

벤조페논 유도체의 합성과 전기화학 및 분광학특성에 관한 연구

한만소[†] · 채원석

대진대학교 자연과학대학 화학과
(2009년 3월 9일 접수 ; 2009년 4월 30일 채택)

Synthesis and Electrochemical Spectroscopic Characterization of Benzophenone Derivatives

Man-So Han[†] · Won-Seok Chae

*Department of Chemistry, Daejin University, Pocheon-si, Gyeonggi-do, 487-711, Korea
(Received March 9, 2009 ; Accepted April 30, 2009)*

Abstract : The benzophenone derivatives(4-CH₃O-4'-NO₂ and 3,4'-di-NO₂) are synthesized by the Fridel-Craft acylation and the nitration method. Electrochemical redox potentials of the benzophenone derivatives(4-CH₃O, H, 3-Cl, 3-NO₂, 4-NO₂, 4-CH₃O-4'-NO₂, 3,4'-di-NO₂) are measured by using cyclic voltammometry. In the relationship of summing Hammett value and redox potential, we find a proportional constant(ρ) that shows a good relation with an electrochemical property and a reactivity of the benzophenone derivatives. The benzophenone substituted with the electron donating groups(4-OCH₃ and 4-OCH₃-4'-NO₂) are higher the energy in the LUMO level, then increasing a band-gap energy(E_g), their E_g s are obtained as a 3.94 eV and 3.59 eV, respectively.

Keyword : Benzophenone, Redox potential, Substituent constant, pseudo-Hammett equation, Band-gap energy

1. 서론

유기화합물의 전기화학적 연구는 새로운 전기화학적 합성법을 연구하는데 기초가 된다. 이 연구에서 필요한 방법으로 화합물의 구조와 구조에 따른 전기화학적 성질을 밝히는 것이 중요하다. J. Heyrovsky는 화합물의 분자 구조가 이중결합의 수가 증가할수록 환원이 쉽게 되어

치환기의 전기음성도가 증가함에 따른 환원전위는 양의 방향으로 이동한다는 이론을 구체화하였다[1]. 이와 같은 이론은 유발효과와 메소메리효과에 대한 이론에 의하여 설명할 수 있었고, 이러한 규칙에 대한 이론을 최근에는 환원전위(혹은 산화전위)와 분자궤도에너지의 관계로 Hammett식이나 Taft식에 의해 정량적으로 나타내었다[2].

Diphenylketone의 구조를 갖는 벤조페논 유도체들은 생물학적 물리화학특성에 근거하여

[†]주저자 (E-mail : mshan@daejin.ac.kr)

매우 흥미로운 화합물이다. 그 예로서 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone과 2-hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenone은 자외선을 차단하는 능력을 가지고 있어서 상업적으로 이용되기도 하고[3], 미정질의 벤조페논은 불순물 또는 환경물질 속에서 Bi(bismuth), V(vanadium), Cu(copper)같은 물질을 분광광도계를 이용하여 검출하려는 목적으로 사용하기도 한다[4]. 또한 질소 분위기에서 나트륨금속과 반응하여 짙은 푸른색을 나타내는 benzophenone ketyl이 생긴다. 이와 같은 현상은 벤조페논 유도체가 나트륨 원자로부터 한 개의 전자를 받아 안정한 음이온 라디칼이 형성되기 때문이며, 이는 방향족 케톤의 LUMO (최저 비점유분자궤도; the lowest unoccupied molecular orbital)에 전자 한 개가 채워져 ketyl이 형성되는 것으로 전기화학적 환원 연구에서 밝혀졌다[5-11]. 또한 아세토니트릴용액 속에서 전기화학적 환원에 의하여 음이온 라디칼이 생기고 이 라디칼 음이온은 아세토니트릴을 탈수소화 되어 강염기를 사용하는 방법보다 아세토니트릴 음이온이 cyanoacetic acid나 oxazolidin-2-one으로 변하게 되는 전기화학적 합성방법으로의 친핵체로 사용되어지고 있다[12,13]. 최근에 벤조페논 유도체에 대한 전기화학적 연구가 DMF(dimethyl formamide)와 아세토니트릴과 같은 비양자성 용매에서 순환전압-전류법에 의하여 연구되었다[14-17]. 이 화합물에 대한 연구에서 전자가 이동하는데 한 개씩 두 번의

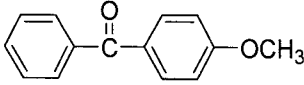
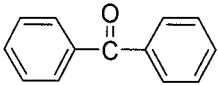
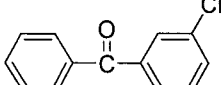
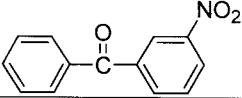
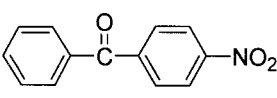
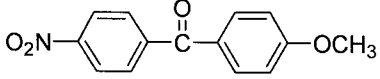
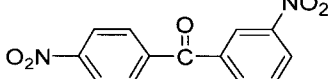
환원과정을 거쳐 진행된다. 첫 단계의 전자 이동은 안정한 라디칼이 생기고 다음 이동하는 전자에 의하여 2가 음이온이 형성되어 진다고 밝혔다[18]. 이와 같이 벤조페논 유도체에 대한 전기화학적 연구의 진행하는데 본 연구에서는 벤조페논 유도체들(4-methoxybenzophenone, benzophenone, 3-chlorobenzophenone, 3-nitrobenzophenone, 4-nitrobenzophenone, 4-methoxy-4'-nitrobenzophenone, 3,4'-dinitrobenzophenone)의 치환기에 따라서 순환전압-전류법에 의하여 산화-환원 전위값(E_{pa} , E_{pc})을 측정된 후 치환기 상수 값(σ)과의 관계를 유사-Hammett식에 대입하여 치환기의 변화에 따른 벤조페논 유도체들에 대하여 조사하고자 한다. 또한 분광기를 사용하여 벤조페논 유도체들에 대한 최고 점유 분자 궤도함수(the highest occupied molecular orbital; HOMO)와 최저 비점유 분자 궤도함수(LUMO)를 예측하고 전기화학적 방법과의 상관관계를 밝히고자 한다.

