Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 35, No. 4, 1991
Printed in the Republic of Korea

Outer Charge Transfer Complex가 Inner Complex로의 변환에 따른 속도론적 연구

權五潤 · 白禹鉉† · 金應洌*
한국콜로이드 주식회사
†경상대학교 자연과학대학 화학과
*한양대학교 자연과학대학 화학과
(1991. 4. 18 접수)

Kinetics for the Transformation of Outer Charge Transfer Complex to Inner Complex

Oh-Yun Kwon, U-Hyon Paek†, and Eung-Ryul Kim*
Korea Colloid Co. Ltd., Taegu 711-840, Korea
†Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea
**Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-70, Korea*
(Received April 18, 1991)

요 약. $CHCl_3$, $CHCl_3$: CH_2Cl_2(1 : 1) 및 CH_2Cl_2 용매 중에서 치환 aniline[aniline, N,N-dimethylaniline (N,N-DMA), 2,6-dimethylaniline(2,6-DMA) 및 2,4,6-trimethylaniline(2,4,6-TMA)]과 iodine간의 charge transfer complex 형성에 대하여 전도도법을 이용하여 속도론적으로 조사하였다. 초기에 일시적으로 생성된 outer charge transfer complex가 inner complex로 변환되는 과정에 있어서 치환 aniline의 electron donor 및 polar medium으로서의 작용에 대하여 고찰해 보았다. 또한 변환의 빠르기는 medium의 dielectric environment와 치환 aniline의 pK_a값에 의존하였으며 2,4,6-TMA, 2,6-DMA, aniline, N,N-DMA의 순서로 증가하였다. Chloroform 용매 중에서 2.5 *M* 농도의 치환 aniline에 대해서 얻은 ΔH^*값은 N,N-DMA, 3.47 kcal/mol ; aniline, 4.25 kcal/mol ; 2,6-DMA, 7.79 kcal/mol ; 2,4,6-TMA, 7.96 kcal/mol ; ΔS^*값은 모든 aniline에 있어서 −41~−55 cal/mol·K의 큰 음의 값을 나타내었다.

ABSTRACT. Formation of charge transfer complex between iodine and substituted aniline [aniline, N,N-dimethylaniline(N,N-DMA), 2,6-dimethylaniline(2,6-DMA), 2,4,6-trimethylaniline(2,4,6-TMA)] in $CHCl_3$, CH_2Cl_2 : $CHCl_3$ (1 : 1), and CH_2Cl_2 have been studied kinetically by using conductivity method. In the transformation of initially formed outer charge transfer complex to inner complex, the effects of substituted aniline as electron donor and polar medium on the reaction were investigated. The rate of transformation depend on the dielectric contribution of medium and pK_a value of substituted aniline. The order of rate increasing is 2,4,6-TMA, 2,6-DMA, aniline, and N,N-DMA. The activation enthalpy ΔH^* for 2.5 *M*-substituted aniline in $CHCl_3$ at 25℃ is respectively N,N-DMA, 3.47 kcal/mol; aniline, 4.25 kcal/mol; 2,6-DMA, 7.79 kcal/mol and 2,4,6-TMA, 7.96 kcal/mol; and activation entropy ΔS^* is large and negative value of −41~−55 cal/mol·K.

서 론

Mulliken[1,2]이 electron donor-acceptor(EDA) complex 이론을 발표한 후, 지금까지 이 분야에 대한 많은 연구가 수행되었다[3~5]. 그러나 그 대부분의 연구가 생성된 EDA complex가 지속적인 안정성을 유지하는 계에 국한되어 있으며, 일시적인 반응중

간생성물로 존재할 경우에 대한 연구는 매우 빈약한 실정이다. 특히 iodine과 유기 및 무기 electron donor간에 생성되는 charge transfer complex에 대한 연구는 초기부터 complex 연구의 중추적인 위치를 차지해 왔으며, electron donor-acceptor 상호작용에 관한 이론발전에 중요한 역할을 했다.

