

1,2,3,4-테트라하이드로카바졸 및 그 유도체들과 클로라닐의 전하이동 착물에 관한 연구

文星培·文正大*

釜山大學校 師範大學 化學教育科

(1993. 5. 13 접수)

A Study on Charge Transfer Complexes of 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazole and Some Derivatives with Chloranil

Seong-Bae Moon and Jung-Dae Moon*

Department of Chemistry Education, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received May 13, 1993)

요약. 몇 가지의 전자주개와 하나의 전자받개와의 전하이동 착물에 관한 연구는 세 종류의 용매 즉, 염화에틸렌, 염화메틸렌 그리고 클로로포름하에서 그리고 16, 19, 22, 25°C의 온도범위하에서 자외선 분광광도로서 최대흡수파장 및 흡광도를 측정하였다. 그리고 이 연구는 전자주개로서는 1,2,3,4-테트라하이드로카바졸, 2-메틸, 3-메틸 그리고 3-에틸사수소카바졸을 선택하였으며 전자받개로는 클로라닐을 이용하였다. 이 전하이동 착물은 1:1 몰비로 형성되었으며, 최대흡광도 및 형성상수는 용매의 극성과 온도에 따라 감소하였다. 열역학적 양으로서 용매의 극성과 온도가 형성상수에 미치는 영향을 논하였으며, 또한 몇 가지의 전자주개들의 전자 및 입체효과가 형성상수에 미치는 효과를 고찰하였다.

ABSTRACT. Charge transfer complexes of some electron donors with one electron acceptor have been studied to investigate the maximum absorption wavelength and absorbance by UV-Vis spectrometer in three kinds of solvents, such as ethylene chloride, methylene chloride, and chloroform, at the temperature ranges of 16~25°C. 1,2,3,4-tetrahydrocarbazole (THC), 2-methyl, 3-methyl, and 3-ethyl THC were selected as electron donors while chloranil was used as an electron acceptor in this study. It is found that these complexes forms 1:1 complexes, and their maximum absorbance and formation constants decreases with respect to the function of the polarity of solvent and temperature. The polarity of solvents and the temperature have been influenced on the formation constants, which were described using the thermodynamic properties. Moreover, the electronic and steric effects of electron donors have also been effects.

서 론

분자착물은 분자비율이 1:1로 결합한 것이 대부분이며, 대체로 유색물질이며 이에 대한 연구는 많이 보고되었다^{1~5}. 이러한 착물의 결합력은 분자간에 작용하는 장거리힘(long range force)의 일종으로서 전하이동의 세기는 Van der Waals 힘과 수소결합 에너지 사이에 걸쳐 있는 에너지의 크기이다. Mulliken은 전자주개와 전자받개 사이에 일어나는 전하 이동 착물의 형성을 양자역학적 방법을 도입하여

전하이동 모델을 제시하였다⁶. 이 모델로서 전하이동 착물의 여러 성질들 즉, 착물내에서의 화합물의 배치, 평형상수, 엔탈피, 쌍극자모멘트의 변화, 스펙트럼의 세기 등을 잘 설명할 수 있다. 또한 전하이동 착물을 통한 생체내 반응메커니즘 뿐만 아니라 분자화합물의 바닥상태 및 들뜬상태의 성질을 이해하는데 도움이 된다. Kosower^{7~9} 및 Ray와 Mukerjee¹⁰는 전하이동 착물에 용매의 극성이 전하이동과 매우 밀접한 관련이 있음을 보여주었으며, 또한 전하이동

착물들은 용매의 극성에 따라 안정도가 달라져서 최대흡수파장(λ_{\max}), 형성상수 및 몰흡광계수(ϵ_λ) 등이 용매에 크게 영향을 받는 사실이 알려졌다. 따라서 전하이동 착물의 용매효과에 대한 연구는 전하이동 착물의 성질을 이해하는데 중요하다.