Table 1에 사용된 유도체의 구조식을 나타내었다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 시약은 GR급 제품을 사용하였으며 4-methoxy-4'-nitrobenzophenone

Table 1. Benzophenone derivatives used in this experiment.

		
4-methoxybenzophenone [4-OCH ₃]	benzophenone [4-H]	3-chlorobenzophenone [3-Cl]
		
3-nitrobenzophenone [3-NO ₂]	4-nitrobenzophenone [4-NO ₂]	
		
4-methoxy-4'-nitrobenzophenone [4-OCH ₃ -4'-NO ₂]	3, 4'-dinitrobenzophenone [3,4'-di-NO ₂]	

과 3, 4'-dinitrobenzophenone은 아래의 방법으로 합성하였다. 전기화학 측정과 분광학적 관찰을 위해 사용한 용매인 아세트니트릴은 문헌에 알려진 방법으로 정제[19]하여 사용하였다. 합성된 생성물의 구조결정에 이용한 ^1H NMR은 Varian사의 FT-NMR 300을 IR스펙트럼은 Bruker사의 Vector 22(FT-IR)을 사용하였으며, 산화-환원전위 측정은 EG & G PAR사의 Potentiostat /Galvanostat Model 283이 사용되었다. 각 유도체의 UV-스펙트럼관찰은 Shimadzu UV-1601PC를 사용하였다.

2.1 4-Methoxy-4'-nitrobenzophenone의 합성

100 mL 둥근 플라스크에 4-nitrobenzoyl chloride 1.2 g (6.48 mmol)를 넣고 anisole 10mL의 가한 후 AlCl_3 2.16g (16.2mmol) 여러 번 나누어서 첨가한다. 이 용액을 30분 교반한 후 증류수 10 mL를 넣어 미 반응한 AlCl_3 를 제거하고 0.1 N 수산화나트륨용액을 첨가하여 중화시켰다. 유기 층을 분리하여 무수 MgSO_4 로 처리하고 감압 증류로 용매를 증류하여 고체를 얻었다. 이 고체를 메탄올로 재결정하여 노란색 결정을 0.92 g(수득률 55%)얻었다. m.p. 123°C; IR(KBr, cm^{-1}): 3100, 1641 (Fig. 1); ^1H NMR(CDCl_3 , δ): 3.9(s, 3H), 6.98(d, $J=6.9\text{Hz}$, 2H), 7.80(d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 7.87(d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 8.32(d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H) (Fig. 2).

2.2 3, 4'-Dinitrobenzophenone의 합성

100 mL 둥근 플라스크에 진한 황산 10 mL를 넣고 0°C로 냉각시킨 후 4-nitrobenzophenone 1.02 g (4.5 mmol)를 녹인

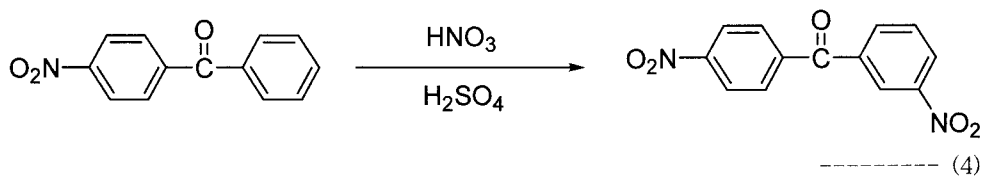
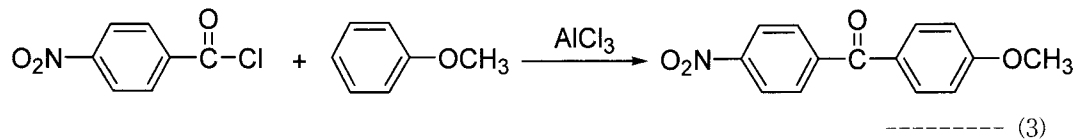
후 발연 질산 0.29 ml (6.75 mmol)를 천천히 첨가한다. 이 용액을 1시간 교반하고 100 mL 증류수를 가하면 노란색 고체가 형성된다. 형성된 고체를 감압 여과를 하여 메탄올로 재결정을 하여 노란색 결정을 0.44 g(수득률 36%)얻었다. m.p. 167-170°C; IR(KBr, cm^{-1}): 3074, 1668 (Fig. 3); ^1H NMR(CDCl_3 , δ): 7.77 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 7.96 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 8.15 (d, $J=6.6\text{Hz}$, 1H), 8.40 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 2H), 8.51(d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H), 8.62(s, 1H)(Fig. 4).

2.3 벤조페논 유도체의 환원전위 측정

합성된 유도체의 환원전위를 측정하기 위하여 순환전압-전류법을 적용하였고, 사용된 작업전극은 백금-디스크 전극(PTE, BAS Inc.)으로 전극면적은 $8.0 \times 10^{-2} \text{cm}^2$ 이었다. 보조전극으로 백금선(diam. 1.0 mm, 99.9% Aldrich)을 사용하고 기준전극은 다공성 vycor팁으로 용액과 연결된 $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ (0.1 M AgNO_3 in acetonitrile)전극을 이용하고 실험용액은 아르곤 가스(반도체용 초고순도 N 50, 대성산소)를 0.2 l/min의 유량으로 10분간 흘려주어 용존산소를 제거하였다. 지지전해질은 tetrabutylammonium perchlorate(TBAP; $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{ClNO}_4$ $M_r=341.92$, Fluka)를 110°C 온도에서 10시간 이상 건조 후 정제된 아세트니트릴을 용매로 하여 0.1 M 농도의 용액으로 사용하였다. 벤조페논 유도체 용액은 각각을 0.3 mM 농도로 제조하여 환원전위를 측정하였다(Fig. 5).

