

## 2, 4-디할로젠 또는 2, 4, 6-트리할로젠아니솔 유도체들과 요오드 또는 염화요오드 사이에 생성된 전하이동 착물에 관한 연구

金裕善·朴敬培

한국원자력연구소 방사유기화학연구소

(1976. 3. 18 접수)

### A Study on the Charge Transfer Complex Formed between 2, 4-Dihalogen or 2, 4, 6-Trihalogenanisole Derivatives and Iodine or Iodine Monochloride

You Sun Kim and Kyung Bae Park

Radio-organic Chemistry Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute,

Seoul, Korea (Received March 18, 1976)

**요 약.** 전자 공여체로서 할로젠으로 치환되어 있는 아니솔 유도체들(아니솔, 4-클로로아니솔, 2,3-디클로로 아니솔, 2-플루오로-4-클로로아니솔, 2-브로모-4-클로로아니솔, 2-요오드-4-클로로아니솔, 2-브로모 4,6-디클로로아니솔, 2-요오드-4,6-디클로로 아니솔, 2-요오드-2,4,6-트리클로로아니솔)을 쓰고 전자를 받아드리는 화합물로서는 요오드 또는 염화 요오드를 사용하여 그 사이에 생성되는 전하이동 착물에 관하여서 사염화탄소 또는 헥산을 용매계로 하여 연구하여 보았다. 연구한 결과로서 착물의 생성량이 벤젠고리의 2-치환 할로젠 원자의 Van der Waals 반경에 따라서 영향을 받음이 확인 되었으며 더 나아가서 전자 공여 화합물 분자의 입체적 배치 환경에 의해서도 역시 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 경향은 크로모포르마의 착물 생성에서도 핵자기 공명 분석법으로 확인될 수 있었다.

분광 분석법으로 얻은 착물 생성에 관한 데이터를 제시하였으며 벤젠고리에 치환된 2-할로젠 원자의 입체구조와의 상호관계를 논의하였다.

**ABSTRACT.** The trends of forming a charge transfer complex have been studied for electron donors such as anisole, 4-chloroanisole, 2,4-dichloroanisole, 2-fluoro-4-chloroanisole, 2-bromo-4-chloroanisole, 2-iodo-4-chloroanisole, 2-fluoro-4,6-dichloroanisole, 2,4,6-trichloroanisole, 2-bromo-4,6-dichloro anisole, 2-iodo-4,6-dichloroanisole, and 2-iodo-4,5,6-trichloroanisole, and electron acceptors such as iodine and iodine monochloride in the carbon tetrachloride or the hexane solvent system. It was found that the formation of a charge transfer complex was influenced by the Van der Waals Radii of the 2-halogen atoms on the benzene ring and further the overall steric moiety of the molecule of the electron donor. These trends were also experienced in a system of chloroform and one of the prementioned electron donor by means of a nuclear magnetic resonance spectrometry.

\*제36차 대한 화학회 연회 발표(부산 동아대학교 1975. 10.)

The spectrophotometrical data on the formation of the charge transfer complex were presented and the results were discussed with views of the steric structure of the 2-halogen atom on the benzene ring.

