

폴리메틸벤젠과 할로겐사이의 전하이동착물생성에 관한 열역학적 연구 (제1보)

權五千 · 景鎮範

한양대학교 이과대학 화학과

(1980. 4. 29 접수)

The Thermodynamics of the Formation of Polymethylbenzene- Halogens Charge Transfer Complexes (I)*

Oh Cheun Kwun and Jin Burm Kyong

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea

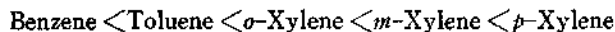
(Received April 29, 1980)

요 약. *o*-, *m*- 및 *p*-크실렌계와 요오드사이의 전하이동착물을 사염화탄소용액에서 자외선분광광도법을 사용하여 연구한 결과 $C_6H_4(CH_3)_2 \cdot I_2$ 형의 1:1 분자착물이 형성됨을 알았다. 이들 착물생성에 대한 흡수최대는 온도가 상승함에 따라 blue shift 되므로 이를 고려하여 각 온도에서의 평형정수를 구했다. 이 값으로부터 이들 착물생성에 대한 ΔH , ΔG 및 ΔS 의 열역학적 파라미터를 산출하였다. 이 결과와 전 연구결과를 종합하면 폴리메틸벤젠과 요오드와의 착물의 상대적 안정도가 다음 순서로 증가함을 알 수 있었다.



이 결과는 positive inductive effect에 의한 전자밀도증가와 steric hindrance effect에 의한 영향때문인 것으로 설명할 수 있다.

ABSTRACT. Ultraviolet spectrophotometric investigations were carried out on the systems of *o*-, *m*- and *p*-xylene with iodine in carbon tetrachloride. The results reveal the formation of one to one molecular complexes of the type, $C_6H_4(CH_3)_2 \cdot I_2$. The equilibrium constants of complexes were obtained in consideration of that absorption maxima has the blue shift with the increasing temperatures according to the formation of the charge transfer complexes. The thermodynamic parameters, ΔH , ΔG and ΔS for the formation of the charge transfer complexes were calculated from these values. These results combined with previous study of this series indicated that the relative stabilities of the polymethylbenzene complexes with iodine increase in the order,



These results are supposed to be the influence resulted from increase of electron density by the positive inductive effect and the steric hindrance effect.

서 론

Benesi와 Hildebrand¹가 처음으로 사염화탄소

*The Thermodynamics of the Formation of Xylene-Iodine Charge Transfer Complexes in Carbon Tetrachloride

용액에서 벤젠과 요오드사이의 분자착물을 분광학적방법에 의하여 연구하기 시작하였고, 그후 Keefer와 Andrews^{2,4}는 같은 방법으로 이들 착물에 대한 평형정수와 열역학적 함수관계도 연구하였다. 저자⁵는 이들 착물에 대한 다른 연구자들^{1,4}의 결과가 일치되지 않으므로 폴리메틸벤

벤젠계 벤젠과 요오드, 톨루엔과 요오드계의 착물에 대하여 이미 연구한 바 있다. 계속 연구로 *o*-, *m*- 및 *p*-크실렌과 요오드계의 착물생성에 대하여 확장 연구하게 되었다. Benesi와 Hildebrand¹는 사염화탄소용액내에서 크실렌과 요오드의 착물이 실온에서 *o*-크실렌일 경우 319 nm, *p*-크실렌은 315 nm에서 흡수최대가 나타남을 알았다. 또 비슷한 연구결과로서 Keefer와 Andrews²는 같은 용액내에서 *o*-, *m*- 및 *p*-크실렌과 요오드의 착물이 25°C에서 각각 316, 318, 304 nm에서 흡수최대가 나타남을 확인하였고 평형정수 K_c 및 흡광계수 ϵ 는 각각 $K_c=0.27 l \cdot \text{mole}^{-1}$, $\epsilon=12500$, $K_c=0.31 l \cdot \text{mole}^{-1}$, $\epsilon=12500$, $K_c=0.31 l \cdot \text{mole}^{-1}$, $\epsilon=10100$ 을 얻었다. 그들³은 이와 같은 착물생성에 대한 열역학적 함수의 값을 *p*-크실렌과 요오드사이의 착물에 대하여 $-\Delta H=2.18 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$, $-\Delta G=0.70 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$, $-\Delta S=5.0 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ 을 얻었다. 이상과 같이 보고된 결과들은 각 크실렌계와 요오드사이에 분자착물의 상대적 안정도에 대하여 비교 검토되지 않았으므로, 사염화탄소용액중의 *o*-, *m*- 및 *p*-크실렌과 요오드사이에 생성되는 분자착물에 대하여 연구하게 되었다.