Iodine과 치환 aniline간의 charge transfer complex 생성에 대해서는 aniline 치환체가 갖는 donor적 성질로 볼 때 많은 연구가 기대되지만, 의외로 빈약한 실정이다. A. K. Chandra 등[6]은 chloroform 용액 중에서 치환 aniline과 iodine 및 iodine monochloride와의 charge transfer complex 생성에 대해서 분광학적인 방법으로 연구한 결과, 특히 iodine이 aniline 용액에서 시간에 따른 흡수곡선의 변화를 보였지만, 그에 대한 규명은 하지않았다. 또한 B. Y. Lee 등[7]의 iodine과 치환 aniline간의 charge transfer complex 생성에 대한 열역학적인 연구에서도 aniline-iodine complex의 분해에 대하여 언급한 바 있다. H. Kusakawa 등[8]은 iodine과 치환 aniline간의 고체형태의 complex를 합성한 후, 가시-자외선 분광법으로 조사한 결과, 다음과 같은 평형식이 이러한 complex의 생성을 잘 설명할 수 있다고 보았다.

$$C_6H_5NH_2 \cdot I_2 = C_6H_5NH_2^+ \cdot I_2^- \qquad (1)$$

본 연구에서는 이러한 점에 착안하여 치환 aniline-iodine complex계에 대한 열역학적인 연구에서 기존의 연구자들이 해결할 수 없었던 문제점들을 전도도법에 의해 속도론적으로 규명해 보고자 했다. 또한 치환 aniline의 용매 및 electron donor로서의 역할을 보다 깊이 있게 규명해 보기 위해, aniline을 비롯하여 dielectric constant와 염기도가 각기 다른 N,N-dimethylaniline, 2,6-dimethylaniline, 2,4,6-trimethylaniline과 같은 aniline 치환체들을 택하였으며, 이와 아울러 화합구조의 outer charge transfer complex가 전체 화학반응에 미치는 영향 및 용매효과를 보기 위하여 용매로서 $CHCl_3$, $CHCl_3 : CH_2Cl_2$(1 : 1), CH_2Cl_2를 이용하였다.

실 험

기기 및 시약. 실험에 사용된 기기로서는 recording이 가능한 YSI model-32 conductance meter(U.S.A)와 model BD-40, Recorder(Kipp & Zone, Holland) 및 항온조로서 Julabo(F-20, Germany)를 이용하였다. 용매로서 이용한 chloroform 및 dichloromethane은 Merck사의 HPLC용 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, aniline, N,N-DMA(N,N-dimethylaniline), 2,6-DMA(2,6-dimethylaniline) 및 2,4,6-TMA(2,4,6-trimethylaniline)은 Aldrich 특급 시약을 감압 증류한 후, sodium hydroxide로 건조하여 즉시 사용하였다. Iodine은 Aldrich사의 spectroscopic grade를 승화 정제한 후, P_2O_5로 채워진 desiccator에 넣어 암실에 보관하면서 필요시 소량씩 사용하였다.

