

폴리메틸벤젠과 할로겐 사이의 전하이동착물  
생성에 관한 열역학적 연구 (제 2 보)\*

權五千<sup>†</sup> · 金正林

한양대학교 이과대학 화학과

(1980. 8. 30 접수)

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

Oh Cheun Kwun<sup>†</sup> and Jeong Rim Kim

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received Aug. 30, 1980)

**요 약.** 메시틸렌과 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드와의 각 계를 사염화탄소용액에서 분광광도법에 의하여 연구한 결과  $C_6H_3(CH_3)_3 \cdot X_2$  및  $C_6H_3(CH_3)_3 \cdot IX$  형의 전하이동착물이 형성됨을 알았다 (X는 할로젠원자). 이들 착물생성에 의한 흡수최대는 온도가 상승함에 따라 blue shift 되므로 이를 고려하여 각 온도에서의 평형상수를 구했다. 이 값으로부터 이들 착물생성에 대한  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  및  $\Delta S$  등의 열역학적 파라미터를 산출하였다. 이 결과 각 온도에서의 메시틸렌과의 착물의 상대적 안정도가 다음 순서로 감소함을 알 수 있다.  $ICl > IBr > I_2 > Br_2$

이 순서는 메시틸렌에 대한 그들의 상대적 산성도를 의미하며 할로젠분자의 편극율 및 할로젠원자의 전기음성도의 차이에 의하여 설명할 수 있다. 그리고 이 결과와 전 연구결과를 종합하면 폴리메틸벤젠과 요오드와의 착물의 상대적 안정도가 다음 순서로 증가함을 알 수 있었다.



이에 따른 결과에 대하여 고찰하였다.

**ABSTRACT.** Ultraviolet spectrophotometric investigations have been carried out on the systems of mesitylene with iodine, bromine, iodine monochloride and iodine monobromide in carbon tetrachloride. The results reveal the formation of the charge transfer complexes of the type,  $C_6H_3(CH_3)_3 \cdot X_2$  or  $C_6H_3(CH_3)_3 \cdot IX$  (X denotes halogen atoms). The equilibrium constants were obtained in consideration of that absorption maxima due to the formation of the charge transfer complexes shift to blue with the increasing temperatures. Thermodynamic parameters,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  and  $\Delta S$  for the formation of the charge transfer complexes were calculated from these values. These results indicate that the relative stabilities of the mesitylene complexes at each temperature decrease in the order,  $ICl > IBr > I_2 > Br_2$ .

This order may be a measure of their relative acidities toward mesitylene, which is explained in terms of the relative polarizabilities of halogen molecules and the relative electronegativities of halogen atoms. These results combined with previous study of this series indicated that the relative stabilities of the polymethylbenzene complexes with iodine increase in the order

\* The Thermodynamics of the Formation of Mesitylene-Halogens and Interhalogens Charge Transfer Complexes in Carbon Tetrachloride

## Benzene &lt; Toluene &lt; Xylene &lt; Mesitylene

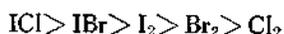
Thus, analysis of these findings is discussed.

### 서 론

Benesi와 Hildebrand<sup>1</sup>가 처음으로 사염화탄소용액에서 벤젠과 요오드사이의 분자착물을 분광학적 방법에 의하여 연구하였고, 그후 Keefer와 Andrews<sup>2-4</sup>, Rose와 Drago<sup>5</sup>는 같은 방법으로 이들 착물에 대한 열역학적 연구를 하였다. Benesi와 Hildebrand<sup>1</sup>는 사염화탄소중의 메시틸렌과 요오드의 혼합용액이 분자착물을 생성하여 333 nm에서 흡수최대가 나타남을 알았고 실온에서 그때의 평형상수  $K_x=7.2$ , 흡광계수  $\epsilon=6300$ 의 값을 얻었다. 또 비슷한 연구결과로서 Keefer와 Andrews<sup>2</sup>는 메시틸렌-요오드계에 대하여 332 nm에서 흡수최대가 나타남을 확인했고 25 °C에서  $K_x=0.82 \text{ l}\cdot\text{mole}^{-1}$ ,  $\epsilon=8850$ 을 얻었다. Tamres<sup>6</sup>등도 이들 계에 대하여 332 nm에서 흡수최대를 관측했고 실온에서  $K_x=5.96$ ,  $\epsilon=10200$ 을 얻었다. 또한 Keefer와 Andrews<sup>2</sup>는 사염화탄소중의 메시틸렌-일염화요오드계에 대하여 25 °C에서 평형상수  $K_x=4.59 \text{ l}\cdot\text{mole}^{-1}$ 을 얻었고, Ogimachi<sup>7</sup> 등은 같은 계에 대하여 같은 온도에서 평형상수  $K_x=3.70 \text{ l}\cdot\text{mole}^{-1}$ 을 얻었다.

이상과 같이 보고된 결과들은 서로 잘 일치하지 않으므로 사염화탄소중의 메시틸렌-요오드, 메시틸렌-일염화요오드계와 메시틸렌-브롬, 메시틸렌-일브롬화요오드계에까지 확장 연구하여 이들 사이에 생성되는 분자착물에 대하여 연구하게 되었다.

