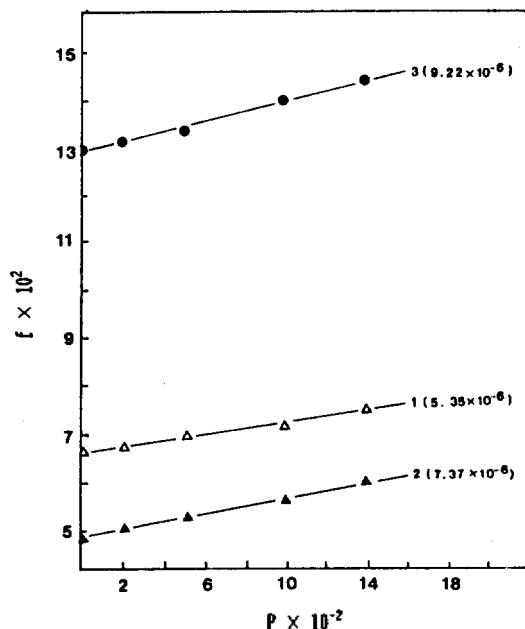


Fig. 3. Pressure dependence of oscillator strength for charge transfer complexes between HMB and  $\pi$ -acceptors at 25°C. 1: TNB, 2: TCB, 3: TCNE.

TCNE는 9.22, 9.73 및  $11.1 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ 이었다. Fig. 4는 HMB과 TNB, TCB 및 TCNE 계에 대하여 압력 증가에 의한 적색이동과 착물형성의 자유에너지가

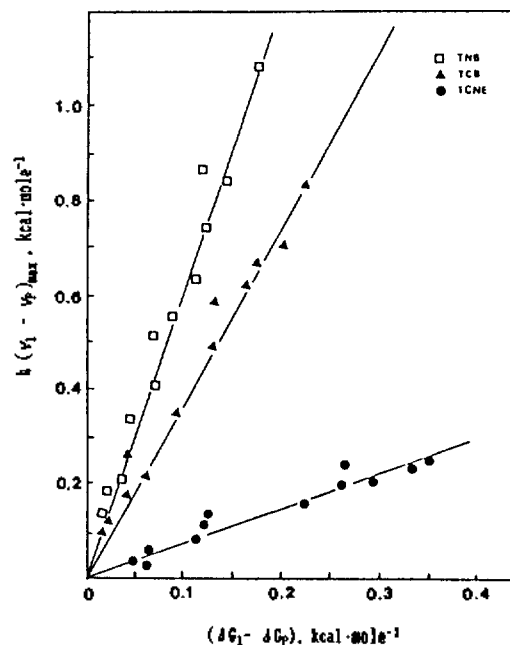


Fig. 4. Correlation between the difference of electron transfer energies,  $h\nu_{\max}$  and the difference of free energy,  $\Delta G$  of complex formation for pressure variation in the HMB-several  $\pi$ -acceptors systems.

압력이 증가함에 따라 변하는 관계<sup>6</sup>를 나타낸 것이며, 서로 다른 압력하에서의  $\lambda_{\max}$ 의 적색이동의 크기를  $\Delta G$ 에 대한 변화로 플로트한 것이다. 압력 변화에 대하여 모두 직선 관계를 보여주고 있으며, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial(h\nu_{\max})}{\partial P} = A \cdot \frac{\partial(\Delta G)}{\partial P} \quad (3)$$

HMB과  $\pi$ -전자받게들 사이의 각 착물에 대하여 A의 값은 TNB의 경우 5.76, TCB는 3.66, TCNE는 0.72 이었다. 만일 바닥 상태에서의 퍼텐셜의 깊이 변화가  $\Delta G$ 의 변화에 의해서 표현된다면 식 (3)의 A 값 으로부터 착물의 바닥상태와 여기상태에서의 퍼텐셜의 변화를 예측할 수 있다. 이러한 사실은 압력 변화에 따라  $\Delta G$ 가 달라지면 전자전이 에너지도 일정한 비율로 변한다는 것을 나타내며 착물형성의 평형상수와 흡수 최대피크의 적색이동과 관계가 있다. 따라서 압력이 증가되면 전자주게와 전자받게 사이의 상호작용( $K_s$ 의 증가)이 증가되므로 전자전

이는 그 만큼 더 작게( $h\nu_{\max}$ 의 감소)된다. 따라서 일정한 HMB에 대하여  $\pi$ -전자받개들 사이에 형성되는 전하이동착물에 대한 상대적 안정도 순서, 즉  $\text{TNB} < \text{TCB} < \text{TCNE}$ 와 잘 일치한다.

### 인 용 문 헌

1. H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703(1949).
2. R. M. Keeper and L. J. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, (a) **72**, 4677(1950); (b) **72**, 5170(1950); (c) **73**, 462(1951); (d) **74**, 4500(1952).
3. N. J. Rose and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6138 (1959).
4. R. Foster, "Organic Charge-Transfer Complexes", Academic Press, London, 1969.
5. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 811(1952).
6. W. H. Bentley and H. G. Drickmer, *J. Am. Phys.*, **42**, 1573(1965).
7. A. H. Ewald and J. A. Scudder, *J. Phys. Chem.*, **76**, 249(1972).
8. O. C. Kwun and H. Leutz, *Zeit. Physik. Chem. N. F.*, **96**, 177(1975).
9. A. H. Ewald, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 733(1968).
10. O. C. Kwun and J. R. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **27**(1), 9(1983).
11. O. C. Kwun and J. R. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **6**(4), 186(1985).
12. B. Scholz, Dissertation, Karlsruhe University, 1974.
13. B. L. Poh, *Can. J. Chem.*, **57**(12), 1418(1979).
14. S. Fukuzumi and J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **46**(21), 4116(1981).
15. E. C. M. Chen and W. E. Wentworth, *J. Chem. Phys.*, **63**(8), 3183(1975).
16. O. C. Kwun and M. J. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **32**(6), 513(1988).
17. P. W. Bridgman, "Collected experimental papers", 89-2431, volume IV(1964).
18. R. S. Mulliken and W. B. Person, *Anu. Rev. Phys. Chem.*, **13**, 107(1962).
19. S. C. Wallwork, *J. Chem. Soc.*, 496(1961).
20. J. E. Leffler and E. Grunwald, "Rate and Equilibria of Organic Reaction", John Wiley and Sons, New York(1963).
21. H. Tsubomur and R. P. Lang, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2085(1961).