

폴리메틸벤젠과 할로겐 사이의 전하이동 착물생성에
관한 열역학적 연구 (제 4 보)*

權五千¹ · 金正林 · 梁濟河
한양대학교 이과대학 화학과
(1982. 3. 15 접수)

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

Oh Chun Kwun¹, Jeong Rim Kim and Je Ha Yang
Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea
(Received March, 15, 1982)

요 약. 펜타메틸벤젠 및 헥사메틸벤젠과 요오드 및 일염화요오드와의 각계를 사염화 탄소용액에서 자외선 분광광도법에 의하여 연구한 결과 1:1 분자 착물이 형성됨을 알았다. 이들 착물 생성에 의한 흡수최대는 온도가 상승함에 따라 blue shift 되므로 이에 따른 각 온도에서의 평형상수를 구하였다. 이 값으로부터 이들 착물 생성에 대한 열역학적 파라미터를 산출한 결과 각 온도에서 폴리메틸벤젠과 요오드 및 일염화요오드 사이에 생성된 착물의 상대적 안정도는 ICl이 I₂보다 크다는 것을 알 수 있다. 이 사실은 폴리메틸벤젠에 대한 그들의 상대적 산성도를 나타내며 할로겐 원자의 전기 음성도의 차이에 의하여 설명할 수 있다. 그리고 이 계열의 연구결과를 종합하면 벤젠에 치환된 메틸기의 수가 증가함에 따라 λ_{max}는 red shift 하였고 이들 착물의 상대적 안정도가 다음 순서로 증가함을 알 수 있었다. Benzene < Toluene < Xylene < Durene < Mesitylene < Pentamethylbenzene < Hexamethylbenzene. 이에 따른 결과에 대하여 고찰하였다.

ABSTRACT. Ultraviolet spectrophotometric investigation have been carried out on the systems of pentamethylbenzene and hexamethylbenzene with iodine and iodine monochloride in carbon tetrachloride. The results reveal the formation of the one to one molecular complexes. 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 temperature. Thermodynamic parameters for the formation of the charge transfer complexes were calculated from these values. These results indicate that the complex formed between polymethylbenzene and iodine monochloride is more stable than that in the case of iodine. This may be a measure of their relative acidities toward polymethylbenzene, which is explained in terms of the relative electronegativities of halogen atoms. These results combined with previous studies of this series indicated that λ_{max} shift to red with the increasing number of methyl groups on benzene ring and that the relative stabilities of these complexes increase in the order, Benzene < Toluene < Xylene < Durene < Mesitylene < Pentamethylbenzene < hexamethylbenzene. The reason for the order found is thus additionally discussed.

* The Thermodynamics of the Formation of Polymethylbenzene-Iodine and Iodine monochloride Charge Transfer Complexes in Carbon Tetrachloride.

서 론

치환 메틸벤젠과 할로젠 및 할로젠간 화합물 사이의 전하 이동 착물에 대한 연구는 여러 연구자들에 의하여 보고되었다^{1~8}. 저자들은 폴리메틸벤젠(벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 및 듀렌)과 할로젠 및 할로젠간 화합물 사이의 전하이동착물에 대하여 연구 보고한 바 있다^{9~12}. 이미 보고된 이들 계열의 폴리메틸벤젠 착물에 대한 연구 결과와 비교 검토하기 위하여 펜타메틸벤젠 및 헥사메틸벤젠으로 확장 연구하게 되었다.

Keefe와 Andrews²는 사염화 탄소중의 펜타메틸 벤젠과 요오드의 혼합용액이 분자착물을 생성하여 357nm에서 흡수 최대가 나타남을 알았고, 25°C에서 그때의 평형상수 $K_c=0.88l \cdot mole^{-1}$, 흡수계수 $\epsilon=9260$ 의 값을 얻었다. 같은 온도에서 헥사메틸벤젠과 요오드 사이의 착물에 대해서는 375nm에서 흡수 최대가 나타남을 알았고 $K_c=1.35l \cdot mole^{-1}$, $\epsilon=8200$ 을 얻었고, 펜타메틸벤젠과 일염화 요오드 사이의 착물에 대해서는 $\lambda_{max}=322nm$, $K_c=6.43l \cdot mole^{-1}$, $\epsilon=7810$, 헥사메틸 벤젠과 일염화 요오드사이의 착물에 대해서는 $\lambda_{max}=334nm$, $K_c=22.7l \cdot mole^{-1}$, $\epsilon=4,000$ 을 얻었다.