용액의 제조 및 전도도 측정. 전도도 측정을 위한 치환 aniline 용액은 aniline, N,N-DMA, 2,6-DMA 및 2,4,6-TMA를 각각 용매에 녹여 일정농도의 저장용액으로 만든 후, 50 m*l* volumetric flask에서 희석하여 각각 0.5에서 4.5 *M* 농도로 제조하였으며, iodine은 동일한 용매에서 9.85×10^{-3} *M* 농도로 일정하게 함으로써 유사 1차 반응조건에 맞추었다. 반응용액의 빠르고 균일한 혼합을 위하여 실험실에서 제작한 전도도 측정장치를 이용하였다. 항온이 가능하도록 제작된 rapid mixing pipett의 내부에 있는 두 sample chamber에 기지 농도의 치환 aniline 용액과 iodine 용액을 넣고 10분간 항온시킨 후, 전도도 cell에 공기압에 의해 신속하게 분사시키고 recorder를 작동하여 시간에 따른 전도도 곡선을 얻었다. 앞서 V. P. Shedbalkar 등[9]의 연구에서도 지적된 바와 같이 iodine이 극성 용매에서 이온상태로 분해되는데 따른 전도도 변화를 배제할 수 없으므로 이를 확인하기 위하여 각각의 용매에서 제조한 iodine 용액을 전도도 cell에 취하여 24시간 동안 연속적으로 전도도를 측정한 결과, 아무런 변화도 나타나지 않았다. 또한, D. F. Evans[10]의 보고에 의하면 치환 aniline 용액은 공기 중 산소를 흡수하여 iodine과 반응시 iodoanilinium hydroiodide의 생성을 시사한 바 있지만, H. Tsubomura[11]는 N_2 gas로 포화된 진공반응관 중에서 위의 반응에 대한 흡광도를 측정한 결과, 일상의 공기 중에서 얻은 흡수 spectrum과 차이가 없음을 밝힌 바 있다. 본 실험에서도 치환 aniline의 chloroform 및 dichloro-

methane 용액에 대한 전도도변화가 나타나지 않음을 확인할 수 있었다.

반응속도상수의 계산. Mulliken을 비롯한 여러 연구자들[9,12,13]의 alcohol, amine 및 유기금속류와 iodine간의 complex 생성반응에 대한 연구에서 공통적으로 제시한 I_3^- 이온의 생성과 그에 따른 mechanism 설정 등을 포괄적으로 검토해 볼 때, 치환 aniline과 iodine과의 charge transfer complex 생성시 나타나는 전도도 변화는 다음과 같은 mechanism에 의해 설명할 수 있으리라 본다.

$$\text{aniline}+I_2 \underset{\text{fast}}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(outer charge transfer complex)}}{[\text{aniline}\cdot I_2]} \underset{\text{slow}}{\overset{k}{\longrightarrow}} \underset{\text{(inner complex)}}{[\text{aniline } I]^+I^-}$$

$$[\text{aniline } I]^+I^- + I_2 \underset{\text{fast}}{\rightleftharpoons} [\text{aniline } I]^+I_3^- \qquad (2)$$

실험에서 취한 aniline의 농도는 iodine에 비해 과량으로 했으므로, 이에 대한 유사 1차 반응속도상수는 다음의 관계식,

$$\ln\frac{a}{(a-x)} = \ln\frac{(A_\infty - A_0)}{(A_\infty - A_t)} = k_{obs}\,t$$

$$\ln(a-x) = -k_{obs}\,t + \ln a \qquad (3)$$

에 의하여 계산할 수 있지만, 그러나 초기의 재현성 있는 정확한 전도도 값을 알 수 없으므로 다음의 Guggenheim식[14],

$$\ln(\lambda_{t+\triangle} - \lambda_t) = -k_{obs}\,t + \text{constant} \qquad (4)$$

에 의하여 계산하였다. 여기서 λ_t와 $\lambda_{t+\triangle}$는 각각 시간 t와 $t+\triangle$에서의 전도도 값이고, $\triangle$는 반감기의 2~3배 되는 시간간격을 나타낸다.

결과 및 고찰

Table 1은 $CHCl_3$, CH_2Cl_2 및 $CHCl_3 : CH_2Cl_2$(1 : 1) 혼합용매 중에서 aniline 농도를 0.5 M에서 4.5 M로 제조한 후 각각의 aniline 용액과 9.85×10^{-3} M의 iodine 용액간의 charge transfer complex 형성 반응에서 계산된 k_{obs}값을 10, 20, 30℃의 온도에 대해 나타낸 것이다. 또한 k_{obs}값의 온도 의존관계[15]를 *Fig.* 4와 같이 plot하여 구한 activation parameters ΔH^*, ΔS^* 및 ΔG^*값도 동일한 *Table* 에 나타내었다. Chloroform 용액 중에서 비교해 보면, k_{obs}값은 aniline 농도증가와 더불어 증가하는 현상을 나타내고 있는데, 모든 용매에서 동일한 경향을 보여 주고 있다. 이러한 결과는 실험에서 택한 aniline의 농도가 거의 용매에 가까운 고농도인 점을 감안할 때, ani-