벤젠과 할로젠 및 할로젠간 화합물 사이의 착물형성에 따른 평형상수의 상대적인 안정도는 다음과 같은 순서로 되고있음을 보고하였다<sup>8,9</sup>.



따라서 메시틸렌과 할로젠 및 할로젠간 화합물의 착물형성에 대해서도 이들 착물의 상대적 안정도를 평형상수에 의하여 비교하고 더 나아가 이들 착물형성에 의한 열역학적함수를 구하여 비교 고찰하고자 한다.

본 연구는 분광광도법을 이용하여 메시틸렌과 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드사이의 1:1 분자착물형성에 있어서 온도변화에 의한 blue shift를 고려하여<sup>10,11</sup> 여러농도와 온도의 범위에 걸쳐서 용액의 흡광도를 측정함으로써 평형상수와 흡광계수를 구하고 이로부터 이들 착물생성에 대한 열역학적 파라미터를 구하였다. 그리고 이에 따른 실험결과에 의하여 메시틸렌과 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드 사이의 착물생성의 안정도에 대하여 비교 검토하였다.

### 실 험

**시료.** 메시틸렌 (Reagent grade, Kanto, Japan)과 사염화탄소 (Reagent grade, Merck, Germany)는 무수염화칼슘으로 탈수하고 Todd column에서 분별 증류하여 정제하였다. 그때의 비등점과 굴절율은 메시틸렌; 164.7 °C, 1.4994<sup>20</sup> 사염화탄소; 76.5 °C, 1.4601<sup>20</sup>이었다. 요오드 (Super-pure grade, Merck, Germany), 브롬 (Extra-pure grade, Ishizu, Japan), 일염화요오드 (Extra-pure grade, Hayash, Japan) 및 일브롬화요오드 (Extra-pure grade, Kishida, Japan)는 정제하지 않고 사용했다.

**용액의 조제.** 메시틸렌용액은 미리 계산된 메시틸렌의 양을 취하여 용량플라스크에 넣은 다음 사염화탄소용매를 눈금까지 채워서 만들었고 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드용액은 사염화탄소용매가 들어있는 용량플라스크에 넣어서 완전히 용해된 것을 확인한 다음 사염화탄소용매를 눈금까지 채워서 임의의 농도의 저장용액을 만들고 사용할 때마다 필요한 농도로 묽혀서 사용했다. 모든 용액의 조제는 실온에서 행하였으며 용액내에서 일어날지도 모르는 어떤 광화학반응이라도 방지하기 위하여 용액이 들어있는 플라스크를 모두 검은색으로 된 두꺼운 종이로 둘러쌌다.

**흡광도의 측정.** 사염화탄소내의 메시틸렌, 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드용

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

Temp. (°C)	I <sub>2</sub>			Br <sub>2</sub>			ICl			IBr		
	$\lambda_{max}$ (nm)	$K_c$	$\epsilon$									
25	333	0.808	8503	326	0.313	9434	307	4.19	7407	322	2.05	9101
40	332	0.666	7899	325	0.263	9259	306	3.15	6452	321	1.59	8342
60	331	0.561	6944	324	0.229	8772	305	2.10	5847	320	1.13	8273

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

액의 흡광도는 blank로서 용매인 사염화탄소를 사용하여 270~600 nm의 파장범위에 걸쳐서 측정하였다.

메시틸렌용액을 할로젠 및 할로젠간 화합물용액과 1:1의 부피비로 혼합한후 흡광도를 측정하였다. 이 경우에 blank로서는 할로젠이나 할로젠간 화합물용액과 혼합했을 때와 같은 농도인 메시틸렌용액을 사용하였다.

용액의 농도는 메시틸렌 0.1~0.7 mole· $l^{-1}$  할로젠과 할로젠간 화합물은 10<sup>-4</sup> mole· $l^{-1}$  범위로 정하여 측정하였다.

흡광도의 측정은 Bausch & Lomb Spectronic 505와 페프론마개가 달린 1 cm 석영 cell(Hellma Co. No. 110-QS)의 한조를 사용했다. 실험온도는 25, 40, 60 °C로서, Cell은 ±0.1°C범위 이내의 항온조에 연결되어 순환되는 물에 의하여 유지시켰다.

이때 각 온도에서 측정된 착물의 흡수최대가 나타나는 파장을 Table 1에 종합하여 나타냈다.

### 결과 및 고찰

착물형성에 대한 평형상수와 흡광계수의 계산. 사염화탄소내의 메시틸렌, 요오드, 브롬, 일염화요오드, 일브롬화요오드의 각 용액에 대한 흡수스펙트럼은 300 nm 부근에서 흡수최대가 나타나지 않았지만 메시틸렌과 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드의 각 혼합용액은 300 nm 부근의 파장범위에서 흡수최대가 관측되었다. 관측된 흡수최대 피크는 메시틸렌과 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드가 각각 용액내에서 착물을 형성하기 때문에 나타난 것이라고 생각했다. 이때 형성된 착물은 1:1

의 분자착물일 것으로 가정하고 이전에 논의된 바<sup>1</sup>와 같이 다음과 같은 관계로 나타냈다.



