

## 피리딘류와 요오드사이의 전하이동착물생성에 관한 열역학적 연구

權五千 · 景鑽範 · 金明均

한양대학교 이과대학 화학과

(1981. 1. 10 접수)

## The Thermodynamics of the Formation of Pyridines-Iodine Charge Transfer Complexes

Oh Cheun Kwun, Jin Burm Kyong and Myong Kyun Kim

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received Jan. 10, 1981)

**요 약.** 피리딘,  $\beta$ -피코린 및 3,5-루티딘과 요오드사이에서 형성되는 전하이동착물을 사염화탄소 용액에서 자외선분광광도법을 사용하여 연구한 결과  $C_5H_5N \cdot I_2$ ,  $\beta-C_5H_4(CH_3)N \cdot I_2$  및  $3,5-C_5H_3(CH_3)_2N \cdot I_2$  형의 1:1 분자착물이 형성됨을 알았다. 이들 착물생성에 대한 흡수최대는 온도가 상승함에 따라 blue shift 되므로 이를 고려하여 각 온도에서의 평형상수를 구했다. 이 값으로부터 이들 착물생성에 대한  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  및  $\Delta S$ 의 열역학적 파라미터를 산출하였다. 이 결과 착물의 상대적 안정도가 다음 순서로 증가함을 알 수가 있었다. Pyridine <  $\beta$ -Picoline < 3,5-Lutidine.

이러한 결과는 dipole moment, steric hindrance effect 및 positive inductive effect에 의한 electron density의 증가 때문인 것으로 설명할 수 있었다. 그리고 polymethylbenzene-iodine CT-complex와도 비교 검토하였다.

**ABSTRACT.** Ultraviolet spectrophotometric investigation were carried out on the systems of pyridine,  $\beta$ -picoline and 3,5-lutidine with iodine in carbon tetrachloride. The results reveal the formation of one to one molecular complexes of the type,  $C_5H_5N \cdot I_2$ ,  $\beta-C_5H_4(CH_3)N \cdot I_2$  and  $3,5-C_5H_3(CH_3)_2N \cdot I_2$ . The equilibrium constants of complexes were obtained in consideration of that absorption maxima have the blue shift with the increasing temperatures according to the formation of the charge transfer complexes. The thermodynamic parameters,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  and  $\Delta S$  for the formation of the charge transfer complexes were calculated from these values. These results indicated that the relative stabilities of the pyridine,  $\beta$ -picoline and 3,5-lutidine complexes with iodine increase in the order, pyridine <  $\beta$ -picoline < 3,5-lutidine.

These results were supposed to be the influence resulted from increase of electron density by the positive inductive effect and the dipole moment of the steric hindrance effect, And this results were compared and discussed with polymethylbenzene-iodine CT-complexes.

### 서 론

Benesi와 Hildebrand<sup>1</sup>가 처음으로 사염화탄소 용액에서 벤젠과 요오드사이의 분자착물을 분광

학적방법에 의하여 연구하기 시작하였고, 그 후 Keefer와 Andrews<sup>2~4</sup>도 같은 방법으로 이들 착물에 대한 평형상수와 열역학적 함수관계를 연구하였다. 저자들은 이미 이들 착물에 대한 다