Table 1. Psuedo first order rate constants and activation parameters for the transformation of the outer charge transfer complexes of aniline with 9.85×10^{-3} M iodine at 20℃

Solvent	Dielectric constant	Conc. (M)	$k_{obs}\times10^3$(sec^{-1}) 10℃	20℃	30℃	ΔH^* (kcal/mol)	$-\Delta S^*$ (can/mol·K)	ΔG^* (kcal/mol)
$CHCl_3$	4.5	0.5	0.61	0.90	1.30	5.85	52.5	21.2
		1.5	2.80	3.85	5.30	4.93	52.7	20.4
		2.5	5.21	6.90	9.10	4.25	53.9	20.0
		3.5	7.60	10.0	13.0	4.06	53.8	19.8
		4.5	10.4	13.4	16.8	3.49	55.2	19.6
$CHCl_3 : CH_2Cl_2$ (1 : 1)	6.6	0.5	0.69	0.98	1.37	5.24	54.4	21.2
		1.5	3.17	4.34	5.83	4.61	53.6	20.3
		2.5	5.88	7.70	10.2	4.08	54.2	20.3
		3.5	8.70	11.3	14.6	3.84	54.3	19.8
		4.5	11.8	15.8	19.3	3.58	54.6	19.6
CH_2Cl_2	9.1	0.5	0.76	1.06	1.43	4.79	55.8	21.1
		1.5	3.53	4.83	6.35	4.41	54.0	20.2
		2.5	6.55	8.50	11.3	4.01	54.3	19.9
		3.5	9.80	12.6	16.3	3.73	54.5	19.7
		4.5	13.3	18.1	21.8	3.65	54.1	19.5

line의 단순한 electron donor로서의 작용 뿐만 아니라 초기에 빠른 평형과정에 의해 생성된 outer charge transfer complex의 inner complex로의 변환에 대한 polar medium 즉 용매적 역할을 시사하는 것으로서, 이와 유사한 결과는 S. N. Bhat 등[13]의 DMSO-iodine complex계에 대한 연구에서도 관찰된 바 있다. 이러한 관점의 타당성은 ΔH^* 값의 aniline 농도증가에 따른 감소와 ΔS^*가 큰 음의 값을 나타내는 점에서도 입증된다.

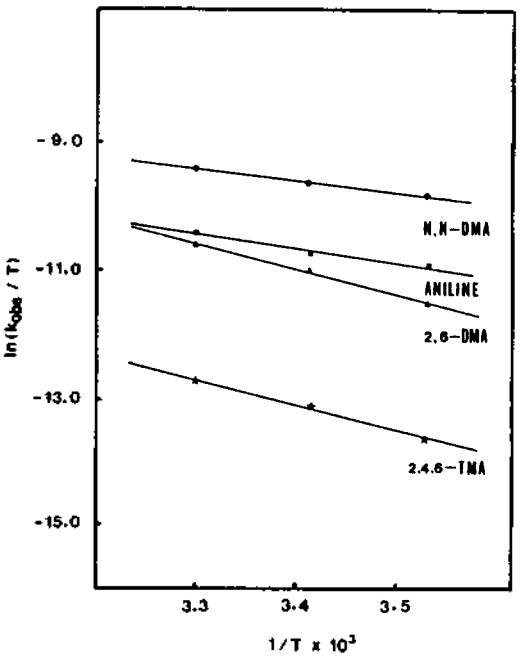

Fig. 1. Temperature dependence for the transformation of the outer charge transfer complexes of 2.5 *M*-anilines with $9.85\times10^{-3}M$ iodine in chloroform.