여기서  $D$ 는 메시틸렌분자,  $B$ 는 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드의 각 분자를 나타내며  $C$ 는 형성된 1:1의 분자착물  $D \cdot B$ 를 나타낸다. 평형식 (1)의 착물형성에 대한 평형상수  $K_c$ 와 흡수최대에서의 착물의 흡광계수  $\epsilon$ 은 이전에 논의된 다음 식<sup>10,11</sup>으로 계산하였다.

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

여기서  $A$ 는 흡수최대에서 측정된 흡광도,  $[D]_0$ 는 메시틸렌의 최초농도, 그리고  $[B]_0$ 는 할로젠 또는 할로젠간 화합물의 최초농도를 나타낸다. 식(2)는  $Y = mx + b$ 형으로 표시된다. 이때 사염화탄소내에서 독립적으로 존재하는 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드의 흡광계수는 실험적으로 구하였으며 그 값을 Table 2에 종합하였다.

메시틸렌-할로젠 및 할로젠간화합물의 착물형성. 사염화탄소내에서 메시틸렌과 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드의 각계에 대하여 25, 40, 60 °C에서 얻어진 데이터들 Table 3, 4, 5 및 6에 각각 종합하였고 그 결과를 Fig. 1, 2, 3 및 4에 나타내었으며  $[B]_0/\{A - \epsilon_0[B]_0\}$ 과  $1/[D]_0$  사이에는 좋은 직선관계를 보여주고 있다. 이와같은 직선관계는 메시틸렌과 할로젠 및 할로젠간화합물 사이에는 1:1의 분자착물이 형성된다는 사실을 나타내고 있고 이로부터 계산된 착물형성의 평형상수  $K_c$ 와 착물의 흡광계수  $\epsilon$ 을 Table 1에 나타내었다.

Table 2. Molar absorptivities of halogens and interhalogens in carbon tetrachloride at several temperatures.

Halogen	Concn. $10^2 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )								
		25			40			60		
		$\lambda_{\text{max}}$	Absor- bancy(A)	$\epsilon_0$	$\lambda_{\text{max}}$	Absor- bancy(A)	$\epsilon_0$	$\lambda_{\text{max}}$	Absor- bancy(A)	$\epsilon_0$
$\text{I}_2$	3.30	333	0.031	9.39	332	0.028	8.48	331	0.025	7.58
	4.94	333	0.045	9.11	332	0.042	8.50	331	0.038	7.69
	6.18	333	0.056	9.06	332	0.054	8.74	331	0.047	7.61
	7.42	333	0.068	9.16	332	0.065	8.76	331	0.056	7.55
			av. 9.18			av. 8.62			av. 7.61	
$\text{Br}_2$	3.12	326	0.015	4.68	325	0.015	4.68	324	0.013	4.29
	4.68	326	0.022	4.70	325	0.022	4.70	324	0.021	4.50
	6.24	326	0.026	4.11	325	0.026	4.11	324	0.026	4.11
	7.80	326	0.035	4.51	325	0.035	4.51	324	0.035	4.51
			av. 4.50			av. 4.50			av. 4.35	
$\text{ICl}$	3.99	307	0.043	10.7	306	0.037	9.38	305	0.036	9.03
	5.32	307	0.055	10.3	306	0.052	9.77	305	0.048	9.03
	6.38	307	0.064	10.0	306	0.061	9.59	305	0.059	9.20
	7.98	307	0.081	10.1	306	0.077	9.65	305	0.074	9.26
			av. 10.3			av. 9.60			av. 9.13	
$\text{IBr}$	3.27	322	0.032	9.79	321	0.030	9.17	320	0.028	8.56
	4.92	322	0.049	9.96	321	0.045	9.15	320	0.042	8.54
	6.10	322	0.060	9.84	321	0.056	9.18	320	0.052	8.52
	7.60	322	0.075	9.87	321	0.069	9.08	320	0.065	8.55
			av. 9.87			av. 9.15			av. 8.54	

Table 3. Formation of  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{I}_2$  in carbon tetrachloride at several temperatures.

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ $\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$ (D) <sub>0</sub>	$\text{I}_2$ $10^4 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ (B) <sub>0</sub>	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )					
		25		40		60	
		A 333 nm	Y $10^4 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$	A 332 nm	Y $10^4 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$	A 331 nm	Y $10^4 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$
0.245	2.06	0.289	7.17	0.230	9.02	0.175	11.88
	2.88	0.425	6.83	0.342	8.49	0.243	11.98
	3.71	0.523	7.13	0.400	9.34	0.315	11.88
			av. 7.04		2av. 8.95		av. 11.91
0.359	2.06	0.377	5.49	0.300	6.90	0.240	8.64
	2.88	0.555	5.23	0.450	6.44	0.335	8.67
	3.71	0.681	5.47	0.540	6.90	0.451	8.27
			av. 5.40		av. 6.75		av. 8.53
0.453	2.06	0.480	4.31	0.385	5.37	0.281	7.37
	2.88	0.690	4.20	0.547	5.29	0.405	7.16
	3.71	0.830	4.48	0.663	5.62	0.515	7.24
			av. 4.33		av. 5.43		av. 7.26
0.518	2.06	0.520	3.98	0.420	4.92	0.327	6.33
	2.88	0.763	3.80	0.620	4.67	0.458	6.32
	3.71	0.926	4.02	0.748	4.98	0.595	6.26
			av. 3.93		av. 4.86		av. 6.30

Table 4. Formation of  $C_6H_5(CH_3)_3 \cdot Br_2$  in carbon tetrachloride at several temperatures.