## 서 론

아니솔과 요오드 사이에 생성되는 착물은 그 자외선 분광스펙트럼에서  $\lambda_{max}$  295 nm 및 345 nm을 나타내고 이 두 흡수대는 아니솔 벤젠고리의  $\pi$ 전자에 의한  $\pi$ 형 착물과 메톡시기의 산소의  $n$ 전자에 의한  $n$ 형 착물에 유래되는 것으로 보고 되고 있다.<sup>1</sup> 그러나 아니솔의 벤젠고리에 치환된 치환기의 전자효과 또는 입체효과가  $\pi$ 착물 생성 평형상수에 미치는 영향에 관하여서는 깊이 연구된 바 없다. 다만, 티오 아니솔 유도체의 경우 벤젠고리에 치환된 치환기의 영향으로 분자내 황 원자의 전자밀도에 영향을 미쳐 그  $n$ 형 착물 생성 평형상수에 차이를 보여줌이 보고되고 있다.<sup>2</sup> 저자들이 연구 개발한 방법으로<sup>3</sup> 합성된 2,4-dihalogenoanisole 유도체 및 2,4,6-trihalogenoanisole 유도체들은 2- 위치에 F, Cl, Br, I, 등의 할로젠 원자가 각각 치환된 구조를 가지고 있다. 벤젠고리 치환체에서는 일반적으로 2- 치환 할로젠 원자는 인접된 메톡시기에 대하여서는 그 산소 원자의 전자밀도를 감소시키는 영향을 줄 수 있으며 벤젠고리에 대하여서는 그  $\pi$  전자 밀도를 감소시키는 효과가 있는 것으로 알려져 있다.<sup>4</sup> 한편 위의 유도체들은 4- 위치 또는 4,6- 위치가 염소 원자로 치환되어 있어 벤젠고리 주변이 입체적으로 비좁은 상태에 놓여 있으므로 2-할로젠 원자의 입체적 크기는 고리전체의 입체적인 환경을 변화시키는데 큰 영향을 미치게 될 것이 예견된다. 종래 문헌에 의하면<sup>5</sup> 벤젠 치환체의 전하이동 착물의 생성 평형상수를 고리의 치환기의 특성(전자효과, 입체배해효과 등)과 상호 연관시켜 검토하여 착물 생성에 치환기가 그 전자효과 또는 입체배해효과에 의하여 여러모로 영향을 미치고 있음이 보고되고 있으나 아니솔 계통에 관한 보고는 앞서 언급한 바와 같이 알려져 있지 못하다. 따라서 위의 아니솔 유도체들의 전하이동 착물

( $n$ 형 또는  $\pi$ 형)의 생성 평형상수를 상호 비교 검토함은 의의가 있으며 그 결과로서 아니솔 반응계 내에서의 벤젠고리 2-치환기의 영향을 이해하는데 크게 도움을 주는 새로운 지견을 얻을 수 있을 것이 기대 되었다. 더 나아가서는 이 반응계의 친전자 치환 반응을 검토하는 과정에서 2-치환기의 영향을 고찰하는데 있어서도 간접적이지만 유용한 자료를 제공할 수 있을 것이 기대 되었다. 착물 생성 평형상수의 결정법에는 여러 가지 실험방법이 알려져 있으나 그 중에서 간편한 Bensei 박사 등의 방법<sup>6</sup>을 택하고 저자의 그전 연구<sup>7</sup>에서 사용한 실험방법에 따라서 연구를 진행 시키고자 하였다.

## 실 험

### (1) Charge Transfer Complex 생성능 검토

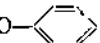

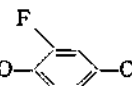
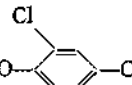
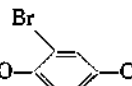
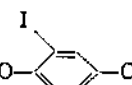
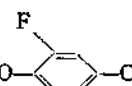
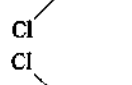
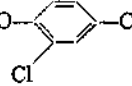
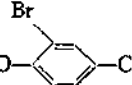
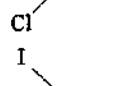
Beckman Du-2 Spectrophotometer을 사용하여 종전에 연구된 방법<sup>4</sup>에 따라서 2,4-dihalogenated anisole 및 2,4,6-trihalogenated anisole과 iodine 또는 iodine monochloride 사이의 charge transfer complex 형성능을 사염화탄소 또는  $n$ -hexane 용매를 사용하여 검토하였다. 검사 파장영역을 정하는데 있어서 전파장영역 (visible and UV range) (200~800 nm)의 spectrum을 얻은 다음 착물의 형성이 명확한 영역내 (220~340 nm)를 택하였다.

모든 경우에 있어서 이 파장 영역 이외에서는 착물화합물로 추정되는 흡광을 확인 할수 없었다.

### (2) 착물 형성상의 계산

위와 같이 취한 각각의 spectrum의 흡광도를 측정하고 Bensei<sup>3</sup>의 방법에 따라서 생성된 착물의 생성상수를 계산하였다. 그 결과는 Table 1~4에 표시되어 있다. 이렇게 계산된 상수를 2-치환 할로젠 원자의 Van der Waals Radii와 상관시켜 도시하여 본 결과 Fig. 1~4에 보여주듯이 직선 관계를 얻을 수 있었다.

Table 1. The formation of a charge transfer complex between P olyhalogen substituted anisole derivatives and iodine in CCl<sub>4</sub> solvent.