본 연구는 분광광도법을 이용하여 *o*-, *m*- 및 *p*-크실렌과 요오드사이의 1:1 분자착물형성에 있어서 온도변화에 의한 blue shift^{6,7}를 고려하여 여러 농도와 온도의 범위에 걸쳐서 용액의 흡광도를 측정함으로써 평형정수와 흡광계수를 구하고 이로부터 이들 착물생성에 대한 열역학적 파라미터를 구하였다. 그리고 이에 따른 실험결과에 의하여 *o*-, *m*- 및 *p*-크실렌과 요오드사이의 착물생성의 안정도에 대하여 비교검토 하였

다.

실 험

시 료. *o*-크실렌 (Reagent grade, Tokyo, Japan), *m*-, *p*-크실렌 (Reagent grade, Kanto, Japan)과 사염화탄소 (Reagent grade, Merck, Germany)는 무수염화칼슘으로 탈수하고 Todd column에서 분별 증류하여 정제하였고 그 때의 비등점과 굴절율은 *o*-크실렌; 144.3°C, 1.5055²⁰ *m*-크실렌; 139.0°C, 1.4972²⁰ *p*-크실렌; 138.4°C, 1.4958²⁰, 사염화탄소; 76.5°C, 1.4601²⁰이었다. 요오드 (superpure grade, Merck, Germany)는 정제하지 않고 사용했다.

용액의 조제. *o*-, *m*- 및 *p*-크실렌용액은 미리 계산된 양을 취하여 용량플라스크에 넣은 다음 사염화탄소 용매로 눈금까지 채워서 만들었고, 요오드는 사염화탄소 용매가 들어있는 용량플라스크에 넣어서 완전히 용해된 것을 확인한 다음 사염화탄소용매를 눈금까지 채워서 임의의 농도의 저장용액을 만들고 사용할 때마다 필요한 농도로 묽혀서 사용했다. 모든 용액의 조제는 실온 암실에서 행하였으며 용액내에서 일어날지도 모르는 어떤 광화학반응이라도 방지하기 위하여 용액이 들어있는 플라스크를 모두 검은 종이로 둘러쌌다.

분광학적 측정. 사염화탄소내의 *o*-, *m*- 및 *p*-크실렌 및 요오드용액의 흡광도는 blank로서 용매인 사염화탄소를 사용하여 270~600 nm의 파장범위에 걸쳐서 측정하였다.

o-, *m*- 및 *p*-크실렌용액을 요오드용액과 1:1의 부피비로 혼합한후 흡광도를 측정하였다. 이 경우에 blank로서는 요오드용액과 혼합했을 때

Table 1. Absorption maxima, equilibrium constants and extinction coefficients of xylene-iodine charge transfer complexes in carbon tetrachloride at several temperatures.

Temperature (°C)	<i>o</i> -Xylene			<i>m</i> -Xylene			<i>p</i> -Xylene		
	λ_{max} (nm)	K_c	ϵ	λ_{max} (nm)	K_c	ϵ	λ_{max} (nm)	K_c	ϵ
25	315	0.270	11732	317	0.304	8871	305	0.316	8519
40	314	0.242	10999	316	0.260	8747	304	0.270	8419
60	313.5	0.147	15230	315	0.227	8170	303	0.231	7612

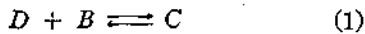
* K_c , in $l \cdot \text{mole}^{-1}$.

와 같은 농도인 *o*-, *m*- 및 *p*-크실렌용액을 사용하였다. 용액의 농도는 크실렌 0.2~0.6 mole · l⁻¹, 요오드는 10⁻⁴ mole · l⁻¹ 범위로 정하여 측정하였다.