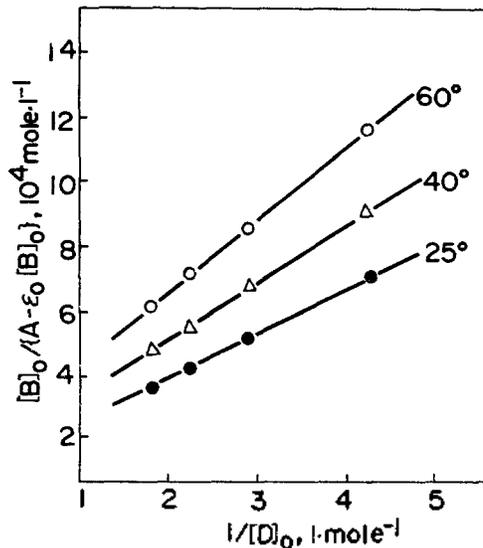
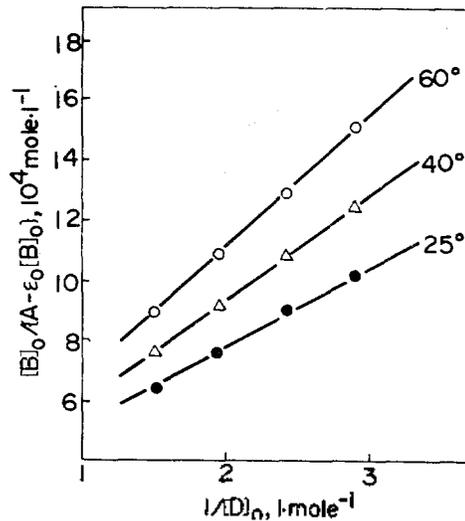
$C_6H_5(CH_3)_3$ mole·l <sup>-1</sup> (D) <sub>0</sub>	Br <sub>2</sub> 10 <sup>4</sup> mole·l <sup>-1</sup> (B) <sub>0</sub>	Temperature (°C)					
		25		40		60	
		A 326 nm	Y 10 <sup>4</sup> mole·l <sup>-1</sup>	A 325 nm	Y 10 <sup>4</sup> mole·l <sup>-1</sup>	A 324 nm	Y 10 <sup>4</sup> mole·l <sup>-1</sup>
0.338	3.12	0.280	11.2	0.240	13.1	0.202	15.6
	5.46	0.495	11.1	0.422	13.0	0.355	15.5
	7.02	0.625	11.3	0.542	13.0	0.458	15.4
			av. 11.2		av. 13.0		av. 15.5
0.432	3.12	0.351	8.92	0.285	11.0	0.240	13.1
	5.46	0.631	8.69	0.495	11.1	0.398	13.8
	7.02	0.838	8.41	0.638	11.1	0.534	13.2
			av. 8.67		av. 11.1		av. 13.4
0.533	3.12	0.400	7.83	0.357	8.77	0.301	10.4
	5.46	0.775	7.07	0.634	8.65	0.528	10.4
	7.02	0.970	7.26	0.855	8.24	0.705	10.0
			av. 7.39		av. 8.55		av. 10.3
0.648	3.12	0.496	6.31	0.425	7.37	0.357	8.77
	5.46	0.850	6.44	0.718	7.63	0.633	8.66
	7.02	1.102	6.39	0.995	7.08	0.818	8.62
			av. 6.38		av. 7.36		av. 8.68

Table 5. Formation of  $C_6H_5(CH_3)_3 \cdot ICl$  in carbon tetrachloride at several temperatures.

$C_6H_5(CH_3)_3$ mole·l <sup>-1</sup> (D) <sub>0</sub>	ICl 10 <sup>4</sup> mole·l <sup>-1</sup> (B) <sub>0</sub>	Temperature (°C)					
		25		40		60	
		A 307 nm	Y 10 <sup>4</sup> mole·l <sup>-1</sup>	A 306 nm	Y 10 <sup>4</sup> mole·l <sup>-1</sup>	A 305 nm	Y 10 <sup>4</sup> mole·l <sup>-1</sup>
0.120	0.479	0.113	4.25	0.087	5.53	0.055	8.79
	1.197	0.300	4.00	0.209	5.76	0.142	8.50
	1.596	0.395	4.06	0.273	5.88	0.195	8.25
			av. 4.10		av. 5.72		av. 8.51
0.230	0.479	0.215	2.23	0.145	3.31	0.095	5.07
	1.197	0.445	2.70	0.329	3.65	0.240	5.01
	1.596	0.600	2.67	0.453	3.53	0.320	5.01
			av. 2.53		av. 3.50		av. 5.03
0.450	0.479	0.240	2.00	0.190	2.53	0.122	3.94
	1.197	0.510	2.35	0.431	2.79	0.305	3.94
	1.596	0.743	2.15	0.620	2.58	0.410	3.91
			av. 2.17		av. 2.63		av. 3.93
0.619	0.479	0.265	1.82	0.215	2.23	0.171	2.81
	1.197	0.588	2.04	0.438	2.74	0.424	2.83
	1.596	0.860	1.86	0.658	2.43	0.583	2.75
			av. 1.92		av. 2.47		av. 2.80

Table 6. Formation of  $C_6H_3(CH_3)_3 \cdot IBr$  in carbon tetrachloride at several temperatures.