전하이동 착물에 대한 용매효과의 연구는 생리학적으로 중요한 화합물의 하나인 인돌 및 그 유도체들 (*n*형 전자주개의 일종)과 여러가지 전자반개에 대한 전하이동 착물의 연구로서는 인돌-클로라닐¹², 인돌-티아민 FMN(Flavo mononucleotide)¹³, 3-메티인돌-클로라닐¹⁴, *N*-비닐카바졸-클로라닐 등¹⁵이 보고되었다. 평면구조를 가진 인돌 및 그 유도체들에 대한 용매효과는 보고된 바 있으나 온도효과에 대한 연구는 많지 않다. 본 연구는 한 분자내에 평면구조(planar)와 접힌구조(puckered)를 동시에 갖고 있는, 1,2,3,4-테트라하이드로카바졸(THC) 및 2-메틸, 3-메틸, 3-에틸 THC를 전자주개, 그리고 클로라닐을 전자반개로 선택하여 이들 사이에 형성된 전하이동 착물에 대한 용매효과, 온도효과 및 임체효과를 규명하고자 염화에틸렌, 염화메틸렌 및 클로르포름을 용매로 사용하고 온도를 16, 19, 22, 25°C로 변화시키면서 실험하였다. Benesi-Hildebrand법¹⁶으로 형성상수, 몰흡광계수 및 ΔH , ΔS , ΔG 를 구하였다.

실험

시약 및 용매. THC는 페닐하이드라진과 사이클로헥사논으로부터 합성하였으며, 이를 *n*-헥산으로 재결정하여 사용하였다¹⁹. 2-메틸 THC는 페닐하이드라진과 3-메틸사이클로헥사논으로부터 합성하였으며, 이를 에탄올 및 염화메틸렌으로 재결정하여 사용하였다¹⁹. 3-메틸 THC는 페닐하이드라진과 4-메

Table 1. Absorption maxima of donors, acceptor, and their charge-transfer complexes in various solvents (λ_{\max} : nm)

Solvent	Donor				Acceptor				Charge-transfer complexes			
	THC	2M THC	3M THC	3E THC	Chloranil	THC-Chloranil	2M THC-Chloranil	3M THC-Chloranil	3E THC-Chloranil			
CH ₂ CH ₂ Cl	275.2	280	279	282	288	674, 530	675, 527	675, 525	674, 522			
CH ₂ Cl	280	280.8	279	282	300	674, 526	675, 526	676, 526	673, 525			
CHCl ₃	280	280.3	281.2	283	302	676, 535	680, 530	675, 532	676, 531			

2M THC: 2-methyl Tetrahydrocarbazole, 3M THC: 3-methyl Tetrahydrocarbazole, 3E THC: 3-ethyl Tetrahydrocarbazole.

틸사이클로헥사논으로부터 합성하였으며, 이를 감압 승화법에 의하여 2회 승화시켜 얻었다²⁰. 3-에틸 THC는 3-메틸 THC와 유사한 방법으로 페닐하이드라진과 4-에틸사이클로헥사논으로부터 합성하였으며, 이를 2회 승화시켜 얻었다. 전자주개인 THC, 2-메틸, 3-에틸 및 3-에틸 THC는 합성한 후 갈색병에 넣고 질소를 충진시켜 진공데시케이터에 보관한 후 사용하였다. 클로라닐은 Colman제 GR급을 적당량의 에테르로 세척시켜 염화메틸렌으로 재결정한 후 진공승화법으로 정제한 후 알루미늄 박지로 포장하여 차광된 데시케이터에 보관한 후 사용하였다. 염화에틸렌, 염화메틸렌 및 클로르포름 용매들은 Aldrich제 분광광도용 등급으로 분자체(4 Å)에 넣어두었다가 사용하였다.

흡광도 측정. 본 실험에 사용된 용매인 염화에틸렌, 염화메틸렌 및 클로르포름 용액에 전자주개들 (THC 및 그 유도체들), 전자반개(클로라닐), 그리고 이들 사이에 형성된 전하이동 착물에 대한 최대흡수파장 및 흡광도의 측정은 Schimadzu TB-85 온도조절장치($\pm 0.05^\circ\text{C}$)가 부착된 Schimadzu UV/Vis 210 분광광도계로서 실행하였다. 전하이동 착물의 흡광도는 THC 및 그 유도체들인 전자주개와 클로라닐인 전자반개의 부피비율은 1:1로 혼합한 후 측정하였으며, 클로라닐 용액의 농도는 $3.7 \times 10^{-3} M$ 그리고 THC 및 그 유도체들은 0.1~0.5 M로 농도를 변화시키면서 측정하였다.

