

폴리메틸벤젠과 할로겐 사이의 전하이동착물 생성에
관한 열역학적 연구 (제 3 보)*

權五千[†] · 景續範 · 金靖城
한양대학교 이과대학 화학과
(1981. 6. 12 접수)

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

Oh Cheun Kwun[†], Jin Burm Kyong and Jung Sung Kim
Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea
(Received June 12, 1981)

요 약. 듀렌과 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화 요오드와의 작계를 사염화탄소 용액에서 분광광도법에 의하여 연구한 결과 $C_6H_2(CH_3)_4 \cdot X_2$ 및 $C_6H_2(CH_3)_4 \cdot IX$ 형의 전하이동착물이 형성됨을 알았다(X는 할로젠 원자). 이들 착물생성에 의한 흡수최대는 온도가 상승함에 따라 blue shift 되므로 이를 고려하여 각 온도에서의 평형정수를 구했다. 이 값으로부터 이들 착물생성에 대한 ΔH , ΔG 및 ΔS 등의 열역학적 파라미터를 산출하였다. 이 결과 각 온도에서의 듀렌과의 착물의 상대적 안정도가 다음 순서로 감소함을 알 수 있다. $ICl > IBr > I_2 > Br_2$

이 순서는 듀렌에 대한 그들의 상대적 산성도를 의미하며 할로젠 분자의 편극율 및 할로젠 원자의 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 system of durene with iodine, bromine, iodine monochloride and iodine monobromide in carbon tetrachloride. The results reveal the formation of the charge transfer complexes of the type, $C_6H_2(CH_3)_4 \cdot X_2$ or $C_6H_2(CH_3)_4 \cdot IX$ (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. The thermodynamic parameters, ΔH , ΔG and ΔS for the formation of the charge transfer complexes were calculated from these values. These results indicate that the relative stabilities of the durene 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 durene, which is explained in terms of the relative polarizabilities of halogen molecules and the relative electronegativities of

*The Thermodynamics of the Formation of Durene-Halogens and Interhalogen Charge Transfer Complexes.

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 Benzene < Toluene < Xylene < Durene < Mesitylene

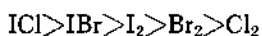
Thus, analysis of these findings is discussed.

서 론

Benesi와 Hildebrand¹가 처음으로 사염화탄소 용액에서 벤젠과 요오드 사이의 착물을 분광학적 방법에 의하여 연구하기 시작하였고, 그 이후 Keefer와 Andrews^{2~4}, Rose와 Drago⁵ 등도 같은 방법으로 이들 착물에 대한 열역학적 연구를 하였다. Andrews와 Keefer²는 사염화탄소 용매중의 듀렌과 요오드의 혼합용액이 분자착물을 생성하여 332 nm에서 흡수최대가 나타남을 알았고, 25°C에서 그 때의 평형정수 $K_c = 0.63 l \cdot \text{mole}^{-1}$, 흡광계수 $\epsilon = 9000$ 의 값을 얻었다. 또한 그들은³ 열역학적 함수를 구한 결과 $-\Delta H_{25} = 2.78 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$, $\Delta G = 0.27 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$, $-\Delta S = 10.2 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ 를 얻었다. Ogi-machi⁶ 등은 듀렌-요오드계에 대하여 25°C에서 $K_c = 0.50 l \cdot \text{mole}^{-1}$ 를 얻었다. 또한 듀렌과 일염화요오드계에 대하여 306 nm에서 흡수최대가 나타남을 알았고 25°C에서 평형정수 $K_c = 4.25 l \cdot \text{mole}^{-1}$, $\epsilon = 7250$ 의 값을 얻었다.

이상과 같이 보고된 결과들은 서로 잘 일치하지 않으며 요오드 및 일염화요오드에 대한 착물의 상관관계만 연구하였으므로 사염화탄소 중의 듀렌-요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드 계에까지 확장 연구하여 이들 사이에 생성되는 분자 착물에 대하여 연구하게 되었다.

벤젠과 할로젠 및 할로젠간 화합물 사이의 착물형성에 따른 평형정수의 상대적인 안정도는 다음과 같은 순서로 되고 있음을 보고하였다^{7,8}.



따라서 듀렌과 할로젠 및 할로젠간 화합물의 착물형성에 대해서도 이들 착물의 상대적 안정도를 평형정수에 의하여 비교하고 더 나아가 이들 착물 형성에 의한 열역학적 함수를 구하여

비교 고찰하고자 한다.

