

## ESR 分光法에 의한 Anthraquinone 置換體의 음이온 라디칼에 대한 超微細 分離常數의 測定과 理論的 解釋

洪大一 · 金庚燦<sup>†</sup> · 金昌鎭<sup>‡</sup> · 李甲龍<sup>§</sup>

啓明大學校 自然科學大學 化學科

<sup>†</sup>啓明大學校 自然科學大學 物理學科

<sup>‡</sup>大邱大學校 自然科學大學 化學科

<sup>§</sup>曉星女子大學校 師範大學 化學教育科

(1993. 8. 31 접수)

## The Measurement of Hyperfine Splitting Constants and Theoretical Assignment for Substituted Anthraquinone Radical Anions by ESR Spectroscopy

Daeil Hong, Kyung Chan Kim<sup>†</sup>, Chang Jin Kim<sup>‡</sup>, and Gab Yong Lee<sup>§</sup>

Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

<sup>†</sup>Department of Physics, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

<sup>‡</sup>Department of Chemistry, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea

<sup>§</sup>Department of Chemical Education, Hyosung Women's University, Kyungsan 713-702, Korea

(Received August 31, 1993)

**요 약.** Anthraquinone 치환체인 1,4-DHAQ, 1,5-DHAQ, 1,8-DHAQ 및 1,8-DCAQ 등을 2-propanol (PrOH)과 triethylamine(TEA)의 혼합용매에 녹여 레이저 광환원 반응에 의하여 생성되는 세미퀴논의 음이온 라디칼을 ESR 분광기로 측정하였다. 또한 이들 치환체 라디칼의 초미세 구조선으로부터 초미세 분리상수를 얻어, 그 값을 이용한 컴퓨터 모의실험에 의하여 초미세분리상수(hfsc)를 결정하였다. 뿐만 아니라 측정된 ESR 스펙트럼의 초미세 분리상수를 지정하기 위하여 EHMO법으로  $\pi$  스핀밀도를 계산하였다.

**ABSTRACT.** Substituted anthraquinone radical anions, which were formed by laser flash photo-reduction of the substituted anthraquinone (1,4-DHAQ, 1,5-DHAQ, 1,8-DHAQ, 1,8-DCAQ), were studied by the electron spin resonance spectroscopy in the mixed solvents of the 2-propanol and the triethylamine. Hyperfine splitting constants (hfsc) were determined by simulating the ESR spectra. Extended Hückel Molecular Orbital (EHMO) calculations were performed to obtain  $\pi$  spin densities for these quinones. The hyperfine splitting constants could be assigned to specific protons on the basis of  $\pi$  spin densities.

### 서 론

Anthraquinone(AQ)은 염료학 분야에서 잘 알려진 물질이며, 그 치환체는 모직물의 염료나 고급염료 합성의 전구체가 되고 있으며, 최근에는 우주선 재료의 도색염료의 기본물질로 알려져 있다. AQ 및 그 유도체는 염료로 많이 쓰이는 관제로 광화학과 염색공학 분야에서 관심이 높은 물질이다<sup>1</sup>.

AQ에 관한 ESR 연구로서는 DMSO(dimethylsulfoxide)와 DMF(dimethylformamide) 용매에서 알카리 금속에 의해 생성된 음이온 라디칼에 관한 연구가 보고되었다<sup>2~4</sup>. 최근에는 AQ와 phenanthraquinone (PQ)에 대한 시간분해 ESR법에 의한 연구가 보고된 바 있다<sup>5~7</sup>. AQ 유도체의 광반응에 의해 생성되는 자유라디칼에 관한 분광학적 연구결과는 보고되어

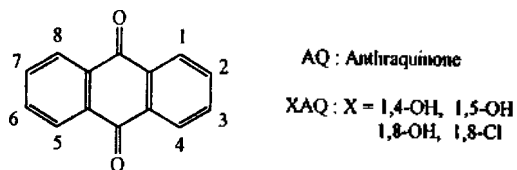


Fig. 1. Numbering of atoms in the anthraquinone (AQ) and substituted anthraquinone (XAQ).

있으나<sup>8-12</sup>, ESR법에 의한 연구는 보고된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 ESR법에 의하여 AQ 치환체 (substituted anthraquinone: XAQ)로서 Fig. 1과 같은 AQ 분자의 두 카르보닐기와 분자내에서 직접 상호작용이 예상되는 1, 4, 5, 8 위치 가운데 두 위치에 히드록시(X=-OH)기가 치환된 1,4-dihydroxy-anthraquinone(1,4-DHAQ), 1,5-DHAQ, 1,8-DHAQ 및 라디칼이 생성될 때 AQ 분자내의  $\pi$  전자밀도에 영향을 미칠 것으로 예상되는 염소원자(X=Cl)가 두 위치에 치환된 1,8-dichloroanthraquinone(1,8-DCAQ)을 택하여, 이와 같은 염료들이 광반응에서 생성되는 라디칼의 종류와 그들 양성자에 대한 초미세분리상수(hyperfine splitting constant: hfsc)를 측정하여 그 특성을 밝히고 EHMO법으로  $\pi$  스핀밀도를 계산하여 ESR 스펙트럼에서 얻은 초미세분리상수를 지정하고자 한다.