2.4 벤조페논 유도체의 UV-스펙트럼 측정

벤조페논 유도체를 아세트니트릴에 2×10^{-5} M 농도로 하여 측정하였다.



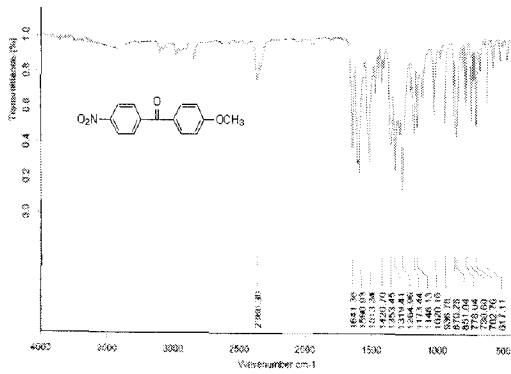


Fig. 1. FT-IR spectrum of 4-methoxy-4'-nitrobenzophenone.

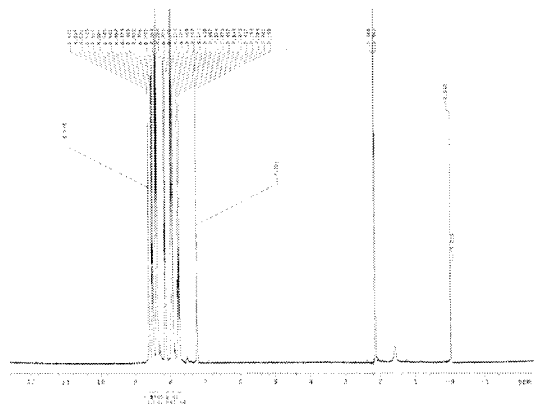


Fig. 4. ¹H-NMR spectrum of 3,4'-dinitrobenzophenone.

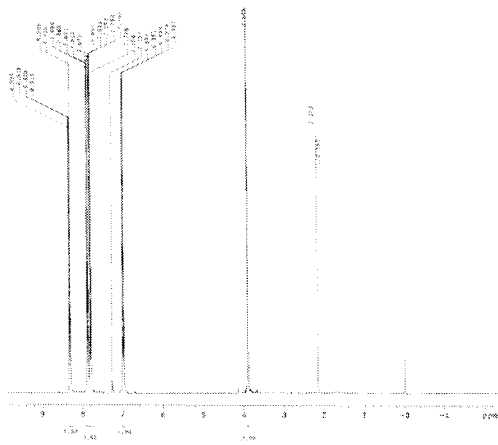


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of 4-methoxy-4'-nitrobenzophenone.

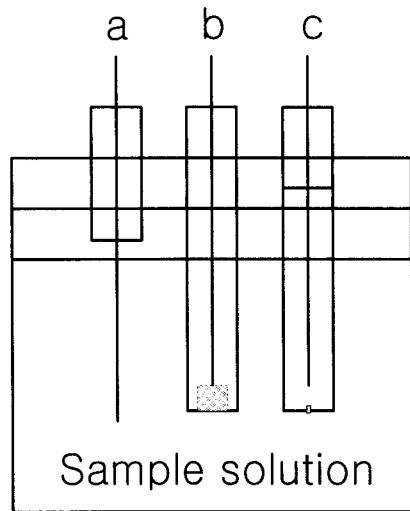


Fig. 5. Scheme of an electrochemical 3-electrodes system: Pt-wire auxiliary electrode(a), Pt-disk working electrode(b), and Ag|Ag⁺ reference electrode(c).

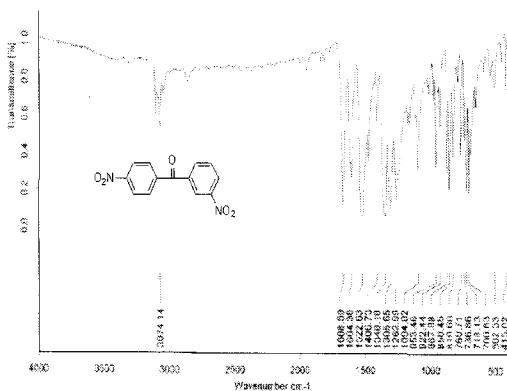


Fig. 3. FT-IR spectrum of 3,4'-dinitrobenzophenone.

3. 결과 및 고찰

3.1 벤조페논 유도체의 전기화학적 환원전위 측정

벤조페논의 전기화학적 환원전위에 대한 치환기 효과를 관찰하기 위하여 전자주개와 전자받개가 유도체로 치환된 벤조페논 유도체들을

지지 전해질인 TBAP가 0.1 M 농도로 녹아 있는 아세토니트릴 용액에서 주사 방향을 음의 전위 방향으로 50 mV/s의 주사 속도로 하여 순환 전압-전류 그림을 Fig. 6과 같이 얻었다. Fig. 6의 순환 전압-전류 그림들은 주사 범위 구간에서 모두 한 쌍의 산화-환원 봉우리만을 나타내고 있으며, 벤조페논에 있는 carbonyl기(>C=O)의 가역적 1전자 산화-환원 반응에 기인한 것으로 조사되었다[20, 21]. Fig. 6의 (b)는 벤조페논에 대한 가역적인 1전자 산화-환원 반응의 순환 전압-전류 그림이다. 환원 봉우리 전위(E_{pc})는 -2.20 V이며, 산화 봉우리 전위(E_{pa})는 -2.11 V이다. 봉우리 차이($|E_{pc} - E_{pa}|$)는 90 mV로 가역 반응의 문턱값[22]인 59 mV보다 크며, 환원 봉우리 전위($E_{p/2}$)는 -2.14 V로 환원 봉우리 전위와의 차이는 60 mV이므로 식 (5)[23]에 의하여 이동계수(α)가 0.79인 1전자 이동 반응에 의한 산화환원 준가역 반응으로 판단된다. 식 (5)에서 E_p , $E_{p/2}$, α , n 은 각각 봉우리 전위, 반봉우리 전위, 물질 이동계수, 전자 수를 나타낸다.