$C_6H_3(CH_3)_3$ mole·l <sup>-1</sup> [D] <sub>0</sub>	IBr 10 <sup>4</sup> mole·l <sup>-1</sup> (B) <sub>0</sub>	Temperature (°C)					
		25		40		60	
		A 322 nm	Y 10 <sup>4</sup> mole·l <sup>-1</sup>	A 321 nm	Y 10 <sup>4</sup> mole·l <sup>-1</sup>	A 320 nm	Y 10 <sup>4</sup> mole·l <sup>-1</sup>
0.173	0.983	0.234	4.22	0.177	5.58	0.134	7.38
	1.639	0.385	4.27	0.294	5.60	0.219	7.53
	2.229	0.531	4.21	0.400	5.60	0.307	7.31
			av. 4.23		av. 5.59		av. 7.41
0.288	0.983	0.332	2.97	0.264	3.74	0.210	4.70
	1.639	0.580	2.83	0.440	3.74	0.331	4.97
	2.229	0.796	2.80	0.615	3.64	0.466	4.80
			av. 2.88		av. 3.71		av. 4.82
0.446	0.983	0.415	2.38	0.327	3.02	0.280	3.52
	1.639	0.720	2.28	0.545	3.02	0.457	3.60
	2.229	1.000	2.23	0.740	3.02	0.595	3.76
			av. 2.30		av. 3.02		av. 3.63
0.540	0.983	0.463	2.13	0.386	2.55	0.303	3.25
	1.639	0.765	2.15	0.644	2.55	0.518	3.17
	2.229	1.047	2.13	0.876	2.55	0.698	3.20
			av. 2.14		av. 2.55		av. 3.21

Fig. 1. Plot of  $[B]_0 / \{A - \epsilon_0[B]_0\}$  versus  $1/[D]_0$  of the mesitylene-iodine CT-complex at several temperatures.Fig. 2. Plot of  $[B]_0 / \{A - \epsilon_0[B]_0\}$  versus  $1/[D]_0$  of the mesitylene-bromine CT-complex at several temperatures.

본 연구에서 온도상승에 따라 전하이동착물에 대한 흡수최대의 shift<sup>12-16</sup>가 나타났다. 따라서 그때의 측정된  $\epsilon_0$ 와 흡광도로부터  $K_c$ 와  $\epsilon$ 를 계

산하였다.

본 연구의 결과를 이미 보고된 값과 비교하면 메실틸렌과 요오드사이의 착물형성에 대한 평형

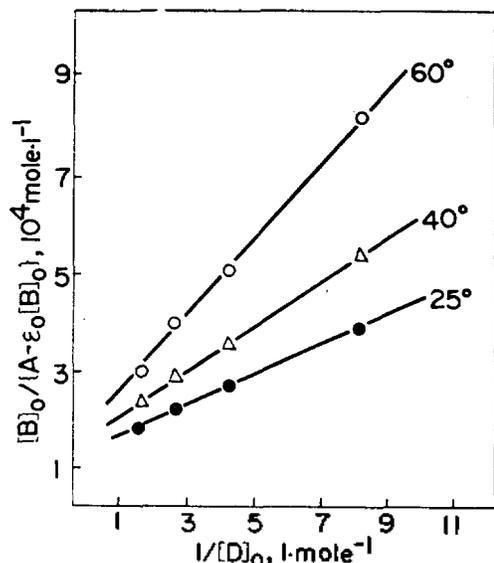


Fig. 3. Plot of  $[B]_0/[A-\epsilon_0(B)_0]$  versus  $1/[D]_0$  of the mesitylene-iodine monochloride CT-complex at several temperatures.

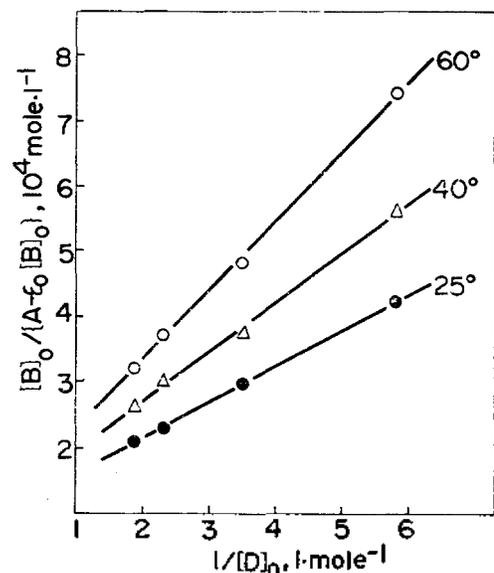


Fig. 4. Plot of  $[B]_0/[A-\epsilon_0(B)_0]$  versus  $1/[D]_0$  of the mesitylene-iodine monobromide CT-complex at several temperatures.

