

DAEHAN HWAHAK HWOEJEE  
Vol. 11, Number 4, 1967  
Printed in Republic of Korea

## 아민과 有機 할로겐 化合物間의 Charge Transfer Complex 形成에 關한 研究(Ⅱ)

### Electron Acceptor 에 따른 Charge Transfer Complex 形成能에 關한 研究

原子力研究所 化學研究室

金 裕 善 · 吳 正 姬

(1967. 8. 3 受理)

### Charge-Transfer Complex Formation of Amines with Organic Halides(Ⅱ)

#### Complex Forming Tendency by Various Electron Acceptors

Atomic Energy Research Institute, Chemistry Division

YOU SUN KIM and JUNG HEE OH

(Received October 3, 1967)

#### Abstract

Various amines (Triethylamine, Diethylamine, Dimethylaniline, Pyridine and Diphenylamine) and electron acceptors (Carbontetrachloride, iodine monochloride and iodine) were reacted in the hexane solvent system to form a charge transfer complex in each case. The tendency of forming a charge transfer complex by these electron acceptors was proportional to the basicity of amines and the different type of complex was formed as the polarity of electron donor had markedly changed, which were identified by ultra-violet spectrophotometry. A correlation between the formation of complex and the basicity of amine and the polarity of electron acceptor was discussed.

#### 要 約

各種 아민(triethylamine, diethylamine, pyridine, diphenylamine, dimethylaniline)과 各種 Electron Acceptor ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{I}_2$ )를 Hexane 溶媒 存在下에서 作用시킨 結果 各各 Charge Transfer Complex 를 形成하였으나 그 形成能은 아민의 Basicity 上에 比例하였고 Electron Donor 의 Polarity 的 差가 를 带에는 다른 形式의 Complex 를 形成함을 紫外線 吸收 分光法으로 確認하였다. Complex 形成能과 아민의 Basicity 및 Electron Acceptor 의 Polarity 的 關係를 論하였다.

#### 序 論

앞서 한 研究<sup>(6)</sup>에서 Triethylamine 및 Diethylamine 等의 脂肪族 아민類와  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ 의 混合物을  $n$ -Hexane 에 溶解하고 各溶液의 紫外線 吸收 分光 스펙트럼을 檢查하여 본 結果 各各 長波長 領域의 Shift 를 보여 주었으며 계속 研究한 結果 Charge-Transfer Complex 를 形成함을 알았다. 著者들은 이 結果를 考察하는 데 있

어서 아민의 種類 및 有機 할로겐의 Electronegativity 的 差異에 따라 Complex 的 生成形式에 差異가 있을 것이라고 아민의 立體構造에 依하여서도 상당한 關聯이 있음을豫測한 바 있다. 文獻에 依하면  $\text{I}_2$  와 Triethylamine<sup>(6)</sup>,  $\text{I}_2$  와 Pyridine<sup>(1), (3)</sup>,  $\text{ICl}$  와 Pyridine<sup>(2)</sup>, 等의 反應系에서 各各 Charge-Transfer Complex 를 形成한다고 하였으나 여러 種類의 아민과 할로겐化合物 사이의 Complex 形成 傾向을 綜合的으로 檢討한 것은 보고되어 있지 않다. 著者들은 이러한 文獻을 參考로하여 各

種 아민의 Basicity 및 立體構造와 Electron Acceptor의 Polarity 가 Charge Transfer Complex 形成에 미치는 影響을 檢討하여 보고자 하였다. 使用한 Electron Acceptor로 써는 試藥 關係上  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{ICl}$  만을 擇하였다.

使用한 아민으로는 脂肪族 및 芳香族 아민을 擇하였다. 特히 芳香族 아민은 아민의 電子密度와 芳香核의 電子密度間의 相互強度에 따라 Charge-Transfer Complex 形成過程에 差異가 있을 수 있을 것이며, 共鳴效果, 立體效果 等으로 興味 있는 結果를 보여줄 것으로 生覺하였다.  $\text{I}_2$  및  $\text{ICl}$  과 같은 Electron Acceptor 와 芳香族 아민 사이의 Complex 形成에 關하여서는 이미 研究論議된 바 있으며<sup>(4)</sup> Diethylamine 과 같은 化合物에서는 窒素原子의 電子密度가 化合物內의 芳香族의 電子密度보다 더 크다는 것이 報告되어 있어<sup>(7)</sup> 著者들은 이 差異가 Charge-Transfer Complex에 如何히 影響되는가를 檢討하고자 하였다.