흡광도의 측정은 Bausch & Lomb spectronic 505와 테프론마개가 달린 10 mm 석영 cell (Hellma Co. No. 110-QS)의 환조를 사용했다. 실험온도는 25, 40, 60°C로서 cell은 ±0.1°C 범위 이내의 항온조에 연결되어 순환되는 물에 의하여 유지시켰다. 이때 각 온도에서 측정된 착물의 흡수최대가 나타나는 파장을 Table 1에 종합하여 나타냈다.

결과 및 고찰

전하이동착물형성에 대한 평형정수와 흡광계수의 계산. 사염화탄소내의 *o*-, *m*-, *p*-크실렌 및 요오드의 각 용액에 대한 흡수스펙트럼은 300 nm 부근에서 흡수최대가 나타나지 않았지만 크실렌계와 요오드의 각 혼합용액은 300 nm 부근의 파장범위에서 흡수최대가 관측되었다. 관측된 흡수최대파이크는 각 크실렌과 요오드가 용액내에서 착물을 형성하기 때문에 나타난 것이라고 생각했다. 이때 형성된 착물은 1:1의 분자착물일 것으로 가정하고 이전에 논의⁵된 바와 같이 다음과 같은 관계로 나타냈다.



여기서 *D*는 각 크실렌분자, *B*는 요오드의 분자를 나타내며 *C*는 형성된 1:1의 분자착물 *D* · *B*를 나타낸다. 평형식 (1)의 착물형성에 대한 평형정수 *K*와 흡수최대에서 착물의 흡광계수 ϵ 는 이전에 논의된 다음 식⁵으로 계산하였다.

$$\frac{[B]_0}{A - \epsilon_0[B]_0} = \frac{1}{(\epsilon - \epsilon_0)K} \cdot \frac{1}{[D]_0} + \frac{1}{\epsilon - \epsilon_0} \quad (2)$$

여기서 *A*는 흡수최대에서 측정된 흡광도, $[D]_0$ 는 각 크실렌의 최초농도, 그리고 $[B]_0$ 는 요오드의 최초농도를 나타낸다. 이때 사염화 탄소내에서 독립적으로 존재하는 요오드의 흡광계수 ϵ_0 는 실험적으로 구하였으며 그 값은 각착물의 흡수최대 λ_{max} (Table 1)때의 *o*-, *m*-, *p*-크실렌의 25, 40, 60°C에서 22.7, 22.3, 21.7과 21.3,

20.5, 19.6 및 37.5, 36.8, 35.8이었다.

크실렌-요오드의 전하이동착물형성. 사염화탄소내에서 *o*-, *m*- 및 *p*-크실렌과 요오드의 각계의 전하이동착물형성에 대하여 25, 40 및 60°C

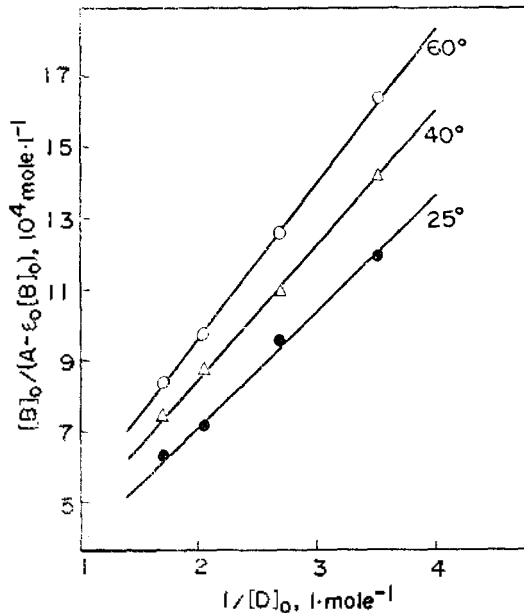


Fig. 1. Plot of $[B]_0 / A - \epsilon_0[B]_0$ versus $1/[D]_0$ of the *o*-xylene-iodine system at several temperatures.

