Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 37, No. 3, 1993
Printed in the Republic of Korea

나프탈렌 및 그 유도체들과 클로라닐의 전하이동 착물에 관한 연구

文正大* · 張春鶴
부산대학교 사범대학 화학교육과
(1992. 11. 2 접수)

A Study on Charge-Transfer Complexes of Naphthalene and Derivatives of Naphthalene with Chloranil

Jung-Dae Moon* and Chun-Hag Jang
Department of Chemistry Education, College of Education, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received November 2, 1992)

요 약. 나프탈렌, α- 또는 β-메틸 나프탈렌 그리고 1,2- 1,3- 또는 2,6-디메틸나프탈렌과 클로라닐의 전하이동 착물의 흡수 극대 파장은 염화에틸렌, 염화메틸렌, 클로로포름 용매에서 그리고 10, 15, 20, 25℃ 온도에서 자외선 분광광도법으로 측정하였다. 이 전하이동착물은 1 : 1 분자비로 결합하였으며 흡수극대 파장은 용매의 극성과 온도에 따라 변하였고, 형성상수(K_f)는 용매의 극성 그리고 온도가 증가함에 감소하였다. 이와같이 온도 및 용매가 형성상수에 미치는 효과를 열역학적 고찰로써 논의하였으며, 또한 전자주개들의 전자 및 입체 효과가 형성상수에 미치는 영향도 논의하였다.

ABSTRACT. The maximum absorption wavelengths of charge-transfer complexes of naphthalene, α- and β-methyl naphthalene and 1,2-, 2,3- and 2,6-dimethyl naphthalene with chloranil have been measured with a UV spectrophotometer in ethylene chloride, methylene chloride, and chloroform at 10, 15, 20, and 25℃. This absorption band was interpreted as the charge transfer band of a 1 : 1 molecular complex, and the maximum absorption wavelength was changed as a function of solvent and temperature. Their formation constants (K_f) were decreased with the polarity of solvent and the increase of temperature. Thus, the influences of solvent and temperature on the formation constant have been discussed as consideration of thermodynamic properties, and the electronic and steric effects of electron donors on formation constant have been also discussed.

서 론

전자주개와 전자받개 사이에 이루어지는 전하이동 착물에 관한 연구는 Briegleb[1], Rose[3], Forster[4] 및 Mulliken과 Person[5] 등 많은 사람들에 의하여 연구되어 왔다. 이 전하이동 착물의 결합력은 Van der Waals force와 수소결합 에너지 사이에 걸쳐 있는 에너지의 크기로서 일종의 long range force이다. Mulliken[6]은 전하이동 착물 형성에 양자역학적 방법을 도입하여 전하이동 모델을 제시하였다. 전하이동 모델[6]은 착물내의 화합물의 배치, 평형상수, 엔탈피, 스펙트럼의 흡수 세기(intensity)나 흡수위치(frequency or wavelength) 등의 성질 변화가 잘 설명되는 편리한 모델이다. 이 모델은 생체내 반응 메카니즘, 고분자 화합물의 전기전도도를 설명하는데 응용될 뿐만 아니라 분자화합물의 바닥상태(ground state) 및 들뜬상태(excited state)의 성질을 설명하기도 한다. Kosower[7-9] 및 Ray와 Mukerjee[10]는 전하이동 착물이 용매의 극성에 예민함을 밝힌 바 있고 따라서 형성상수(K_f), 몰 흡광계수(ε_λ), 그리고 전하이동 이온 대 자유이온으로의 해리 등이

용매에 따라 크게 영향을 받는다는 사실도 알려졌다. 그러므로 전하이동 착물에 대한 용매효과에 관한 연구는 전하이동 착물의 성질을 구현하는데 중요하다.

생리학적으로 중요한 화합물, n형 전자주개(non-bonding lone-pair donor)의 일종인 indole 및 indole의 유도체들과 형성되는 전하이동 착물에 대한 연구는 Foster[11], Millie[12], 그리고 Sabourault[13] 등에 의하여 연구된 바 있으며, 사염화탄소 용매에서 $b\pi$형 전자주개(bonding π donor)의 일종인 나프탈렌-클로라닐의 전하이동 착물은 G. Briegleb 및 J. Czekalla[14]에 의하여 연구된 바 있다. 그러나 전하이동 착물에 대한 용매 및 온도 효과에 대한 연구는 많지 않다. 본 연구는 나프탈렌, α- 또는 β-메틸나프탈렌 그리고 1,2-, 2,3- 또는 2,6-디메틸나프탈렌을 전자주개로 클로라닐을 전자받개로 사용하여 이들 사이에 형성된 전하이동 착물에 관한 용매 및 온도 효과를 규명하고자 염화에틸렌, 염화메틸렌 및 클로르포름을 용매로 사용하고 온도를 10, 15, 20, 25℃로 변화시키면서 실험하였다. 따라서 본 연구에서는 전하이동 착물에 용매 및 온도효과, 그리고 구성성분 분자들의 전자 및 입체 효과 등이 미치는 영향을 연구하였다.