본 연구는 분광 광도법을 이용하여 듀렌과 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드 사이의 1:1 분자 착물 형성에 있어서 온도변화에 의한 blue shift를 고려하여^{9~11} 여러 농도와 온도의 범위에 걸쳐서 용액의 흡광도를 측정함으로써 평형정수와 흡광계수를 구하고 이로부터 이들 착물생성에 대한 열역학적 파라미터를 구하였다. 그리고 이에 따른 실험결과에 의하여 듀렌과 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드 사이의 착물생성의 안정도에 대하여 비교 검토하였고 이미 보고^{10~13}된 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 메시틸렌과 요오드 사이의 착물형성에 대한 연구와 본 연구 결과를 비교 검토하였다.

실 험

시 료. 사염화탄소(Reagent grade, Merck, Germany)는 무수 염화칼슘으로 탈수하고 Todd column에서 분별 증류하여 정제하였고, 그때의 비등점과 굴절율은 76.5°C, 1.4601²⁰이었다. 듀렌(Guaranteed Reagent, Tokyo Kasei, Japan), 요오드(Superpure 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. 듀렌 용액은 미리 계산된 일정량의 듀렌을 화학 천칭으로 달아서 일반적인 고체시료의 용액 조제법에 따라 만들었고, 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드용액은 사염화탄소 용매가 들어 있는 용량 플라스크에 넣어서 완전히 용해된 것을 확인한 다음 사염화탄소 용매를 눈금까지 채워서 임의의 농도의 저장용액을 만들고 사용할 때마다 필요한 농도를 묽혀서 사용했다. 모든 용액의 조제는

실은 암실에서 행하였으며 용액내에서 일어날지도 모르는 어떤 광화학반응이라도 방지하기 위하여 용액이 들어 있는 플라스크를 모두 검은 종이로 둘러쌌다.

흡광도의 측정. 사염화 탄소 내의 듀렌, 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화 요오드 용액의 흡광도는 blank로서 순용매인 사염화탄소를 사용하여 270~600 nm의 파장범위에 걸쳐서 측정하였다.

듀렌 용액을 할로젠 및 할로젠간 화합물 용액과 1:1의 부피 비로 혼합한 후 흡광도를 측정하였다. 이 경우에 blank로서는 할로젠이나 할로젠 간 화합물 용액과 혼합했을 때와 같은 농도인 듀렌 용액을 사용하였다.

용액의 농도는 듀렌 0.1~0.6 mole·l⁻¹, 할로젠과 할로젠 간 화합물은 10⁻⁴ mole·l⁻¹ 범위로 정하여 측정하였다.

흡광도의 측정은 Bausch & Lomb spectronic 505와 테프론 마개가 달린 10 mm 석영 cell (Hellma Co. No. 110-QS)의 한 조를 사용하고, 실험온도는 25, 40, 60 °C로서 cell은 ±0.1 °C 범위 이내의 항 온조에 연결되어 순환되는 물에 의하여 유지시켰다. 이 때 각 온도에서 측정된 착물의 흡수최대가 나타나는 파장을 Table 1에 종합하여 나타냈다.

결과 및 고찰

착물형성에 대한 평형정수와 흡광계수의 계산
사염화탄소 내의 듀렌, 요오드, 브롬, 일염화요오드, 일브롬화 요오드의 각 용액에 대한 흡수 스펙트럼은 300 nm 부근에서 흡수최대가 나

타나지 않았지만 듀렌과 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화 요오드의 각 혼합용액은 300 nm 부근의 파장 범위에서 흡수 최대가 관측되었다. 관측된 흡수 최대파이크는 듀렌과 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화 요오드가 각각 용액내에서 착물을 형성하기 때문에 나타난 것이라고 생각했다. 이 때 형성된 착물은 1:1 분자 착물일 것으로 가정하고 이전에 논의된 파와 같이 다음과 같은 관계로 나타냈다.



여기서 D는 듀렌 분자, B는 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드의 각 분자를 나타내며 C는 형성된 1:1 분자착물 D·B를 나타낸다. 평형식(1)의 착물형성에 대한 평형정수 K_c와 흡수 최대에서의 착물의 흡광계수 ε은 이전에 논의된 다음 식¹⁰으로 계산하였다.

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

여기서 A는 흡수최대에서 측정된 흡광도, (D)₀는 듀렌의 최초 농도, 그리고 (B)₀는 할로젠 및 할로젠간 화합물의 최초 농도를 나타낸다. 이 때 사염화 탄소내에서 독립적으로 존재하는 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드의 흡광계수 ε₀는 실험적으로 구하였으며 그 값을 Table 2에 종합하였다.