Type of compound	$\lambda_{\max}$ (nm)	** $K \cdot e_c \times 10^2$	$e_c^*$ (l/cm, mole) $\times 10^3$	$K \times 10^{-2}$ (l/mole)	Remarks
	320 340	12.20 14.70	5.89 5.16	20.7 28.4	
	320 340	5.28 5.51	2.63 2.98	20.6 16.3	
	320	3.57	4.51	8.3	
	326	4.18	9.35	4.5	
	326	6.60	3.79	1.7	
	342	24.00	4.35	52.0	
	320	2.40	3.79	6.3	
	318	1.94	3.49	0.6	
	320	—	—	—	$\delta D$ is almost negligible
	340	9.14	5.35	17.4	
	320 340	none	—	—	

\*Extinction coefficient of the complex, \*\*Equilibrium constant of the formation of the complex at 20 °C;

\*\*\* $K \cdot e_c = \frac{\delta D}{(A^0)(B^0)}$   $\delta D = D - (A^0)e_a - (B^0)e_b$  where  $(A^0)$  and  $(B^0)$  denote the molar concentration of electron acceptor and donor,  $D$  optical density, and  $e_a$  and  $e_b$  the extinction coefficient of the acceptor and donor.

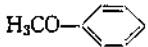
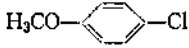
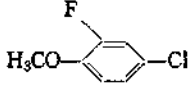
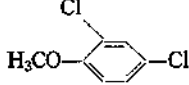
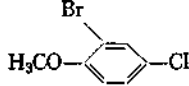
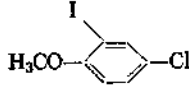
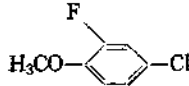
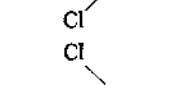
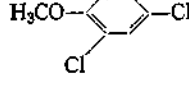
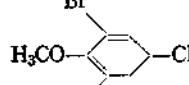
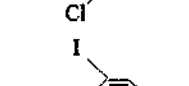
### (3) 클로로포름 혼합물의 NMR 분광검사

Anisole 또는 halogen 치환 아니솔 화합물과 클

로로포름의 분자비 1:1 (mole/mole) 혼합물을

사염화탄소 용매 내에서 만들어 TMS를 표준으

Table 2. The formation of charge transfer complex between polyhalogen substituted anisole derivatives and iodine in hexane solvent.


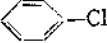
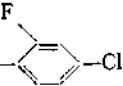
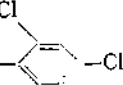
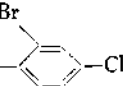
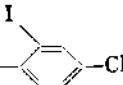
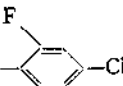
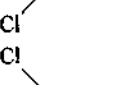
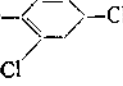
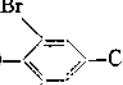
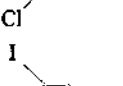
Type of compound	$\lambda_{max}$ (nm)	$K \cdot e_c \times 10^{2***}$	$e_c$ (l/mole, $cm \times 10^{3*}$ )	$K \times 10^{-2}$ (l/mole)**	Remarks
	320 340	15.40 19.30	4.54 3.97	34.0 48.6	
	320 344	7.73 7.32	3.49 3.22	22.7 24.1	
	320	4.96	1.88	24.9	
	326	5.08	2.08	24.4	
	326	8.21	4.59	18.0	
	340	30.60	4.51	67.8	
	320	3.71	1.59	23.3	
	—	—	—	—	Insoluble in the solvent
	—	—	—	—	Insoluble in the solvent
	340	8.33	17.90	46.6	
	340 320	none	—	—	

\*Extinction coefficient of the complex; \*\*Equilibrium constant of the formation of the complex at 20°C; \*\*\*see Table 1.

로 삼아 그 NMR spectrum을 취하였다. 혼합물 중의 클로로포름의 proton signal을 조사하고 이  $\tau$  값을 정한다. 클로로포름만의 proton의  $\tau$  값을

따로이 정하고 이 값을 표준으로 하여 각 혼합물 중의 chloroform proton의  $\Delta\tau$  값을 계산한다. 결과는 Table 5에 요약되어 있다.

Table 3. The formation of a charge transfer complex between polyhalogen substituted anisole derivatives and iodine monochloride in  $\text{CCl}_4$  solvent.