실 험

시약 및 용매. 염화에틸렌, 염화메틸렌 및 클로르포름 용매들은 Aldrich제 spectroscopic grade을 사용하기 전에 molecular sieve(4 Å)로 탈수하여 사용하였다. 나프탈렌은 Hayashi GR급을 에탄올로 세척한 후 염화에틸렌으로 재결정하여 진공 승화법으로 정제하여 사용하였고, α- 또는 β-메틸나프탈렌 그리고 1,2-, 2,3-, 2,6-디메틸나프탈렌들은 Aldrich GR급을 유사한 방법으로 정제하여서 사용하였다. 클로라닐은 Colman제 GR급을 적당량 에테르로 세척한 후, 염화에틸렌으로 재결정하여 진공 승화법으로 정제하였으며, 이를 갈색병에 넣어 알루미늄박지로 포장한 후 차광된 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

흡광도의 측정. 염화에틸렌, 염화메틸렌 그리고 클로르포름 용액에 전자주개(나프탈렌 등)와 전자받개(클로라닐) 용액들의 최대 흡광스펙트럼 측정은 온도 조절장치(±0.05℃), Shimadzu TB-85가 부착된 Shimadzu UV/Vis-210 분광광도계를 사용하여서 측정하였다. 이들 흡광도를 *Table* 1에 요약하였다. 전하이동 착물의 흡광도는 전자주개인 나프탈렌 등의 용액과 전자받개인 클로라닐 용액을 1 : 1 부피비로 혼합한 후 흡광도를 측정하였으며, 농도는 대략, *Table* 2에 보여주듯이 ($[D]_o$는 전자주개 농도, $[B]_o$는 전자받개 농도), 클로라닐 용액의 농도는 4.6 $\times 10^{-3}$ mol/l 그리고 나프탈렌 등의 농도는 0.5~1.0 mol/l로 변화하면서 측정하였다. 이들 전자주개의 전자효가 즉, 상대적인 주개 능력을 비교하고자 Foster[4] 또는 Mullikan[15] 등에 의해서 제안된 전하이동 착물의 주개와 받개 사이의 에너지 변화관계식 (1)으로부터 이온화 전위를 구하였다.

$$h\nu_{CT} = aI^D + b \qquad (1)$$

a와 b는 주어진 전자받개에 대한 상수이다. 클로르포름 용액에서 클로라닐 경우에 $a=0.89$, $b=-5.13$이며[15] 특히 b는 no bond configuration과 dative bond configuratron 사이의 Coulomb's 힘의

Table 1. Absorption maxima of donors, acceptor, and charge-transfer complexes

Solvent	λ_{max}(nm)								
	Donor				Acceptor	Charge-Transfer Complexes			
	Naphthalene	α-Methyl naphthalene	β-Methyl naphthalene	2,3-dimethylnaphthalene	Chloranil	Napthalene-chloranil	α-Methyl naphthalene-chloranil	β-Methyl naphthalene-chloranil	2,3-dimethylnaphthalene-chloranil
CH_2ClCH_2Cl	277	283	276.5	283	288	379, 475	382, 512	390, 504	423, 520
CH_2Cl_2	277	283	277	283	300	379, 478	383, 516	392, 506	423, 525
$CHCl_3$	277.5	283.5	277.5	284	302	383, 488	385, 521	394, 510	426, 534

Table 2. Benesi-Hildebrand treatment of naphthalene-chloranil complex in $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ at various temperature (λ_{max} : 475 nm)