듀렌-할로젠 및 할로젠 간 화합물의 착물 형성. 사염화탄소 내에서 듀렌과 요오드, 브롬, 일염화요오드 및 일브롬화요오드의 각제에 대

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

Temp. (°C)	I ₂			Br ₂			ICl			IBr		
	λ _{max} (nm)	K _c	ε	λ _{max} (nm)	K _c	ε	λ _{max} (nm)	K _c	ε	λ _{max} (nm)	K _c	ε
25	332	0.613	7266	329	0.402	7047	306	4.03	8413	316	1.96	7101
40	331	0.502	7050	328	0.360	6671	305	3.09	7472	315	1.55	6765
60	330	0.404	6673	327	0.323	6254	304	2.18	7416	316	1.17	6675

K_c in l. mole⁻¹

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

	Concn. $10^3 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$	Temperature($^{\circ}\text{C}$)								
		25			40			60		
		λ_{max}	Absor- bancy(A)	ϵ_0	λ_{max}	Absor- bancy(A)	ϵ_0	λ_{max}	Absor- bancy(A)	ϵ_0
I_2	3.30	332	0.028	8.48	331	0.025	7.58	330	0.022	6.58
	4.94	332	0.042	8.50	331	0.038	7.69	330	0.033	6.61
	6.18	332	0.052	8.74	331	0.047	7.61	330	0.041	6.60
	7.42	332	0.065	8.76	331	0.056	7.55	330	0.049	6.57
			av. 8.62		av. 7.61		av. 6.59			
Br_2	3.12	329	0.015	4.81	328	0.014	4.49	327	0.014	4.49
	4.68	329	0.021	4.49	328	0.021	4.49	327	0.020	4.27
	6.24	329	0.029	4.65	328	0.028	4.49	327	0.027	4.33
	7.80	329	0.036	4.62	328	0.035	4.49	327	0.035	4.49
			av. 4.64		av. 4.49		av. 4.40			
ICl	3.99	306	0.037	9.38	305	0.036	9.03	304	0.035	8.77
	5.32	306	0.052	9.77	305	0.048	9.03	304	0.047	8.83
	6.38	306	0.061	9.59	305	0.059	9.20	304	0.056	8.78
	7.98	306	0.077	9.65	305	0.074	9.26	304	0.071	8.89
			av. 9.60		av. 9.13		av. 8.82			
IBr	3.27	316	0.030	9.17	315	0.028	8.56	314	0.027	8.25
	4.92	316	0.045	9.15	315	0.042	8.54	314	0.039	7.93
	6.10	316	0.056	9.18	315	0.052	8.52	314	0.049	8.03
	7.60	316	0.069	9.08	315	0.065	8.55	314	0.061	8.03
			av. 9.15		av. 8.54		av. 8.06			

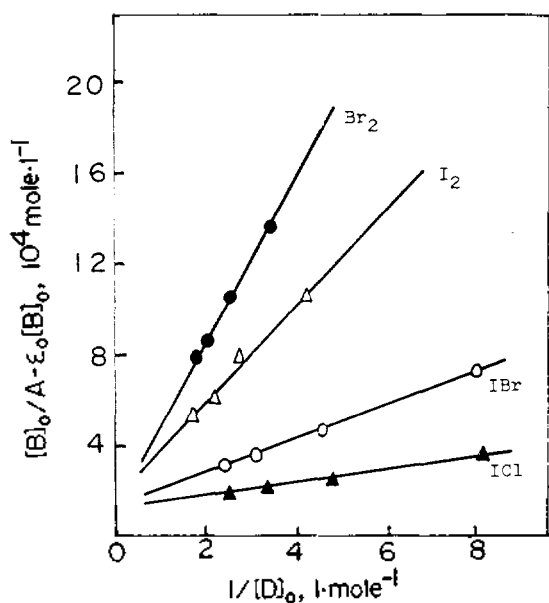
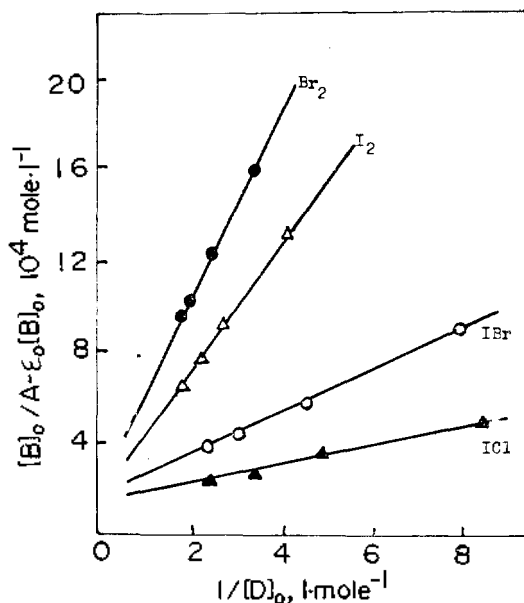
Fig. 1. Plot of $[B]_0/A - \epsilon_0[B]_0$ versus $1/[D]_0$ of the durene-halogens and interhalogens CT-complex at 25°C .Fig. 2. Plot of $[B]_0/A - \epsilon_0[B]_0$ versus $1/[D]_0$ of the durene-halogens and interhalogens CT-complex at 40°C .