결과 및 고찰

UV 흡수스펙트럼. THC 및 그 유도체들과 클로라닐 그리고 이들 사이에 형성된 전하이동 착물을 각각 용매에서 측정한 최대흡수파장을 Table 1에

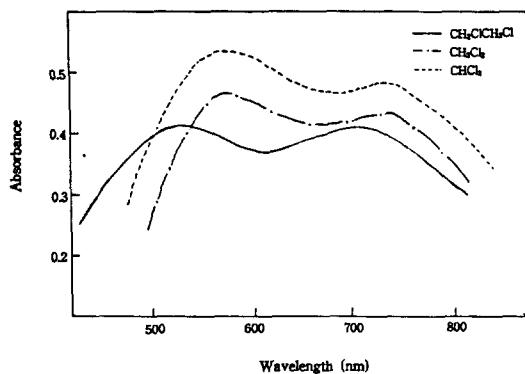
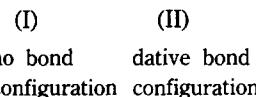
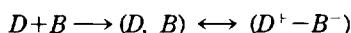


Fig. 1. Electronic absorption spectra of THC-Chloranil complex in various solvents at arbitrary concentration.

요약하였다. 각 전하이동 착물의 최대흡수파장은 각 용매들의 극성에 따라 차이가 거의 없었으며, Fig. 1에서 보는 바와 같이 THC-클로라닐 전하이동 착물에 대한 UV 흡수스펙트럼에서도 두 곳의 λ_{\max} 이 나타났다. 이와 같은 현상은 인돌 및 그 유도체들과의 전하이동 착물^{12,21} 또한 나프탈렌 및 그 유도체들과의 전하이동 착물들²²도 두 곳에서 λ_{\max} 이 나타났다는 사실들이 보고되었다. 이와 같은 이유는 전하이동 착물이 형성되는 경우에,



(I)과 (II)는 공명혼성체를 이루므로, 그 결과 이 공명에 의한 안정화가 전하이동 착물을 형성하는 원인이 된다^{23,24}. 이때 (I)의 구조는 전하이동 착물의 바닥상태에 주로 기여하고 이때의 파장은 두 곳의 λ_{\max} 중 단파장 부분에 속하며, (II)의 구조는 들뜬 상태에 주로 기여하며 이 경우의 파장은 장파장 부분에 해당된다^{21,25}. 그 이유는 전자주개의 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)와 (Highest-1)OMO의 전자가 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)로의 전자전이 혹은 HOMO의 전자가 전자반개의 LUMO와 (Lowest-1)UMO로의 전자전이에 의하여 두 곳에서 λ_{\max} 이 생긴다고 한다^{24,25}. 한편 Amano²⁶ 및 Iwata²⁷ 등은 전자주개와 전자반개 사이에서 (1:1몰비) 전자주개와 전자반개 분자는

전하이동 착물형성시 전자주개가 입체적으로 상호 평행한 위치로 배향하여 전자의 결핍상태인 전자반개의 핵이 자기쪽으로 끌어당기기 때문에 전하이동이 일어나게 된다. 직각좌표계(Cartesian Coordinate)에서 고려하면, 전자주개와 전자반개 분자의 대칭축은 이들 분자가 속한 평면에 수직인 축(분자 평면이 xy이면 z축)과 일치하게 되어 전자주개와 전자반개 분자는 분자평면을 벗어나지 않으면서 0~180° 사이에 회전할 수 있기 때문에 두 분자 사이의 분자평면의 회전중심각 사이에 양자조건에 맞는 두 개의 에너지 준위에 기인한다고 한다^{26,27}.