모든 實驗의 方法은 前實驗<sup>(6)</sup>과 同一하며 1:1分子 Complex 形成能과 Complex Type에 關하여서는 前과 같이 Hildebrand<sup>(8)</sup> 方法에 依하여 檢討하였다.

## 實 驗

### (A) 試 藥

前實驗<sup>(6)</sup>에 使用했던 것과 同一하며 새로入手한 아민은 一級試藥(Wacko Chemical)을 使用,  $\text{I}_2$ ,  $\text{ICl}$  은 중류精製하였고  $n\text{-Hexane}$  은 精製하여 紫外線 Back

Table 1. Formation Constants of a Charge Transfer Complex in Amine-Halogen Compound System

$\lambda (\text{m}\mu)$	Amine	Acceptor	$K^* \cdot \epsilon_c^{**}$	$K$ l/mole
275	Diethylamine	$\text{I}_2$	$1.67 \times 10^3$	0.67
285	"	$\text{ICl}$	$1.65 \times 10^4$	(a) 13.6
280	"	$\text{CCl}_4$	5.70	-
280	Triethylamine	$\text{I}_2$	$3.45 \times 10^4$	245
285	"	$\text{ICl}$	$1.16 \times 10^6$	4.64
300	"	$\text{CCl}_4$	7.48	(b)-
295	Pyridine	$\text{I}_2$	$8.50 \times 10^3$	13.6
275	"	$\text{ICl}$	$7.0 \times 10^4$	(c) 98.2
285	D. P. A.	$\text{ICl}$	$7.77 \times 10^6$	6210
285	"	$\text{CCl}_4$	50	-
285	D. M. A.	$\text{I}_2$	-	(d) -
		$\text{ICl}$	-	(e) -
		$\text{CCl}_4$	$8.7 \times 10^2$	130

\*  $K$ : equilibrium constant at  $25^\circ\text{C}$

\*\*  $\epsilon_c$ : extinction constant of a complex

(a) At  $= 300\text{m}\mu$ ,  $K$  is 13.8

(b) At  $= 280\text{m}\mu$ ,  $K$  is 0.096

(c) At  $= 295\text{m}\mu$ , the plot becomes a curve

(d) At all wave length region the pot shows a curve.

(e) At all wave length region the pot shows a curve.

Ground 을 檢查한 다음 使用하였다.

### (B) 紫外線 吸收의 測定

$\text{ICl}$  은  $4.08 \times 10^{-4}$  mole/l 의  $n\text{-Hexane}$  Soln 의 Stock Soln 을 使用, Triethylamine 은  $7.21 \times 10^{-4}$  mole/l, Dieth-

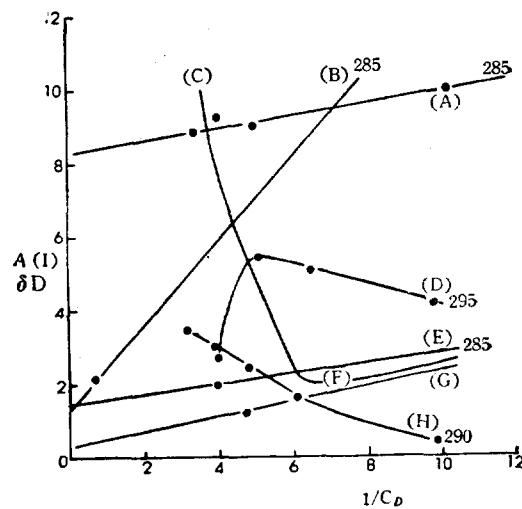


Figure 1. Plot of  $A(l)/\delta D$  vs.  $1/C_D$  for the Mixture of Amine and Halogen Compound (Iodine Monochloride)

(A) Diethylamine at  $\lambda = 285\text{m}\mu$ .