Type of compound	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$K \cdot \epsilon_c \times 10^2$ ***	$\epsilon_c$ (l/cm <sup>2</sup> mole) $\times 10^2$ *	$K$ (l/mole)**	Remarks
	320 340	11.90 11.50	(9.20) (6.70)	(1.30) (1.70)	
	322 340	5.69 4.74	9.59 7.33	0.71 0.75	
	320	4.95	3.53	1.36	
	326	3.75	3.32	1.10	
	324	8.64	8.69	0.96	
	340	2.59	17.00	1.93	
	—	—	—	—	Form a precipitate when two reagents were mixed.
	322	2.27	2.28	1.00	
	320				
	338	2.71	4.02	0.69	
	320 340	none	—	—	n=1 or 2

\*Extinction coefficient of the complex; \*\*Equilibrium constant of the formation of the complex at 20°C;

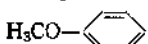
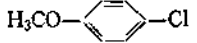
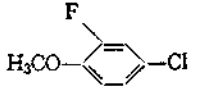
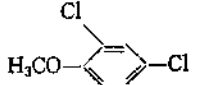
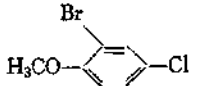
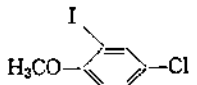
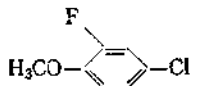
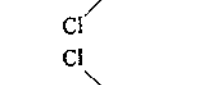
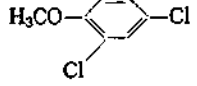
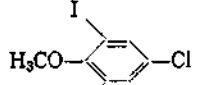
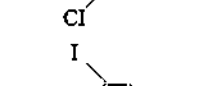
\*\*\*see Table 1.

### 결과 및 토의

Table 1~4에 보여 주듯이 아니솔 또는 4-chl-

oroanisole과 요오드, 또는 염화 요오드 사이에 생성되는 착물의 자외선 스펙트럼은 각각, 300~340 nm 영역에서 최대 흡수 피크를 나타내

Table 4. The formation of a charge transfer complex between polyhalogen substituted anisole derivatives and iodine monochloride in hexane solvent.

Type of compound	$\lambda_{max}$ (nm)	$Ke_c \times 10^2$ ***	$e_c$ (l/mole, cm) $\times 10^{2*}$	$K$ (l/mole)**	Remarks
	320 340	26.30 18.50	9.24 6.67	2.85 2.68	
	—	—	—	—	
	320	3.41	3.53	0.96	
	326	3.64	9.02	0.43	
	326	1.12	(8.96)	(0.13)	
	340	20.80	11.30	1.17	
	322	0.98	3.92	0.23	
	—	—	—	—	Insoluble in the solvent
	—	—	—	—	
	340	8.75	8.55	1.01	
	320 340	none	—	—	$n=1$ or $2$


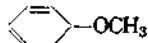
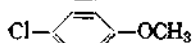
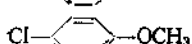

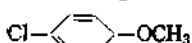

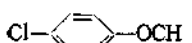


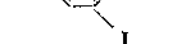
\*Extinction coefficient of the complex; \*\*Equilibrium constant of the formation of the complex at 20°C;

\*\*\*see Table 1.

였으나 2,4-dihalogeno 또는 2,4,6-trihalogeno-anisole 유도체들에서는 320 nm에서 최대 흡광을 보여 주었을 뿐 340 nm 이상에서는 흡광이

현저하지 못하였고 다만 2-iodo 유도체들에서는 320 nm 영역에서는 흡광도가 현저하지 않고 340 nm에서 가장 큰 흡광도를 보여 주었다. 이들

Table 5. The chemical shift of proton signal on the NMR spectrum of the mixture\* of chloroform and anisole derivatives in carbon tetrachloride solvent (TMS standard, 60Mcps, JEOL).

Type of anisoles	$\tau$ Value of the proton of $\text{CHCl}_3$ in the mixture*	Shift of $\tau$ value of the proton signal of $\text{CHCl}_3$ **	Remarks
	3.58 ppm	0.78 ppm	
	3.88	1.08	
	3.68	0.88	
	2.83	0.03	
			
	2.78	0.02	
	2.80	0	
	2.83	0.03	
	2.80	0	
	2.77(3.28)	-0.03	A small signal was appeared at $\tau=3.28$
	2.87	0.07	

\*The 1 : 1 mixture(mole/mole) of chloroform and anisole derivatives; \*\*Proton signal of  $\text{CHCl}_3$  is at  $\tau=2.80$ .