## 실 험

용매는 2-propanol(PrOH)과 triethylamine(TEA)의 혼합용매를 사용하였으며, 이 용매에 이들 치환체 용질을 포화시켜 광반응에 의하여 생성하는 자유라디칼의 ESR 스펙트럼으로부터 초미세분리상수를 측정하였다. 이때 사용한 용매는 WAKO사 특급시약을 재증류한 다음, 탈수제를 넣어 진공장치에서 진공동결건조(vacuum freeze dryer)하여 수분과 공기를 충분히 제거시켜 보관하였다. 탈수제로서 2-propanol에는 calcium hydride를 triethylamine에는 sodium metal를 각각 넣어서 진공 중에 보존하였다. AQ와 XAQ 등은 벤젠용매에서 재결정한 다음 사용할 때마다 ESR 셀 내에서 진공승화하여 사용하였다.

시료 조제는 ESR 셀에 용질을 넣고, 진공장치에 보관되어 있는 2-PrOH와 TEA를 진공증류법으로 10:1의 혼합비로 넣어 진공 봉입하였으며<sup>7</sup>, 용질의

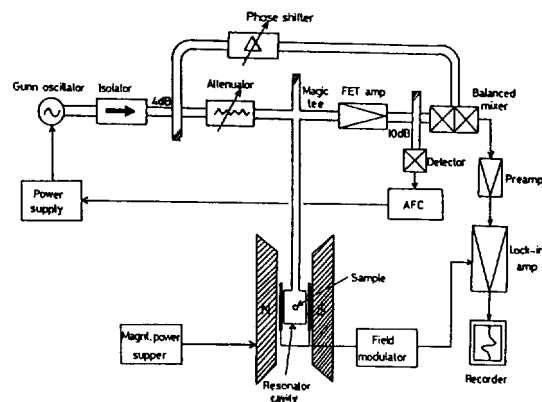


Fig. 2. Block diagram of electron spin resonance spectrophotometer.

농도는 포화용액이 약  $10^{-3}M$  정도이므로 모든 용액은 포화용액으로 하였다.

본 연구에 사용한 ESR 분광기는 Fig. 2와 같다. 마이크로파 분광기, 자동주파수조정기(automatic frequency controller), 자기장변조기(magnetic field modulator) 및 고정위상 증폭기(lock in amplifier) 등은 본 연구실에서 직접 제작하였으며, 전자석과 전원은 일본 다마카와(玉川) 제작소에 주문 제작하였다. 전자석의 균일도는 pole tip내에서  $10^{-5}$ 이며 최대 발생자기장은 7,330 gauss(G)이고, 마이크로파의 안정도는 약  $10^{-6}$ 이다. 장치의 특징은 고속 ESR 측정용으로 조립되었으며, 마이크로파 회로는 homodyne 검출기법을 사용하였다. 광원으로 사용한 질소레이저는 본 연구실에서 제작하였다.

ENDOR 스펙트럼은 외부자기장을 ESR 스펙트럼의 중심자기장에 고정해 두고 자기장 변조 대신에 주파수 변조를 사용하여 측정하였다. ESR 스펙트럼은 실온에서 측정하였으며, ENDOR 스펙트럼은  $-12^{\circ}C$ 에서 측정하였고, 광원은 질소레이저를 사용하여 공동(cavity)내의 시료셀에 충분히 조사한 다음 측정하였다. 그리고 실측된 초미세분리상수는 컴퓨터 모의실험(simulation)으로 확인하였다.

## 계 산

본 연구에서 택한 AQ 및 XAQ 분자의 기하학적 구조를 분자역학(Molecular Mechanism 2: MM2)법을 이용하여 최적화시키고 최적화된 구조로부터

Table 1. Parameters used for the extended Hückel calculations

Orbital	$H_{ii}$ [eV]	Exponent
H 1S	-13.60	1.300
C 2S	-21.40	1.625
2P	-11.40	1.625
O 2S	-32.30	2.275
2P	-14.80	2.275
Cl 3S	-30.00	2.033
3P	-15.00	2.033
3d	-9.00	2.033

얻은 파라미터를 사용하여 확장분자궤도함수법으로 각 분자들에 대해 MO를 계산하였다. 라디칼이 될 경우 한 개의 비공유 전자는 각 분자의 LUMO 궤도함수에 채워지므로 각 위치 원자의  $\pi$  스핀밀도( $\rho_i$ )는 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$\rho_i^n = (C_i^{LUMO})^2$$

본 연구에서 최적화된 구조는 모든 분자에서 평면구조로 나타났으므로 각 위치의  $\pi$  스핀밀도는 분자평면(xy면)으로부터 수직인 원자궤도( $P_z$ )의 LUMO 계수의 제곱으로 취하여 계산하였다. EHT 계산<sup>13</sup>은 수정된 Wolfsberg-Helmholtz 식<sup>14</sup>을 사용하였으며 계산에 사용된 파라미터를 Table 1에 요약하였다.

한편 실험적으로 얻은 초미세분리상수로부터 널리 알려진 McConnell 식<sup>15</sup>을 사용하여 스핀밀도를 계산하였다.