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{47.4}{\alpha n} \text{----- (5)}$$

벤조페논의 carbonyl기는 1전자 2단계 환원 반응으로 2가 음이온이 되나[18] 본 연구에서 관찰된 Fig. 6의 결과에 의하면 1전자 1단계 환원 반응으로 식(6)과 같은 1가 음이온 라디칼이 생성되고 준가역적으로 산화되는 것으로 판단된다.

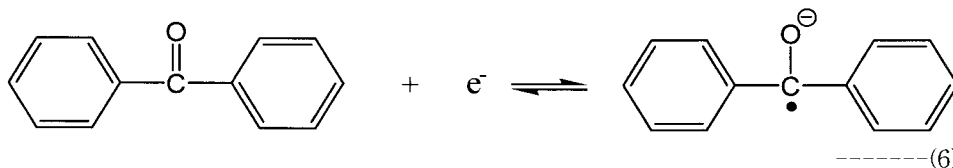


Fig. 6의 (a)는 벤조페논의 4번 위치에 공명 효과에 의하여 전자주개인 methoxy기(4-OCH₃)가 치환되어 벤조페논 분자의 전자 밀도 증가로 인하여 carbonyl기의 환원 봉우리 전위가 -2.29 V에서 관찰되었으며, Fig. 6(b)의 벤조페논에 비하여 90 mV 정도 음의 방향으로 이동하여 나타났다. 또한 Fig. 6(c)에서와 같이 전자받개인 chloride기가 3번 위치에 치환(3-Cl)된 경우

에는 chloride기가 벤조페논 분자의 전자를 잡아당겨 벤조페논 분자 자체의 전자 밀도 감소되어 carbonyl기의 환원 전위가 양의 방향으로 140 mV 이동되어 관찰되었다.

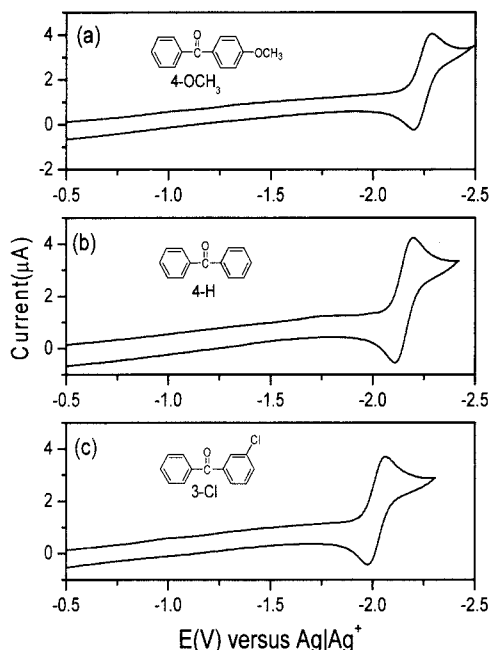


Fig. 6. Cyclic voltammograms of 0.3 mM 4-methoxybenzophenone(a), benzophenone(b), and 3-chlorobenzophenone(c) in acetonitrile containing 0.1 M TBAP as supporting electrolyte. The cathodic scan rate was 100 mV/sec.

벤조페논에 치환된 4-OCH₃, 4-H, 3-Cl는 Fig. 6의 주사 범위에서 전기화학적으로 활성이 없기 때문에 carbonyl기에 의한 한 쌍의 산화-환원 봉우리만이 관찰되었다. Carbonyl기의 환원 봉우리의 위치가 치환기의 영향을 받아 변화되는 것을 Fig. 6을 통하여 알 수 있으며, Fig. 7는 치환기가 서로 다른 벤조페논의 carbonyl기에 대한 산화-환원 전위를 비교하기 위하여

중첩하여 나타낸 그림이다.

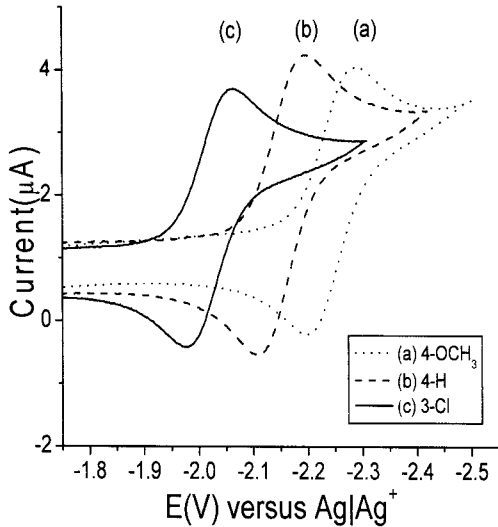


Fig. 7. The detail figure of Fig. 6.