흡광도를 Bensei씨법<sup>6</sup>에 따라서 계산하여 그  $K \cdot e \cdot c$  값을 구하고, 전자 공여체의 분자농도와 흡광도의 증가 사이의 관계를 도시하여<sup>7</sup> 그  $e \cdot c$  값을 정하고  $K$  값을 아울러 산출한 결과가 Table 1~4에 표시되어 있다. 위의 도시에 Milliken 박사<sup>7</sup> 등의 해석을 가해 본 결과 320, 340 nm에서 보여 주는 최대 흡광은 각각 전하 이동 착물의 생성에 유래된 것임을 확인할 수 있었다.

이상의 결과를 종합하여 보면 anisole 및 4-

chloroanisole의 경우에는  $\pi$ 형 (320 nm) 및  $n$ 형 (340 nm)의 착물 생성이 확인하지만 2,4-dihalo-gen, 2,4,6-trihalo-gen 유도체들에서는  $\pi$ 형 착물 생성이 현저하고  $n$ 형 착물 생성은 미약함을 보여주고 있다. 그러나 2-iodo 유도체에서는  $n$ 형이 현저할 뿐  $\pi$ 형 착물의 생성은 미약함이 관찰되고 있다. 생성 평형 정수를 보면 요오드의 경우 벤젠고리의 치환된 할로젠 원자의 종류에 따라서 4-Cl > 2-F > 2-Cl > 2-Br의 순서로 중

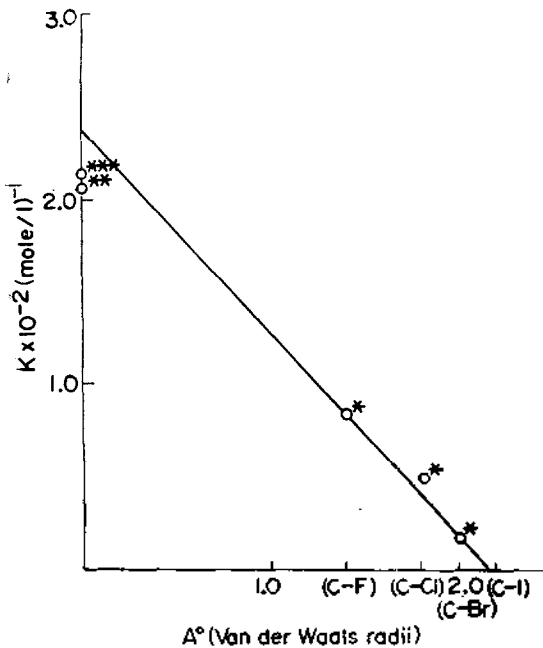
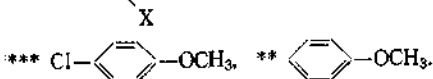
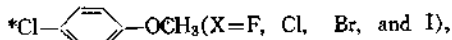


Fig. 1. Formation constant of a complex vs. Van der Waals Radii of 2-substituted halogen atom in the system of iodine and halogen compound in  $\text{CCl}_4$  solvent.



가되어 있고 염화 요오드의 경우는 이 보다는 차이가 크지 못하지만 역시  $4\text{-Cl} > 2\text{-F} > 2\text{-Cl} > 2\text{-Br}$ 의 순서로 증가된다. 용매에 있어서는 요오드의 경우 착물 생성 평형상수가 사염화탄소 < n-hexane의 순서로 되어 있으나 염화 요오드의 경우에는 용매 간에 큰 차이가 보이지 않고 있다. 2,3,6-trihalogenoanisole 유도체들의 이번 용매계에 대한 용해도가 크지 못하여 공여 시료를 전부 측정하지는 못하였으나 측정된 시료를 대상으로 상호 비교하여 본다면 같은 종류의 2-할로젠 치환 유도체에 있어서 2,4-dihalogenoanisole은 2,4,6-trihalogenoanisole의 경우 보다도 일반적으로 높은 생성 평형 상수 값 (K) 을 보여주고 있다. 이러한 경향은  $\pi$ 형 착물생성이 현저한 2-요오도 유도체의 경우에서도 관찰