초기의 빠른 평형과정에 의해 일시적으로 생성된 화합구조의 outer charge transfer complex가 이온구조의 inner complex로의 변환과정에서 생성되는 activated complex가 ion-pair 구조를 갖는다고 볼 때, medium의 polarity 증가는 이러한 activated complex를 안정화시켜, activation barrier를 낮추는 요인이 될 수 있다. 또한 ΔS^*가 큰 음의 값을 나타내는 것은 중성분자의 이온화가 수반되고 있음을 의미하는데[15] 역시 activated complex의 형태가 ion-pair 구조임을 시사하는 것으로, aniline 농도증가에 따른 ΔS^*값의 감소는 이를 잘 입증해 주고 있다. 이러한 경향성은 기타의 용매에 있어서도 유사하게 나타내는데, 특히 용매의 유전상수 증가에 따른 ΔH^* 및 ΔS^*값의 비교에서도 동일한 경향을 나타내고 있다. Aniline의 농도증가에 따른 유전상수의 측정이 미비했음을 감안할 때, 이러한 용매효

Table 2. Psuedo first order rate constants and activation parameters for the transformation of the outer charge transfer complexes of N,N-DMA with $9.85\times10^{-3}M$ iodine at 20℃

Solvent	Dielectric constant	Conc. (*M*)	$k_{obs}\times10^3$(sec^{-1})			ΔH^* (kcal/mol)	$-\Delta S^*$ (can/mol·K)	ΔG^* (kcal/mol)
			10℃	20℃	30℃			
$CHCl_3$	4.5	0.5	9.80	14.1	19.1	5.09	49.6	19.6
		1.5	13.7	18.2	24.3	4.28	51.8	19.5
		2.5	15.5	19.0	25.0	3.47	54.5	19.4
		3.5	16.3	20.0	26.0	3.43	54.5	19.4
		4.5	16.7	20.1	26.6	3.36	54.7	19.4
$CHCl_3$: CH_2Cl_2 (1 : 1)	6.6	0.5	49.0	67.6	86.6	4.26	49.3	18.7
		1.5	56.9	73.0	90.0	3.32	52.4	18.7
		2.5	63.4	76.1	92.5	2.63	54.6	18.6
		3.5	69.7	82.1	98.0	2.31	55.6	18.6
		4.5	75.0	88.1	105	2.24	55.6	18.5
CH_2Cl_2	9.1	0.5	88.1	121	154	4.17	48.5	18.4
		1.5	100	128	155	3.14	51.9	18.4
		2.5	111	133	160	2.51	53.9	18.3
		3.5	123	143	170	2.15	55.0	18.3
		4.5	133	156	183	2.09	55.5	18.3

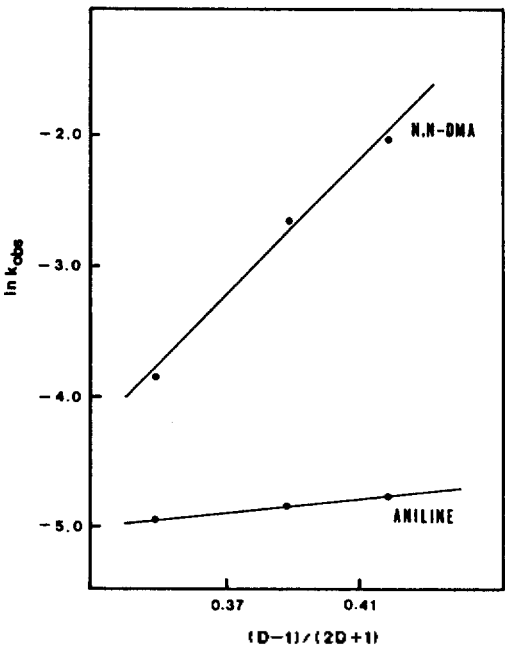

Fig. 2. Dielectric contribution of solvents for the transformation of the outer charge transfer complexes of 2.5 *M*-aniline, N,N-DMA with 9.85×10^{-3} *M* iodine at 20℃.