Table 3. Formation of $C_6H_2(CH_3)_4 \cdot I_2$ in carbon tetrachloride at several temperatures.

$C_6H_2(CH_3)_4$ mole·l ⁻¹ (D) ₀	I_2 10 ⁴ mole·l ⁻¹ (B) ₀	Temperature (°C)					
		25		40		60	
		A at 332 nm	$[B]_0/A - \epsilon_0[B]_0$ 10 ⁴ mole·l ⁻¹	A at 331 nm	$[B]_0/A - \epsilon_0[B]_0$ 10 ⁴ mole·l ⁻¹	A at 330 nm	$[B]_0/A - \epsilon_0[B]_0$ 10 ⁴ mole·l ⁻¹
0.240	2.61	0.246	10.7	0.197	13.4	0.158	16.7
	4.35	0.426	10.3	0.335	13.1	0.265	16.6
	6.09	0.569	10.8	0.473	13.0	0.362	17.0
		av. 10.6		av. 13.2		av. 16.8	
0.360	2.61	0.326	8.06	0.282	9.32	0.221	11.9
	4.35	0.548	8.00	0.473	9.26	0.357	12.3
	6.09	0.765	8.01	0.660	9.30	0.512	12.0
		av. 8.02		av. 9.29		av. 12.1	
0.440	2.61	0.416	6.30	0.336	7.81	0.267	9.85
	4.35	0.702	6.23	0.557	7.85	0.448	9.78
	6.09	0.970	6.31	0.781	7.85	0.625	9.81
		av. 6.28		av. 7.84		av. 9.81	
0.560	2.61	0.494	5.30	0.405	6.48	0.330	7.96
	4.35	0.817	5.35	0.678	6.44	0.547	8.00
	6.09	1.150	5.34	0.949	6.45	0.769	7.96
		av. 5.33		av. 6.46		av. 7.97	

Table 4. Formation of $C_6H_2(CH_3)_4 \cdot Br_2$ in carbon tetrachloride at several temperatures.

$C_6H_2(CH_3)_4$ mole·l ⁻¹ (D) ₀	Br_2 10 ⁴ mole·l ⁻¹ (B) ₀	Temperature (°C)					
		25		40		60	
		A at 329 nm	$[B]_0/A - \epsilon_0[B]_0$ 10 ⁴ mole·l ⁻¹	A at 328 nm	$[B]_0/A - \epsilon_0[B]_0$ 10 ⁴ mole·l ⁻¹	A at 327 nm	$[B]_0/A - \epsilon_0[B]_0$ 10 ⁴ mole·l ⁻¹
0.290	3.12	0.234	13.4	0.198	15.8	0.171	18.4
	4.68	0.346	13.6	0.296	15.9	0.250	18.9
	6.24	0.451	13.9	0.395	15.9	0.344	18.3
		av. 13.6		av. 15.9		av. 18.5	
0.386	3.12	0.298	10.5	0.264	11.9	0.212	14.8
	4.68	0.452	10.4	0.380	12.4	0.323	14.6
	6.24	0.589	10.6	0.514	12.2	0.445	14.1
		av. 10.5		av. 12.2		av. 14.5	
0.483	3.12	0.356	8.79	0.301	10.4	0.261	12.0
	4.68	0.537	8.75	0.466	10.1	0.400	11.8
	6.24	0.713	8.79	0.615	10.2	0.527	11.9
		av. 8.78		av. 10.2		av. 11.9	
0.515	3.12	0.381	8.21	0.326	9.60	0.290	10.8
	4.68	0.572	8.21	0.492	9.55	0.431	10.9
	6.24	0.764	8.20	0.652	9.54	0.575	10.9
		av. 8.21		av. 9.56		av. 10.9	

Table 5. Formation of $C_6H_2(CH_3)_4 \cdot ICl$ in carbon tetrachloride at several temperatures.

$C_6H_2(CH_3)_4$ mole·l ⁻¹ (D) ₀	ICl 10 ⁴ mole·l ⁻¹ (B) ₀	Temperature (°C)					
		25		40		60	
		A at 306 nm	(B) ₀ /A-ε ₀ (B) ₀ 10 ⁴ mole·l ⁻¹	A at 305 nm	(B) ₀ /A-ε ₀ (B) ₀ 10 ⁴ mole·l ⁻¹	A at 304 nm	(B) ₀ /A-ε ₀ (B) ₀ 10 ⁴ mole·l ⁻¹
0.119	0.784	0.212	3.72	0.159	4.96	0.121	6.53
	1.18	0.315	3.76	0.240	4.94	0.182	6.52
	1.57	0.444	3.55	0.321	4.91	0.241	6.54
		av. 3.68		av. 4.94		av. 6.53	
0.209	0.784	0.309	2.55	0.231	3.41	0.181	4.36
	1.18	0.464	2.55	0.337	3.51	0.275	4.31
	1.57	0.613	2.57	0.441	3.54	0.365	4.31
		av. 2.56		av. 3.49		av. 4.33	
0.298	0.784	0.352	2.23	0.283	2.78	0.225	3.50
	1.18	0.531	2.23	0.420	2.82	0.337	3.51
	1.57	0.730	2.16	0.571	2.75	0.447	3.52
		av. 2.21		av. 2.78		av. 3.51	
0.387	0.784	0.397	1.98	0.327	2.40	0.278	2.83
	1.18	0.601	1.97	0.497	2.38	0.408	2.90
	1.57	0.811	1.94	0.638	2.46	0.547	2.88
		av. 1.96		av. 2.41		av. 2.87	