른 연구자들<sup>1~4</sup>의 결과와 일치되지 않으므로 폴리메틸벤젠과 요오드제의 착물에 대하여 연구한 바 있다<sup>5~9</sup>. 이들은 사염화탄소내에서  $\pi$ - $\sigma$  착물에 대한 연구였지만 계속 연구로  $n$ - $\sigma$  착물에 대한 피리딘류와 요오드제의 착물생성에 대하여 확장연구하게 되었다. Reid와 Mulliken<sup>10</sup>은 헵탄용액에서 피리딘과 요오드의 착물이 실온에서 235 nm에서 흡수최대가 나타남을 확인하였고, 평형정수  $K_C$  및 흡광계수  $\epsilon$ 는 각  $K_C=290$   $l \cdot mole^{-1}$ ,  $\epsilon=50,000$ 을 얻었다. 그들은 이와 같은 착물생성에 대한 열역학적함수의 값을 17°C에서  $-\Delta H=7.8$  kcal·mole<sup>-1</sup>,  $-\Delta G=3.3$  kcal·mole<sup>-1</sup>,  $-\Delta S=15.5$  cal·mole<sup>-1</sup>·deg<sup>-1</sup>을 얻었다. 또 비슷한 연구결과로서 Mckinney와 그의 공동 연구자들은 사염화탄소용액에서 피리딘,  $\beta$ -피코린, 그리고 3,5-루티딘과 요오드의 착물이 25°C에서 각각 415, 412, 408 nm에서 흡수최대가 나타남을 확인하였고 평형상수  $K_C$ 는 각각 109, 207, 379  $l \cdot mole^{-1}$ 을 얻었다. 그 외에도 다른 방법으로 몇 연구가<sup>12,13</sup> 있다. 이상과 같이 보고된 결과들은 서로 잘 일치하지 않으므로 실험방법을 보완하여 사염화탄소용액중의 피리딘,  $\beta$ -피코린 및 3,5-루티딘과 요오드사이에서 생성되는 분자착물에 대하여 연구하게 되었다. 본 연구는 분광광도법을 이용하여 피리딘,  $\beta$ -피코린 및 3,5-루티딘과 요오드사이의 1:1분자착물형성이 있어서 온도변화에 의한 blue shift<sup>14,15</sup>를 고려하여 여러농도와 온도의 범위에 걸쳐서 용액의 흡광도를 측정함으로써 평형정수와 흡광계수를 구하고 이로부터 이들 착물생성에 대한 열역학적파라미터를 구하였다. 그리고 이에 따른 실험 결과에 의하여 피리딘,  $\beta$ -피코린 및 3,5-루티딘과 요오드사이의 착물생성의 안정도에 대하여 비교검토하고 이미 연구된 polymethylbenzene-iodine CT-complex와도 비교검토하였다.

## 실 험

시료. 피리딘(Reagent grade, Shinyo, Japan),  $\beta$ -피코린, 3,5-루티딘(Reagent grade, Tokyo, Japan) 및 사염화탄소(Reagent grade, Merck, Germany)는 무수염화칼슘으로 탈수하고 Todd

column에서 분별증류하여 정제하였고 그때의 비등점과 굴절율은 피리딘; 114.5°C, 1.5095<sup>20</sup>  $\beta$ -피코린; 144.1°C, 1.5040<sup>20</sup> 3,5-루티딘; 171.6°C, 1.5061<sup>20</sup> 사염화탄소; 76.5°C, 1.4601<sup>20</sup> 이었다. 요오드(Superpure grade, Merck, Germany)는 정제하지 않고 사용했다.

용액의 조제. 피리딘,  $\beta$ -피코린 및 3,5-루티딘용액은 미리 계산된 양을 취하여 용량플라스크에 넣은 다음 사염화탄소용매로 눈금까지 채워서 만들었고, 요오드는 사염화탄소용매가 들어있는 용량플라스크에 넣어서 완전히 용해된 것을 확인한 다음 사염화탄소용매를 눈금까지 채워서 임의의 농도의 저장용액을 만들고 사용할때마다 필요한 농도로 묽혀서 사용했다. 모든 용액의 조제는 실온에서 행하였으며 용액내에서 일어날지도 모르는 어떤 광화학반응이라도 방지하기 위하여 용액이 들어있는 플라스크를 모두 검은종이로 둘러쌌다.

분광학적 측정. 사염화탄소내의 피리딘,  $\beta$ -피코린 및 3,5-루티딘 및 요오드용액의 흡광도는 blank로서 용매인 사염화탄소를 사용하여 230~600 nm의 파장범위에 걸쳐서 측정하였다. 피리딘,  $\beta$ -피코린 및 3,5-루티딘용액을 요오드용액과 1:1의 부피비로 혼합한후 흡광도를 측정하였다. 이 경우에 blank로서는 요오드용액과 혼합했을 때와 같은 농도인 피리딘,  $\beta$ -및 3,5-피코린용액을 사용하였다. 용액의 농도는 피리딘류  $10^{-3}$  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 한조를 사용했다. 실험온도는 25, 40, 60°C로서 cell은  $\pm 0.1$ °C 범위 이내의 항온조에 연결되어 순환되는 물에 의하여 유지시켰다. 이때 각온도에서 측정된 착물의 흡수최대가 나타나는 파장을 Table 1에 종합하여 나타냈다.