### 결과 및 고찰

#### 등가수소의 초미세분리상수

실험적으로 측정된 초미세분리상수를 Table 2에 나타내었다. 여기서 각 분자내의 원자 위치는 Fig. 1에 나타난 배치에 의한 위치이다.

대부분의 경우 분자내 원자 위치에 대한 분리상수의 지정은 실험적으로는 측정이 불가능하고 이론적으로 결정될 수 밖에 없으므로, 본 연구에서는 EHMO법으로  $\pi$  스핀밀도를 계산하여 분리상수를 지정하였다.

AQ(Anthraquinone). 2-PrOH와 TEA 10:1 혼합용매에 포화용액을 만들어 질소레이저의 광을 중

Table 2. Hyperfine splitting constants (hfsc) for anthraquinone (AQ) and the substituted anthraquinones (XAQ)

Anion radical	Carbon position	$A_{H_i}^a$	hfsc <sup>b</sup> (G)
AQ	1, 4, 5, 8	$A_{H_a}$	0.499 (4)
	2, 3, 6, 7	$A_{H_b}$	0.981 (4)
1,4-DHAQ	0 <sub>(H)</sub>	$A_{H_0}$	0.525 (2)
	5, 8	$A_{H_c}$	0.525 (2)
1,5-DHAQ	6, 7	$A_{H_b}$	1.052 (2)
	2, 3	$A_{H_c}$	2.269 (2)
	0 <sub>(H)</sub>	$A_{H_0}$	0.376 (2)
	3, 7	$A_{H_a}$	1.080 (2)
1,8-DHAQ	4, 8	$A_{H_b}$	1.456 (2)
	2, 6	$A_{H_c}$	1.903 (2)
	0 <sub>(H)</sub>	$A_{H_0}$	0.217 (2)
	3, 6	$A_{H_c}$	1.039 (2)
1,8-DCAQ	4, 5	$A_{H_b}$	1.042 (2)
	2, 7	$A_{H_c}$	1.425 (2)
	2, 7, 4, 5	$A_{H_a}$	0.665 (4)
	3, 6	$A_{H_b}$	1.330 (2)

<sup>a</sup>Symbols of hyperfine splitting constants for the proton species. <sup>b</sup>Values in parenthesis represent the numbers of equivalent hydrogens.

분히 조사한 다음 최종 생성된 라디칼을 cwESR(continuous wave ESR)로 측정하였다. 그 결과 Fig. 3(A)와 같이 11개 선의 스펙트럼을 얻었다. 스펙트럼의 초미세구조를 분석하기 위하여 ENDOR 스펙트럼을 측정하였다. 그 결과 Fig. 4와 같이  $H_a$  및  $H_b$ 의 hfsc가 각각 1.40 MHz(0.499G)와 2.75 MHz(0.981G)인 두 종류의 등가수소( $H_a$ ,  $H_b$ )가 있는 것으로 나타났다. AQ의 수소원자가 두 종의 등가수소를 가진다면 분자의 대칭성으로 보아 1, 4, 5, 8과 2, 3, 6, 7 위치의 수소임을 알 수 있다. 이는 Gendell 등<sup>4</sup>에 의하여 보고된 hfsc로부터, 용매극성의 영향으로 다소 차이가 있으나  $A_{H_a}$ 는 1, 4, 5, 8의 수소이고,  $A_{H_b}$ 는 2, 3, 6, 7 위치의 수소임을 확인할 수 있다. 이 hfsc를 이용하여 선폰을 0.1G(gauss)로 하여 컴퓨터 모의실험한 것이 Fig. 3(B)이며, 실측된 스펙트럼과 잘 일치하고 있다.

스펙트럼에 대한 초미세 구조선의 강도 비와 선의 수를 생각하면, 첫번째 등가수소 4개에 의하여 hfsc가  $A_{H_a}$ 인 1:4:6:4:1의 강도비로 분리되고 두번째 등가수소 4개에 의하여 처음 5개로 분리된

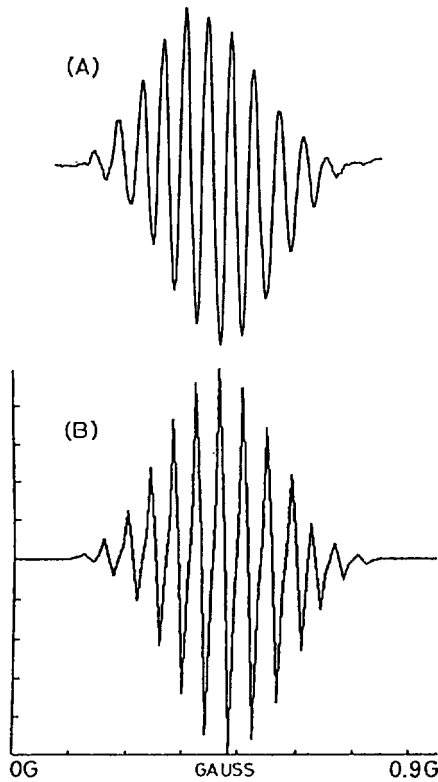


Fig. 3. The ESR spectra of the anthrasemiquinone radical anion in the mixture of the 2-propanol and the triethylamine (10 : 1) at the microwave power of 1.41 mW. A: Observed ESR spectrum of  $AQ^{\cdot -}$ , B: Simulated ESR spectrum of  $AQ^{\cdot -}$ .