(B) Diphenylamine 285 "

(C) Dimethylaniline 300 "

(D) Pyridine 295 "

(E) Pyridine 275 "

(F) Triethylamine 285 "

(G) Dimethylaniline 290 "

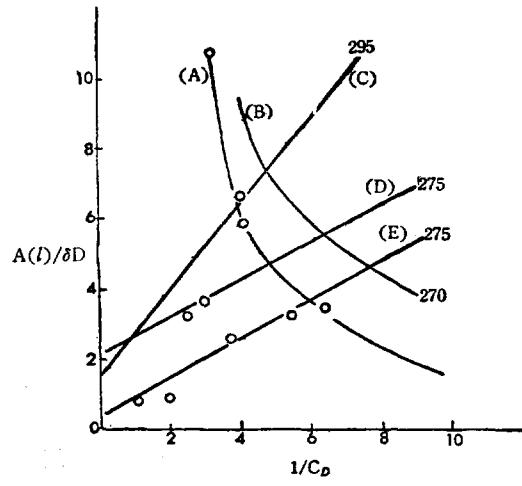


Figure 2. Plot of  $A(l)/\delta D$  vs.  $1/C_D$  for the Mixture of Amine and Iodine

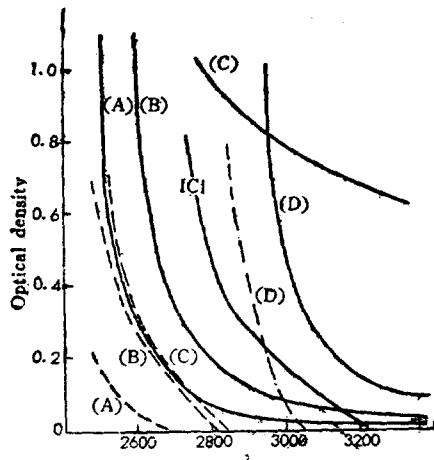
(A) Dimethyl aniline at  $\lambda = 285\text{m}\mu$ .

(B) Pyridine 270 "

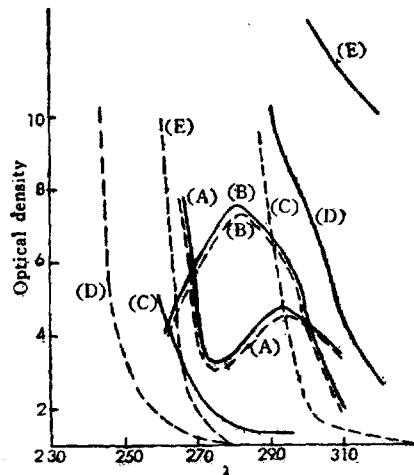
(C) Pyridine 295 "

(D) Triethyl amine 275 "

(E) Diethyl amine 275 "



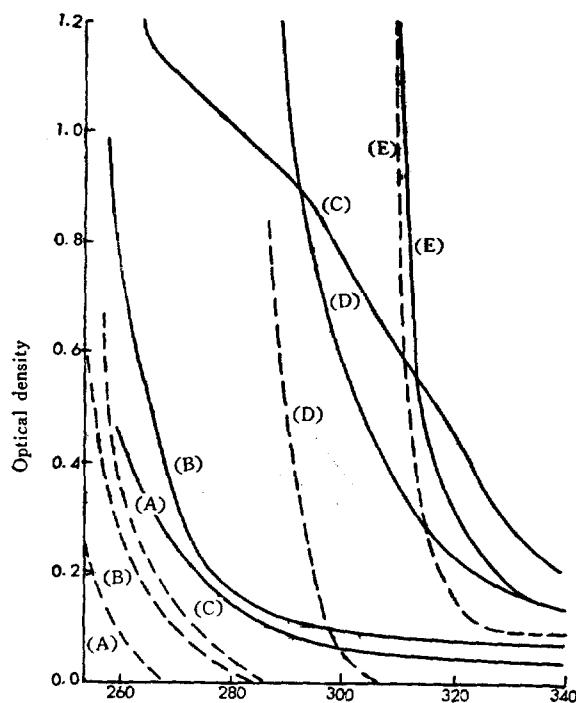
**Figure 3. Spectra of Mixtures of Iodine Monochloride and Amines.** (A) Diethylamine, (B) Triethylamine, (C) Piperidine and (D) Pyridine  
Dotted lines indicated the spectra of amine alone in *n*-hexane solvent