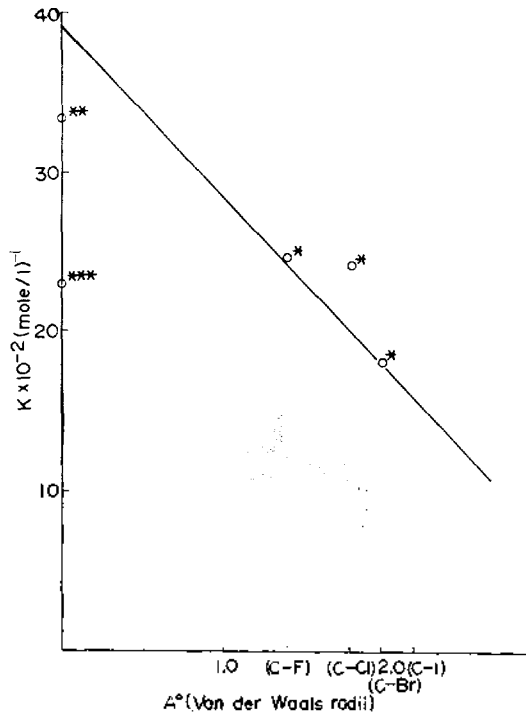
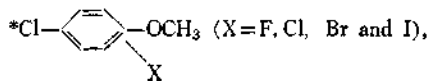


Fig. 2. Formation constant of a complex vs. Van der Waals Radii of 2-substituted halogen atom in a system of Iodine and halogen compound in hexane solvent.



되었다. 일반적으로 할로젠 원자는 그 유발효과에 의하여 (F>Cl>Br>I의 순서로 증가) 벤젠 고리의 전자 밀도를 감소시킴이 알려져 있는 반면에 그 원자의 입체적인 크기에 따르는 방해 효과는 벤젠고리 치환체에서는 그리 현저하지 못하며<sup>4</sup> 잘 알려져 있지 못하다.

따라서 위의 실험 결과는 벤젠고리의  $\pi$ 착물 생성 경향이 그 고리의 전자 밀도에 따라서 증가 된다는 종래의 실험결과<sup>8</sup>와 상반되는 것이다. 그러나 2-할로젠 원자의 입체 방해효과가 있다면 입체적인 방해효과가 큰 치환기 (예 메틸기)에 의해서 착물 생성이 저하 된다는 과거의 실험 결과와는<sup>8</sup> 일치되는 결과라고 할 수 있다.



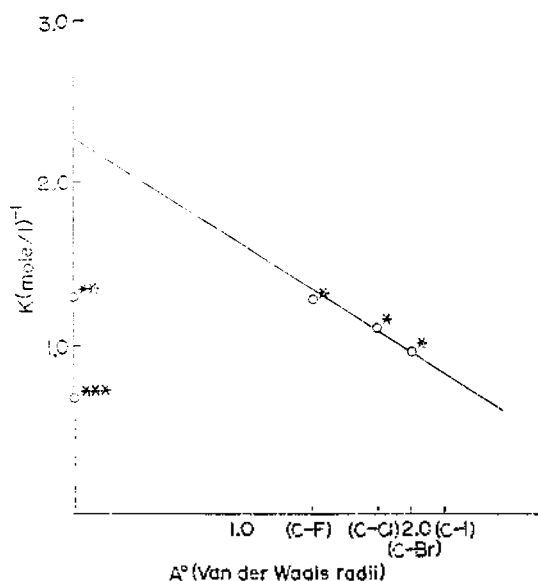
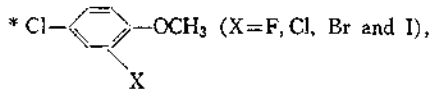


Fig. 3. Formation constant vs. Van der Waals Radii of 2-substituted halogen atom in a system of iodine monochloride and halogen compound in  $\text{CCl}_4$  solvent.



이점을 분명히 하기 위하여 Table 5에 표시되어 있는 할로젠 원자의 Van der Waals 반경을 입체 방해효과의 비교 표준으로 삼아 각 유도체의  $K$  값을 도시한 결과 Fig. 1~4에 표시된 바를 얻었다. 이 도시를 살펴 본다면 착물 생성 평형상수  $K$ 는 2-치환 할로젠 원자 Van der Waals Radii의 에 비례하는 직선을 나타내고 있고 이 직선을 연장하여 얻어지는 Y축 값은 2-할로젠이 없는 즉 아니솔 또는 4-할로젠 아니솔 유도체의  $K$  값과 일치 되지는 않으나 근접되고 있는 예가 있음을 (Fig. 1) 관찰할 수 있었다.