구조선은 각각  $A_{H_a}$ 인 5개의 선으로 다시 분리된다. 따라서 스펙트럼의 최대 선의 수(MLS: maximum possible number of line in the spectrum)는 25개이나,  $A_{H_b}$ 가  $A_{H_a}$ 의 약 두 배이기 때문에 분리선이 서로 중첩되어 이론적인 강도비가 1 : 4 : 10 : 20 : 31 : 40 : 44 : 40 : 31 : 20 : 10 : 4 : 1인 13개의 선으로 나타날 것으로 생각되었다. 실측된 스펙트럼이 11개 선으로 나타난 것은 가장 높은 자기장과 낮은 자기장의 양 끝 스펙트럼의 강도가 약하여 각 한 개씩 측정되지 않았기 때문으로 생각되며, 실측된 스펙트럼과 이론 스펙트럼이 잘 일치함을 알 수 있다.

**1,4-DHAQ(Quinizarin).** 2-PrOH 4 ml와 TEA 0.4 ml의 혼합용매와 0.00332 g의 1,4-DHAQ를 녹인 용액( $3.1 \times 10^{-3} M$ )에 질소레이저 광을 충분히 조사하여 cwESR을 측정된 스펙트럼은 Fig. 5(A)와 같다.

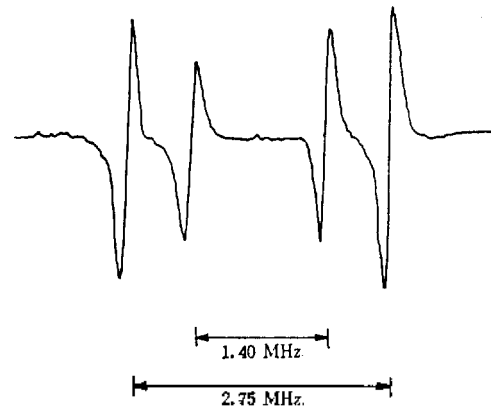


Fig. 4. The ENDOR spectrum of the anthrasemiquinone radical anion in the mixture of the 2-propanol and the triethylamine (10 : 1) at  $-12^{\circ}C$ .

1,4-DHAQ의 입체구조를 고려하면 4종류의 등가 수소가 있으므로 4종류의 hfsc로 스펙트럼의 MLS는 81개로 예상된다. 그러나 실측된 스펙트럼에서 hfsc를 계산하면  $A_{H_a}(2) = A_{H_c}(2) = 0.525G$ ,  $A_{H_b}(2) = 1.050G$  및  $A_{H_d}(2) = 2.269G$ 의 3개의 값이 얻어지며,  $A_{H_b}$ 는  $A_{H_a}$ 의 두 배이고,  $A_{H_c}$ 와  $A_{H_d}$ 는 자기적 등가로서 같은 hfsc를 가진 것으로 생각된다. 측정된 스펙트럼에서 얻은 hfsc를 이용하여, 이론 스펙트럼을 나타내면, 중심선까지 초미세구조(hyperfine structure: hfs)의 강도비는 1 : 4 : 8 : 12 : 14 : 2 : 12 : 8 : 8 : 16 : 4 : 24 : 1 : 28이고 MLS는 27개 선이다. 실측된 스펙트럼이 17개 선으로 나타난 것은 선폭이 작거나 가깝고 강도가 약한 선은 서로 겹쳐졌기 때문이다. 실측 스펙트럼과 일치하게 하기 위하여 선폭을 0.3 G로 넓게 하여 컴퓨터 모의실험하면 Fig. 5(B)의 스펙트럼을 얻을 수 있으며, 이 스펙트럼은 실측 스펙트럼과 잘 일치하고 있다.

**1,5-DHAQ(Anthraquinone).** 2-PrOH 4 ml와 TEA 0.4 ml의 혼합용매에 0.0033 g의 1,5-DHAQ를 녹인 용액( $3.11 \times 10^{-3} M$ )에 레이저광을 충분히 쬐인 다음 cwESR을 측정하였다. 측정된 ESR 스펙트럼은 Fig. 6(A)와 같으며, 이 스펙트럼으로부터 계산한 hfsc는  $A_{H_a}(2) = 0.376G$ ,  $A_{H_c}(2) = 1.080G$ ,  $A_{H_b}(2) = 1.456G$ ,  $A_{H_d}(2) = 1.903G$ 이다. 등가수소의 수를 이용한 이론 스펙트럼의 MLS는 81개의 선이지만,  $A_{H_b}$ 와  $A_{H_d}$ 의 합이  $A_{H_a}$ 의 값과 같으므로 측정된 hfsc값을 이용하여