상수값은 25 °C에서 0.695<sup>1</sup>, 0.82<sup>2</sup>, 0.578<sup>6</sup> 이었고 메시틸렌과 일염화요오드사이의 것은 4.59<sup>2</sup>, 3.70<sup>7</sup> 이었다. 본 연구는 Andrews의 연구결과와 유사한 값을 나타내었다.

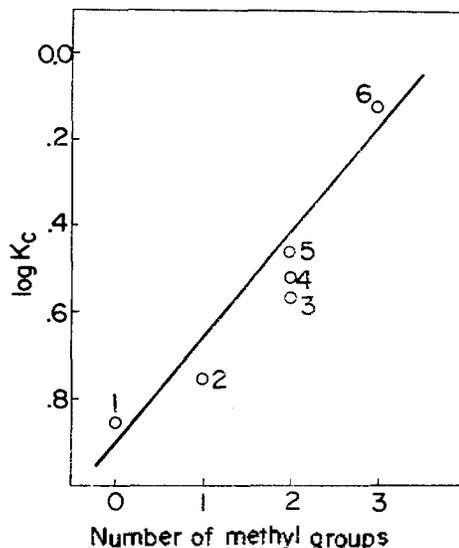


Fig. 5. Plot of  $\log K_c$  versus the number of methyl substituents on the donor ring for the polymethylbenzene-iodine complexes at 25 °C. Donor: 1. benzene, 2. toluene, 3. *o*-xylene, 4. *m*-xylene, 5. *p*-xylene, 6. mesitylene.

그리고 이미 보고된 벤젠, 톨루엔,<sup>11</sup> 크실렌<sup>17</sup>과 요오드 사이의 25 °C에서의 평형상수와 본 연구 메시틸렌과 요오드) 결과와 종합하여  $\log K_c$  대 methyl group 수에 대하여 도시하면 Fig. 5와 같이 대체로 직선관계를 나타내고 있다.

**전하이동착물의 생성열.** 착물이 생성될 때의 엔탈피변화  $\Delta H$ 는 서로 다른 두 온도에서의 평형상수  $K_c$ 의 비대신에 온도  $T_1$ 과  $T_2$ 에서의 기울기비를 이용하여 이전에 논의된 다음식<sup>3</sup>으로 구할수가 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 착물에 대한  $\Delta H$ 는 25와 40 °C에서 얻어진 기울기 및 40과 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  $\Delta H_{av}$ 를 구하였다. 또한 Table 1에 있는 평형상수  $K_c$ 를 써서 자유 에너지 변화  $\Delta G$ 를 계산했고,  $\Delta H$ 와  $\Delta G$ 를 이용하여 엔트로피변화  $\Delta S$ 를 계산하여 그 결과를 Table 7에 종합하였다.

Table 7. Thermodynamic function for the mesitylene-halogens and interhalogens charge transfer complexes in carbon tetrachloride at several temperatures.

Halogen	$-\Delta H_{25,40^\circ\text{C}}$			$-\Delta H_{40,60^\circ\text{C}}$			$-\Delta H_{\text{av}}$		
I <sub>2</sub>	3.29			3.12			3.21		
Br <sub>2</sub>	2.40			1.99			2.20		
ICl	5.23			5.17			5.20		
IBr	4.21			4.30			4.26		

Temp. (°C)	I <sub>2</sub>			Br <sub>2</sub>			ICl			IBr		
	$-\Delta H$	$\Delta G$	$-\Delta S$	$-\Delta H$	$\Delta G$	$-\Delta S$	$-\Delta H$	$\Delta G$	$-\Delta S$	$-\Delta H$	$\Delta G$	$-\Delta S$
25		0.13	11.2		0.69	9.70	-0.85	14.6		-0.43	12.9	
40	3.21	0.25	11.1	2.20	0.83	9.68	5.20	-0.71	14.3	4.26	-0.29	12.7
60		0.38	10.8		0.98	9.55	-0.49	14.1		-0.08	12.6	

$\Delta H$ ,  $\Delta G$  in kcal·mole<sup>-1</sup>,  $\Delta S$  in cal·mole<sup>-1</sup>·deg<sup>-1</sup>.

Table 8. Equilibrium constants (25°C) and thermodynamic functions for polymethylbenzene-iodine complexes in carbon tetrachloride.