이 결과는 아니솔 반응계 내에서  $\pi$ 착물 생성이 벤젠고리의  $\pi$ 전자 밀도 보다도 그 입체적인 여건에 따라서 좌우되고 있음을 시사하여 주는 것으로서 이 방면의 새로운 지견을 얻은 것으로 보인다. 앞서 언급한 바와 같이 할로젠 원자에 의한 입체 방해효과는 일반적인 친전자 반응에

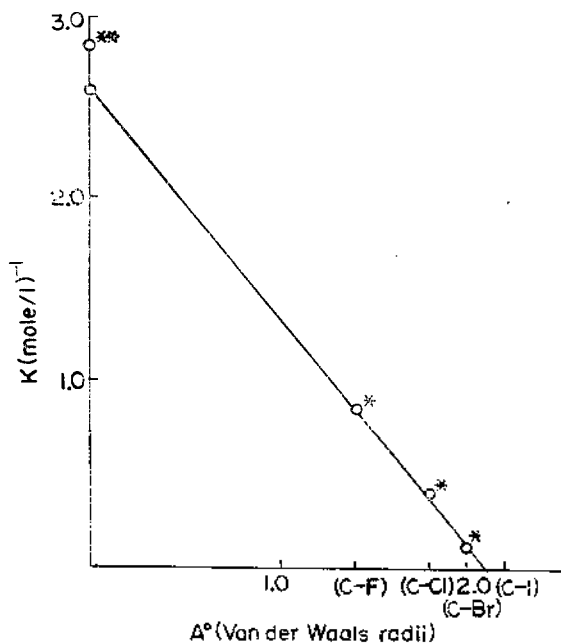
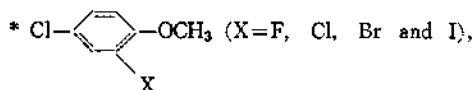


Fig. 4. Formation constant of a complex vs. Van der Waals Radii of 2-substituted halogen atom in a system of Iodine monochloride and halogen compound in hexane solvent.



\*\* anisole.

Table 5. Van der Waals Radii of halogen atom.

Halogen atom	Van der Waals Radii A
F	1.4
Cl	1.8
Br	2.0
I	2.2

대하여서는 크지 못하다는 종래의 문헌<sup>4)</sup>이 있으므로 이 관찰 결과는 이상적(異常的)인 것으로 간주될 수도 있다. 그러나 아니솔 반응계 내에서  $\pi$ 착물 생성에서는 전자 수용체인 요오드 또는 염화 요오드가 벤젠고리에 근접되는 과정에서 분자 전체로 입체적 방해를 받고 있다는 견해를 가질 수는 있다. 종래 문헌에 보고된 바에 의한다면 벤젠 할로젠 사이의 친하이동 착물의

입체적인 구조를 Fig. 6과 같이 고찰하고 있으며 이중에서 A 및 O Model이 가장 합리적인 것으로 고찰되고 있다.<sup>9</sup>

이 model에 따라서 이번에 관찰한 실험 결과를 고찰 한다면 model(A) 또는 model(O)의 경우 전자 수용체가 벤젠고리에 가까운 거리에 근접되어야 하며 이경우에 2-할로젠 원자에 의한 입체 방해 받을 가능성이 있다. 이점 더 명확하게 하기 위하여서는 착물 구조에 있어 전자 동여체(아니솔)와 전자 수용체(요오드, 또는 염화 요오드)사이의 거리를 알아야 할 것이다. 종래 문헌에 보고된 바에 의하면<sup>10</sup> 클로로포름-벤젠 반응계 내에서 NMR spectrometry로 조사한 결과 CHCl<sub>3</sub> proton shift 값에 의하여 클로로포름-벤젠 사이의 거리를 산출한 예가 알려져 있다. 이점을 고찰하여 아니솔 유도체와 클로로포름 혼합 반응계의 NMR 분광분석을 시행한 결과 Table 5에 보여주는 결과를 얻었다. 이 점의 결과에 의한다면 벤젠, 아니솔, 4-클로로아니솔의 경우에는 CHCl<sub>3</sub> proton의 shift가 강자장 편으로 관찰 되었으나 2,4-dihalogenoanisole, 2,4,6-trihalogenoanisole의 경우에는 CHCl<sub>3</sub> proton의 shift가 실험 오차 범위 내에 머물러 있는 정도에 있었다. 이 결과를 정성적인 관점에서 살펴본다면 2-할로젠이 치환되지 않은 아니솔 유도체에서는 클로로포름 분자가 벤젠고리에 충분히 근접되어 있고 고리 π전자 field의 영향을 받아 그 shielding effect로 proton signal이 강자장 편으로 shift된 것으로 해석되며 종래 문헌의 보고와<sup>10</sup> 일치 된다. 그러나 2,4-dihalogen 2,4,6-trihalogen 유도체의 경우에는 벤젠고리의 전자 field의 영향을 받지 못하는 먼 거리에 클로로포름 분자가 위치하고 있는 것으로 해석되며 이들 아니솔 유도체 벤젠고리 평면 주변이 입체