또한 Tamres¹³ 등은 실온에서 펜타메틸벤젠과 요오드 사이의 착물에 대하여 355nm에서 흡수 최대를 확인했고, $K_x=9.72$, $\epsilon=7770$ 을 얻었으며, 같은 온도에서 헥사메틸벤젠과 요오드 사이의 착물에 대해서는 371nm에서 흡수 최대가 나타났고, $K_x=15.2$, $\epsilon=6690$ 을 얻었다. 이상과 같이 보고된 결과들은 잘 일치하지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 할로젠 중에서 I_2 를 할로젠간 화합물 중에서 ICl 을 택하여 electron acceptor로 사용하고 펜타메틸벤젠 및 헥사메틸벤젠과의 사이에 생성되는 이들 착물의 상대적 안정도를 평형 상수에 의하여 비교하고 더 나아가 이들 착물 생성에 따른 열역학적 함수를 구하여 비교 고찰하고자 한다.

본 연구는 분광광도법을 이용하여 펜타메틸벤젠 및 헥사메틸벤젠과 요오드 및 일염화 요오

드 사이의 1:1 분자 착물 생성에 있어서 온도 변화에 의한 blue shift를 고려하여^{14~19} 여러 농도와 온도의 범위에 걸쳐서 용액의 흡광도를 측정함으로써 평형상수와 흡수 계수를 구하고, 이로부터 이들 착물 생성에 대한 열역학적 파라미터를 구하였다. 그리고 이에 따른 실험 결과에 의하여 펜타메틸벤젠 및 헥사메틸벤젠과 요오드 및 일염화요오드 사이의 착물 생성의 안정도에 대하여 비교 검토하였고 이미 보고된 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 및 듀렌과 요오드 사이의 착물생성에 대한 연구와^{9~12} 본 연구 결과를 비교함으로써 폴리메틸벤젠 계열 착물에 대하여 종합적으로 검토하였다.

실 험

시 료. 사염화탄소(Reagent grade, Merck, Germany)는 무수염화칼슘으로 탈수하고 Todd column에서 분별 증류하여 정제하였고 그때의 비등점과 굴절율은 76.5°C, 1.4601²⁰이었다. 펜타메틸벤젠(Guaranteed reagent grade, Tokyo Kasei, Japan)은 알코올에 서서히 가열하면서 용해 시킨 다음 거름종이를 통과시켜서 나온 용액을 냉각하여 재결정시킴으로써 정제하였고, 이때 측정된 녹는 점은 54.2°C 비중은 0.917이었다. 헥사메틸벤젠(Ultra pure grade, Tokyo Kasei, Japan) 요오드(Super pure grade, Merck, Germany) 및 일염화요오드(Extra pure grade, Hayashi, Japan)는 정제하지 않고 사용했다.

용액의 제조. 펜타메틸벤젠 및 헥사메틸벤젠 용액은 미리 계산된 일정량을 화학천칭으로 달아서 일반적인 고체 시료의 용액 제조법에 따라 만들었고, 요오드 및 일염화요오드용액은 전 연구¹²에서와 같은 방법으로 만들었다.

흡광도의 측정. 사염화 탄소내의 펜타메틸벤젠, 헥사메틸벤젠, 요오드 및 일염화요오드 용액의 흡광도는 blank로서 용매인 사염화탄소를 사용하여 270~600nm의 파장 범위에 걸쳐서 측정하였다.