형성상수에 대한 용매 및 온도효과. THC-클로라닐을 염화에틸렌 용매 하에서 온도변화에 따른 흡광도 및 Benesi-Hildebrand(B-H) 식¹⁸의 계산에 필요한 인수들을 Table 2에 나타내었다. 전하이동 착물의 형성상수는 분광광도법¹⁸, 해자기공명법²⁸ 및 FT-IR법²⁹으로 측정되어져 오고 있다. 본 연구에서는 가장 널리 사용되는 방법인 분광광도법으로 1:1의 몰비의 착물이 형성된다는 가정하에서 형성상수를 얻을 수 있는 B-H식을 이용하였다. B-H식의 전제 조건은 전자주개의 농도가 전자반개의 농도보다 매우 클 때 1:1 분자비로 전하이동 착물이 형성된다는 것을 가정하고 있다. 이때 전하이동 착물의 형성상수는 아래의 식으로 나타낼 수 있다.



$$K_f = \frac{[C]}{[D]_0([B]_0 - [C])} \quad (2)$$

여기서 K_f 는 전하이동 착물의 형성상수, $[D]_0$ 는 전자주개의 초기농도, $[B]_0$ 는 전자반개의 초기농도이며, $[C]$ 는 평형상태에서의 전하이동 착물의 농도이다.

Beer-Lambert 법칙으로 $A = \epsilon_\lambda [C]l$ 이며 본 실험에서 사용된 cell의 길이는 1 cm이다. 따라서 $[C] = A/\epsilon_\lambda$ 로 표현되므로 식 (2)에 $[C] = A/\epsilon_\lambda$ 를 대입해서 정리하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{[B]_0}{A} = \frac{1}{K_f \epsilon_\lambda [D]_0} + \frac{1}{\epsilon_\lambda} \quad (3)$$

여기서 $[D]_0$: THC의 초기농도, $[B]_0$: 클로라닐의 초기농도, ϵ_λ : 몰흡광계수, A : 흡광도이다.

Table 2. Benesi-Hildebrand treatment of THC-Chloranil complex in $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ at various temperature (λ_{\max} : 674 nm)

Temp (°C)	No. of complex	$[B]_0 \times 10^3$	$[D]_0 \times 10$	A	$1/[D]_0$	$[B]_0/A \times 10^3$
16	1	3.676	5.076	0.936	0.907	3.927
	2		4.384	0.839	2.281	4.382
	3		3.572	0.733	2.800	5.015
	4		2.858	0.633	3.499	5.798
	5		1.801	0.424	5.552	8.670
19	1	3.676	5.076	0.901	1.970	4.098
	2		4.384	0.818	2.281	4.618
	3		3.572	0.721	2.800	5.259
	4		2.858	0.624	3.499	6.086
	5		1.801	0.407	5.552	9.236
22	1	3.676	5.076	0.841	1.970	4.371
	2		4.384	0.751	2.281	4.895
	3		3.572	0.655	2.800	5.612
	4		2.858	0.571	3.499	6.438
	5		1.801	0.380	5.552	9.674
25	1	3.676	5.076	0.803	1.970	4.578
	2		4.384	0.727	2.281	5.056
	3		3.572	0.630	2.800	5.835
	4		2.858	0.528	3.499	6.962
	5		1.801	0.357	5.552	10.297

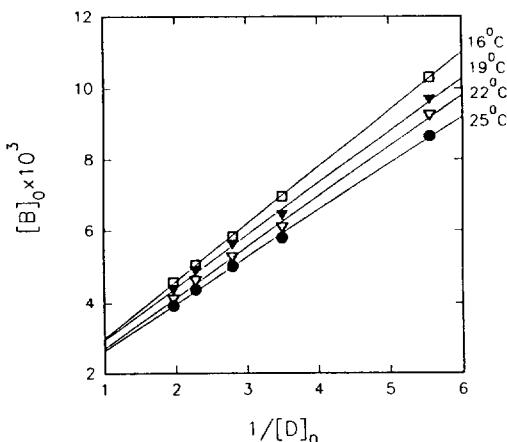


Fig. 2. Benesi-Hildebrand plots of THC-Chloranil complex in $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ at various temperature (λ_{\max} : 674 nm).