Temp. (℃)	No. of complex	$[B]_o \times 10^3$	$[D]_o \times 10$	A	$1/[D]_o$	$[B]_o/A \times 10^2$
10	1	4.604	11.28	0.507	0.886	9.080
	2	4.604	9.955	0.439	1.005	10.49
	3	4.604	7.964	0.369	1.256	12.48
	4	4.604	6.347	0.307	1.576	15.00
15	1	4.604	11.28	0.482	0.886	9.512
	2	4.604	9.955	0.416	1.005	11.07
	3	4.604	7.964	0.350	1.256	13.15
	4	4.604	6.347	0.291	1.576	15.82
20	1	4.604	11.28	0.459	0.886	10.03
	2	4.604	9.955	0.390	1.005	11.80
	3	4.604	7.964	0.332	1.256	13.87
	4	4.604	6.347	0.275	1.576	16.74
25	1	4.604	11.28	0.436	0.886	10.56
	2	4.604	9.955	0.375	0.005	12.28
	3	4.604	7.964	0.323	1.256	14.25
	4	4.604	6.347	0.261	1.576	17.64

상호작용과 어느 용매 영향에 대한 전자주개의 전자친화도와 같은 항(term)을 포함한 값이다. I^D는 전자주개의 최소 이온화 전위이다.

결과 및 고찰

UV 흡수스펙트럼. *Table* 1에 나프탈렌, α- 또는 β-메틸나프탈렌과 클로라닐 착물 그리고 각각 용액에서 용매에 따른 흡수극대 파장(λ_{max})을 나타내었다. 표와 같이 전자주개 및 전자받개들은 자외선에서 흡수극대 파장이 나타나고 전하이동 착물들은 가시부에서 흡수극대 파장이 나타나고 있다. 이것은 전하이동 착물이 형성된다는 것을 시사하고 있다. 또한 전하이동 착물의 λ_{max}는 유전상수가 작은 용매일수록 모두 red shift하고 있다. 이것은 전하이동 착물이 형성되는 경우,

$$D+B \longrightarrow \underset{\text{(I)}}{(D,\ B)} \longleftrightarrow \underset{\text{(II)}}{(D^+ - B^-)}$$

no bond configuration dative bond configuration

(I)과 (II)의 공명 혼성체를 형성한다. 이때 (I)의 구조는 전하이동 착물의 바닥상태(ground state)에 기여하고 (II)의 구조는 들뜬상태(excited state)에 주로 기여한다.

본 실험에서는 유전상수 또는 극성이 더 큰 용매에서 흡수극대 파장이 blue shift하고 반면 유전상수가 작은 용매에서는 λ_{max}가 red shift하고 있다. 이 이유는 유전상수가 큰 용매일수록 용매화에 의하여 전하이동 착물의 바닥상태가 보다 안정화되므로 전이에너지가 더 필요하기 때문에 λ_{max}가 blue shift하는 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이로 간주된다. 몇 가지 인돌 유도체들의 전하이동 착물들은 두곳에서 λ_{max}가 나타난다는 사실이 보고되고 있다[11,16].

본 실험에서도 *Fig.* 1, 2와 같이 전하이동 착물이 두곳에서 λ_{max}가 나타나고 있다. 이것은 전자주개의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 (highest-1)OMO의 전자가 전자받개의 LUMO로 각각 전하이동[17]이 혹은 전자주개의 HOMO의 전자가 전자받개의 LUMO와 (lowest+1)UMO로 각각 전하이동이 일어나기 때문에 λ_{max}가 두곳에 나타난다고 한다. 한편 Amano[18]와 Iwata[19] 등은 전자주개와 전자받개 사이의 (1 : 1 분자배향에서) 전자주개와 전자받개 분자는 착물형성시 분자 평면이 상호 평행한 위치로 가깝게 접근하여 전자전이가 일어난다고 한다. x, y, z 직교좌표 상에서 전자주개와 전자받개

분자의 대칭축은 이들 분자가 속한 평면에 수직인 축(분자 평면이 x, y일 때 z축)과 일치하게 된다. 여기서 전자주개와 받개 분자는 분자평면을 벗어나지 않으면서 대칭축을 중심으로 0~180° 사이에 회전할 수 있어서, 전자주개와 받개 사이의 분자평면의 회전 중심각 사이에 양자조건에 맞는 두 개의 에너지 준위에 기인한다고 한다[18,19].

형성상수에 대한 용매 및 온도효과. *Table* 2와 3은 나프탈렌-클로라닐 및 β-메틸나프탈렌-클로라닐의 염화에틸렌에서 온도를 변화시켜 얻은 흡광도 및 Benesi-Hildebrand(B-H)식[20] (4)의 계산에 필요한 인수를 나타내었다. B-H 식의 조건은 전자주개의 농도가 전자받개의 농도보다 매우 클 때($[D]_o \gg [B]_o$), 1 : 1 분자비로 전하이동 착물이 형성된다는 것을 가정하고 있다. 따라서 전하이동 착물의 형성상수(K_f)는 식 (2)로부터 식 (3)으로 나타낼 수 있다. 여기서 D : 전자주개, B : 전자받개, 그리고 C : 전하이동착물을 나타낸다.