과는 위의 해석에 대한 타당성을 부여해 준다. 결국 aniline의 농도증가에 따른 ΔH^*값의 감소와 ΔS^*의 큰 음의 값으로서의 증가는 용액 중 aniline의 농도증가에 따른 유전적 기여도의 증가로 인하여 charge분리가 시작되는 활성화 상태의 complex를 안정화시키는데 따른 결과로 볼 수 있다.

Table 2은 앞서의 aniline과 동일한 용매와 농도조건에서 얻어진 N,N-DMA와 iodine간의 charge transfer complex생성에 대해 계산된 실험치로서, k_{obs}값이 aniline에 비해 10내지 100배 큰 값을 나타내고 있으며, 특정한 용매에서 비교해 보면, N,N-DMA의 농도증가에 따른 k_{obs}값의 증가는 aniline과 유사한 경향을 나타내지만, 2.5 *M* 이상의 고농도에서 증가폭이 현저히 감소하는 점이 다른다. 그리고 ΔH^* 및 ΔS^*값에 있어서도 aniline과 동일한 경향을 보이고 있지만, ΔH^*값이 전 농도 영역에서 다소 작고 ΔS^*가 약간 큰 값을 나타냄으로써 ΔG 값은 전반적인 감소를 보이고 있다. 이러한 결과를 종합해 볼 때, N,N-DMA가 aniline에 비해서 반응 추진력이

Table 3. Psuedo first order rate constants and activation parameters for the transformation of the outer charge transfer complexes of 2,6-DMA with 9.85×10^{-3} *M* iodine in chloroform at 20℃

Conc. (*M*)	$k_{obs}\times10^3$(sec^{-1}) 10℃	20℃	30℃	ΔH^* (kcal/mol)	$-\Delta S^*$ (cal/mol·K)	ΔG^* (kcal/mol)
0.5	1.92	3.15	5.80	8.79	39.8	20.5
1.5	2.85	4.38	7.28	8.23	41.2	20.3
2.5	2.89	4.81	7.49	7.74	42.5	20.2
3.5	3.52	5.23	8.35	6.77	45.9	20.2
4.5	4.09	5.95	9.06	6.16	47.6	20.1

크다른 것을 알 수 있다. 이것은 N,N-DMA가 갖는 큰 유전상수값(36.7)과 pK_a값에서도 잘 나타난다. Aniline 및 N,N-DMA의 농도증가에 따른 유전적인 기여도에 대한 정량적인 논의는 이들 용액의 유전상수를 측정함으로서만이 가능하지만, 본 실험에서는 용매효과를 봄으로서 보완하고자 했다. *Fig.* 2는 반응속도상수의 유전적인 기여도를 나타내는 Kirkwood관계[16]를 plot한 그림으로써, 2.5 *M* 농도의 aniline 및 N,N-DMA와 9.85×10^{-3} *M*농도의 iodine 간의 complex 생성반응에서 얻은 속도상수를 용매의 유전상수에 대해 plot한 것이다. 유전상수 증가에 따른 속도상수의 직선적인 증가는 치환 aniline의 용매적 거동을 간접적으로 설명해 주고 있다. 특히 N,N-DMA가 큰 기울기를 갖는 것은 질소원자에 두 개의 메틸기 치환에 따른 전자 공여로 인한 극성 증가로 볼 수 있다. *Table* 3은 chloroform 용액 중에서 2,6-DMA와 iodine간의 charge transfer complex 생성에 대한 실험치로서, 농도증가에 따른 k_{obs}값의 증가현상은 앞서의 경우와 유사하지만, 그 증가폭은 매우 작다. 또한 *Table* 4는 2,4,6-DMA에 대한 실험치이며, 역시 앞서의 결과와 유사하지만, ΔH^* 와 ΔG^*는 가장 큰 값을 나타낸다.