펜타메틸벤젠용액을 요오드 및 일염화요오드 용액과 1:1의 부피 비로 혼합한 후 흡광도를 측정하였다. 이 경우에 blank로서는 요오드나

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

Temp. (°C)	Pentamethylbenzene						Hexamethylbenzene					
	I ₂			ICl			I ₂			ICl		
	λ_{\max} (nm)	K_c	ϵ									
25	358	0.875	8411	322	6.58	7469	375	1.38	7697	334	13.7	5503
40	357	0.692	7945	321	4.86	6424	374	1.01	7148	333	9.31	4957
60	356	0.565	7151	320	3.19	5828	373	0.80	6225	332	5.33	4933

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

일염화요오드용액과 혼합했을 때와 같은 농도인 펜타메틸벤젠용액을 사용하였다. 헥사메틸벤젠의 경우도 같은 방법으로 측정하였다.

용액의 농도는 펜타메틸벤젠 $0.2 \sim 0.7 \text{ mole} \cdot l^{-1}$, 헥사메틸벤젠 $0.09 \sim 0.3 \text{ mole} \cdot l^{-1}$, 요오드와 일염화 요오드는 $10^{-4} \text{ mole} \cdot l^{-1}$ 범위로 정하여 측정하였다.

흡광도의 측정은 UV spectrophotometer(Unicam SP 1750)와 테프론 마개가 달린 10mm 석영 Cell (Pye Unicam Fol A)의 한조를 사용하고 실험 온도는 25, 40, 60°C로서 cell은 temperature controller (SP 876 Series 2 Temperature Programme Controller)에 의하여 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 범위 이내로 유지시켰다. 이때 각 온도에서 측정된 착물의 흡수최대가 나타내는 파장을 Table 1에 종합하여 나타냈다.

결과 및 고찰

착물 생성에 대한 평형 상수와 흡수 계수의 계산. 사염화탄소내의 펜타메틸벤젠, 헥사메틸벤젠, 요오드 및 일염화요오드의 각 용액의 흡수 스펙트럼은 300~400nm에서 흡수 최대가 나타나지 않았지만, 펜타메틸벤젠 및 헥사메틸벤젠과 요오드 및 일염화요오드의 각 혼합용액은 300~400nm의 파장범위에서 흡수 최대가 관측되었다. 관측된 흡수 최대 피크는 펜타메틸벤젠 및 헥사메틸벤젠과 요오드 및 일염화요오드가 각각 용액내에서 착물을 생성하기 때문에 나타난 것이라고 생각했다. 이때 생성된 착

물은 본 연구의 계열^{9~12}에서 나타난 바와 같이 1:1 분자 착물일 것으로 가정하였고, 착물 생성에 대한 평형 상수 K_c 와 흡수최대에서의 착물의 흡수계수 ϵ 은 이전에 논의된 다음식¹⁴으로 계산하였다.

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

여기서 A 는 흡수최대에서 측정된 흡광도, $(D)_0$ 는 펜타메틸벤젠 또는 헥사메틸벤젠의 최초농도, 그리고 $[B]_0$ 는 요오드 또는 일염화요오드의 최초농도를 나타낸다. 이때 용액내에서 독립적으로 존재하는 요오드 및 일염화요오드의 흡수계수 ϵ_0 는 실험적으로 구하였으며 그 값을 Table 2에서 종합하였다.

펜타메틸벤젠 및 헥사메틸벤젠과 요오드 및 일염화요오드 사이의 착물 생성. 사염화탄소내에서 펜타메틸벤젠 및 헥사메틸벤젠과 요오드 및 일염화 요오드 사이의 작계에 대하여 25, 40, 60°C에서 얻어진 데이터는 $[B]_0/[A - \epsilon_0(B)_0]$ 과 $1/(D)_0$ 사이에 좋은 직선관계를 보여주고 있었는데 그 중에서 한 예를 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 이러한 직선관계는 펜타메틸벤젠 및 헥사메틸벤젠과 요오드 및 일염화요오드 사이에는 1:1의 분자착물이 생성된다는 사실을 나타내고 있고 이로부터 계산된 착물 생성의 평형상수 K_c 와 착물의 흡수계수 ϵ 를 Table 1에 나타내었다.