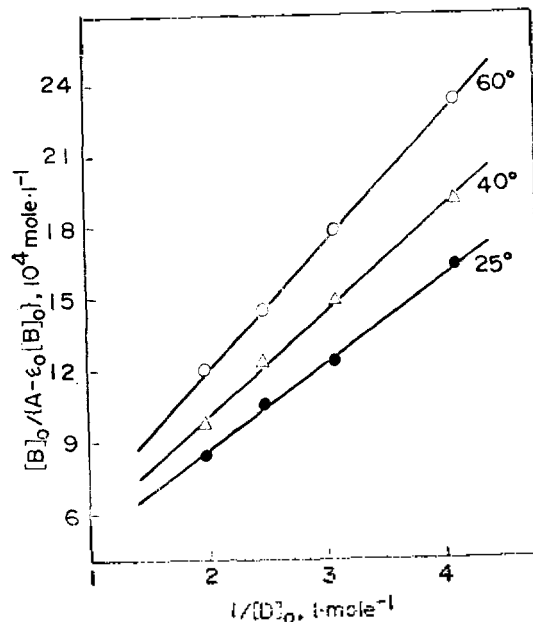


Fig. 2. Plot of $[B]_0 / A - \epsilon_0[B]_0$ versus $1/[D]_0$ of the *m*-xylene-iodine system at several temperatures.

에서 얻어진 값을 구하고 그 결과를 도표로서 Fig. 1, 2, 3에 나타내었다. 따라서 $[B]_0/\{A - \epsilon_0[B]_0\}$ 와 $1/[D]_0$ 사이에는 좋은 직선관계를 보여주고 있다. 이와 같은 직선관계는 크실렌계와 요오드사이에는 1:1의 분자착물의 형성된다는 사실을 나타내고 있고 이로부터 계산된 착물형성의 평형정수 K 와 착물의 흡광계수 ϵ 를 Table 1

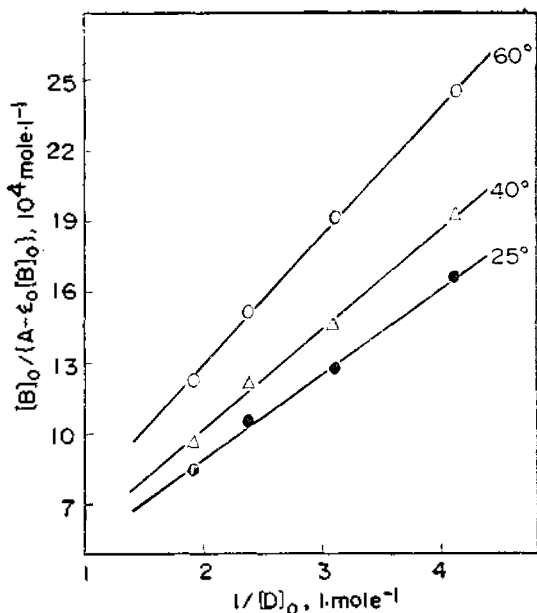


Fig. 3. Plot of $[B]_0/A - \epsilon_0[B]_0$ versus $1/[D]_0$ of the *p*-xylene-iodine system at several temperatures.

에 나타내었다.

본 연구에서 온도상승에 따라 전하이동착물에 대한 흡수최대의 shift⁶⁻⁹가 나타났다. 따라서 그때의 측정된 ϵ_0 와 흡광도로부터 K 와 ϵ 를 계산하였다.

본 연구의 결과를 이미 보고⁵된 사염화탄소용액에서 폴리메틸벤젠과 요오드사이의 착물형성에 대한 평형정수와 흡광계수를 비교하여 Table 3에 나타내었다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 메틸기의 수가 증가함에 따라 평형정수가 증가하고 있다. 이러한 결과는 Keefer와 Andrews³의 결과와 비슷한 값을 나타내었다.

전하이동착물의 생성열. 착물이 생성될때의 엔탈피변화 ΔH 는 서로 다른 두 온도에서의 평형정수 K 의 비 대신에 온도 T_1 과 T_2 에서의 기울기비를 이용하여 이전에 논의된 다음 식³으로 구할 수 있다.

$$2.303 \log \frac{(\text{Slope})_{T_1}}{(\text{Slope})_{T_2}} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3)$$

각 물착에 대한 ΔH 값은 25와 40°C에서 얻어진 기울기 및 40와 60°C에서 얻어진 기울기의 비로부터 각각 산출하였고 다시 $\Delta H_{25,40^\circ\text{C}}$ 와 $\Delta H_{40,60^\circ\text{C}}$ 의 평균을 취하여 ΔH_{av} 를 구하였다. 또한 Table 1에 있는 평형정수 K 를 써서 자유에너지변화 ΔG 와 엔트로피변화 ΔS 를 계산하여 그 결과를 Table 2에 종합하였다. 여기서 *p*-크

Table 2. Thermodynamic function for xylene-iodine charge transfer complexes in carbon tetrachloride at several temperatures.