치환기에 대한 전자받개 및 전자주개 효과와 전기화학적 산화-환원 전위와의 상관관계를 알아보기 위하여 치환기 상수 값의 총합($\Sigma\sigma$)[24]과 봉우리 전위(E_p)에 대한 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 벤조페논 유도체들이 치환기에 따라 환원 및 산화전위에 미치는 영향을 고려하기 위하여 유사-Hammett식(pseudo-Hammett equation)에 의하여 도시하였다.

$$\text{pseudo-Hammett equation : } E_p = \rho \Sigma \sigma \quad (7)$$

Fig. 8에서는 산화-환원 봉우리 전위(E_{pc} , E_{pa})와 $\Sigma\sigma$ 사이에 매우 좋은 직선의 관계가 성립함을 알 수 있으며, 직선의 기울기는 비례상수로서 식(7)에서 ρ 를 나타내고 있다. 벤조페논 유도체들 중에서 유사-Hammett식에 의해 나타나는 4-OCH₃, 4-H, 3-Cl 치환체에서의 환원 봉우리에 대한 비례상수(ρ_{pc})와 산화 봉우리에 비례상수(ρ_{pa})값이 각각 +0.36, +0.34로 거의 일치하였다. 이는 산화-환원전위 변화가 치환기에 따라 같은 경향성이 보임을 알 수 있으며, 비례상수로부터 벤조페논 유도체들의 전자를 주는 치환기는 carbonyl기의 전자밀도를 증가시켜 전극으로부터 전자를 받아들이는 환원전위가 전극의 대전전위를 더 큰 음의 전위로 이동하

게 되고, 반대로 전자를 당기는 치환기는 carbonyl기의 전자밀도를 감소시켜 음의 전위(낮은 음의 전위)로 대전된 전극으로부터 전자를 쉽게 받아 들여 환원되었음을 알 수 있다.

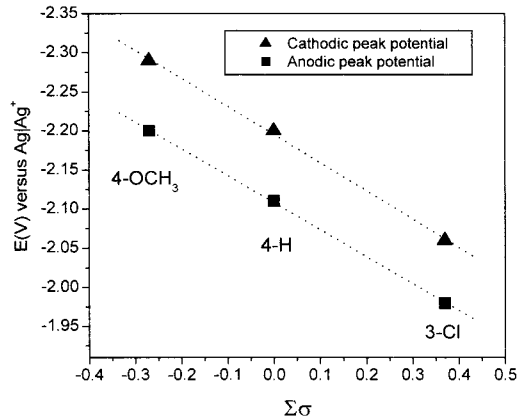


Fig. 8. The relationship between sum of Hammett substituent constants and electrochemical redox potential of substituted benzophenone.

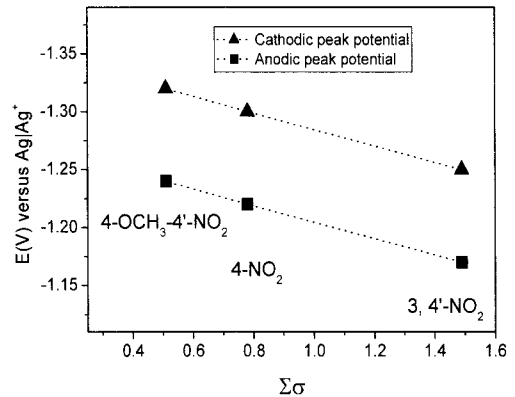


Fig. 9. The relationship between sum of Hammett substituent constants and electrochemical redox potential of 4-nitro substituted benzophenone derivatives.

Nitro기가 도입된 벤조페논 유도체들(3-NO₂, 4-OCH₃-4'-NO₂, 4-NO₂, 3,4'-di-NO₂)은 nitro기와 carbonyl기 사이 있는 벤젠고리가 방향족성(aromaticity)이 nitro기에 의하여 컨쥬게이트된

구조에 의하여 치환기 효과가 변하게 되어 유사-Hammett식에 맞지 않는 결과를 초래하였다고 생각된다. Fig. 9에서 4위치에 nitro기로 치환된 벤조페논은 유도체들에 대한 nitro기의 환원봉우리 비례상수(ρ_{pc})와 산화 봉우리 비례상수(ρ_{pc})값이 +0.07로 carbonyl에 대한 전위상수보다 매우 작게 나타난다. 이와 같은 현상은 4번 위치에 nitro기가 도입된 벤조페논 유도체들은 환원에 의하여 받은 전자가 컨쥬게이트된 공명구조에 비편재화 되어 음이온 라디칼이 안정화되기 때문에 치환기의 영향을 적게 받게 되고, nitro치환기가 carbonyl기보다 쉽게 환원되어 환원봉우리보다 작은 음의 값을 나타냈다.