Table 6. Formation of $C_6H_2(CH_3)_4 \cdot IBr$ in carbon tetrachloride at several temperatures.

$C_6H_2(CH_3)_4$ mole·l ⁻¹ (D) ₀	IBr 10 ⁴ mole·l ⁻¹ (B) ₀	Temperature (°C)					
		25		40		60	
		A at 316 nm	(B) ₀ /A-ε ₀ (B) ₀ 10 ⁴ mole·l ⁻¹	A at 315 nm	(B) ₀ /A-ε ₀ (B) ₀ 10 ⁴ mole·l ⁻¹	A at 314 nm	(B) ₀ /A-ε ₀ (B) ₀ 10 ⁴ mole·l ⁻¹
0.126	2.31	0.325	7.15	0.256	9.09	0.196	11.9
	3.47	0.490	7.13	0.381	9.18	0.302	11.6
	4.62	0.657	7.08	0.512	9.10	0.405	11.5
		av. 7.12		av. 9.12		av. 11.7	
0.220	2.31	0.495	4.68	0.405	5.73	0.321	7.24
	3.47	0.732	4.76	0.609	5.73	0.481	7.26
	4.62	0.987	4.70	0.802	5.79	0.641	7.25
		av. 4.71		av. 5.75		av. 7.25	
0.314	2.31	0.641	3.62	0.512	4.53	0.409	5.68
	3.47	0.967	3.60	0.771	4.52	0.612	5.70
	4.62	1.280	3.62	1.305	4.48	0.821	5.65
		av. 3.61		av. 4.51		av. 5.68	
0.408	2.31	0.717	3.23	0.597	3.88	0.503	4.61
	3.47	1.070	3.25	0.886	3.93	0.751	4.64
	4.62	1.450	3.20	1.186	3.91	1.010	4.59
		av. 3.23		av. 3.91		av. 4.61	

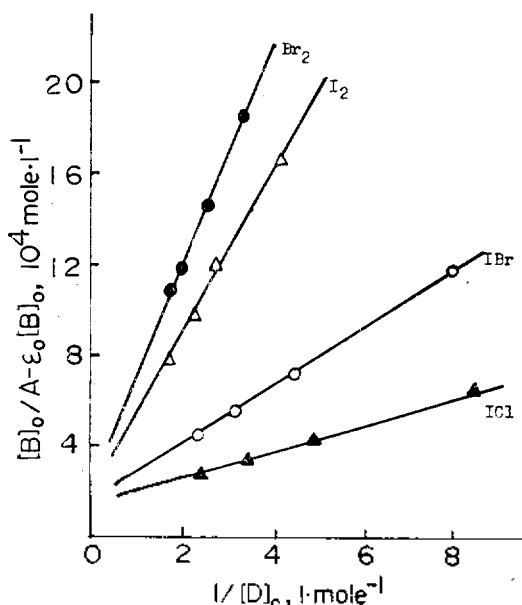


Fig. 3. Plot of $[B]_0/A - \epsilon_0[B]_0$ versus $1/(D)_0$ of the durene-halogens and interhalogens CT-complex at 60°C .

하여 $25, 40, 60^\circ\text{C}$ 에서 얻어진 데이터를 Table 3, 4, 5 및 6에 각각 종합하였고 그 결과를 각 온도($25, 40, 60^\circ\text{C}$)별로 도시하여 Fig. 1, 2 및 3에 나타내었으며 $[B]_0/A - \epsilon_0[B]_0$ 와 $1/(D)_0$ 사이에는 좋은 직선 관계를 보여주고 있다. 이와 같은 직선 관계는 듀렌과 할로젠 및 할로젠 간 화합물 사이에는 1:1 분자 착물이 형성된다는 사실을 나타내고 있고 이로부터 계산된 착물형성의 평형정수 K_c 와 착물의 흡광계수 ϵ 를 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서 온도 상승에 따라 전하이동 착물에 대한 흡수 최대의 Shift^{14~16}가 나타났다. 따라서 그 때의 측정된 ϵ_0 와 흡광도로 부터 K_c 와 ϵ 를 계산하였다.