## 결과 및 고찰

전하이동착물생성에 대한 평형정수와 흡광계수의 계산. 사염화탄소내의 피리딘,  $\beta$ -피코린,

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

Temperature (°C)	Pyridine			$\beta$ -Picoline			3, 5-Lutidine		
	$\lambda_{max}$ (nm)	$K_C$	$\epsilon$	$\lambda_{max}$ (nm)	$K_C$	$\epsilon$	$\lambda_{max}$ (nm)	$K_C$	$\epsilon$
25	277	230	1789	279	340	4345	282	872	3155
40	276	149	1508	278	219	4052	281	491	2932
60	275	71.4	1499	277	85.3	3471	280	203	2808

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

Table 2. Molar absorptivities of iodine in carbon tetrachloride at several Temperatures.

$I_2$ $10^3 \text{mole} \cdot l^{-1}$	Temperature (°C)								
	25			40			60		
	Wave-length (nm)	Absorbancy (A)	$\epsilon_0$	Wave-length (nm)	Absorbancy (A)	$\epsilon_0$	Wave-length (nm)	Absorbancy (A)	$\epsilon_0$
3.30	277	0.190	57.6	276	0.181	54.8	275	0.172	52.1
4.94	277	0.284	57.5	276	0.272	55.1	275	0.258	52.2
6.18	277	0.358	58.1	276	0.338	54.7	275	0.321	52.0
7.42	277	0.426	57.4	276	0.410	55.3	275	0.389	25.4
		av. 57.7			av. 55.0			av. 52.2	
3.30	279	0.188	57.0	278	0.181	54.8	277	0.163	49.4
4.94	279	0.283	57.3	278	0.271	54.9	277	0.243	49.2
6.18	279	0.352	57.0	278	0.338	54.7	277	0.302	48.9
7.42	279	0.426	57.4	278	0.408	55.0	277	0.366	49.3
		av. 57.2			av. 54.9			av. 49.2	
3.30	282	0.182	55.2	281	0.178	53.9	280	0.155	47.0
4.94	282	0.271	55.1	281	0.268	54.3	280	0.234	47.4
6.18	282	0.340	55.0	281	0.332	53.7	280	0.292	47.2
7.42	282	0.413	55.6	281	0.401	54.0	280	0.356	47.6
		av. 55.2			av. 54.0			av. 47.3	

3,5-루티딘 및 요오드의 각 용액에 대한 흡수스펙트럼은 280 nm 부근에서 흡수최대가 나타나지 않았지만 피리딘류와 요오드의 각 혼합용액은 280 nm 부근의 파장범위에서 흡수최대가 관측되었다. 관측된 흡수최대 피이크는 피리딘류와 요오드가 용액내에서 착물을 형성하기 때문에 나타난 것이라고 생각했다. 이때 형성된 착물은 1:1의 분자착물일 것으로 가정하고 이전에 논의된<sup>5</sup> 바와 같이 다음과 같은 관계로 나타냈다.



여기서  $D$ 는 피리딘류의 분자,  $B$ 는 요오드의 분자를 나타내며  $C$ 는 형성된 1:1의 분자착물

$D \cdot B$ 를 나타낸다. 평형식(1)의 착물형성에 대한 평형정수  $K_C$ 와 흡수최대에서의 착물의 흡광계수  $\epsilon$ 는 이전에 논의된 다음 식<sup>5</sup>으로 계산하였다.

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

식 (2)는  $Y=mx+b$  형으로 표시된다. 여기서  $A$ 는 흡수최대에서 측정된 흡광도,  $[D]_0$ 는 피리딘류의 최초농도, 그리고  $[B]_0$ 는 요오드의 최초농도를 나타낸다. 이때 사염화탄소내에서 독립적으로 존재하는 요오드의 흡광계수  $\epsilon_0$ 는 실험적으로 구하였으며 그 값을 Table 2에 종합하였다.

피리딘류와 요오드의 전하이동착물형성. 사염 25, 40 및 60°C에서 얻어진 데이터를 Table 3, 화탄소내에서 피리딘, β-피코린 및 3,5-루티딘 4, 5에 각각 종합하였고 그 결과를 도표로서 과 요오드의 각계의 전하이동착물형성에 대하여 Fig. 1, 2, 3에 나타내었다. 따라서  $[B]_0/[A-\epsilon_0]$

Table 3. Formation of  $C_5H_5N \cdot I_2$  in carbon tetrachloride at several temperatures.