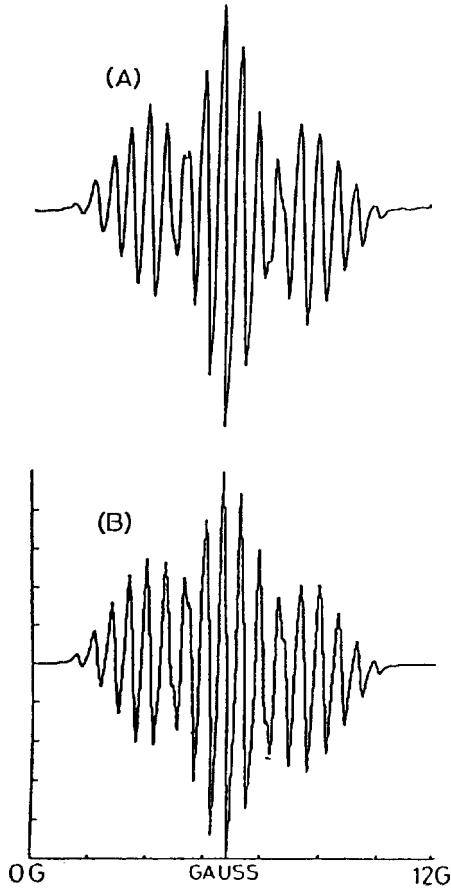


Fig. 5. The ESR spectra of the 1,4-dihydroxyanthra-semiquinone radical anion in the mixture of the 2-propanol and the triethylamine (10:1) at the microwave power of 1.41 mW. A: Observed ESR spectrum, B: Simulated ESR spectrum.

제산한 이론 스펙트럼의 MLS는 57개로 나타난다. 즉 이 스펙트럼의 이론적 강도비를 중심선까지 나타내면 1:2:1:2:6:6:2:1:2:4:6:2:10:4:6:12:2:1:12:1:6:2:4:2:6:12:1:2:20의 29개 선으로 전체 선은 57개이다. 그러나 선폭을 0.3 G로 하여 컴퓨터 모의실험하면 Fig. 6(B)의 스펙트럼을 얻을 수 있으며 이것은 실측된 27개 선의 스펙트럼과 잘 일치하고 있다.

**1,8-DHAQ(Chrysazin).** 같은 방법으로 6 ml의 2-PrOH와 0.6 ml의 TEA 혼합용매에 1,8-DHAQ 0.0025 g을 녹여 만든 시료를 레이저 광 조사 후 cwESR을 측정한 결과 Fig. 7(A)와 같다. 스펙트럼

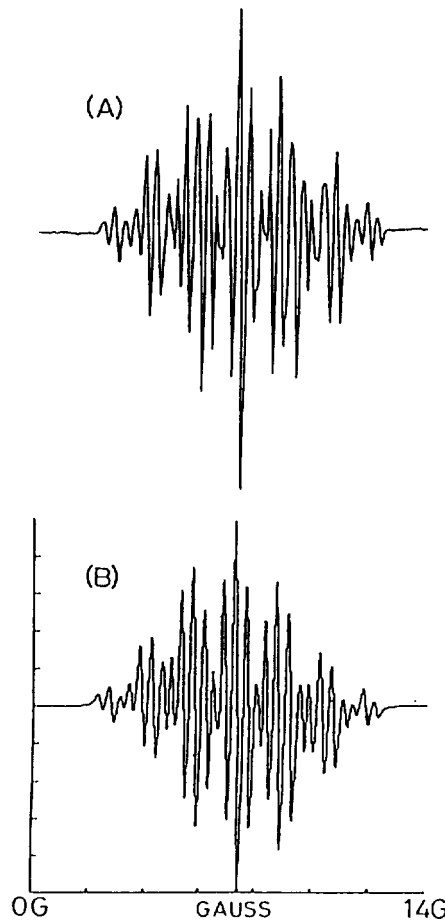


Fig. 6. The ESR spectra of the 1,5-dihydroxyanthra-semiquinone radical anion in the mixture of the 2-propanol and the triethylamine (10:1) at the microwave power of 1.41 mW. A: Observed ESR spectrum, B: Simulated ESR spectrum.

에서 얻은 hfsc는  $A_{H_a(2)}=0.217G$ ,  $A_{H_b(2)}=1.039G$ ,  $A_{H_c(2)}=1.042G$ ,  $A_{H_d(2)}=1.425G$ 이다. 이들 hfs의 강도비는 1:2:1:4:8:2:4:4:2:6:12:8:6:16:1:8:2:4:1:8:12:4:24의 23개 선으로서 모두 45개 선으로 나타난다. 그러나 실측된 hfs가 33개의 선으로 나타난 것은  $A_{H_a}$ 와  $A_{H_b}$  두 개의 hfsc의 값이 비슷하여 서로 인접한 선이 겹쳐져 나타났기 때문이다. 이 hfsc를 이용하여 선폭을 0.1G로 한 컴퓨터 모의실험 스펙트럼은 Fig. 7(B)와 같으며 실측한 스펙트럼과 잘 일치하고 있다.