Table 2. Molar absorptivities of iodine and iodine monochloride in carbon tetrachloride at several temperatures.

Iodine, iodine mono- chloride	conc. 10 ⁻³ mole· l ⁻¹	Temperature(°C)								
		25			40			60		
		λ_{\max} (nm)	Absor- bancy	ϵ_0	λ_{\max} (nm)	Absor- bancy	ϵ_0	λ_{\max} (nm)	Absor- bancy	ϵ_0
I ₂	4.34	358	0.036	8.13	357	0.035	8.06	356	0.033	7.60
	5.55	358	0.046	8.31	357	0.045	8.08	356	0.043	7.75
	6.41	358	0.053	8.27	357	0.052	8.11	356	0.050	7.80
	7.26	358	0.062	8.54	357	0.061	8.40	356	0.059	8.13
				av. 8.31			av. 8.16			av. 7.82
	4.34	375	0.022	5.07	374	0.021	4.84	373	0.020	4.61
	5.55	375	0.029	5.21	374	0.028	5.05	373	0.027	4.86
	6.41	375	0.033	5.15	374	0.032	4.99	373	0.031	4.84
	7.26	375	0.039	5.37	374	0.038	5.23	373	0.037	5.10
				av. 5.20			av. 5.03			av. 4.85
ICl	4.57	322	0.068	14.9	321	0.064	14.0	320	0.061	13.3
	5.73	322	0.086	15.0	321	0.082	14.3	320	0.079	13.8
	6.69	322	0.100	14.9	321	0.096	14.3	320	0.091	13.6
	7.64	322	0.116	15.2	321	0.112	14.7	320	0.107	14.0
				av. 15.0			av. 14.3			av. 13.7
	4.57	334	0.037	8.10	333	0.033	7.22	332	0.031	6.78
	5.73	334	0.048	8.38	333	0.043	7.50	332	0.038	6.63
	6.69	334	0.055	8.21	333	0.050	7.47	332	0.046	6.87
	7.64	334	0.064	8.38	333	0.058	7.59	332	0.053	6.94
				av. 8.27			av. 7.45			av. 6.81

본 연구에서 온도상승에 따라 전하 이동 착물에 대한 흡수 최대의 shift¹⁴⁻¹⁹가 나타났다. 따라서 그때의 측정된 ϵ_0 와 흡광도로부터 K_c 와 ϵ 을 계산하였다.

본 연구의 결과를 이미 보고된 값과 비교하면 펜타메틸벤젠과 요오드 사이의 착물 생성에 대한 평형상수 값은 25°C에서 0.88², 0.94¹²이었고, 헥사메틸벤젠과 요오드에서는 1.35², 1.52³, 1.48⁵, 1.47¹³, 펜타메틸벤젠과 일염화요오드에서는 6.43²이었고, 헥사메틸벤젠과 일염화요오드에서는 22.7², 13.2⁶이었다. 본 연구는 Andrews와 Keefer의 연구 결과와 유사한 값을 나타내었다.

그리고 이미 보고된 벤젠⁹, 톨루엔⁹, 크실렌¹⁰, 메시틸렌¹¹ 및 듀렌¹²과 요오드 사이의 25°C에서의 평형상수와 본 연구(펜타메틸벤젠 및 헥사메

틸벤젠과 요오드) 결과를 종합하여 log K_c 대 methyl group 수에 대하여 도시하면 Fig. 3와 같이 직선관계를 나타내고 있다.