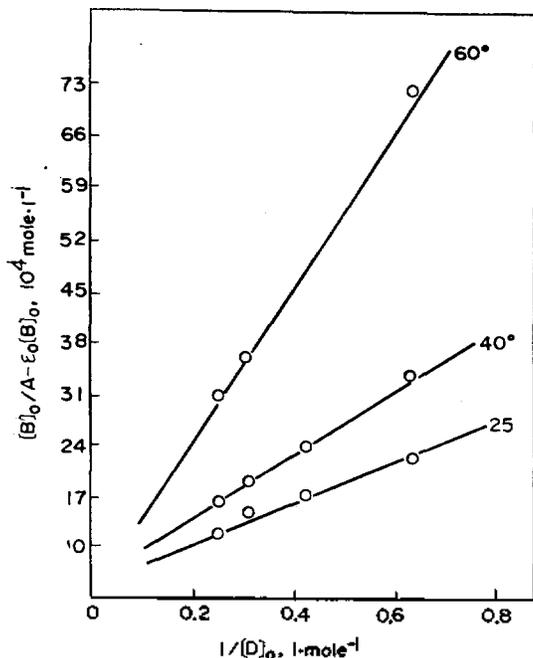
$C_5H_5N$ $10^3 \text{ mole} \cdot l^{-1}$ $(D)_0$	$I_2$ $10^4 \text{ mole} \cdot l^{-1}$ $(B)_0$	Temperature (°C)					
		25		40		60	
		A 277 nm	Y $10^4 \text{ mole} \cdot l^{-1}$	A 276 nm	Y $10^4 \text{ mole} \cdot l^{-1}$	A 275 nm	Y $10^4 \text{ mole} \cdot l^{-1}$
1.586	2.178	0.112	21.8	0.076	34.0	0.042	70.3
	4.356	0.225	21.8	0.152	34.0	0.085	70.3
	6.534	0.336	21.9	0.228	34.0	0.127	70.0
			av. 21.8		av. 34.0		av. 70.2
2.379	2.178	0.143	16.7	0.103	23.9	0.058	46.3
	4.356	0.285	16.8	0.207	23.8	0.117	46.3
	6.534	0.427	16.8	0.311	23.8	0.175	46.3
			av. 16.8		av. 23.8		av. 46.3
3.172	2.178	0.160	14.7	0.126	19.1	0.071	36.3
	4.356	0.322	14.7	0.253	19.0	0.144	36.0
	6.534	0.482	14.7	0.379	19.1	0.215	36.1
			av. 14.7		av. 19.1		av. 36.1
3.965	2.178	0.196	11.8	0.144	16.5	0.081	31.1
	4.356	0.395	11.9	0.290	16.4	0.163	31.1
	6.534	0.586	11.9	0.434	16.4	0.242	31.4
			av. 11.9		av. 16.4		av. 31.2

Table 4. Formation of  $\beta-C_5H_4(CH_3)N \cdot I_2$  in carbon tetrachloride at several temperatures.

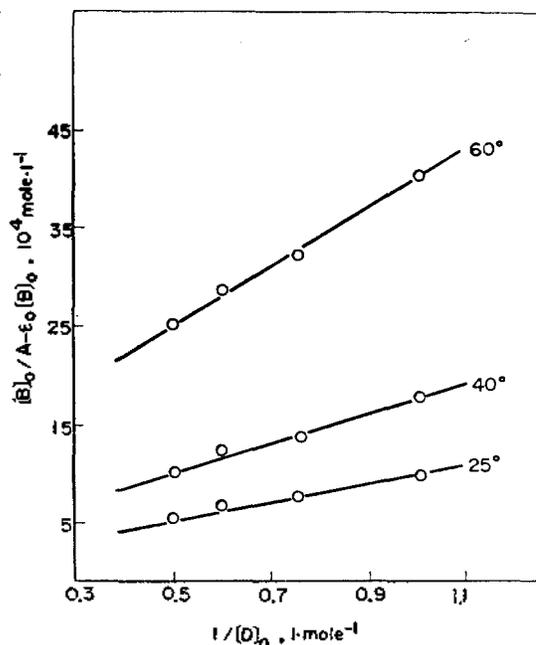
$\beta-C_5H_4(CH_3)N$ $10^3 \text{ mole} \cdot l^{-1}$ $(D)_0$	$I_2$ $10^4 \text{ mole} \cdot l^{-1}$ $(B)_0$	Temperature (°C)					
		25		40		60	
		A 279 nm	Y $10^4 \text{ mole} \cdot l^{-1}$	A 278 nm	Y $10^4 \text{ mole} \cdot l^{-1}$	A 277 nm	Y $10^4 \text{ mole} \cdot l^{-1}$
0.988	2.178	0.247	9.27	0.136	17.6	0.065	40.3
	4.356	0.493	9.31	0.275	17.4	0.128	40.7
	6.534	0.741	9.28	0.410	17.5	0.191	41.1
			av. 9.29		av. 17.5		av. 40.7
1.317	2.178	0.302	7.51	0.152	13.5	0.078	32.5
	4.356	0.621	7.31	0.341	13.7	0.154	32.8
	6.534	0.912	7.45	0.515	13.6	0.228	33.3
			av. 7.42		av. 13.6		av. 32.9
1.646	2.178	0.338	6.68	0.173	12.5	0.085	29.4
	4.356	0.681	6.64	0.378	12.3	0.167	29.8
	6.534	1.006	6.74	0.583	12.7	0.256	29.2
			av. 6.69		av. 12.5		av. 29.5
1.975	2.178	0.385	5.84	0.219	10.5	0.096	25.6
	4.356	0.819	5.60	0.445	10.3	0.192	25.5
	6.534	1.156	5.84	0.645	10.7	0.289	25.4
			av. 5.72		av. 10.5		av. 25.5