그리고 *Table* 5는 각각의 치환 aniline에 대해서 나타난 결과들을 chloroform 용액 중에서 상호간에 비교해 보기위해 종합적으로 나타낸 도표로서, k_{obs}값은 N,N-DMA, aniline, 2,6-DMA, 2,4,6-TMA의 순서로 감소하고, ΔH^*와 ΔG^*값은 동일한 순서로 증가하는 것으로 보아, 전반적인 반응 추진력은 2,4,6-TMA에서 N,N-DMA쪽으로 갈수록 커짐을 알 수

있다. 이것은 *Fig.* 3에서 보는 바와 같이 pK_a와 반응속도상수를 관련지운 Brønsted rule[17]과도 잘 일치된다. 다만 2,6-DMA가 2,4,6-TMA 보다 pK_a값이 작음에도 불구하고, k_{obs}값이나 activation parameter값의 비교에서, 반응 추진력이 더 크게 나타나는데, 이러한 현상은 2,4,6-TMA의 구조적인 복잡성으로 인한 입체효과가 작용한 결과로 볼 수 있다. 또한 ΔS^*값은 N,N-DMA와 aniline이 2,6-DMA와

Table 4. Psuedo first order rate constants and activation parameters for the transformation of the outer charge transfer complexes of 2,4,6-TMA with $9.85\times10^{-3}M$ iodine in chloroform at 20℃

Conc. (M)	$k_{obs}\times10^3(sec^{-1})$ 10℃	20℃	30℃	ΔH^* (kcal/mol)	$-\Delta S^*$ (can/mol·K)	ΔG^* (kcal/mol)
0.5	0.13	0.29	0.46	10.2	40.0	21.7
1.5	0.29	0.58	0.87	8.70	43.8	21.5
2.5	0.34	0.63	0.92	7.96	46.1	21.5
3.5	0.37	0.68	0.99	7.82	46.6	21.4
4.5	0.38	0.70	1.02	7.69	46.8	21.4

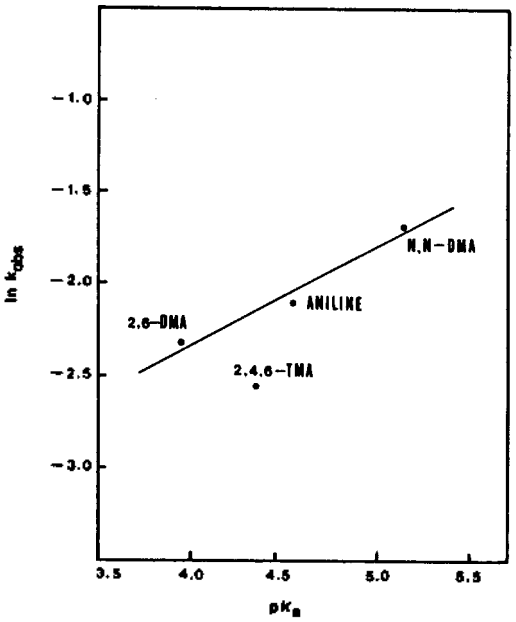

Fig. 3. Brønsted correlation for the transformation of the outer charge transfer complexes of 2.5 M-anilines with $9.85\times10^{-3}M$ iodine in chloroform at 20℃.

Table 5. Psuedo first order rate constants and activation parameters for the transformation of the outer charge transfer complexes of substituted aniline with $9.85\times10^{-3}M$ iodine in chloroform at 20℃