적으로 방해되어 있음을 시사하고 있다. 특히 4-클로로 유도체의 경우에는 proton signal shift가 관찰되고 2,4-dihalogen 유도체에서 이를 관찰하지 못한 사실은 2,4-dihalogen 반응계내에서 2-halogen 원자가 입체 방해의 원인이 되고 있음을 설명하여 주고있다. NMR spectra에서 관찰된 이들 결과는 Fig. 1~4에서 보여주는 2-할로젠 원자의 Van der Waals Radii와 착물 생성 평형상수와와의 직선관계를 간접적으로 설명하여 줄 수 있다. 즉 전자 동여체인 요오드 염화 요오드 분자가 model(A) 또는 model(O)의 착물을 이루기 위하여 벤젠고리에 근접하는 과정에서 2,4-dihalogen 유도체의 2-할로젠 원자에 의하여 벤젠고리 평면 주변에 입체 방해 받을 있음을 시사하여 준다고 고찰 될 수 있다.

Table 1~4에서 얻은 실험 결과를 가지고 위의 결론을 정량적으로 정립하는데 있어서 세부적인 관점에서는 더 추가 검토 되어야 할 점, 즉 trihalogen series의 전체 데이터의 완비, 다른 종류의 용매계에 대한 실험, 2-halogenoanisole, 3-halogenoanisole 등에 대한 검토 등을 남기고 있다. 시약 입수 관계로 이들을 전부 검토하지는 못하였으나 현재까지의 실험결과 만으로서도 착물 생성 경향에 대한 아니솔 유도체 분자 내 2-아니솔 원자의 입체적 방해 효과를 정성적으로 가려 내는데 충분한 새로운 지견을 얻을수 있었다고 사료된다. 한편 이 지견은 아니솔, 2,4-dihalogeno 또는 2,4,6-trihalogenoanisole 반응계 내에서 착물형 중간체를 거치는 친전자 반응에서 2-아니솔 원자의 입체 요건 (Steric requirement)를 이해 하는데 큰 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

Table 4의 실험 결과에서 K값이 용매의 종류에 따라 또는 전자 수용체 (요오드 또는 염화요오드)에 따라 각각 차이를 보여주고 있다. 그러나 이점에 관하여서는 일반적인 종래의 견해를 가지고 설명될 수 있는 것들이므로 따로 논급함을 피하였다.

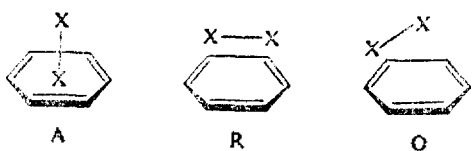


Fig. 6. The model of the charge transfer complex formed between benzene and Iodine.<sup>9</sup>

REFERENCES

1. L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1352 (1955).

2. J. Van der Veen and W. Stevens, *Rec. Trav. Chim.*, **82**, 287 (1963).
3. You Sun Kim, T.H. Kim and Y.H. Kim., *J. Korean Chem. Soc.*, **18**, 278 (1974).
4. S. Patai et al, "The chemistry of the Carbon-Halogen bond," P. 344 John Wiley & Sons, N. Y., U. S. A, 1973.
5. R.M. Keefer and L.J. Andrews, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2164 (1955).
6. L.E. Orgel and R.S. Milliken; *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4839 (1957).
7. You Sun Kim and Jung Hee Oh, *J. Korean Chem. Soc.*, **11**, 121 (1967).
8. N. Ogimachi, L.A. Anderw and R.M. Keefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4202 (1955).
9. R.S. Milliken, *ibid.* **74**, 811 (1952).
10. W.G. Schneider, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2653 (1962).