Table 5. Formation of 3,5-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·I<sub>2</sub> in carbon tetrachloride at several temperatures.

3,5-C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N 10 <sup>3</sup> mole·l <sup>-1</sup> [D] <sub>0</sub>	I <sub>2</sub> 10 <sup>4</sup> mole·l <sup>-1</sup> [B] <sub>0</sub>	Temperature (°C)					
		25		40		60	
		A 282 nm	Y 10 <sup>4</sup> mole·l <sup>-1</sup>	A 281 nm	Y 10 <sup>4</sup> mole·l <sup>-1</sup>	A 280 nm	Y 10 <sup>4</sup> mole·l <sup>-1</sup>
0.563	2.178	0.232	9.81	0.138	17.3	0.077	32.5
	4.356	0.472	9.77	0.274	17.4	0.159	32.8
	6.534	0.695	9.84	0.420	17.0	0.228	33.2
			av. 9.81		av. 17.2		av. 32.8
0.845	2.178	0.301	7.48	0.181	12.9	0.111	21.6
	4.356	0.607	7.50	0.371	12.6	0.225	21.4
	6.534	0.898	7.54	0.544	12.8	0.331	21.8
			av. 7.51		av. 12.8		av. 21.6
1.126	2.178	0.349	6.46	0.230	9.99	0.141	16.6
	4.356	0.702	6.42	0.462	9.95	0.279	16.9
	6.534	1.049	6.46	0.694	9.92	0.417	16.9
			av. 6.44		av. 9.95		av. 16.8
1.408	2.178	0.375	5.97	0.243	9.43	0.169	13.7
	4.356	0.765	5.90	0.484	9.47	0.339	13.9
	6.534	1.132	5.93	0.725	9.47	0.508	13.7
			av. 5.93		av. 9.46		av. 13.8

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

$[B]_0$ 와  $1/[D]_0$  사이에는 좋은 직선관계를 보여 주고 있다. 이와같은 직선관계는 피리딘류와 요오드 사이에는 1:1 분자착물이 형성된다는 사

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

실을 나타내고 있고 이로부터 계산된 착물형성의 평형상수  $K_C$ 와 착물의 흡광계수  $\epsilon$ 을 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서 온도상승에 따라 전하이동착물에 대한 흡수최대의 shift<sup>14-17</sup>가 나타났다. 따라서 그때의 측정된  $\epsilon_0$ 와 흡광도로부터  $K_C$ 와  $\epsilon$ 를 계산하였다. 이러한 결과는 실험방법이 다르지만  $K_C$ 의 값이 Mckinney와 그의 공동연구자들<sup>11</sup>과 상이한 결과를 나타내었으나 메틸기의 수가 증가함에 따라 평형정수가 증가하고 있는 사

실은 같은 현상을 나타내었다.