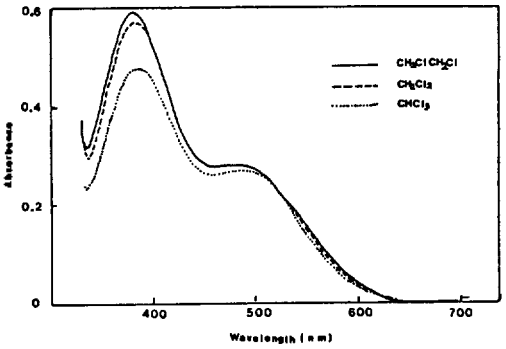

Fig. 1. Electronic absorption spectra of naphthalene-chloranil complex in various solvents at arbitrary concentration.

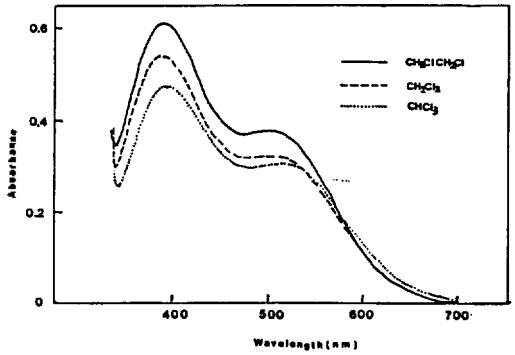

Fig. 2. Electronic absorption spectra of β-methylnaphthalene-chloranil complex in various solvents at arbitrary concentration.

Table 3. Benesi-Hildebrand treatment of β-methylnaphthalene-chloranil complex in $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ at various temperature (λ_{max} : 504 nm)

Temp. (°C)	No. of complex	$[B]_o \times 10^3$	$[D]_o \times 10$	A	$1/[D]_o$	$[B]_o/A \times 10^3$
10	1	4.604	9.921	0.697	1.008	6.605
	2	4.604	8.170	0.593	1.224	7.764
	3	4.604	6.420	0.489	1.558	9.415
	4	4.604	4.961	0.396	2.016	11.63
15	1	4.604	9.921	0.660	1.008	6.975
	2	4.604	8.170	0.559	1.224	8.236
	3	4.604	6.420	0.460	1.558	10.01
	4	4.604	4.961	0.373	2.061	12.34
20	1	4.604	9.921	0.624	1.008	7.378
	2	4.604	8.170	0.527	1.224	8.736
	3	4.604	6.420	0.434	1.558	10.61
	4	4.604	4.961	0.350	2.016	13.15
25	1	4.604	9.921	0.589	1.008	7.816
	2	4.604	8.170	0.496	1.224	9.282
	3	4.604	6.420	0.407	1.558	11.31
	4	4.604	4.961	0.328	2.016	14.04

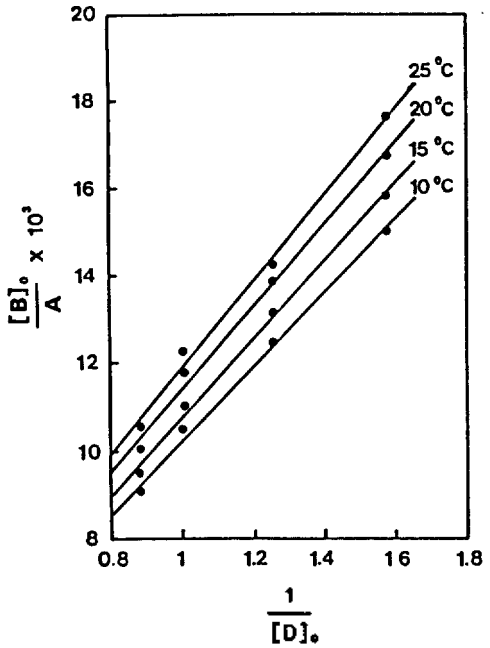

Fig. 3. Benesi-Hildbrand plots of naphthalene chloranil complex in CH_2ClCH_2Cl at various temperature (λ_{max} : 475 nm).