전하이동 착물의 생성열. 착물이 생성될 때의 엔탈피 변화 ΔH 는 서로 다른 두 온도에서의 평형상수 K_c 의 비 대신에 온도 T_1 과 T_2 에서의 식(1)의 기울기 비를 이용하여 이전에 논의된 다음 식³으로 구할 수가 있다.

$$2.303 \log \frac{(\text{slope})_{T_1}}{(\text{slope})_{T_2}} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2)$$

각 착물에 대한 ΔH 는 25와 40°C에서 얻어진 기울기 및 40과 60°C에서 얻어진 기울기의 비로부터 각각 산출하였고, 다시 $\Delta H_{25, 40}$ 와 $\Delta H_{40, 60}$ 의 평균을 취하여 ΔH_{av} 를 구하였다. 또한 Table 1에 있는 평형상수 K_c 를 써서 자유 에

Table 3. Thermodynamic functions for the pentamethylbenzene and hexamethylbenzene-iodine and iodine monochloride charge transfer complexes in carbon tetrachloride at several temperatures.

Donor	Acceptor	$-\Delta H_{25,40}$	$-\Delta H_{40,60}$	$-\Delta H_{av}$
Pentamethylbenzene	I ₂	3.41	3.24	3.33
	ICl	5.99	5.44	5.52
Hexamethylbenzene	I ₂	4.51	3.81	4.16
	ICl	5.72	5.89	5.81

Temp. (°C)	Pentamethylbenzene						Hexamethylbenzene					
	I ₂			ICl			I ₂			ICl		
	$-\Delta H$	$\Delta G \cdot 10^2$	$-\Delta S$	$-\Delta H$	$\Delta G \cdot 10$	$-\Delta S$	$-\Delta H$	$\Delta G \cdot 10$	$-\Delta S$	$-\Delta H$	ΔG	$-\Delta S$
25		7.91	11.4	-11.2	14.8		-191	13.3		-1.55	14.3	
40	3.33	22.9	11.4	5.52	-9.83	14.5	4.16	-6.19	13.3	5.81	-1.39	14.1
60		38.7	11.1	-7.68	14.3		148	12.9		-1.11	14.1	
		av. 11.3		av. 14.5			av. 13.2			av. 14.2		

ΔH , ΔG in kcal·mole⁻¹, ΔS in cal·mole⁻¹deg⁻¹.

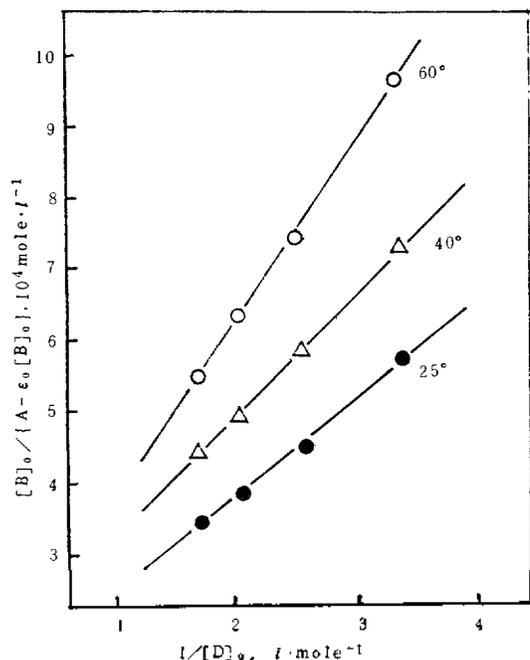


Fig. 1. Plot of $[B]_0 / \{A - \epsilon_0[B]_0\} \cdot 10^4 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ versus $1/[D]_0$ of the pentamethylbenzene-iodine CT-complex at several temperatures.