식 (3)에서 $\frac{1}{[D]_0}$ 와 $\frac{[B]_0}{A}$ 의 직선식으로부터 기울기와 절편에서 형성상수(K_f)와 물흡광계수(ϵ_λ)를 구할 수 있다. 그리고 Fig. 2는 $\frac{1}{[D]_0}$ 와 $\frac{[B]_0}{A}$ 를 도

시한 것으로 네 가지 온도에서 모두 좋은 직선성을 보여주고 있으므로, 이는 전자주개와 전자반개 사이의 전하이동 착물 형성은 분자간에 1:1 몰비로서^{6,18,30} 결합함을 암시해 주고 있다. 한편, 형성상수와 열역학 함수와의 관계식은 다음과 같다.

$$\ln K_f = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

THC-클로라닐 전하이동 착물에 대한 $\ln K_f$ 와 $\frac{1}{T}$

과의 도시를 Fig. 3에 나타내었다. 그리고, 이 직선에서의 기울기와 절편에서 ΔH , ΔS 값을 얻었으며, 이들 값으로부터 ΔG 값을 계산하였다. 또한 B-H식에서 얻은 K_f , ϵ_λ 값들도 함께 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보면, 같은 온도에서 유전상수값이 감소할수록 즉, 클로르포름 > 염화메틸렌 > 염화에틸렌의 순서로 전하이동 착물의 형성상수값이 증가하였다. 이러한 현상은 전하이동 착물의 형성반응은 전자주개 및 전자반개가 용매와의 반응이 일종의 경쟁반응으로 유전상수가 큰 용매일수록 주개 및 반개와의 용매화가 쉽게 일어나 K_f 값이 작아지는 것

으로 여겨진다. 전하이동 차물에 대한 용매효과를 고찰하기 위하여³¹, THC-클로라닐 차물에 대한 유전상수($\epsilon - 1/2\epsilon + 1$)대 $\ln K_f$ 를 Fig. 4에 도시하였다.

그 결과, 같은 온도에서 대체적으로 K_f 값은 클로르포름>염화메틸렌>염화에틸렌의 순으로 증가함을 알 수 있다. 이것은 유전상수가 적은 용매일수록

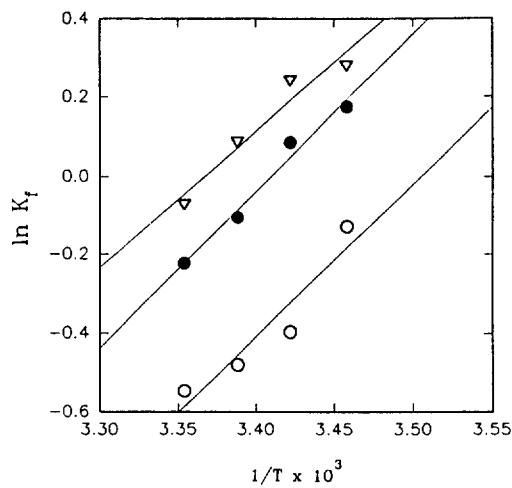


Fig. 3. Plots of $\ln K_f$ against $1/T \times 10^3$ for THC-Chloranil complex in various solvents. ○: $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, ●: CH_2Cl_2 , ▽: CHCl_3 .

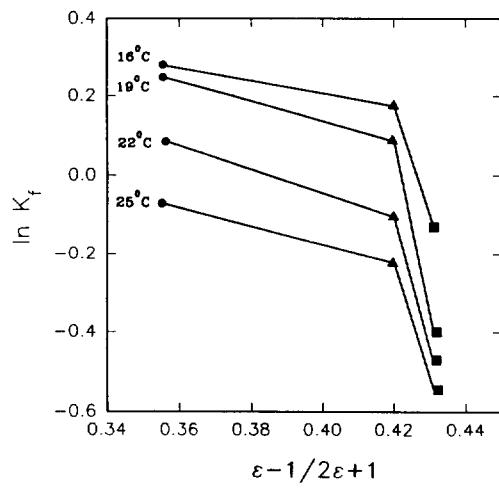


Fig. 4. Plots of $\ln K_f$ against $(\epsilon - 1/2\epsilon + 1)$ for THC-Chloranil complex in various solvents at various temperature. ●: $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, ▲: CH_2Cl_2 , ■: CHCl_3 .