Polymethylbenzene	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ (l·mole <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )	$K_c$ (l·mole <sup>-1</sup> )	$-\Delta H$ (kcal·mole <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{25^\circ\text{C}}$ (kcal·mole <sup>-1</sup> )	$-\Delta S_{25^\circ\text{C}}$ (cal·mole <sup>-1</sup> ·deg <sup>-1</sup> )
Benzene <sup>a)</sup>	293	16.2	0.151	1.50	1.12	8.79
Toluene <sup>a)</sup>	302	16.4	0.165	1.72	1.07	9.06
<i>o</i> -Xylene <sup>b)</sup>	315	11.7	0.270	1.98	0.78	9.24
<i>m</i> -Xylene <sup>b)</sup>	317	8.87	0.304	2.11	0.71	9.46
<i>p</i> -Xylene <sup>b)</sup>	305	8.52	0.316	2.37	0.68	10.2
Mesitylene <sup>c)</sup>	333	8.56	0.808	3.21	0.13	11.2

<sup>a</sup> Ref. 11, <sup>b</sup>ref. 17, <sup>c</sup> present study.

본 연구에서 각 착물의  $K_c$  값이 크고,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ 의 값이 작은 것은 착물의 안정도가 크다는 것을 나타낸다.

메시틸렌과 요오드 및 브롬사이의 착물형성은 요오드가 브롬보다 더 안정한 착물을 형성함을 알 수 있다. 이러한 관계는 Choi<sup>9</sup> 등이 언급한 바와 같이 Lewis 산(할로젠)과 Lewis 염기(메시틸렌)사이의 상호작용을 나타내고 있으므로 메시틸렌에 대한 상대적인 산성도는 요오드가 브롬보다 크다는데 기인한 것이다.

Mulliken<sup>18,19</sup>에 의하면 이러한 착물은 non-bonded structure와 dative structure 사이의 공명에 의하여 안정화된다. 따라서 메시틸렌과 할로젠 사이에 형성되는 착물의 상대적 안정도는 dative structure에의 상대적인 기여도에 의하여 영향을 받게 되며 이것은 할로젠분자의 전자수

용력에 관계된다. 그러므로 요오드가 브롬보다는 더 높은 편극율에 의하여 dative structure에 대한 기여도가 더 크다.

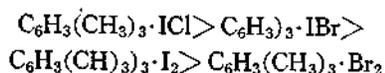
한편 메시틸렌은 할로젠보다 할로젠간 화합물과 더 안정한 착물을 형성한다는 것을 본 연구의 결과로부터 알 수 있는데 이것은 additional resonance structure를 생각함으로써 설명할 수가 있다.

즉, 할로젠 간 화합물의 positive end가 메시틸렌핵의  $\pi$ -전자와 상호작용을 하는데 비하여 할로젠분자는 그러한 상호작용이 없다.

이러한 관점에서 볼때 일염화요오드가 일브롬화요오드보다 메시틸렌과 더 안정한 착물을 형성한다는 사실은 일브롬화요오드에서 보다는 일염화요오드에서 공명구조가 더 선택과를 나타내고 있기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 현상

은 염소원자와 브롬원자의 전기음성도를 생각하면 쉽게 설명할 수 있다.

그러므로 메시틸렌과 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드 사이에 형성되는 착물의 안정도는 다음과 같은 순서로 된다.



그리고 이미 보고된 벤젠, 톨루엔<sup>11</sup>, 크실렌<sup>17</sup>과 요오드 사이의 착물형성에 대한 평형상수 및 열역학 파라미터를 본 연구(메시틸렌-요오드 착물) 결과와 종합하여 Table 8에 나타내었다. 이들 계열착물에 대하여 고찰하여 보면 폴리메틸벤젠에 있어서 평형상수 및 열역학 파라미터가 메틸기수가 증가함에 따라  $K_c$  값은 증가하고 (Fig. 5 참조)  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  및  $\Delta G$ 의 값은 감소한다. 이러한 결과는 벤젠핵의  $\pi$  전자가 코리주위의 메틸기 위치 및 요오드분자 사이의 상호작용 때문에 나타난다.

Table 8의  $\Delta H$  값들은 Ketelaar<sup>20</sup>에 의한 전자주계의 평형상수  $K_c$ 로부터 유도된 값들과 약 200 cal 정도 차이가 있다. Table 8에서와 같이 전자주계의 치환체내에서 전하를 갖는 요오드-치환 벤젠착물의 형성에 관한  $\Delta H$ 의 변화는 요오드와 치환벤젠 사이의 상호작용에 관한  $\Delta G$  및  $\Delta S$ 의 변화와 같은 경향을 갖는다. 본 연구의 열역학 데이터는 요오드-치환폴리메틸벤젠착물에 대하여  $\Delta H$ 대  $\Delta G$  및  $\Delta H$ 대  $\Delta S$ 의 직선 그래프를 잘 이루고 있다(Fig. 6, 7 참조). 요오드-폴리메틸벤젠착물에 대해서  $\Delta H$ 는  $\Delta G$ 와 직선적으로 변한다. 이것은 전자주계 분자내에서 입체효과가 변하게 되면  $\Delta H$ 의 변화에 따라  $\Delta G$ 도 같은 모습으로 변하고 있음을 나타내고 있다. 따라서  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  및  $\Delta S$ 의 변화량에 의하여 착물형성의 경향에 대한 메틸치환 효과를 예측할 수 있음을 알게 된다. 특히  $\Delta H$ 의 값이 감소함에 따라  $\Delta S$ 의 감소가 관측된 것은 흥미있는 일