본 연구의 결과를 이미 보고된 값과 비교하면 듀렌과 요오드 사이의 착물형성에 대한 평형정수값은 25°C 에서 0.63^3 , 0.50^6 이었고 듀렌과 일염화 요오드에서는 4.25^2 이었다. 본 연구는 Andrews와 Keefer의 연구 결과와 유사한 값을 나타내었다.

그리고 이미 보고된 벤젠¹¹, 톨루엔¹¹, 크실렌¹² 및 메시틸렌¹³과 요오드 사이의 25°C 에서의 평

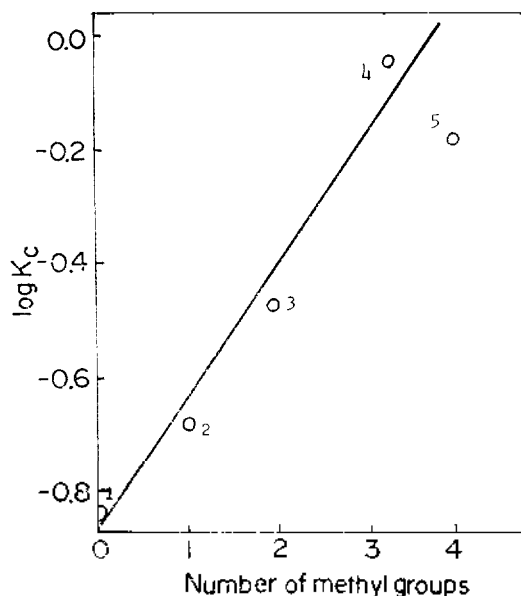


Fig. 4. Plot of $\log K_c$ versus the number of methyl substituents on the donor ring for the polymethylbenzene-iodine CT-complexes at 25°C . Donors: 1. benzene, 2. toluene, 3. *p*-xylene, 4. mesitylene, 5. durene

형정수와 본 연구(듀렌과 요오드) 결과와 종합하여 $\log K_c$ 대 methyl group 수에 대하여 도시하면 Fig. 4와 같이 직선관계를 나타내고 있다.

전하이동 착물의 생성열. 착물이 생성될 때의 엔탈피 변화 ΔH 는 서로 다른 두 온도에서의 평형정수 K_c 의 비 대신에 온도 T_1 과 T_2 에서의 기울기 비를 이용하여 이전에 논의된 다음 식³으로 구할 수가 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 ΔH 는 25 와 40°C 에서 얻어진 기울기 및 40 과 60°C 에서 얻어진 기울기의 비로부터 각각 산출하였고, 다시 $\Delta H_{25,40}$ 와 $\Delta H_{40,60}$ 의 평균을 취하여 ΔH_{av} 를 구하였다. 또한 평형정수 K_c 를 써서 자유에너지 변화 ΔG 를 계산하였고, ΔH 와 ΔG 를 이용하여 엔트로피 변화 ΔS 를 계산하여 그 결과를 Table 7에 종합하였다.

본 연구에서 각 착물의 K_c 와 $-\Delta H$ 의 값이

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

Halogen	$-\Delta H_{25.40^\circ}$			$-\Delta H_{40.60^\circ}$			$-\Delta H_{av}$		
I ₂	2.84			2.83			2.83		
Br ₂	1.92			1.81			1.87		
ICl	4.51			4.39			4.45		
IBr	3.81			3.67			3.74		

Temp. (°C)	I ₂			Br ₂			ICl			IBr		
	$-\Delta H$	ΔG	$-\Delta S$	$-\Delta H$	ΔG	$-\Delta S$	$-\Delta H$	ΔG	$-\Delta S$	$-\Delta H$	ΔG	$-\Delta S$
25		0.29	10.5		0.54	8.09		-0.83	12.1		-0.40	11.2
40	2.83	0.43	10.4	1.87	0.64	8.01	4.45	-0.70	12.0	3.74	-0.27	11.1
60		0.60	10.3		0.75	7.86		-0.52	12.0		-0.10	11.0
		av.	10.4		av.	7.99		av.	12.0		av.	11.1

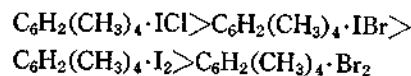
$\Delta H, \Delta G$ in kcal·mole⁻¹, ΔS in cal·mole⁻¹·deg⁻¹