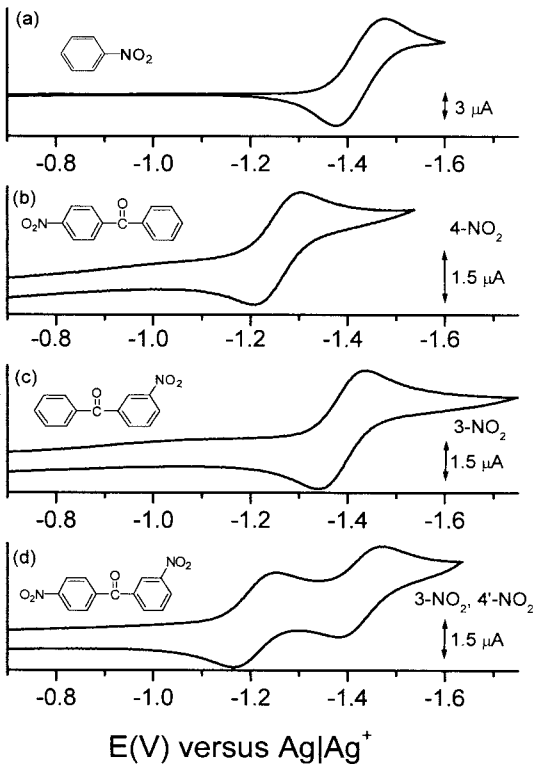
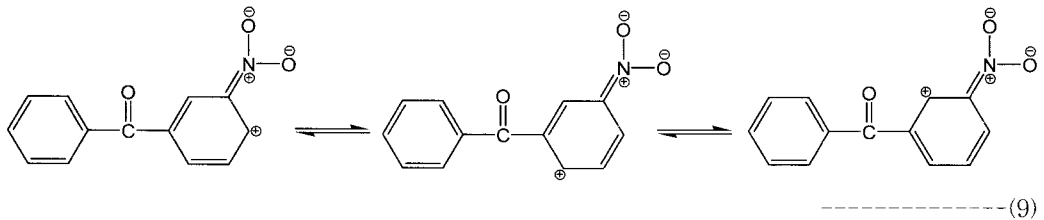
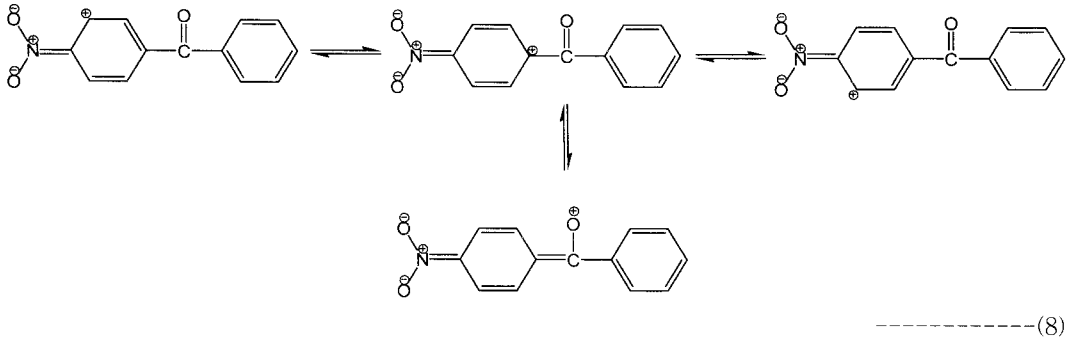


Fig. 10. Cyclic voltammograms of 0.3 mM nitrobenzene(a), 4-nitrobenzophenone(b), 3-nitrobenzophenone(c), and 3,4'-dinitrobenzophenone(d) in acetonitrile containing 0.1 M TBAP as supporting electrolyte. The cathodic scan rate was 100 mV/sec.

Fig. 10는 벤조페논에 nitro기로 치환된 순환 전류-전압 그림이다. Fig. 10(a)는 nitrobenzene의 순환전압-전류 그림으로 Fig. 6에서 관찰되지 않은 -1.5 V 부근에서 산화-환원 봉우리가 측정되었다. 뿐만 아니라 nitro가 치환된 벤조페논은 -1.2 V부터 -1.5 V 범위에서 nitro기가 한 개 치환된 유도체는 한 쌍의 산화-환원 봉우리가 관찰되고, 두 개가 치환된 유도체는 두 쌍의 봉우리가 관찰되었다. Fig. 11(b)와 (c)는 각각 한 개의 nitro기가 치환된 벤조페논으로 Fig. 10(b)는 4번 위치에, Fig. 10(c)는 3번 위치에 nitro기가 치환된 상황이다. 동일한 nitro기가 위치만 다르게 치환되어 있으나 환원전위는 약 130 mV의 차이를 보이고 있다. 4번 위치에 nitro기가 치환된 Fig. 10(b)의 경우는 전자당기는 효과가 공명효과와 유발효과에 의하여 나타나지만 3번 위치에 nitro기가 치환된 Fig. 10(c)의 경우에는 유발 효과만 나타나기 때문이다.

Nitro기의 산화-환원 봉우리를 조사하기 위하여 nitrobenzene(Fig. 10(a))을 기준으로 하였다. Nitrobenzophenone 유도체들에서 nitro기의 산화-환원봉우리는 carbonyl기의 영향을 받는다. 4번 위치에 nitro기가 치환된 경우에는 carbonyl기와 공명효과와 유발효과에 의하여 식 (8)에서와 같은 공명구조를 가지게 되지만 3번 위치에 nitro기가 치환된 경우에는 carbonyl기에 의한 유발효과만이 나타나게 되어 식 (9)과 같이 나타났다. Nitro기 관점에서 carbonyl도 nitro기와 마찬가지로 전자를 당기는 작용기이기 때문에 nitrobenzene($E_{pc} = -1.48$ mV)보다는 음의 값이 작아지게 된다. 그 결과로서 4번 위치에 nitro기가 치환된 Fig. 10(b)에서는 공명효과와 유발효과에 의하여 nitrobenzene에 비하여 180 mV정도 음의 값이 줄어든 환원 전위값이 -1.30 mV으로 나타나며 3번 위치에 nitro기가 치환된 Fig. 10(c)는 식 (9) 같이 carbonyl기에 대하여 유발효과만 나타나기 때문에 nitrobenzene에 비하여 50 mV정도 음의 값이 줄어든 환원 전위값이 -1.43 mV으로 나타났다. 즉 4-nitrobenzophenone에 비교하여 3-nitrobenzophenone의 nitro기의 환원봉우리는 130 mV 음의 값이 크게 나타난다. Nitro기가 두 개 치환되어 있는 3,4'-dinitrobenzophenone (3,4'-di-NO₂)은 Fig. 10(d)에서와 같이 두 쌍의 산화-환원 봉우리를 보이고 있다. 이들은 각각 4번 위치와 3번 위치



의 nitro기에 의한 산화-환원으로 판단할 수 있다.