**Figure 5. Spectra of Mixtures of Carbontetrachloride and Amines;**  
(A) Dimethylaniline, (B) Diphenylamine, (C) Pyridine, (D) Diethylamine, and (E) Triethylamine  
Dotted lines are the spectra of amines alone in *n*-Hexane.

ylamine 은  $9.69 \times 10^{-1}$  mole/l, I<sub>2</sub> 은  $3.80 \times 10^{-4}$  mole/l, Pyridine 은  $9.93 \times 10^{-3}$  mole/l, N, N-Dimethylaniline 은  $3.18 \times 10^{-2}$  mole/l, CCl<sub>4</sub> 는 10.3mole/l, Diphenylamine 은  $1.87 \times 10^{-4}$  mole/l 의 Stock Soln 을 각각 사용하였다. 이들 Stock Soln 을 1/10 로 Dilute 하고 아민과 각종의 할로겐과의混合溶液을 만든 다음 Beckman D. U Spectrophotometer 를 사용하여 1cm Silica Cell 을 써서 *n*-Hexane 을標準試料로 삼고 紫外線 吸收 Spectra 를 测定하였다.

### 結果

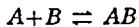


**Figure 4. Spectra of Mixtures of Iodine and Amines;**  
(A) Diethylamine, (B) Piperidine, (C) triethylamine, (D) Pyridine, and (E) Diphenylamine.  
Dotted lines are the spectra of amine alone in *n*-hexane.

Diethyl 및 Triethylamine, Pyridine, D. P. A. D. M. A 等의 아민과 I<sub>2</sub> 과 ICl 과의混合物을 *n*-Hexane에 溶解시켜서 만든 溶液의 紫外線 吸收 Spectra 를 各種 아민의 單獨 Spectra 와比較하여 그린 것이 그림 3, 4, 5에 表示되어 있다. 이 그림에 보여주는 바와 같이 ICl I<sub>2</sub>의 경우에 各 아민과混合溶液의 Spectra 를比較해 볼 때 程度의 差異는 있으나 長波長 領域으로 모든 아민의 Spectra 가 移動하고 있다. CCl<sub>4</sub>의 경우 Pyridine 을 제외한 모든 아민은 그 Spectra 가 長波長 領域으로

(AB), (A), (B); 아민 할로겐 흡합물, 아민, 할로겐의 Hexane soln 內의 濃度  
 $e_a, e_b, e_c$ ; 아민 할로겐化合物, complex, extinction coeff.  
(A°), (B°); 아민 할로겐 化合物의 초기 농도

Shift 가 일어나고 있다. 이들 混合液의 吸收 Spectra 의 長波長 領域으로의 移動이 아민과  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{I}_2$  및  $\text{ICl}$  사이에 일어난 Lewis Acid-Base 의 相互作用에 依한 1:1 Charge Transfer Complex 生成에 起因한다고 가정한다면



이 反應의 反應定數  $K$ 를 Hildebrand 氏 法에 依하여 Shift 된 長波長 領域에서 計算하여 보면 各 濃度에서 그 값이 거의 一定值에 가깝다. 가장 좋은 一定值의  $K_{\text{eq}}$  값을 주는 波長 部分에서 Benesi-Hildebrand 兩氏의 方法에<sup>(4)</sup> 依해  $A(l)/\delta D$ 를  $1/C_D$ 에 對해 Plot 하면 各各의 경우 그림(1-2)에 表示한 바와 같다. 그림에서 보여주는 바와 같이 Plot 된 線은  $1/C_D$  축에 對해 平行한 경우도 있고 상당한 경사를 보여주는 경우도 있다.

Diethylamine, Triethylamine Pyridine 와의 Complex 는 Hildebrand 式의 Plot에서 Slope 를 보여주고 있다. Diphenylamine의 경우는 測定值가 Negative Value 를 나타내 주고 있다.