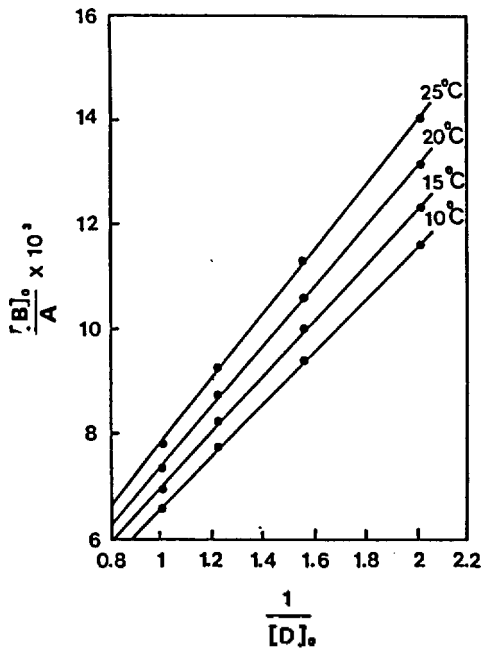

Fig. 4. Benesi-Hildbrand plots of β-methylnaphthalene chloranil complex in CH_2ClCH_2Cl at various temperature (λ_{max} : 504 nm).

$$D+B \rightleftharpoons C \qquad (2)$$

$$K_f = \frac{[C]}{[D]_o([B]_o-[C])} \qquad (3)$$

Beer 법칙에서 $A=\varepsilon_\lambda[C]l$이 된다. 본 실험에서 cell 길이가 1.00 cm이다. 따라서 $[C]=A/\varepsilon_\lambda$가 되므로 식 (3)에 $[C]=A/\varepsilon_\lambda$를 대입해서 정리하면,

$$\frac{[B]_o}{A} = \frac{1}{K_f\varepsilon_\lambda[D]_o} + \frac{1}{\varepsilon_\lambda} \qquad (4)$$

$[D]_o$: 나프탈렌(전자주개) 초기 농도, $[B]_o$: 클로라닐(전자받개) 초기 농도, ε_λ : 몰 흡광계수, A : 흡광도(absorbance)

Fig. 3과 4는 $1/[D]_o$대 $[B]_o/A$를 도시한 것이다. *Fig.* 3과 4에 나타난 바와 같이 네 가지 온도에서 모두 직선 관계가 잘 나타나고 있다. 즉, *B-H* 식을 만족하므로, 전자주개와 전자받개 사이의 전하이동 착물형성은 구성성분 분자간에 1 : 1 몰비로서[20,21] 결합한다는 것을 암시해 주고 있다. *Fig.* 5는 β-메틸나프탈렌-클로라닐 착물에 있어서 $\ln K_f$대 $1/T$의 Van't Hoff's 식 (5)의 도시이다.

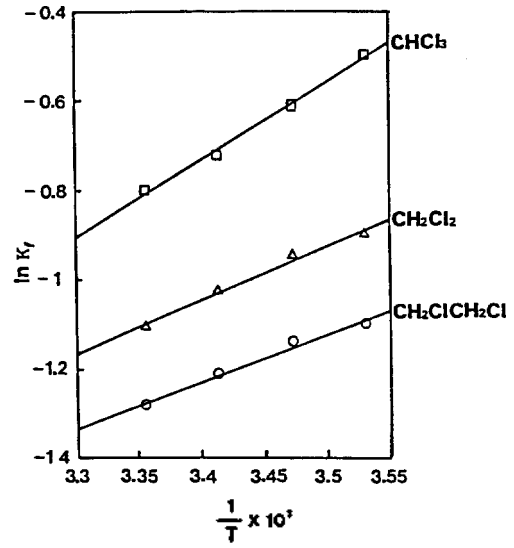

Fig. 5. Plots of $\ln K_f$ against T^{-1} for β-methylnaphthalene-chloranil complex in various solvents. ○ : $CH_2Cl\cdot CH_2Cl$, △ : CH_2Cl_2, □ : $CHCl_3$.

$$\ln K_f = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln K_f \quad (6)$$