**전하이동착물의 생성열.** 착물이 생성될 때의 엔탈피변화  $\Delta H$ 는 서로 다른 두 온도에서의 평형상수  $K_C$ 의 비 대신에 온도  $T_1$ 과  $T_2$ 에서의 기울기비를 이용하여 이전에 논의된 다음 식<sup>3</sup>으로 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 착물에 대한  $\Delta H$ 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  $\Delta H_{av}$ 를 구하였다. 또한 Table 1에 있는 평형상수  $K_C$ 를 써서 자유 에너지변화  $\Delta G$ 와 엔트로피 변화  $\Delta S$ 를 계산하여 그 결과를 Table 6에 종합하였다. 여기서 피리딘류-요오드착물에 대한 값은 전 연구자들<sup>10</sup>의 결과와 비슷하다. 이들 착물형성에 관한 엔탈피 변화  $\Delta H$  및 엔트로피 변화  $\Delta S$ 는 피리딘,  $\beta$ -피코린, 3,5-루티딘의 순으로 감소하고 있다. 그리고 본 연구의 열역학적 데이터는 이미 보고된 치환폴리메틸벤젠-요오드 착물과<sup>6-9</sup> 피리딘류-요오드착물에 대하여  $\Delta H$ 대  $\Delta G$  및  $\Delta H$ 대  $\Delta S$ 의 직선관계를 잘 이루고 있다(Fig. 4, 5). 이러한 관계는 lone pair  $n$ -donor 피리딘류와 반결합  $\sigma$ -Acceptor 요오드사이에 있는  $n$ - $\sigma$  착물을 형성하기 때문에  $\pi$ - $\sigma$  착물을 형성하는 치환폴리메틸벤젠보다 더 안정한 착물을 형성함을 알 수 있고

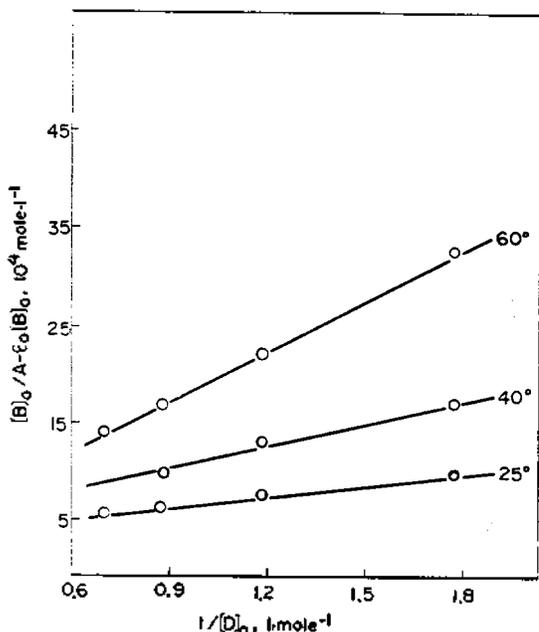


Fig. 3. Plot of  $(B)_0/A-\epsilon_0(B)_0$  versus  $1/(D)_0$  of the 3,5-lutidine-Iodine system at several temperatures.

Table 6. Thermodynamic function for pyridines-iodine CT-complexes in carbon tetrachloride at several temperatures.

Pyridines	$-\Delta H_{25,40^\circ\text{C}}$			$-\Delta H_{40,60^\circ\text{C}}$			$-\Delta H_{av}$		
Pyridine	7.64			7.53			7.59		
$\beta$ -Picoline	8.24			8.16			8.20		
3,5-Lutidine	8.93			8.89			8.91		
Temperature (°C)	Pyridine			$\beta$ -Picoline			3,5-Lutidine		
	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$-\Delta S$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$-\Delta S$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$-\Delta S$
25		3.22	14.6		3.45	15.9		4.01	16.4
40	7.59	3.11	14.3	8.20	3.35	15.5	8.91	3.86	16.1
60		2.82	14.3		2.94	15.8		3.52	16.2