Table 3. Formation constant and molar absorptivity of THC, 2-methyl THC, 3-methyl THC, and 3-ethyl THC with chloranil in various solvents and temperatures

Parameter		$K_f \times 10^2 (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1})$											
Donor		A			B			C			D		
Solvent	Temp (°C)	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
16	88.0	119	132	118	126	170	111	138	174	178	225	319	
19	67.0	109	128	108	116	159	104	122	168	170	163	301	
22	62.0	90.0	109	93.5	98.3	144	96.2	108	160	126	149	250	
25	58.0	80.0	93.0	78.8	85.1	132	88.3	102	158	119	138	223	

Parameter		$\epsilon_\lambda (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$											
Donor		A			B			C			D		
Solvent	Temp (°C)	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
16	772	720	808	596	578	601	711	529	620	506	409	800	
19	873	690	826	625	568	620	838	537	619	496	491	791	
22	863	704	854	582	688	635	967	686	570	587	488	786	
25	865	670	902	644	783	693	1086	763	544	574	503	724	

A: THC-Chloranil, B: 2-methyl THC-Chloranil, C: 3-methyl THC-Chloranil, D: 3-ethyl THC-Chloranil a: $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, b: CH_2Cl_2 , c: CHCl_3 .

Table 4. Thermodynamic properties of charge transfer complexes for THC, 2-methyl THC, 3-methyl THC, and 3-ethyl THC with chloranil in various solvents at 25°C

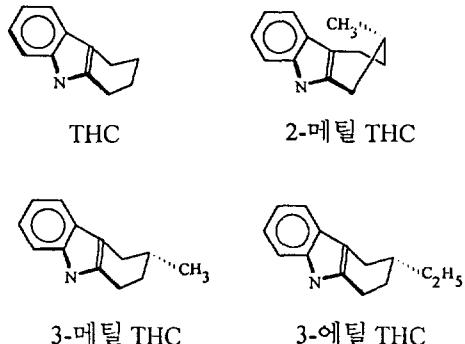
Parameter Donor Solvents	$K_f \times 10^2$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)				ΔH (kcal $\cdot \text{mol}^{-1}$)			
	A	B	C	D	A	B	C	D
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	58.0	78.8	88.3	119	-7.77	-5.12	-4.38	-8.66
CH_2Cl_2	80.0	85.1	102	138	-8.14	-9.53	-5.94	-8.98
CHCl_3	93.0	132	158	223	-7.26	-4.92	-1.89	-7.13

Parameter Donor Solvents	ΔS (cal $\cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$)				ΔG (kcal $\cdot \text{mol}^{-1}$)			
	A	B	C	D	A	B	C	D
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	-27.0	-17.4	-14.9	-28.7	0.35	0.14	0.07	-0.10
CH_2Cl_2	-27.6	-32.4	-20.0	-29.6	0.14	0.10	-0.01	-0.19
CHCl_3	-23.6	-16.0	-5.43	-22.3	-0.05	-0.16	-0.29	-0.47

A: THC-Chloranil, B: 2-methyl THC-Chloranil, C: 3-methyl THC-Chloranil, D: 3-ethyl THC-Chloranil.

용매화가 어려워서 전하이동 착물의 형성이 쉬워짐으로 K_f 값이 크게 되는 것으로 여겨진다. 용매의 종류와 관계없이 온도가 상승함에 따라 형성상수의 값이 감소하는 경향을 보여주는데, 이는 전하이동 착물의 빌열반응($\Delta H < 0$)이므로 온도가 상승하면 착물의 생성반응으로의 진행이 어렵게 되어 K_f 값이 적어지는 것이다.