(5)식과 Gibbs-Helmoholtz (6)식에 의해서 얻은 ΔH, ΔS, ΔG값 및 *B-H* 식에서 최소 자승법으로 얻은 K_f, ε_λ 그리고 이온화 전위 값들을 *Table* 4에 요약하였다. 같은 온도에서 유전상수가 감소할수록 전하이동 착물의 K_f 값이 크다. 즉 클로르포름>염화메틸렌>염화에틸렌 순서로 나타났다. 이것은 용액중에서 전자주개 및 전자받개가 전하이동 착물을 형성하는 경쟁반응에서 유전상수가 큰 용매일수록 solvated donor와 solvated acceptor가 용이하게 일어나 안정화 효과가 크게 되고 따라서 전하이동 착물 형성이 어렵기 때문에 K_f값이 작아지는 것으로 사료된다. *Table* 4에 나타난 것과 같이 용매에 관계없이 온도가 상승하면 K_f 값은 모두 감소하고 있다. 이것은 전하이동 착물의 반응이 발열반응($\Delta H<0$)이므로 온도가 상승하면 K_f값은 감소한다. *Fig.* 6은 $\ln K_f$대 $\varepsilon-1/2\varepsilon+1$을 도시한 것이다. 그림에서 K_f값은 같은 온도에서 대체로 클로르포름>염화메틸렌>염화에틸렌 순으로 나타나고 있다. 이것은 유전상수가 적은 용매일수록 용매화가 어려우므로 전하이동 착물의 형성이 쉬워져서 K_f값이 큰 것으로 생각된다.

치환기의 전자 및 입체효과. 전자주개의 주개능력은 이온화 전위를 계산하여 조사하였다. 즉 이온화 전위의 순서는 나프탈렌>β-메틸나프탈렌>α-메틸나프탈렌>2,3-디메틸나프탈렌으로 나타나고 있다. 이것은 메틸기 전자의 양의 유도효과(positive inductive effect)에 의한 결과로 해석된다. 따라서 전하이동착물은 이온화 전위가 작은 전자주개일수록 전하이동 착물 형성시 용이하다. 그러나 같은 온도와 용매에서 K_f값은 나프탈렌-클로라닐<α-메틸나프탈렌-클로라닐<β-메틸나프탈렌-클로라닐의 순서로 증가하고 있다. 즉, α-메틸나프탈렌은 β-메틸나프탈렌보다 I^D가 작기 때문에 α-메틸나프탈렌의 전하이동 착물의 K_f값이 커야하는데 오히려 작은 값으로 나타나고 있다. 이것은 K_f값이 전하이동 착물의 구성성분 분자들의 전자효과, 입체효과 및 환경효과에 의하여 복합적으로 좌우되므로 같은 환경조건에서는 입체적 장애 때문에 차이가 나타나는 것으로 해석된다. 이 이유를 살펴보면 나프탈렌 및 클로라닐은 평면구조를 가지고 있다. 그리고 용액내에서 전자주개와 전자받개가 1 : 1 분자비로 착물이 형성될 때 전자주개와 전자받개의 분자배향(orientation)은 이들 분자 평면이 상호 평행한 위치로 가깝게 접근하여 전자전이가 일어난다고 보고되었다[18,19]. 그러므로 나프탈렌에 메틸기가 치환된 고리위에 전자받개가 평행으로 놓이는 것이 메틸기가 치환되지 않은 나프탈렌 경우보다 입체적 장애가 더 크듯이 α-메틸나프탈렌이 β-메틸나프탈렌보다 입체적 장애가 크게 되어서(α 또는 β-메틸나프탈렌의 미세한 이온화 전위 차이에 비해서) α-메틸나프탈렌과 클로라닐 전하이동 착물이 상대적 안정도가 더 크게 나타났다.

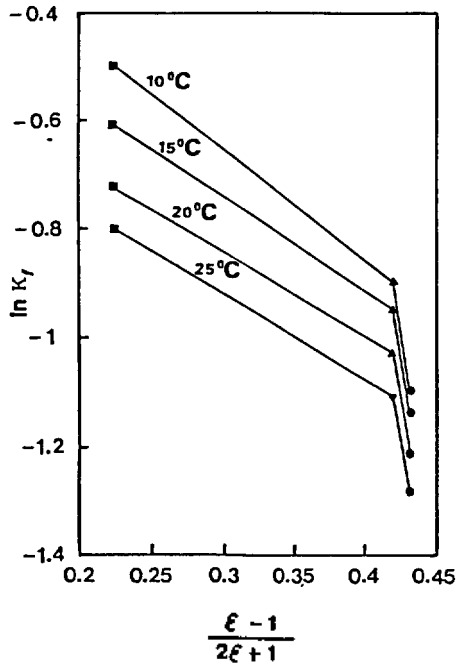

Fig. 6. Plots of $\ln K_f$ against $\varepsilon-1/2\varepsilon+1$ for β-methylnaphthalene-chloranil complex in several solvents at various temperatures. ● : $CH_2Cl\cdot CH_2Cl$, ▲ : CH_2Cl_2, ■ : $CHCl_3$.