Fig. 11의 (a)와 (b)는 각각 벤조페논의 4번과 3번 위치에 nitro기가 치환된 유도체의 순환전압-전류 그림으로 nitro기와 carbonyl기의 환원 전위를 동시에 관찰할 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 4번 위치의 nitro기는 carbonyl기에 대하여 식 (8)과 같이 공명효과와 유발효과가 동시에 작용하여 분자전체의 전자밀도가 비편재화 되어 안정하다. carbonyl기의 관점에서 생각할 때 4번 위치에 nitro기가 치환되면 식 (8)과 같이 공명효과와 유발효과에 의하여 carbonyl기의 전자가 부족한 상황이 되므로 nitro기가 치환되지 않은 Fig. 6의 (b)에서 보다 500 mV 음의 값이 감소한 환원봉우리가 관찰된다. 또한 3번 위치에 치환된 nitro기의 효과는 식 (9)과 같이 carbonyl기에 대하여 유발효과만 나타나기 때문에 전자부족 현상이 30 mV로 매우 작게 나타났다. 전자주개와 받개가 동시에 치환된 4-NO₂-4'-OCH₃에 대한 순환전압-전류 그림은 Fig. 11(c)에서 methoxy기에 의한 음의 이동효과가 반영되지 못하는 같은 값에서 환원봉우리가 관찰되었다. 이는 carbonyl기와 4-nitro기 사이에서 발생하는 통과공명(through-resonance)에 의해 켄슈게이트된 공명구조의 기여도가 매우 커지게 되어 음이온 라디칼이 크게 안정화되기 때문으로 예상된다

[25]. Fig. 10의 (d)와 같이 두 개의 nitro기가 치환된 경우에 carbonyl기는 공명효과와 유도효과가 동시에 적용되는 경우보다는 적은 양의 이동전위를 나타내었다.

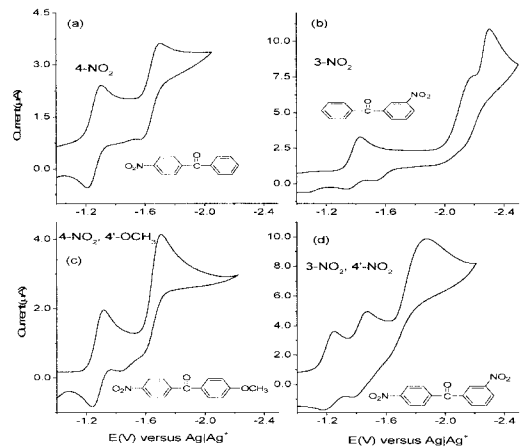


Fig. 11. Cyclic voltammograms of 0.3 mM 4-nitrobenzophenone(a), 3-nitrobenzophenone(b), 4-nitro-4'-methoxybenzophenone(c), and 3,4'-dinitrobenzophenone(d) in acetonitrile containing 0.1 M TBAP as supporting electrolyte. The cathodic scan rate was 100 mV/sec.

3.2 벤조페논 유도체의 분광학적 띠 간격 에너지 측정

4번 위치에 전자주개인 methoxy기가 치환되어 carbonyl기의 환원전위를 음의 방향으로 이동시키고 Fig. 6의 (a)에 나타난 4-OCH₃와 4'번 위치에 nitro기까지 치환되어 carbonyl기의 환원전위를 양의 방향으로 이동시킨 Fig. 10의 (d)의 4-OCH₃-4'-NO₂에 대한 자외선 흡수분광 스펙트럼을 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12(a)는 4-OCH₃에 대한 것이며, Fig. 12(b)의 스펙트럼은 4-OCH₃-4'-NO₂이다. 각 스펙트럼의 봉우리 오른쪽 경사면에 대한 접선이 x-축과 접하고 교차점을 물질의 띠-간격(band-gap; E_g) 에너지라 할 수 있으므로, 측정된 파장은 4-OCH₃의 경우는 313.5 nm이고 4-OCH₃-4'-NO₂의 경우에는 345.5 nm이며, 이 값들은 각각 3.94 eV와 3.59 eV의 에너지에 해당한다.

벤조페논(4-H)에 비하여 4-OCH₃는 전자를 공급하는 치환기이기 때문에 분자전체의 전자 밀도가 높아져서 띠-간격 에너지가 커지고, 환원전위가 음의 방향으로 이동하였다. 전자를 받아 환원되는 경향은 가장 낮은 비점유된 분자 궤도함수(lowest unoccupied molecular orbital; LUMO)에 전자가 채워지는 현상으로 해석할 수 있으며, 환원전위가 음의 값으로 이동하는

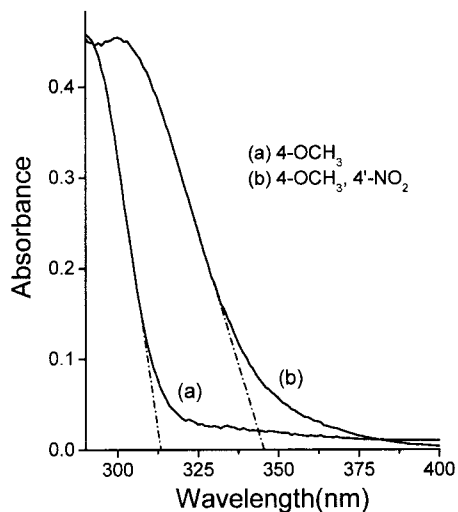


Fig. 12. The UV-absorption spectrum of 4-methoxybenzophenone(a) and 4-nitro-4'-methoxybenzophenone(b) in acetonitrile containing 0.1 M TBAP as supporting electrolyte.