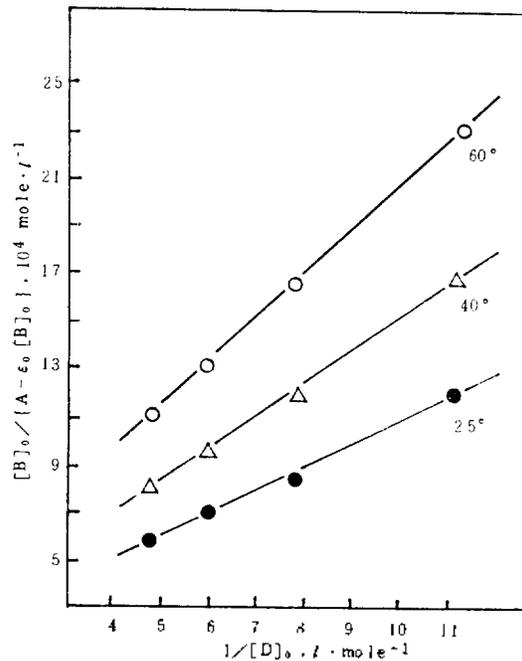


Fig. 2. Plot of $[B]_0 / \{A - \epsilon_0[B]_0\} \cdot 10^4 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ versus $1/[D]_0$ of the hexamethylbenzene-iodine CT-complex at several temperatures.

너지 변화 ΔG 를 계산했고, ΔH 와 ΔG 를 이용하여 엔트로피 변화 ΔS 를 계산하여 그 결과를 Table 3 에 종합하였다.

본 연구에서 각 착물 생성의 K_c 값이 크고, ΔH , ΔG 및 ΔS 의 값이 작은 것은 착물의 안정도가 크다는 것을 나타낸다. 그러므로 온도의 상

Table 4. Equilibrium constants and thermodynamic functions of polymethylbenzene-iodine CT-complexes in carbon tetrachloride at 25°C.

Polymethylbenzene	λ_{max} (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ ($l \cdot \text{mole}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	K_c ($l \cdot \text{mole}^{-1}$)	$-\Delta H$ (kcal·mole ⁻¹)	ΔG_{25} (kcal·mole ⁻¹)	$-\Delta S$ (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>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
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
Pentamethylbenzene ^e	358	8.41	0.875	3.33	0.0791	11.3
Hexamethylbenzene ^e	375	7.70	1.38	4.16	-0.191	13.2

^aRef. 9, ^bref. 10, ^cref. 11, ^dref. 12. ^eThe present study.

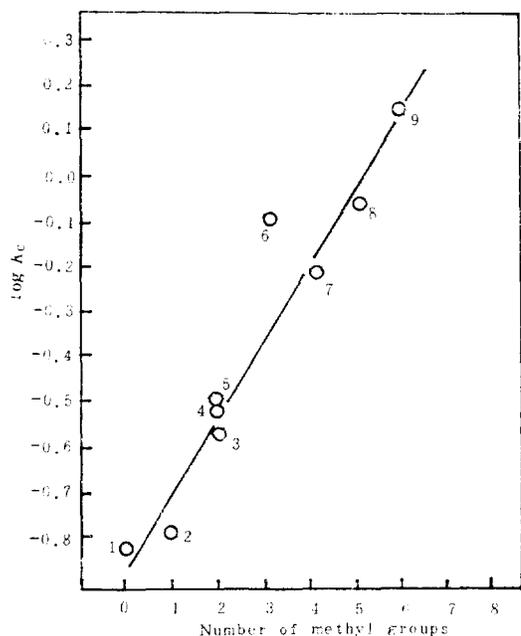


Fig. 3. Plot of $\log K_c$ versus the number of methyl substituents on the donor ring for the polymethylbenzene-iodine CT-complexes at 25°C, Donors: 1. benzene, 2. toluene, 3. *o*-xylene, 4. *m*-xylene, 5. *p*-xylene, 6. mesitylene, 7. durene, 8. pentamethylbenzene, 9. hexamethylbenzene.