열역학적 고찰. 전하이동 착물의 열역학적 성질(ΔH, ΔG, ΔS) 등은 착물의 결합세기 및 안정성을 알아내는데 유용한 자료가 된다. 일반적으로 전하이동 착물의 형성상수와 결합에너지는 대응관계를 이루는데 본실험에서도 *Table* 5에서 보듯이 용매의 극성이 적을수록 같은 온도에서 K_f값이 커짐에 따라

Table 4. Formation constant, molar absorptivity, and ionization potential of naphthalene, 1-methylnaphthalene, 2-methylnaphthalene, 1,2-dimethylnaphthalene, 2,3-dimethylnaphthalene, and 2,6-dimethylnaphthalene with chloranil in each solvent and temperature

Parameter	$K_f \times 10^3 (l \cdot mol^{-1})$																		$\varepsilon_\lambda (kcal \cdot mol^{-1})$																	
Donor	A			B			C			D			E			F			A			B			C			D			E			F		
Solvent / Temp. (℃)	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
10	220	243	339	284	309	543	333	407	608	618	679	964	617	660	981	535	660	878	514	517	448	693	646	521	605	537	461	529	499	429	508	474	617	530	631	595
15	215	227	314	271	280	516	320	388	545	574	621	885	574	604	897	497	599	819	523	514	447	675	653	505	589	521	452	528	493	425	502	472	611	530	634	597
20	213	217	292	250	271	459	298	358	485	535	585	801	532	561	811	467	555	744	498	507	446	676	630	517	588	520	468	523	490	419	501	466	607	529	624	595
25	189	216	271	236	243	420	278	331	450	506	529	738	500	521	748	439	518	693	535	482	446	667	612	520	587	523	468	517	489	414	500	462	601	522	612	592
I^D(eV)*	8.62			8.44			8.50			8.28			8.37			8.34																				

A: naphthalene, B: 1-methylnaphthalene, C: 2-methylnaphthalene, D: 1,2-dimethylnaphthalene, E: 2,3-dimethylnaphthalene, F: 2,6-dimethylnaphthalene, a: $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$, b: CH_2Cl_2, c: $CHCl_3$, *클로르포름 용매에서의 electron volt.

Table 5. Thermodynamic properties of complexes for naphthalene, 1-methylnaphthalene, 2-methylnaphthalene, 2,3-dimethylnaphthalene, 2,6-dimethylnaphthalene, and 1,2-dimethylnaphthalene with chloranil in each solvent at 20℃

Parameter	$K_f \times 10^2$ $(l \cdot mol^{-1})$						$\Delta G \times 10^2$ $(kcal \cdot mole^{-1})$						ΔH $(kcal \cdot mole^{-1})$						ΔS $(cal \cdot mole^{-1} \cdot deg^{-1})$					
Donor / Solvent	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F
$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	21	25	30	54	53	47	90	81	70	36	37	44	−1.1	−2.1	−2.1	−2.2	−2.3	−2.2	−6.9	−10	−9.4	−8.9	−9.2	−9.1
CH_2Cl_2	22	27	36	59	56	56	89	88	60	32	34	34	−1.3	−2.5	−2.3	−2.8	−2.7	−2.7	−7.4	−11	−10	−11	−10	−10
$CHCl_3$	29	46	39	80	81	74	72	45	55	13	12	17	−2.5	−3.0	−2.6	−3.3	−3.1	−3.4	−11	−12	−11	−12	−11	−12

A: naphthalene, B: 1-methylnaphthalene, C: 2-methylnaphthalene, D: 1,2-dimethylnaphthalene, E: 2,3-dimethylnaphthalene, F: 2,6-dimethylnaphthalene.

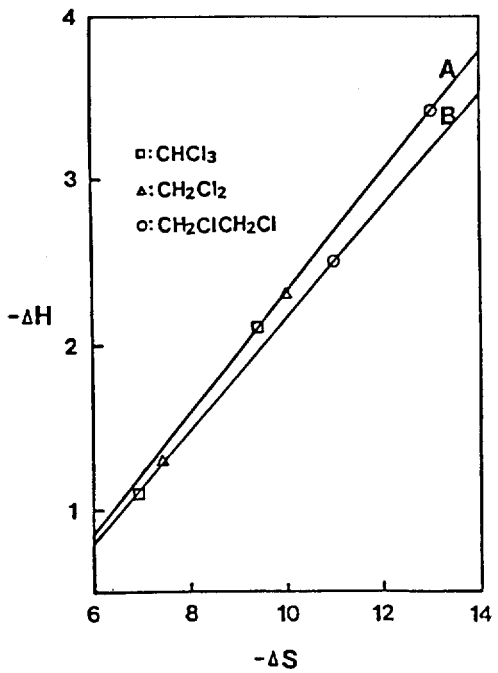

Fig. 7. Plots of $-\Delta H$ against ΔS for naphthalene-chloranil complex (B) and β-naphthalene-chloranil complex (A) in several solvents.