Polymethylbenzene	$-\Delta H_{25,40^\circ\text{C}}$			$-\Delta H_{40,60^\circ\text{C}}$			$-\Delta H_{av}$		
<i>o</i> -Xylene	2.15			1.81			1.98		
<i>m</i> -Xylene	2.09			2.13			2.11		
<i>p</i> -Xylene	2.06			2.68			2.37		
Temperature (°C)	<i>o</i> -Xylene			<i>m</i> -Xylene			<i>p</i> -Xylene		
	$-\Delta H$	ΔG	$-\Delta S$	$-\Delta H$	ΔG	$-\Delta S$	$-\Delta H$	ΔG	$-\Delta S$
25		0.78	9.24		0.71	9.46		0.68	10.2
40	1.98	0.88	9.14	2.11	0.84	9.43	2.37	0.81	10.2
60		1.27	9.75		0.98	9.29		0.97	10.0
		av. 9.38			av. 9.39			av. 10.1	

* ΔH , ΔG in Kcal · mole⁻¹; ΔS in cal · mole⁻¹ · deg⁻¹.

Table 3. Equilibrium constants and thermodynamic functions of polymethylbenzene-iodine charge transfer complexes in carbon tetrachloride at 25 °C.

Polymethylbenzene	λ_{max} (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$	$(l \cdot \text{mole}^{-1})$	$-\Delta H_{av.}$	$\Delta G_{25^\circ C}$	$-\Delta S_{25^\circ C}$
Benzene ^a	293	16.2	0.151	1.50	1.12	8.79
Toluene ^a	302	16.4	0.165	1.72	1.07	9.06
<i>o</i> -Xylene ^b	315	11.7	0.270	1.98	0.78	9.24
<i>m</i> -Xylene ^b	317	8.87	0.304	2.11	0.71	9.46
<i>p</i> -Xylene ^b	305	8.52	0.316	2.37	0.68	10.2

^aRef. 5, ^bpresent study. * ΔH , ΔG in Kcal · mole⁻¹; ΔS in cal · mole⁻¹ · deg⁻¹.

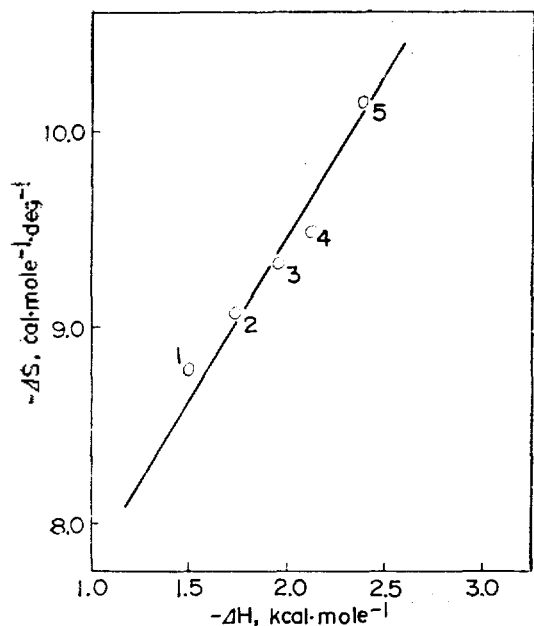


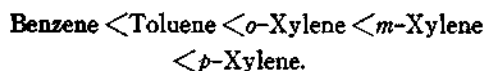
Fig. 4. Plot of $-\Delta S$ versus $-\Delta H$ for polymethylbenzene-iodine complexes at 25 °C. Donors: 1. benzene, 2. toluene, 3. *o*-xylene, 4. *m*-xylene, 5. *p*-xylene.

실렌-요오드착물에 대한 값은 전연구자들³의 결과와 비슷하다. 이들 착물의 형성에 관한 ΔH 및 ΔS 는 *o*-크실렌, *m*-크실렌, *p*-크실렌의 순으로 감소하고 있다.