승과 더불어 착물은 blue shift 하고 그의 안정도는 감소한다. 일정한 electron acceptor (요오드 또는 일염화요오드)에 대해서는 헥사메틸벤젠이 펜타메틸벤젠보다 더 안정한 착물을 형성함을 본 연구의 결과 알 수 있는데 이것은 electron

donor 분자내의 π -전자밀도가 증가하면 전하이동이 더욱 용이해지고 착물의 존재가 안정하게 됨을 나타내는 것이다. 또한 일정한 electron donor (펜타 메틸 벤젠, 헥사메틸벤젠)에 대해서는 일염화요오드가 요오드보다 더 안정한 착물을 형성함을 알 수 있는데, Mulliken^{20,21}에 의하면 이러한 착물은 additional resonance structure의 기여에 의하여 안정화된다. 즉, 일염화요오드의 positive end가 electron donor의 π -전자와 상호작용을 하는데 비하여 요오드는 그러한 상호작용이 없기 때문에 resonance structure에 대한 기여는 요오드보다 일염화요오드가 더 크게 되고 일염화요오드의 착물이 더 안정하게 된다.

그리고 이미 보고된 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 및 듀렌과 요오드 사이의 착물생성⁹⁻¹²에 대한 평형상수 및 열역학 파라미터를 본 연구 (펜타메틸 벤젠 및 헥사 메틸벤젠-요오드착물) 결과와 종합하여 Table 4에 나타내었다. 이들 계열착물에 대하여 고찰하여 보면 폴리메틸벤젠에 있어서 평형상수 및 열역학 파라미터가 메틸기수가 증가함에 따라 K_c 값은 증가하고 (Fig. 3 참조) ΔH , ΔS 및 ΔG 의 값은 감소한다. 이러한 결과는 벤젠핵의 π -전자밀도가 고리주위의 메틸기 위치 및 메틸기 수에 따라 달라지기 때문에 요오드 분자와의 상호작용도 다르다는 것을 나타낸다. 따라서 폴리메틸벤젠과 요오드 사이의 전하이동 착물 생성의 상대적인 안정도는 다음

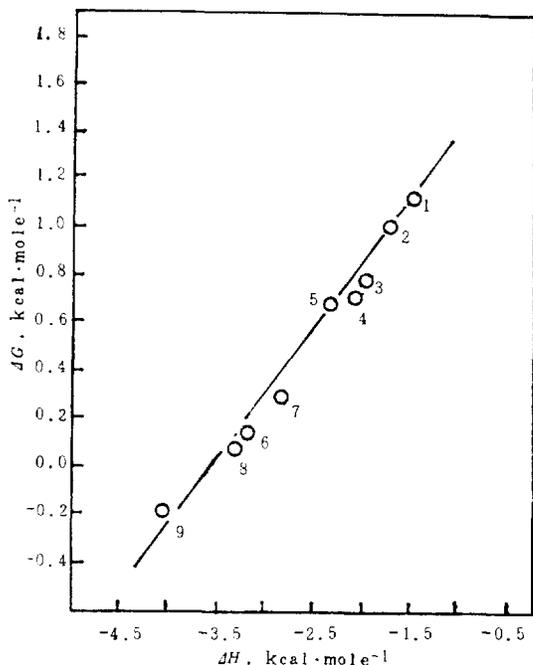


Fig. 4. Plot of ΔG versus ΔH for the polymethylbenzene-iodine CT-complexes at 25°C. Donors: 1. benzene, 2. toluene, 3. *o*-xylene, 4. *m*-xylene, 5. *p*-xylene, 6. mesitylene, 7. durene, 8. pentamethylbenzene, 9. hexamethylbenzene.

과 같은 순서로 됨을 알 수 있다.

Benzene < Toluene < Xylene < Durene < Mesitylene < Pentamethylbenzene < Hexamethylbenzene.

이러한 순서는 요오드에 대한 폴리메틸벤젠의 상대적인 열기의 세기를 나타내며 이것은 전자 유발 효과에 의한 전자 밀도의 크기에 따르는 순서로 되는 경향이 있지만 듀렌은 이미 보고된 바와 같이 입체 장애가 더 크게 작용한 결과로 이 순서에서 벗어난 것으로 본다.