**1,8-DCAQ(1,8-dichloroanthraquinone).** 3 ml의

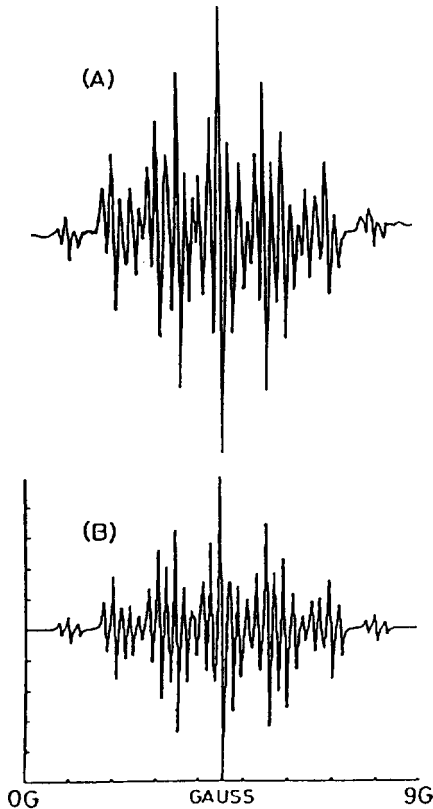


Fig. 7. The ESR spectra of the 1,8-dihydroxyanthra-semiquinone radical anion in the mixture of the 2-propanol and the triethylamine (10 : 1) at the microwave power of 1.41 mW. A: Observed ESR spectrum, B: Simulated ESR spectrum.

2-PrOH와 0.3 ml의 TEA 혼합용매에 0.004 g의 1,8-DCAQ를 녹여 앞에서와 같은 방법으로 만든 시료를 광조사 후 cwESR를 측정한 결과 Fig. 8(A)와 같다. 스펙트럼의 hfs는 9개 선이었으며 hfs는  $A_{H_a}(4) = 0.665\text{G}$ 와  $A_{H_b}(2) = 1.330\text{G}$ 으로 얻어졌다.  $A_{H_b}$ 의 값이  $A_{H_a}$ 값의 2배이므로 이 값을 이용한 이론적 스펙트럼의 hfs의 강도비는 1 : 4 : 8 : 12 : 14 : 12 : 8 : 4 : 1로서, 컴퓨터 모의실험 스펙트럼 Fig. 8(B)와 실측 스펙트럼 Fig. 8(A)를 비교하여 보면 강도비와 선의 수가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

#### 초미세분리상수의 지정

앞에서 언급한 바와 같이 초미세분리상수의 지정은 실험결과만으로는 결정이 불가능하다. 즉 이론적 근거하에서 결정되어야만 하는데 여기에는 MO법<sup>16</sup>

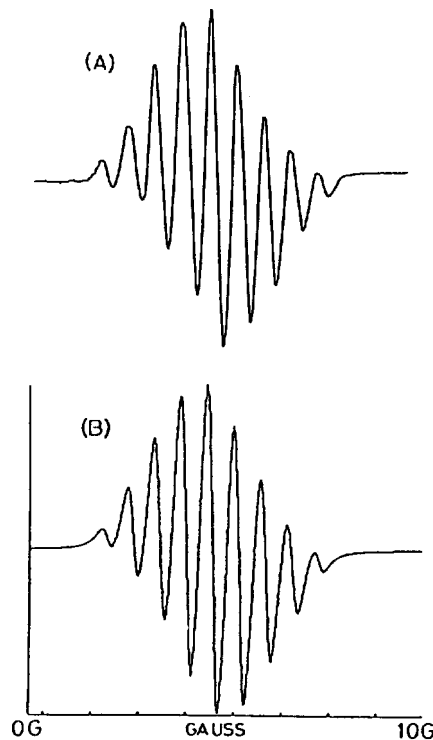


Fig. 8. The ESR spectra of the 1,8-dichloroanthra-semiquinone radical anion in the mixture of the 2-propanol and the triethylamine (10 : 1) at the microwave power of 1.41 mW. A: Observed ESR spectrum, B: Simulated ESR spectrum.

과 Valence bond superposition 이론<sup>17</sup>이 있다.

본 연구에서는 EHMO법으로 각 분자에 대해 수소가 결합된 원자의  $\pi$  스핀밀도를 계산하였으며 McConnell 식<sup>15</sup>에 의해 계산된 실험적인 스핀밀도와 함께 Table 3에 요약하였다.

이 표에서 알 수 있듯이 EHMO법으로 계산된  $\pi$  스핀밀도가 실험적인 스핀밀도와 정성적으로 일치한다.

1,5-DHAQ의 경우 4(8) 위치의 양성자 초미세분리상수 및 스핀밀도는 3(7) 위치의 1.3배가 되는데, 계산된  $\pi$  스핀밀도와 정확히 일치하고 있다. 또한 Table 3의 결과로부터 계산된  $\pi$  스핀밀도와 초미세분리상수간에 비례관계가 성립한다는 일반적인 이론<sup>15</sup>이 본 연구에서도 잘 성립됨을 알 수 있다. 이제 각 분자에 대해 구체적으로 초미세분리상수를 지정하고자 한다.