그리고 본 연구의 열역학데이터는 치환폴리메틸벤젠-요오드착물에 대하여 ΔH 대 ΔG 및 ΔH 대 ΔS 는 직선관계를 잘 이루고 있다(Fig. 4 참조). 폴리메틸벤젠-요오드착물에 대해서 ΔH 는 ΔG 와 직선적으로 변한다. 이것은 donor 분자내에

서 예외적인 입체효과가 변하게 되면 ΔG , ΔH 혹은 ΔS 의 변화에 의하여 착물형성의 경향에 대한 메틸치환효과를 측정할 수 있다. 특히 ΔH 의 값이 감소함에 따라 ΔS 의 감소가 관측된 것은 흥미있는 일이다. 이들의 비슷한 감소는 착물성분들 사이의 결합강도가 증가함에 따라 그 성분들은 물리적으로 구속되어 있음을 가리킨다. Table 3의 데이터로부터 폴리메틸벤젠의 요오드착물 형성에 관한 ΔS 값은 메틸기의 수가 증가함에 따라 감소하는 경향이 있음을 알 수 있다. 모든 경우에 있어서 ΔH 와 $T\Delta S$ 의 항은 모두 착물형성에 대한 ΔG 의 크기에 다소 영향을 미치고 있다. 그리고 이미 보고⁵된 벤젠, 톨루엔과 요오드사이의 착물형성에 대한 평형정수 및 열역학적 파라미터를 본 연구의 결과와 종합하여 Table 3에 나타내었다. 폴리메틸벤젠에 있어서 평형정수 및 열역학적 파라미터가 메틸기의 수가 증가함에 따라 K_c 값은 증가하고 ΔH , ΔS 및 ΔG 의 값은 감소한다. 이러한 결과는 벤젠핵의 π 전자가 고리주위의 메틸기위치 및 요오드분자사이의 상호작용 때문에 나타난다. Mulliken¹⁰에 의하면 이러한 착물은 벤젠중심의 π -전자밀도 및 steric hindrance effect에 의하여 좌우된다. 따라서 크실렌계의 세가지 이성체사이에는 inductive effect의 큰 차이가 없으므로 본 연구 결과에서 나타난 이들의 complex 형성에 따른 안정도의 차이는 steric effect의 차이에 의해서 나타나는 것이라고 생각된다. 전 연구자들^{11, 12}에 의하면 전자밀도가 큰 것일 수록 착물이 더 안정하다고 보았으며 또 저자⁵들은 모노알킬벤젠과 요오드와의 연구에서 steric effect가 착물생성에

영향을 미친다고 보고했다. 그러므로 폴리메틸벤젠과 요오드사이의 착물생성은 메틸기의 수가 증가함에 따라 상대적 안정도가 증가하고 메틸기의 수가 같을 경우에는 steric factor에 따라 안정도가 결정된다. 따라서 폴리메틸벤젠과 요오드사이에 형성되는 착물의 상대적 안정도는 다음과 같은 순서로 증가 되었다.



앞으로 폴리메틸벤젠의 메틸기수를 확장 연구하여 이들 착물의 상대적 안정도와 steric effect 사이의 관계를 더욱 확장 연구하고자 한다.

REFERENCE

1. H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
2. L. J. Andrews and R. M. Keefer, *ibid.*, **74**, 4500 (1952).
3. R. M. Keefer and L. J. Andrews, *ibid.*, **77**, 2164 (1955).
4. L. J. Andrews and R. M. Keefer, "Molecular Complexes in Organic Chemistry", P. 78~108, Holden-Day, Inc., London, 1964.
5. O. C. Kwun, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1**, 62 (1980).
6. A. H. Ewald, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 733 (1968).
7. A. H. Ewald and J. A. Scudder, *J. Phys. Chem.*, **76**, 249 (1972).
8. O. C. Kwun and H. Lentz, *Zeit. Physik. Chem. N. F.*, **96**, 177 (1975).
9. J. Ham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3875 (1954).
10. R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 600 (1950).
11. N. J. Rose and R. S. Drago, *ibid.*, **81**, 6138 (1959).
12. R. Foster, C. A. Fyte and M. I. Foreman, *Chem. Commun.*, 913 (1967).