D. M. A의 경우는 Curve 를 나타내 주고 있다. ICl 과 各 아민 사이의 Complex 인 경우는 Diethylamine 과 Triethylamine Pyridine 은 비슷한 程度의 Slope 를 보여 주고 Diphenylamine 은 상당한 경사를 나타내고 있다. D. M. A의 경우는 Curve 를 보여준다.  $\text{CCl}_4$  와 아민과의 Plot 에서는 Triethylamine 과 Diethylamine 은 原點에 거의 수렴하며 D. M. A의 경우도 Slope 가 상당히 큰 값을 보여 주고 거의 原點에 가깝다. 이들 여러 경우에 對해서 最小 自乘法에 依해서  $K$  값을 求해 보면 表 1에 보여준 바와 같다.

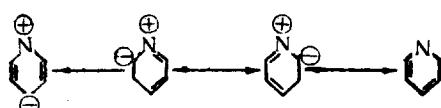
### 討 議

Diethylamine의 경우 ICl 과의 Complex 는  $\text{I}_2$ 의 Complex 와 마찬가지로 아민 單獨의 紫外線 吸收領域보다 Red Shift 를 보여주며 Hildebrand 氏의 方法에 依한 Plotting 으로부터 알 수 있는 바와 같이 Slope 를 보여주고 좋은 Linearity 를 보여준다. 이 아민과 ICl,  $\text{I}_2$  및  $\text{CCl}_4$  사이에 生成된 Complex 의 Plotting 과  $K$  값을 比較해 보면  $\text{ICl} > \text{I}_2 > \text{CCl}_4$  의順序로 Complex 를 形成하는 경향이 감소함을 알 수 있다.  $\text{CCl}_4$ -Diethylamine 系에서는 Complex Plotting 이 短波長 領域에서는 原點에 收斂함으로 Hildebrand 氏等의 提議에 立脚한다면 Contact 型 Complex 가 生成하는 것같이 보이고 長波長 領域에서는 原點以上의 點에 收斂하나 거의 原點에 가까워서 弱한 Charge Transfer Complex 가 生成된다고 볼 수 있다. 따라서 이 反應系에서는 二型의 Complex

가 混成한다고 할 수 있다. Polarity 가 強한 Electron Acceptor( $\text{I}_2$ ,  $\text{ICl}$ )에서는 이러한 現象을 觀察할 수 없었으며 이 反應系에서는 長波長 領域에서 Complex Plotting 이 原點 以上에서 收斂하였고 그 Slope 도쳤었다. Triethylamine의 境遇에서도  $K$ 의 값이  $\text{I}_2$ 의 경우가  $\text{ICl}$ 의 Complex 보다 큰 값을 보여주고 있다. 특히  $\text{ICl}$ 系에서는 Complex Plotting 的 Slope 가 거의 없고 횡축에 平行에 가까움을 나타내고 있다. 이 現象으로 보아서 Polarity 가  $\text{I}_2$  보다 強한 Electron Acceptor 인  $\text{ICl}$ 系에서는 True Complex 에 가까운 型式의 Complex 反應을 보여주는 것으로 生覺된다. 即 Triethylamine 과  $\text{CCl}_4$ 의 反應系에서 앞서 研究된 바에 依하면<sup>(5)</sup> 短波長 領域에서 Charge-Transfer Complex 型 Complex 生成이 되나  $K$  값이 적었고 長波長 領域에서는 本研究에서 觀察하였듯이 Contact Complex 가 形成되고 있어 이 아민系에서는  $\text{CCl}_4$ 의 境遇 二型의 Complex 가 混成함을 나타내고 있다. 이 實驗 結果는 앞서 한 研究에서<sup>(6)</sup> 豫想한 觀點 即 Amine 과 Acceptor 의 電子的 性質에 따라 Complex 的 形成能에 限界가 있다는 觀點을 肇바침하여 주는 것이다.