치환기의 전자 및 입체효과. 형성상수는 전하이동 착물의 λ_{\max} 에 관계없이 전자주개들의 정전기적 성질과 치환기에 따른 입체효과에 따라 결정된다¹⁴. 본 실험에서 전자주개로 사용된 THC 및 그 유도체들은 평면구조와 접힌구조를 동시에 갖고 있기 때문에, 같은 환경조건하에서는 입체적장애(steric hindrance)에 의한 영향을 많이 받으리라 여겨진다. Table 4에 나타난 바와 같이 일정한 온도에서 THC-클로라닐과 치환된 THC-클로라닐을 비교하면, 용매와 관계없이 치환된 THC-클로라닐의 K_f 값이 크게 나타났다. 이는 메틸기 및 에틸기는 전자공여기이기 때문에 치환된 THC-클로라닐이 THC-클로라닐보다 정전기적 효과(inductive effect)가 클 것이므로 K_f 값이 증가한 것으로 여겨진다. 한편 2, 3 위치에 치환된 메틸 THC를 비교하면, 2 위치에 치환된 메틸 THC의 입체적 장애가 크므로 2 위치보다 3 위치에 치환된 메틸기와의 착물 형성상수값이 크게 나타난



Scheme 1. THC 및 그 유도체들의 접힌구조.

다(Scheme 1). 또한 3-에틸 THC와 3-메틸 THC의 경우에는 비슷한 입체적 장애가 있음에도 불구하고 3-에틸 THC의 K_f 값이 크게 나타났다. 이는 입체효과보다는 정전기적 효과에 의한 영향을 상대적으로 많이 받아 전하이동 착물의 형성이 쉽게 되어 K_f 값이 크게 된 것으로 생각된다. 따라서 치환기에 따른 전하이동 착물의 K_f 값의 크기는 3-에틸 THC-클로라닐 > 3-메틸 THC-클로라닐 > 2-메틸 THC-클로라닐 > THC-클로라닐의 순서로 나타났다.

열역학적 고찰. 전하이동 착물의 결합세기 및 안정성을 고찰하기 위하여 ΔH , ΔS , ΔG 를 구하였다. 일반적으로 전하이동 착물의 형성상수와 결합에너

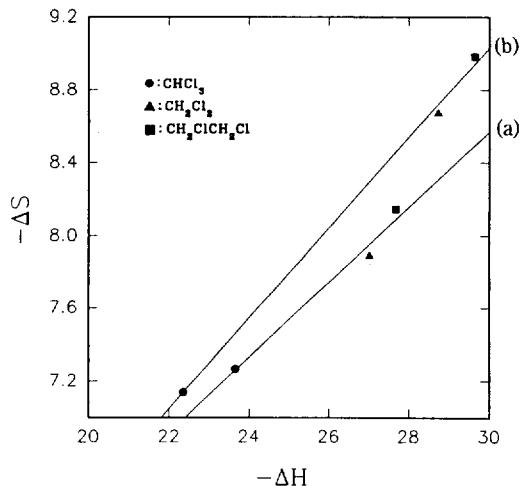
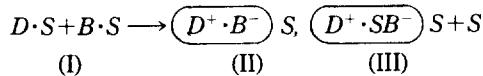


Fig. 5. Plots of $-\Delta H$ against $-\Delta S$ for THC-Chloranil complex (a) and 3-ethyl THC-Chloranil (b) in various solvents.

지($-\Delta H$)는 대응관계에 있는데, K_f 값이 커지면 $-\Delta H$ 값이 크게 되는 경우가 많으나, 본 실험에서는 염화에틸렌과 클로로포름 용매하에서 비교하면 같은 온도에서 용매의 극성이 적을수록 K_f 값이 크게 되나 $-\Delta H$ 값은 적어지고 있다. 이러한 현상은