$|\Delta H|$ 값도 커짐을 알 수 있었다. *Fig.* 7에 나타난 바와 같이 이 직선관계가 이루어지고 있다. 이것은 $|\Delta H|$ 값이 증가하면 전하이동 착물의 결합성이 증가하여 각 성분 분자의 자유도가 감소하므로 ΔS값도 증가하기 때문이다. 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 극성이 적은 용매일수록 K_f값과 $|\Delta H|$ 값이 보다 큰 값을 가진다는 사실을 잘 설명해 주고 있다. 그리고 용매의 극성에 따른 온도 변화에 있어서 ΔG를 고찰하면 K_f값이 커짐에 따라 ΔG값이 작아지고 있다. 이것 역시 ΔG값은 작아지면 전하이동 착물 형성시보다 용이하다는 것을 말하여 주고 있다. *Table* 5에서, 각 용매에서 착물 형성에 따른 전자 주개의 메틸 치환기의 수가 증가함에 따라 $|\Delta H|$ 값 또는 K_f값이 증가하고 있다. 그리고 1,2- 또는 2,3-디메틸나프탈렌의 착물이 2,6-디메틸나프탈렌의 착물보다 더 큰 $|\Delta H|$ 값 또는 K_f값을 보여주고 있다. 이것은 1,2- 또는 2,3-디메틸나프탈렌은 치환기가 인접하여 있으므로 전자밀도는 한쪽으로 치우쳐서 주개능력 또는 Polar Character가 2,6-디메틸나프탈렌보다 커서 전하이동착물 형성이 용이하게 $|\Delta H|$ 또는 K_f값이 커지는 것을 알 수 있다. 이상에서 살펴본 바와 같이 전하이동 착물의 형성은 용매의 극성과 온도에 따라 많은 영향을 받으며, 아울러 치환기의 전자 및 입체효과에도 영향을 받는 것을 알 수 있다.

인 용 문 헌

1. G. Briegleb, "Electronene-Donator-Komplexe", Springer-Verlage, Berlin, 1961.
2. L. J. Andrew and R. H. Keefer, "Molecular Complex in Organic Chemistry", Holden Day, Inc., San Francisco, 1964.
3. J. Rose, "Molecular Complexes", Pergamon Press, London, 1967.
4. R. Foster, "Organic Charge-Transfer Complexes", p. 276, Academic Press, London and New York, 1969.
5. R. S. Mulliken and W. B. Person, "Molecular Complexes", A Lecture and Reprint Volume **23**, 115, Wiley-Interscience, New York, 1969.
6. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 600 (1950); **74**, 811 (1952); *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952).
7. E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3493 (1954); *ibid.*, **80**, 3253 (1958).
8. E. M. Kosower, J. C. Burback, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5838 (1956).
9. E. M. Kosower, J. A. Skorg, W. M. Schwartz, and J. M. Palton, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2188 (1960).
10. A. Ray and P. Mukerjee, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2183 (1966); *ibid.*, **70**, 2150 (1966); *ibid.*, **67**, 190 (1963).
11. R. Foster and P. Hanson, *Tran. Faraday Soc.*, **60**, 2189 (1964).
12. P. Millie, J. P. Malrein, J. Benaim, J. Y. Lallemard, and N. Julia, *J. Med. Chem.*, **11**, 207 (1968).
13. B. Sabourault, D. Abenhaim, and J. Bourdais, *J. Heterocyclic Chem.*, **1**, 241 (1976).
14. G. Briegleb, J. Czekalla, A. Physik, *Chem. Frankf. Ausg.* **24**, 37 (1969).
15. R. S. Mulliken and W. B. Person, *A. Rev. Phys. Chem.*, **13**, 107 (1962).
16. T. Nogami, K. Yoshihara, and S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **45**, 122 (1972).
17. J. N. Murrell, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5037 (1959).

18. H. Kuroda and T. Amano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 184 (1966).
19. S. Iwata, J. Tanaka, and S. Nagakura, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 894 (1965).
20. H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3978 (1948).
21. E. K. Kim and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4962 (1991); *ibid.*, *J. Org. Chem.*, **54**, 1692 (1989).