Table 3. Calculated and experimental spin densities for the anthraquinone (AQ) and the substituted anthraquinones (XAQ)

Anion radical	Position	Calc.	Exptl. <sup>a</sup>	Exptl./Calc.
AQ	1, 4, 5, 8	0.038	0.021	0.6
	2, 3, 6, 7	0.043	0.041	1.0
1,4-DHAQ	0 <sub>(H)</sub>	0.015		
	5, 8	0.033	0.022	0.7
	6, 7	0.041	0.044	1.1
1,5-DHAQ	2, 3	0.066	0.096	1.5
	0 <sub>(H)</sub>	0.009		
	3, 7	0.042	0.046	1.1
	4, 8	0.055	0.061	1.1
1,8-DHAQ	2, 6	0.061	0.080	1.3
	0 <sub>(H)</sub>	0.008		
	3, 6	0.035	0.0438	1.3
	4, 5	0.059	0.0440	0.7
1,8-DCAQ	2, 7	0.066	0.060	0.9
	2, 7	0.029	0.028	1.0
	4, 5	0.027	0.028	1.0
	3, 6	0.043	0.056	1.3

<sup>a</sup>Calculated using the McConnell equation  $a_H = Q_H^2 \rho_H^2$  where  $Q_H^2 = 23.7^{18}$ ,  $a_H$  = hyperfine splitting constant.

먼저 비치환된 AQ의 경우 분자구조의 대칭성으로부터 2종류의 등가수소를 예상할 수 있으며 실제 계산에 의해 최적화된 분자구조에서도 1, 4, 5, 8 위치 및 2, 3, 6, 7 위치의 등가수소를 갖는 대칭평면구조로 나타났다. 대칭구조에서  $\pi$  스핀밀도는 Table 3에서 알 수 있듯이 각각 0.038과 0.043이었다. 이 경우 1(4, 5, 8) 위치에서 계산된  $\pi$  스핀밀도와 McConnell 식에 의한 실험값이 용매의 극성으로 다소 차이를 보이나 2(3, 6, 7) 위치의 계산값과 실험값이 거의 일치함을 알 수 있다. 또한 2(3, 6, 7) 위치의 스핀밀도가 1(4, 5, 8) 위치의 스핀밀도보다 실험적으로나 이론적으로 모두 크게 나타나 정성적으로 일치하는 결과를 볼 수 있다.

아울러 1,4-DHAQ에서 알 수 있듯이 1과 4 위치에 히드록시기가 치환됨에 따라 치환기로부터 멀리 떨어진 5(8) 및 6(7) 위치의 스핀밀도는 비치환된 AQ의 5(8) 및 6(7) 위치의 스핀밀도와 비교해 볼 때 실험적으로나 이론적으로 모두 거의 변하지 않는데 비해, 치환기에 인접한 2(3) 위치는 치환기의 영향

으로 초미세분리상수가 0.981(스핀밀도,  $\rho_c^2 = 0.041$ )에서 2.269( $\rho_c^2 = 0.096$ )로, 이론적으로 계산한  $\pi$  스핀밀도가 0.043에서 0.066으로 모두 증가한 결과로부터 안트라퀴논의 경우 0.499 및 0.981의 초미세분리상수에 해당하는 등가수소는 각각 1(4, 5, 8) 및 2(3, 6, 7)에 해당하는 것으로 해석된다.

이 결과는 1,4-DHAQ와 같이 2개의 히드록시기가 각기 다른 위치에 치환된 1,5-DHAQ 및 1,8-DHAQ에서도 치환기에 인접한 위치(2, 6과 2, 7)의 양성자 초미세분리상수가 각각 1.903 및 1.425로 치환기로부터 먼 위치의 분리상수보다 크게 나타났으며, 계산된  $\pi$  스핀밀도도 치환기에 인접한 위치에서 최대의 값(각각 0.061, 0.066)을 보인 결과로부터도 확인할 수 있다.

다음으로 모든 치환 안트라퀴논에서 치환기 -OH는 가장 작은  $\pi$  스핀밀도(1,4-DHAQ : 0.015, 1,5-DHAQ : 0.009, 1,8-DHAQ : 0.008)를 갖는데 이로부터 치환 안트라퀴논의 분리상수 가운데 OH에 의한 분리상수는 최소의  $\pi$  스핀밀도를 갖는 위치의 등가 수소임을 알 수 있으므로, 1,4-DHAQ, 1,5-DHAQ, 1,8-DHAQ에서 히드록시기에 의한 분리상수는 각각 0.525, 0.376, 0.217일 것으로 생각된다. 이는  $\pi$  스핀밀도의 비가 1 : 0.6 : 0.5로 초미세분리상수의 비 1 : 0.7 : 0.4와 거의 일치하는 결과로부터도 확인할 수 있다. 아울러 앞서 언급한 바와 같이 1,4-DHAQ의 6(7) 탄소는 치환기의 영향을 크게 받지 않는, 치환기로부터 멀리 떨어진 위치에 있으므로,  $\pi$  스핀밀도(AQ : 0.043, 1,4-DHAQ : 0.041) 및 분리상수(AQ : 0.981, 1,4-DHAQ : 1.052)가 크게 변하지 않는 것으로 해석된다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 1,4-DHAQ의 경우 초미세분리상수 2.269, 1.052, 0.525에 해당하는 등가 양성자는 각각 2(3), 6(7) 및 5(8)와 산소 위치의 수소에 기인한 것으로 생각된다.