Solvent	pK_a	Conc. (M)	$k_{obs}\times10^3(sec^{-1})$ 10℃	20℃	30℃	ΔH^* (kcal/mol)	$-\Delta S^*$ (can/mol·K)	ΔG^* (kcal/mol)
N,N-DMA	5.15	0.5	9.80	14.1	19.1	5.09	49.6	19.6
		1.5	13.7	18.2	24.3	4.28	51.8	19.5
		2.5	15.5	19.0	25.0	3.47	54.5	19.4
		3.5	16.2	20.0	26.0	3.43	54.5	19.4
		4.5	16.7	20.1	26.6	3.36	54.7	19.4
Aniline	4.60	0.5	0.61	0.90	1.30	5.85	52.5	21.2
		1.5	2.80	3.85	5.30	4.93	52.7	20.4
		2.5	5.21	6.90	9.10	4.25	53.9	20.0
		3.5	7.60	10.0	13.0	4.06	53.8	19.8
		4.5	10.4	13.4	16.8	3.47	55.2	19.6
2,6-DMA	3.95	0.5	1.92	3.15	5.80	8.79	39.8	20.5
		1.5	2.58	4.38	7.28	8.23	41.2	20.3
		2.5	2.89	4.81	7.49	7.79	42.5	20.2
		3.5	3.52	5.23	8.35	6.74	45.9	20.2
		4.5	4.09	15.95	9.06	6.16	47.6	20.1
2,4,6-TMA	4.38	0.5	0.13	0.29	0.46	10.2	40.0	21.7
		1.5	0.29	0.58	0.87	8.70	43.8	21.5
		2.5	0.43	0.63	0.93	7.96	46.1	21.5
		3.5	0.37	0.68	0.99	7.82	46.6	21.5
		4.5	0.38	0.70	1.02	7.67	46.8	21.4

2,4,6-DMA보다 다소 큰 값을 나타내는 것으로 보아 후자의 경우가 구조적인 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다. 그러나 일반적인 유기반응에서 얻어진 결과들과 비교해 볼 때, 우리의 실험에서 구한 반응속도가 대단히 빠르고 ΔH^{*}값이 매우 작고, ΔS^{*}는 큰 음의 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 A. K. Colter 등[18]이 지적한 바 있듯이, 반응중간생성물로서 charge transfer complex를 거쳐서 생성물로 가는 반응이 activated complex를 거치는 경우보다 반응속도가 비이상적으로 빠르고 낮은 activation energy를 나타낸다는 연구결과와도 잘 일치한다.

이러한 결과들을 종합해 볼 때, 치환 aniline과 iodine간의 charge transfer complex 생성에 대한 열역학적인 연구에서 기존의 연구자들이 지적한 complex의 분해는 반응중간체로서 일시적으로 생성된 최합구조의 outer charge transfer complex가 inner complex로 변환되는데 따른 결과로 해석하는 것이 타당하다고 보여지며, 이와 아울러 charge transfer complex가 전체 화학반응에 미치는 촉매적인 역할을 지적할 수 있으며, 이에 대한 연구는 차후의 과제로서 계속 수행할 예정이다.

인 용 문 헌

1. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, **56**, 801(1952).
2. R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 600(1950).
3. C. N. R. Rao, S. N. Bhat, and P. C. Dwivedi, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **5**, 1(1971).
4. R. S. Mulliken and W. B. Person, "Molecular Complexes", Wiley-Interscience, New York. 1969.
5. R. Foster, "Organic Charge-Transfer Complexes", Academic Press, New York, 1969.
6. A. K. Chandra and D. C. Mukerjee, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 62(1964).
7. B. Y. Lee and S. U. Chol, *J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 312(1971).
8. H. Kusakawa and S. Nishizaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 737(1965).
9. S. N. Bhat and V. P. Shedbalker, *Electrochem. Acta.*, **28**, 359(1983).
10. D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 345(1953).
11. H. Tsubomura, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 40(1960).
12. R. Foster, "Molcular Complexes", Ed., Vol. 1, pp. 1-48, Paul Eleck Co., London, 1973.
13. S. N. Bhat and C. N. R. Rao, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3216(1966).
14. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538(1926).
15. A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetic and Mechanism", 2nd Ed., p. 135, John Wiley Sons, Inc., New York, 1963.
16. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **2**, 351(1934).
17. J. N. Bronsted and K. J. Pedersen, *Z. Phys. Chem.*, **108**, 185(1924).
18. R. Foster, "Molecular Complexes", Ed., Vol. 2, pp. 1-25, Paul Eleck Co., London, 1973.