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

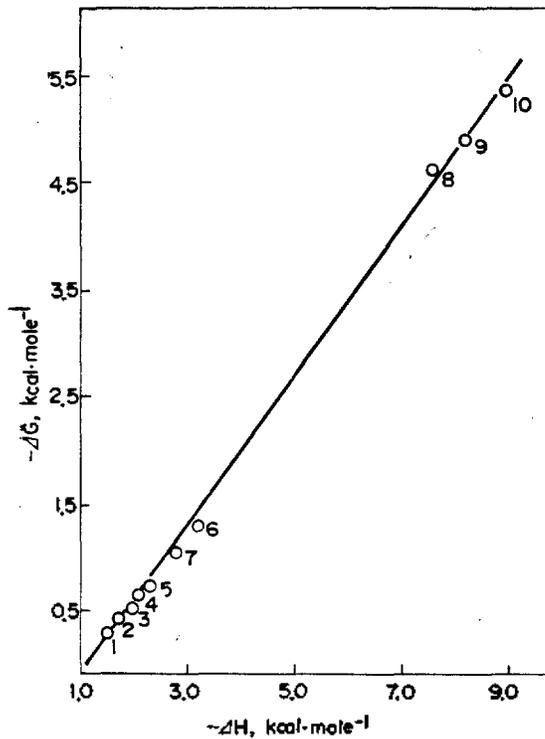


Fig. 4. Plot of  $-\Delta G$  versus  $-\Delta H$  for polymethylbenzene-iodine complexes and Pyridines-Iodine complexes at 25°C. Donors: 1. Benzene, 2. toluene, 3. *o*-Xylene, 4. *m*-Xylene, 5. *p*-xylene, 6. mesitylene, 7. durene, 8. pyridine, 9.  $\beta$ -picoline, 10. 3,5-lutidine.

Mckinney<sup>11</sup> 등이 언급한 바와 같이 Lewis 산과 Lewis 염기사이의 상호작용을 나타내고 있으므로 요오드에 대해서 치환폴리메틸벤젠보다 피리딘류가 염기성이 상대적으로 더 크다는 것을 알 수 있다. Reid와 Mulliken<sup>10</sup>에 의하면 전하이동착물의 dipole moment가 착물의 기저상태에 있는 dative structure에 직접적으로 관계하여 착물을 안정하게 한다고 보고했다. 따라서 폴리메틸벤젠-요오드계와 피리딘류-요오드계사이에서 형성되는 착물의 상대적안정도는 dipole moment에 기여하는 상대적인 크기에 의하여 영향을 받게 된다. 그러므로 피리딘류가 폴리메틸벤젠보다 더 큰 dipole moment를 형성하므로 dative structure에 대한 기여도가 더 크다<sup>18</sup>. 이미 보고된 치환폴리메틸벤젠과 요오드사이의 착물생성에 대한 평형정수 및 열역학파라미터를 본 연

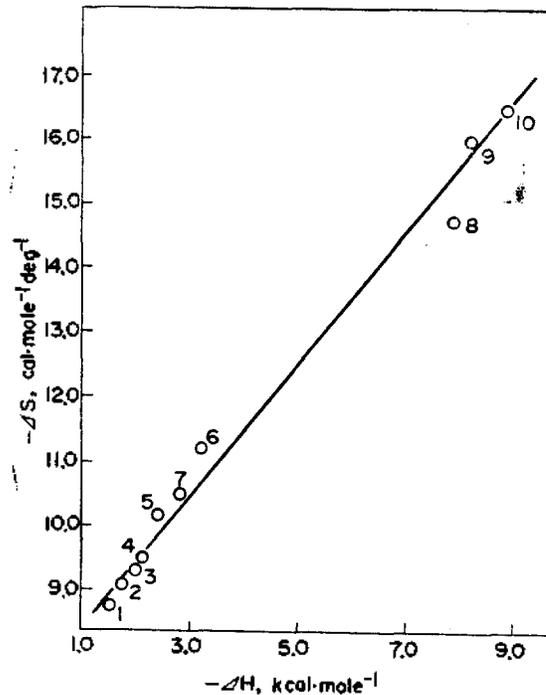


Fig. 5. Plot of  $-\Delta S$  versus  $-\Delta H$  for polymethylbenzene-iodine complexes and pyridines-iodine complexes at 25°C. Donors: 1. Benzene, 2. toluene, 3. *o*-xylene, 4. *m*-xylene, 5. *p*-xylene, 6. mesitylene, 7. durene, 8. pyridine, 9.  $\beta$ -picoline, 10. 3,5-lutidine.