1,5-DHAQ의 경우 치환기에 인접한 2(6) 위치의  $\pi$  스핀밀도가 치환기의 영향으로 최대값을 나타내었으며 다른 -OH 치환분자의 결과와 같이 히드록시기 산소의  $\pi$  스핀밀도가 최소값을 나타내었다. 아울러 3(7), 4(8), 2(6) 위치별  $\pi$  스핀밀도의 비가 1 : 1.3 : 1.5로서 실험적인 스핀밀도의 비 1 : 1.3 : 1.7과 거의 일치함을 볼 수 있다. 또한 치환기에 따라 파라 위치인 4(8)의 분리상수 및  $\pi$  스핀밀도가 메타

위치인 3(7)에서 보다 크게 나타났으며, 이는 Dehl 등<sup>19</sup>의 cyclic ketyl과 semiquinone의 ESR 연구결과 카르보닐기에 대한 파라 위치가 메타 위치보다 카르보닐기의 영향을 더 크게 받아 분리상수가 더 크게 나타난다는 결과와도 일치한다. 이상의 결과로부터 1,5-DHAQ의 경우 초미세분리상수 1.903, 1.456, 1.080, 0.376은 각각 2(6), 4(8), 3(7) 및 치환기 OH의 4종류의 2개 등가수소들에 기인한 것으로 해석할 수 있다.

1,8-DHAQ의 경우에도 지금까지 본 바와 같이 치환기-OH는  $\pi$  스핀밀도 및 분리상수가 각각 0.008, 0.217로 모두 다른 위치에 비해 매우 작은 값을 나타내었으며, 치환기에 인접한 2(7) 위치의  $\pi$  스핀밀도 및 분리상수가 최대로 나타났다. 아울러 1,5-DHAQ의 경우와 같이 치환기에 대한 파라 위치가 메타 위치보다  $\pi$  스핀밀도가 더 크게 나타났으므로 초미세분리상수 1.042가 파라 위치인 4(5)의 2개 등가수소, 그리고 1.039가 메타 위치인 3(6)의 2개 등가수소에 기인한 것으로 판단된다. 그러므로 1,8-DHAQ의 경우 초미세분리상수 1.425, 1.042, 1.039, 0.217에 해당하는 것은 각각 2(7), 4(5), 3(6) 및 치환기 OH의 산소에 결합된 등가수소에 기인하는 것으로 해석된다.

마지막으로 1,8-DCAQ의 경우에는 분자구조로 보아 2, 7과 4, 5 및 3, 6 위치의 3종류의 초미세분리상수가 나타날 것으로 예상되나 ESR 스펙트럼에서 4개의 등가수소에 의한 분리선과 2개의 등가수소에 의한 분리선의 2종류로 나타났다. 이는  $\pi$  스핀밀도의 계산결과에서 알 수 있듯이 치환기 염소는 전자를 미는 히드록시기와는 반대로 전자를 당기는 원자이므로 치환기에 인접한 2(7) 위치 및 파라 위치인 4(5) 위치의  $\pi$  스핀밀도를 크게 감소시켜 두 위치에서 거의 같은 적은  $\pi$  스핀밀도(각각 0.029, 0.027)를 가지므로, 적은 초미세분리상수 0.665는 2(7)와 4(5) 위치의 4개 등가수소에 기인하며 큰 초미세분리상수 1.330은 3(6) 위치의 2개 등가수소에 기인한 것으로 판단된다.

본 연구는 한국과학재단 '92 목적기초(협력연구) 과제 연구비로 수행되었습니다.

## 인 용 문 헌

- Allen, N. S.; Mckellar, J. F. *Photochemistry of Dyed and Pigmented Polymers*; Applied Science Publishers Ltd.: 1980.
- Stone, E. W.; Maki, A. H. *J. Chem. Soc.* **1962**, *36*, 1944.
- Freed, J. H.; Fraenkel, G. K. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1156.
- Gendell, J.; Freed, J. H.; Fraenkel, G. K. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 2832.
- DeBoer, J. W. M.; Chan Chung, T. Y. C.; Wan, J. K. S. *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2971.
- Hong, D.; Kuwata, K. *J. Kor. Chem. Soc.* **1990**, *34*, 404.
- Hong, D.; Kim, C. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 271.
- Wilkinson, F. *J. Phys. Soc.* **1962**, *66*, 2569.
- Carlson, S. A.; Hercules, D. M. *Photochemistry and Photobiology*; Pergamon Press in Great Britain: **1973**, *17*, 123.
- Inoue, H.; Hirota, M.; Nakashima, N.; Yoshihara, K. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3148.
- Wishtman, R. M.; Cockrell, J. R.; Murray, R. W.; Burnett, J. N.; Jones, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2562.
- (a) Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Ibuki, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3731; (b) Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Tajiwara, Y.; Yamaguchi, T.; Teranishi, T. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 6654.
- (a) Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397; (b) Hoffmann R.; Lipscomb, W. N. *ibid.* **1962**, *36*, 2179; **1962**, *37*, 2872.
- Jorgensen, K. A.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1867.
- (a) McConnell, H. M. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 633, 764; (b) McConnell, H. M.; Dearman, H. H. *ibid.* **1958**, *28*, 51.
- Yonezawa, T. et al. *Introduction to Quantum Chemistry*; Kagakudojin, Kyoto, 1974; p 572.
- Schug, J.; Brown, T. H.; Karplus, M. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1873.
- Karplus, M.; Fraenkel, G. K. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1312.
- Dehl, R.; Fraenkel, G. K. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 7, 1793.