전자주개 및 전자반개는 용매의 극성이 클수록 용매화에 의한 안정화가 일어나 (III)의 구조와 같은 용매의 분리된 이온쌍(loose complex)²³을 형성하여 $-\Delta H$ 값이 증가한다. $-\Delta H$ 와 $-\Delta S$ 값도 서로 대응 관계에 있는데, $-\Delta H$ 값이 증가하면 각 성분 분자의 자유도가 감소하므로 $-\Delta S$ 값이 증가한다. Fig. 5에서 보면, THC-클로라닐 전하이동 착물의 $-\Delta S$ 와 $-\Delta H$ 는 좋은 직선관계를 보여주고 있다. 치환기가 치환됨에 따라 $-\Delta H$ 와 $-\Delta S$ 의 상대적 변화가 증가하는데, 3-에틸 THC-클로라닐 착물은 $-\Delta H$ 와 $-\Delta S$ 의 영향을 가장 많이 받고 있다. 이는 치환기의 치환으로 인하여 염기도가 증가하여 착물이 용매의 영향을 더 많이 받게됨을 암시해 주고 있다. 또한 K_f 값이 크게 되면 ΔG 값이 적어지는데, 이는 전하이동 착물의 형성시 보다 용이함을 말해주고 있다. 이상의 고찰에서 보며 전하이동 착물의 형성은 용

매의 극성과 온도의 영향을 많이 받으며, 또한 치환기의 전자 및 입체효과에도 영향을 받고 있음을 알 수 있었다.

인용 문헌

- G. Briegleb, "Electronen-Donator-Acceptor Komplexes", Springer-Verlag, Berlin, 1961.
- L. J. Andrew and R. H. Keefer, "Molecular Complex in Organic Chemistry", Holden Day Inc., San Francisco, 1964.
- J. Rose, "Molecular Complexes", Pergamon Press, London, 1967.
- R. Foster, "Organic Change-Transfer Complexes", Academic Press, New York, 1969.
- R. S. Mulliken and W. B. Person, "Molecular Complexes", A Lecture and Reprint Vol., Wiley-Interscience, New York, 1969.
- M. M. Shoukry and R. Koussini, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 465 (1991).
- (a) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 600 (1950); (b) **74**, 811 (1952); (c) *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952).
- (a) E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3493 (1954); (b) *ibid.*, **80**, 3523 (1958).
- E. M. Kosower and J. C. Burbank, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5838 (1956).
- E. M. Kosower, J. A. Skorcz, W. M. Schwartz, Jr. and J. M. Palton, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2188 (1960).
- (a) A. Ray and P. Mukerjee, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2183 (1966); (b) *ibid.*, **70**, 2150 (1966); (c) *ibid.*, **67**, 190 (1963).
- R. Foster and P. Hanson, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 2189 (1964).
- P. Millie, J. P. Malrein, J. Benaim, J. Y. Lallemand, and N. Julia, *J. Med. Chem.*, **11**, 207 (1968).
- B. Sabourault, D. Abenheim, and J. Bourdais, *J. Heterocyclic Chem.*, **13**, 241 (1976).
- H. S. Oh, Master Thesis, Seoul National University, 1971.
- J. C. Chang, Master Thesis, Seoul National University, 1971.
- I. K. Lee, Master Thesis, Seoul National University, 1971.

18. H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3978 (1948).
19. C. U. Rogers and B. B. Corson, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2910 (1947).
20. Plant and Roser, *J. Chem. Soc.*, 2454 (1928).
21. T. Nogami, K. Yoshihara, and S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **45**, 122 (1972).
22. 文正大 呂 張春鶴, 大韓化學會, **37**, 335 (1993).
23. 久保山昭, “電荷移動錯體(上)”, 日本化學同人 (1971).
24. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **61**, 20 (1964).
25. J. N. Murell, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5037 (1959).
26. H. Kuroda and T. Amano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 184 (1966).
27. S. Iwata, J. Tanaka, and S. Nagakura, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 894 (1965).
28. N. J. Rose and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6138 (1959).
29. P. Bruni, E. Giorgini, G. Tosi, and A. Zampini, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1145 (1989).
30. (a) E. K. Kim and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4962 (1991); (b) *J. Org. Chem.*, **54**, 1692 (1989).
31. 淺原照三 共著, “有機化學反応における 溶媒效果”, 產學圖書 (1970).