폴리메틸벤젠과 요오드 사이의 착물의 열역학 데이터는 ΔH 에 대한 ΔG 및 ΔH 에 대한 ΔS 의 직선 그래프를 잘 이루고 있다(Fig. 4, 5 참조). ΔH 에 대한 ΔG 의 그래프에서 직선적으로 나타난 것은 electron donor 자체내에서 입체효과가 변하게 되면 ΔH 의 변화에 따라 ΔG 도 같은 모습으로 변하고 있음을 나타내고 있다. 따라서 ΔH 및 ΔG 의 변화량에 의하여 착물생성의 경향

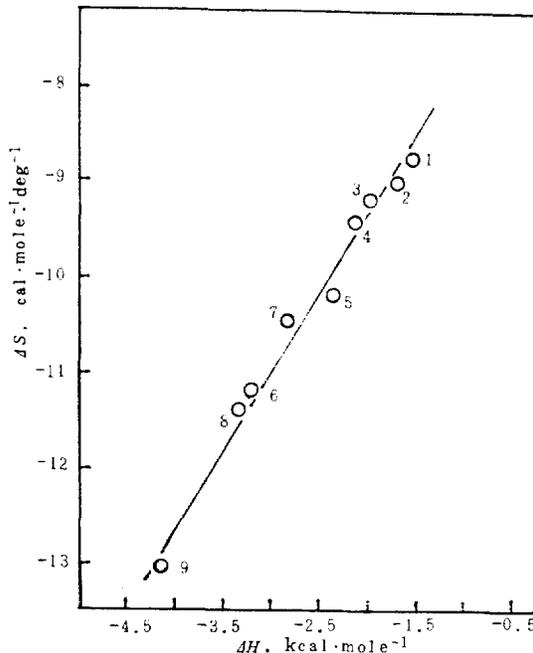


Fig. 5. Plot of ΔS versus ΔH for the polymethylbenzene-iodine CT-complexes at 25°C. Donors: 1. benzene, 2. toluene, 3. *o*-xylene, 4. *m*-xylene, 5. *p*-xylene, 6. mesitylene, 7. durene, 8. pentamethylbenzene, 9. hexamethylbenzene.

에 대한 메틸 치환효과를 예측할 수 있음을 알게 된다. 특히 ΔH 의 값이 감소함에 따라 ΔS 의 값이 동시에 감소하고 있는데, 이들의 비슷한 감소는 착물성분들 사이에서 결합 강도가 증가하면 그 성분들은 물리적으로 구속되어 있음을 나타내고 있다. Table 4의 데이터로부터 폴리메틸벤젠-요오드 사이의 착물생성에 관한 ΔS 값은 메틸기의 수가 증가함에 따라 감소하는 경향이 있음을 알 수 있으며, 모든 경우에 있어서 ΔH 와 $T\Delta S$ 의 합은 모두 착물생성에 대한 ΔG 의 크기에 다소 영향을 미치고 있다. 벤젠고리의 메틸라디칼수의 증가에 따른 ΔG 의 변화는 electron donor 핵 주위의 π -전자밀도에 대한 메틸 치환체의 예상된 전자 유발효과와 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, 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. O. C. Kwun, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1**, 62 (1980).
10. O. C. Kwun and J. B. Kyong, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 1 (1981).
11. O. C. Kwun and J. R. Kim, *ibid.*, **25**, 75 (1981).
12. O. C. Kwun, J. B. Kyong and J. S. Kim, *ibid.*, **25**, 351 (1981).
13. M. Tamres, D. R. Virzi and S. Searles, *ibid.*, **75**, 4385 (1953).
14. O. C. Kwun and H. Hartmann, *Zeit. Physik. Chem. N.F.*, **100**, 139 (1976).
15. A. H. Ewald, *Trans Faraday Soc.*, **64**, 753 (1968).
16. A. H. Ewald and J. A. Scudder, *J. Phys. Chem.*, **76**, 249 (1972).
17. O. C. Kwun and H. Lentz, *Zeit. Physik. Chem. N.F.*, **96**, 177 (1975).
18. J. Ham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3881 (1954).
19. O. C. Kwun, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 245 (1978).
20. R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 600 (1950).
21. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952).