구의 결과와 종합하여 Table 7에 나타내었다. 피리딘류에 있어서 평형정수 및 열역학파라미터가 메틸기의 수가 증가함에 따라  $K_c$  값은 증가하고  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  및  $\Delta G$ 의 값은 감소한다. 이러한 결과는 요오드원자는 lone pair를 가진 질소원자에 결합되어 피리딘 ring에 평면으로 놓여있고, 다른 한요오드원자는 피리딘 ring에 수직평면에 놓여 있기 때문에 피리딘 ring 주위의 치환기 위치에 따라 상대적 안정도 차이가 심하다. Mulliken<sup>19</sup>에 의하면 이러한 착물은 피리딘 ring의 lone pair를 가지고 있는 질소원자의 전자밀도와 입체장애 효과에 의하여 안정화된다. 따라서 피리딘류와 요오드사이에서 형성되는 착물에 있어서 상대적안정도는 양유도효과에 의한 전자밀도의 증감과 메틸기의 위치에 따라 크게 영향을 받게 된다. popov와 Rygg<sup>20</sup> 등은 피리딘, 2-피코린 및 2,6-루티딘에 대한 상대적 안정도를

Table 7. Equilibrium constant and thermodynamic functions of polymethylbenzene-iodine and pyridines-iodine CT-complexes in carbon tetrachloride at 25 °C.

Donor	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$	$K_C$ (l·mole <sup>-1</sup> )	$-\Delta H_{av}$	$\Delta G_{25^\circ C}$	$-\Delta S_{25^\circ C}$
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
Durene <sup>d</sup>	332	7.27	0.613	2.83	0.29	10.5
Pyridine <sup>e</sup>	277	1.79	230	7.59	-3.22	14.6
$\beta$ -Picoline <sup>e</sup>	279	4.35	340	8.20	-3.45	15.9
3, 5-Lutine <sup>e</sup>	282	3.16	872	8.91	-4.01	16.4

<sup>a</sup> Ref. 6, <sup>b</sup> Ref. 7, <sup>c</sup> Ref. 8, <sup>d</sup> present study.

보고하여 양유도효과로는 2,6-루티딘이 가장 큼에도 불구하고 안정도가 작은 이유는 2,6-루티딘의 메틸기가 요오드원자(iodine cation I<sup>+</sup>)와 피리딘의 질소원자사이의 좌표축에 입체적장애가 일어나기 때문에 안정도가 감소한다고 보고했다. 그러나 본 연구에서는 이미 보고한<sup>5-9</sup> 폴리메틸벤젠과 요오드계와 마찬가지로 양유도효과가 큰 것이 상대적안정도가 증가했다. 따라서 피리딘류와 요오드사이에 형성되는 상대적안정도는 다음과 같은 순서로 증가되었다.

피리딘 <  $\beta$ -피코린 < 3,5-루티딘

앞으로 치환피리딘류에 대한 연구를 확장하여 이들 착물의 상대적안정도에 대하여 더욱 뒷받침하고자 한다.

REFERENCES

- H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
- L. J. Andrews and R. M. Keefer, *ibid.*, **74**, 4500 (1952).
- R. M. Keefer and L. J. Andrews, *ibid.*, **77**, 2164 (1955).
- L. J. Andrews and R. M. Keefer, "Molecular Complexes in Organic Chemistry", P.78~108, Holden-Day, Inc., London, 1964.
- O. C. Kwun and H. Hartmann, *Zeit. Physik. Chem. N.F.*, **100**, 139 (1976).

- O. C. Kwun, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1**, 62 (1980).
- O. C. Kwun and J. B. Kyong, *J. Korean Chem. Soc.*, (in press)
- O. C. Kwun and J. L. Kim, *J. Korean Chem. Soc.* (in press)
- J. S. Kim and O. C. Kwun, *J. Korean Chem. Soc.*
- C. Reid and R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3869 (1954).
- W. J. McKinney, M. K. Wong and A. I. Popov, *Inorg. Chem.*, **7**, 1001 (1968).
- G. Aloisi, G. Cauzzo and U. Mazucato, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1858 (1967).
- H. D. Bist and W. B. Person, *J. Phys. Chem., Itaca*, **71**, 2750 (1967).
- A. H. Ewald, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 733 (1968).
- A. H. Ewald and J. A. Scudder, *J. Phys. Chem.*, **76**, 249 (1972).
- O. C. Kwun and H. Lentz, *Zeit. Physik. Chem. N.F.*, **96**, 177 (1975).
- J. Ham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3875 (1954).
- R. Foster, "Organic Charge-Transfer Complexes", P.252~255, Academic press Inc., London, 1969.
- R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 600 (1950).
- A. I. Popov and R.H. Rygg, *ibid.*, **79**, 4622 (1957).