크고, ΔG 값이 작은 것은 착물의 안정도가 크다는 것을 나타낸다. 그러므로 온도의 상승과 더불어 착물은 blue shift 하고 그의 안정도는 감소한다. 또 할로젠 사이에 있어서는 요오드가 브롬 보다는 듀렌과 더 안정한 착물을 형성함을 알 수 있고 이러한 관계는 Choi⁸ 등이 언급한 바와 같이 Lewis acid(할로젠)와 Lewis base(듀렌) 사이의 상호작용을 나타내고 있으므로 듀렌에 대한 상대적인 산성도는 요오드가 브롬 보다는 크다는 것을 알 수 있다. Mulliken^{17, 18}에 의하면 이러한 착물은 nonbonded structure와 dative structure 사이의 공명에 의하여 안정화 된다. 따라서 듀렌과 할로젠 사이에 형성되는 착물의 상대적 안정도는 dative structure에 기여하는 상대적인 크기에 의하여 영향을 받게 되며 이것은 할로젠 분자의 전자 수용력에 관계된다. 그러므로 요오드가 브롬 보다는 더 높은 편극율에 의하여 dative structure에 대한 기여도가 더 크다.

한편 듀렌은 할로젠 보다 할로젠간 화합물과 더 안정한 착물을 형성한다는 것을 본 연구의 결과로부터 알 수 있는데 이것은 additional resonance structure를 생각함으로써 설명할 수가 있다. 즉 할로젠간 화합물의 positive end가 듀렌 핵의 π -electron과 상호작용을 하는데 비하여 할로젠 분자는 그러한 상호작용이 없다. 이

러한 관점에서 볼 때 일염화 요오드가 일브롬화 요오드 보다 듀렌과 더 안정한 착물을 형성한다는 사실은 일브롬화 요오드에서 보다는 일염화 요오드에서 공명 구조가 더 센 효과를 나타내고 있기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 현상은 염소 원자와 브롬 원자의 전기 음성도를 생각하면 쉽게 설명할 수 있다. 다시 말하면 염소 원자는 브롬 원자보다 전기 음성도가 더 크기 때문에 일염화 요오드 분자는 일브롬화 요오드 분자보다 더 큰 극성을 나타내게 되고 이로 인하여 일염화 요오드 분자의 positive end가 일브롬화 요오드의 positive end보다 더 큰 positive charge를 띠게 된다.

그러므로 듀렌과 요오드, 브롬, 일염화 요오드 및 일브롬화 요오드 사이에 형성되는 착물의 안정도는 다음과 같은 순서로 된다.



그리고 이미 보고된¹¹⁻¹³ 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 메시틸렌과 요오드 사이의 착물 형성에 대한 평형정수 및 열역학 파라미터를 본 연구(듀렌-요오드 착물) 결과와 종합하여 Table 8에 나타내었다. 이들 계열 착물에 대하여 고찰해 보면 듀렌을 제외한 나머지 폴리메틸벤젠에 있어서 메틸기 수가 증가함에 따라 일반적으로 K_C 값은

Table 8. Equilibrium constant (25°C) and thermodynamic function for polymethylbenzene-iodine CT-complexes in carbon tetrachloride.

Polymethylbenzene	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ (l·mole ⁻¹ ·cm)	K_f (l·mole ⁻¹)	$-\Delta H$ (kcal·mole ⁻¹)	ΔG_{25° (kcal·mole ⁻¹)	$-\Delta S_{25^\circ}$ (cal·mole ⁻¹ ·deg ⁻¹)
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>p</i> -Xylene ^b	305	8.52	0.316	2.37	0.68	10.2
Mesitylene ^c	333	8.56	0.808	3.21	0.13	11.2
Durene ^d	332	7.27	0.613	2.83	0.29	10.5

^aRef. 11, ^bRef. 12, ^cRef. 13, ^dpresent study

증가하고 (Fig. 4 참조) ΔH , ΔS 및 ΔG 의 값은 감소하고 있다. 이러한 결과는 벤젠핵의 π -electron 이 고리 주위의 메틸기 위치 및 요오드 분자 사이의 상호작용 때문에 나타난다. 이러한 상호작용은 이미 보고된¹⁵ 연구에서 양 유도효과가 벤젠핵에 있는 π -전자 밀도를 증가시킴으로 인하여 메틸기수가 증가함으로써 요오드와 더 안정한 착물을 형성하게 된다. 그러나 듀렌은 메시틸렌보다 메틸기 수가 많음에도 요오드와 착물을 형성하는데 더 불안정하다. 이러한 결과

는 벤젠 고리 주위에 메틸기가 요오드와 착물을 형성할 때 양유도효과 보다는 입체적 장애효과가 더 큰 영향을 미치고 있기 때문이다¹⁹. 이러한 예는 다른 연구에서도 보고^{3,8,10,15}가 되어 있다.