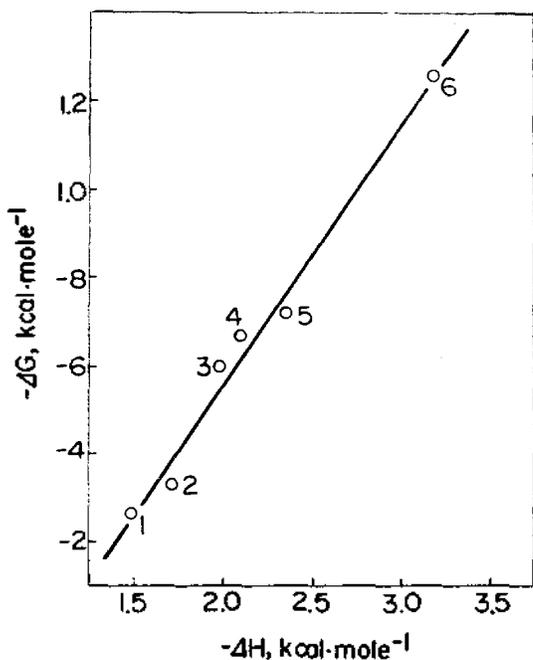


Fig. 6. Plot of  $-\Delta G$  versus  $-\Delta H$  for the polymethylbenzene-iodine complexes at 25°C, Donors: 1. benzene, 2. toluene, 3. *o*-xylene, 4. *m*-xylene, 5. *p*-xylene, 6. mesitylene.

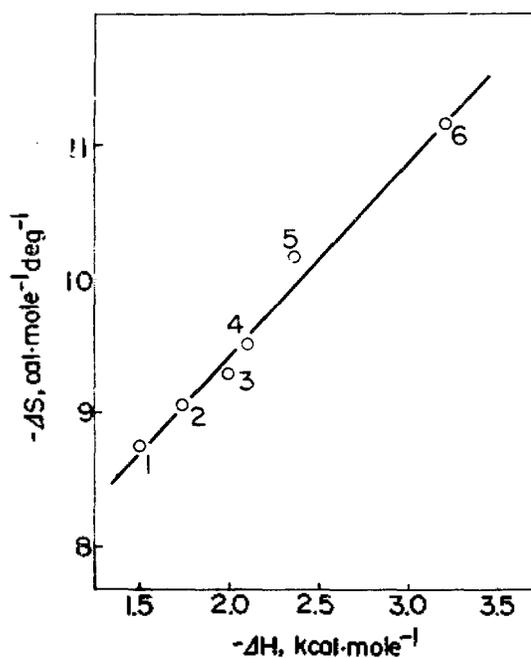


Fig. 7. Plot of  $-\Delta S$  versus  $-\Delta H$  for the polymethylbenzene-iodine complexes at 25°C, Donors: 1. benzene, 2. toluene, 3. *o*-xylene, 4. *m*-xylene, 5. *p*-xylene, 6. mesitylene.

이다. 이들의 비슷한 감소는 착물성분들 사이의 결합강도가 증가함에 따라 그 성분들은 물리적으로 구속되어 있음을 가리키고 있다. Table 8의 데이터로부터 폴리메틸벤젠의 요오드착물 형성에 관한  $\Delta S$  값은 메틸기의 수가 증가함에 따라 감소하는 경향이 있음을 알 수가 있다. 모든 경우에 있어서  $\Delta H$ 와  $T\Delta S$ 의 항은 모두 착물형성에 대한  $\Delta G$ 의 크기에 다소 영향을 미치고 있다. 벤젠고리의 메틸기 수의 증가에 따른  $\Delta G$ 의 변화는 전자주개 핵의  $\pi$ -전자밀도에 대한 메틸치환체의 예상된 전자의 영향과 일치한다.

#### REFERENCES

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 complex in Organic Chemistry", P. 78, Holden-Day, Inc., London, 1964.
5. N. J. Rose and R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6138 (1959).
6. M. Tamres, D. R. Virzi and S. Searles, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4358 (1953).
7. N. Ogimachi, L. J. Andrews and R. M. Keefer, *ibid.*, **77**, 4202 (1955).
8. R. M. Keefer and L. J. Andrews, *ibid.*, **72**, 4677 (1950).
9. S. U. Choi, S. J. Chang and S. J. Kwon, *J. Korean Chem. Soc.*, **9**, 153 (1965).
10. O. C. Kwun and H. Hartmann, *Zeit. Physik. Chem. N.F.*, **100**, 139 (1976).
11. O. C. Kwun, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1**, 62 (1980).
12. A. H. Ewald, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 733 (1968).
13. A. H. Ewald and J. A. Scudder, *J. Phys. Chem.*, **76**, 249 (1972).
14. O. C. Kwun and H. Lentz, *Zeit. Physik. Chem. N.F.*, **96**, 177 (1975).
15. J. Ham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3875 (1954).
16. O. C. Kwun, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 245 (1978).
17. O. C. Kwun, J. B. Kyong *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 1 (1981).
18. R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 600 (1950).
19. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952).
20. J. A. A. Ketelaar, *Rec. Trav. Chem.*, **71**, 1104 (1952).