것은 LUMO의 에너지 준위가 높아졌다는 것을 알 수 있으며, LUMO의 준위가 높아지는 것은 띠-간격 에너지의 값이 커지는 것을 뜻한다. 이

Table 2. The substituent constants and redox potentials

Benzophenone derivatives	Substituent constant ($\Sigma\sigma$)	Peak Potentials(V vs. Ag Ag ⁺)				
		1st		2nd		3rd
		Red	Ox	Red	Ox	Red
4-OCH ₃	-0.27	-2.29	-2.20			
4-H	0	-2.20	-2.11			
3-Cl	0.37	-2.06	-1.98			
3-NO ₂	0.71	-1.43	-1.35	-2.17		-2.30
4-NO ₂	0.78	-1.30	-1.22	-1.70	-1.59	
4-OCH ₃ -4'-NO ₂	0.51 ^a	-1.32	-1.24	-1.70		
3,4'-di-NO ₂	1.49 ^b	-1.25	-1.17	-1.47	-1.38	-1.87

^a 0.51 = 0.78(4-NO₂) - 0.27(4-OCH₃)

^b 1.49 = 0.71(3-NO₂) + 0.78(4-NO₂)

와는 반대로 전자를 끌어당기는 치환기가 있을 때는 LUMO의 준위가 낮아져서 띠-간격 에너지가 작아지게 된다. 전기화학적인 실험결과와 분광학적인 실험결과가 같은 현상을 설명하고 있으며, 유기분자의 치환기는 자체분자의 전자 밀도에 지대한 영향을 준다는 것을 알 수 있다. Table 2에는 벤조페논 유도체들의 유도체 상수와 전기화학적 실험 데이터를 정리하여 놓았다. 본 실험조건과 같은 용액상태에서 각 유도체들이 전자를 받아 환원되는 전위를 LUMO의 에너지 준위라 할 수 있다. 치환기에 따라 벤조페논의 환원전위가 이동하는 것은 분자의 전자 밀도 상태에 따라 LUMO의 에너지 준위가 변화한다는 것을 알 수 있으며, 이러한 변화에 대한 관찰을 통하여 유기물 분자의 에너지 준위는 치환기의 종류에 따라 변화시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

벤조페논 유도체들을 치환기의 성질에 따른 전기화학적인 산화-환원에 대하여 전자를 주는 치환기를 도입하였을 때에는 carbonyl기의 전자 밀도가 증가하여 산화-환원전위의 음의 값이 증가하며 전자를 당기는 치환기에서는 감소하게 된다. 또한 4번 위치에 nitro기로 치환되어진 벤조페논유도체들은 벤젠고리의 방향족성(aromaticity)이 깨어지게 되는 벤젠고리와 carbonyl기 사이의 컨쥬게이트된 공명구조가 기여하게 된다. 이로 인하여 도입되어지는 전자에 의한 라디칼이 비편재화 되고 안정화 되어 산화-환원전위가 크게 음의 값을 가지게 된다. 분광학적인 관점에서 전자를 주는 치환기에서는 LUMO의 에너지가 높아져 띠-간격에너지가 커지게 되어 환원전위가 큰 음의 값을 가지게 되며 반대로 전자를 당기는 치환기를 도입하였을 때에는 LUMO의 에너지가 낮아져 환원전위가 작은 음의 값을 가지게 된다.

감사의 글

이 논문은 2007학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. P. Zuman, "Substituent Effects in Organic Polarography", p. 1, Plenum; New York(1967).
2. A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Chap 7, Wiley, New York(1961).
3. F. Karrer, H. Meier, and A. Pascual, *J. Fluorine Chem.*, 103, 81(2000).
4. S. E. Blanco, M.C. Almandoz, G.T. Castro, and F. H. Ferretti, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 586, 177(2002).
5. J. Harrison, *Tetrahedron Lett.*, 6457(1966).
6. L. Lunazzi, G. Maccagnani, G. Mazzanti, and G. Plaucci, *J. Chem. Soc. B.*, 162(1971).
7. Y. Kargin, *Zh. Obshch. Chim.*, 47, 166(1977)
8. A. J. Bard, R. Malpas, K. Itaya, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1622(1981).
9. M. Svaan, and V. Parker, *Acta Chem. Scand. Ser. B.*, B36, 365(1982).
10. H. Lund, and J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, 65, 205(1975).
11. J. Seguin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 167(1974).
12. A. A. Isse, and A. Gennaro, *J. Electrochem. Soc.*, 149, D113(2002).
13. M. Feroci, A. Gennaro, A. Inesi, M. Orsini, and L. Palombi, *Tetrahedron Lett.*, 43, 5863(2002).
14. R. O. Loutfy, and R. O. Loutfy, *J. Phys. Chem.*, 76, 1650(1972).
15. J. Grimshaw, and R. Hamilton, *J. Electroanal. Chem.*, 106, 339(1980).
16. J. S. Jaworski, M. Malik, and M. K. Kalinowski, *J. Phys. Org. Chem.*, 5, 590(1992).
17. A. Bewick, V. W. Jones, and M. Kalaji, *Electrochim. Acta.*, 41, 1961(1996).
18. B. Batanero, C. M. Sanchez-Sanchez, V. Montiel, A. Aldaz, and F. Barba, *Electrochem. Commun.*, 5(4), 349(2003).
19. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perin, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd ed., p. 369, Pergamon

- Press(1988).
20. L. Wei and Y. Zhang, *Chem. Phys. Lett.*, 446, 142(2007).
 21. Y. Peng, W. Zhong, and G. Song, *Ultrason. Sonochem.*, 12, 169(2005).
 22. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", p. 229, John Wiley & Sons, New York(1980).
 23. C. M. A. Brett and A. M. O. Brett, "Electrochemistry", p. 182, Oxford University Press, Oxford(1993).
 24. S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, and G. S. Hammond, "Organic Chemistry", 4th ed., p. 623, McGraw-Hill Book Co., New York(1980).
 25. Thomas H. Lowry, and Kathleen Schueller Richardson, "Mechanism and theory in Organic Chemistry", 3rd ed., p. 150, HarperCollins, Inc., 10 East 53d Street, New York, NY 10022.