상기 결과를 뒷받침하기 위하여 ΔH 대 ΔG 및 ΔH 대 ΔS 의 변화를 보면 (Fig. 5, 6 참조) 직선 관계를 잘 이루고 있다. 폴리메틸벤젠과 요오드 착물에 대하여 ΔH 는 ΔG 와 직선적으로 변한다. 이것은 donor 분자내에서 예외적인 입체효과

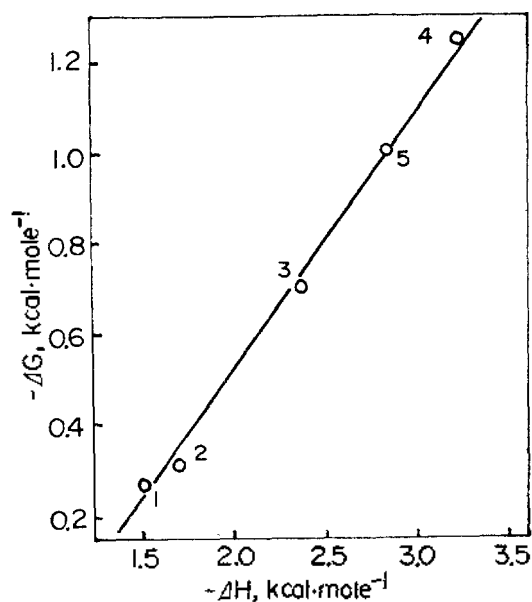


Fig. 5. Plot of $-\Delta G$ versus $-\Delta H$ for the polymethylbenzene-iodine complexes at 25°C. Donors: 1. benzene, 2. toluene, 3. *p*-xylene, 4. mesitylene, 5. durene.

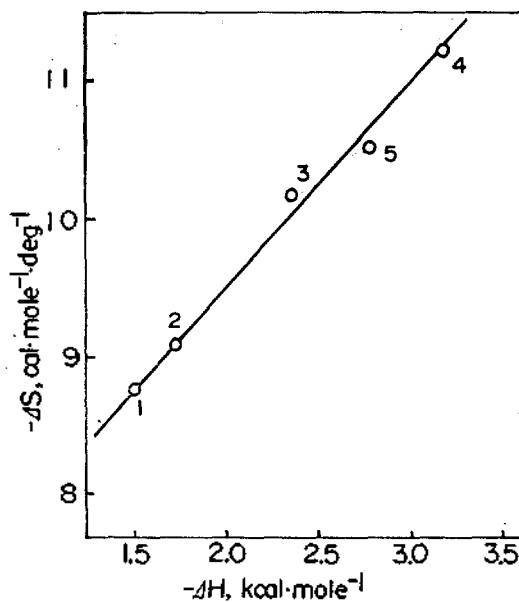


Fig. 6. Plot of $-\Delta S$ versus $-\Delta H$ for the polymethylbenzene-iodine complexes at 25°C. Donors: 1. benzene, 2. toluene, 3. *p*-xylene, 4. mesitylene, 5. durene.

가 변하게 되면 ΔG , ΔH 및 ΔS 의 변화에 의해서 착물형성의 경향에 대한 메틸치환 효과를 측정할 수가 있다. 특히 ΔH 값이 감소함에 따라 ΔS 의 감소가 관측된 것은 흥미있는 일이다. 이들의 비슷한 감소는 착물성분들 사이의 결합 강도가 증가함에 따라 그 성분들은 물리적으로 구속되어 있음을 가리키고 있다. Table 8로부터 착물형성에 관한 ΔS 값은 메틸기수가 증가함에 따라 감소하는 경향이 있음을 알 수가 있다. 그러나 듀렌은 메시틸렌 보다 ΔS 값이 더 크다. 이러한 결과는 듀렌이 메시틸렌보다 결합의 강도가 더 작다는 것을 의미하고 있다. 모든 경우에 있어서 ΔH 와 $T\Delta S$ 의 합은 모든 착물형성에 대한 ΔG 의 크기에 다소 영향을 미치고 있다. 벤젠고리의 메틸 그룹의 증가에 따른 ΔG 의 변화는 불리한 steric situation을 제외하고는 donor 핵의 π -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. N. Ogimachi, L. J. Andrews and R. M. Keefer, *ibid.*, **77**, 4202 (1955).
7. R. M. Keefer and L. J. Andrews, *ibid.*, **72**, 4677 (1950).
8. S. U. Choi, S. J. Chang and S. J. Kwon, *J. Korean Chem. Soc.*, **9**, 153 (1965).
9. A. H. Ewald, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 733 (1968).
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. O. C. Kwun and J. B. Kyong, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 1 (1981).
13. O. C. Kwun and J. R. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 75 (1981).
14. A. H. Ewald and J. A. Scudder, *J. Phys. Chem.*, **76**, 249 (1972).
15. O. C. Kwun and H. Lentz, *Zeit. Physik. Chem. N.F.*, **96**, 177 (1975).
16. O. C. Kwun, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 245 (1978).
17. R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 600 (1950).
18. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952).
19. R. Foster, "Organic Charge Transfer Complexes", P. 179~215. Academic press Inc., London, 1969.