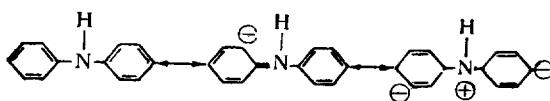
以上 脂肪族 아민의 實驗 結果만으로는 Electron Acceptor 的 作用을 說明하기 곤란하였음으로 實驗을 擴張시켜 芳香族 아민과의 Complex 形成을 調查하여 보았다. 이 反應系에서는 芳香族의  $\pi$ -Electron 및 窒素原子의 電子系가 共存하고 있는 關係로 Complex 形成이 복雜하였으나 이미 報告된  $\text{I}_2$ , ICl 과의 芳香族核의 Complex 形成結果<sup>(4)</sup> 및 本研究結果인 脂肪族 아민과의 反應을 함께 考察할 때 興味 있는 結果를 보여주고 있다. 한편 앞서 觀察한 脂肪族 아민과의 實驗 結果를 說明하는 데에도 도움이 되었다. Pyridine의 경우 ICl 과  $\text{I}_2$  와의 Complex 는 여러 波長에서  $C(l)/A$ 를 Hildebrand 氏法으로 Plot 하여 보았드니 여러 가지 複雜한 形態가 나타났다. U. V. Spectra 自身은 Red Shift 를 보여줌으로 Charge Transfer Complex 를 形成하는 것을 判斷할 수 있었으나 Hildebrand 氏法에 依한 Plot 가 複雜함으로 文獻에 報告한 바와 같이<sup>(1), (2)</sup> 1:1, 1:3 等의 여러 가지 Complex 가 混成함을 觀察할 수 있었다. 그러나 1:1 Complex 로 生覺되는 波長領域의 Complex Plot 는相當한 Slope 를 갖고 있음으로相當量의 1:1 Charge-Transfer Complex 가 生成되고 있음을 보여주고 있다. Pyridine 分子內에는 Complex 를 形成할 수 있는 位置가 N 와 pyridine 核에 있는  $\pi$ -Electron 的 두 가지 있어서 一律的으로 어느 한쪽에만 acceptor 가 結合한다고 生覺할 수 없다. 특히 Pyridine 分子는 아래와 같은 共鳴에 依해 Pyridine 自身의 Basicity 가 弱화되어 있으나  $\text{I}_2$ , ICl 과 같은 強한 Acceptor 와는 Charge-Transfer Com-

plex 를 形成할 可能性이 있음으로 여러 가지의 Complex 가 나타난다고 볼 수 있다. 그러나  $\text{CCl}_4\text{-Pyridine}$  系에서 그 UV Spectra 에서 볼 수 있는 바와 같이 오히려



短波長으로의 Shift 가 일어나므로 Charge-Transfer Complex 를 전혀 形成하지 않는 것으로 보이는데 이것은  $\text{CCl}_4$  가 弱한 Acceptor 이어서 Pyridine 核 및 窒素原子와 Complex 를 形成하지 못함을 말한다. Pyridine 과  $\text{I}_2$ , 및  $\text{ICl}$  系에서는 Complex Formation 에 있어 K 값이 Diethyl 및 triethyl amine 의 것보다 크므로 (表 1) Pyridine 的 窒素原子의 Electron Donation이 Diethyl 및 triethyl amine 的 것보다 크다고 判斷할 수 있으므로 이 結果로 보아서  $\text{I}_2$ ,  $\text{ICl}$  은 Pyridine 的 窒素原子보다는 主로 Pyridine 核 自身과 Complex Formation 한다고 볼 수 있다. Pyridine 的 窒素原子의 電子가 共鳴에 依하여 Pyridine 核에 Diffuse 되어 있는 것은 여러 가지 다른 實驗事實에 依하여서도 證明되고 있다.

Diphenylamine 은 그 分子構造가 두 개의 Benzene 核과  $-NH$  로 되어 있고 芳香核과 窒素原子兩側에서 Electron Donation 할 수 있으므로 1:1 以外의 여러 가지의 Complex 를 形成하리라고豫想하였으나  $\text{ICl}$  과 같은 강한 Acceptor 와만 Charge-Transfer Complex 를 形成하고  $\text{I}_2$  나  $\text{CCl}_4$  와는 Complex 를 形成하지 않았다. 分子內의 窒素原子만을 고려한다면 N-의 basicity 가 대단히 작고兩側에 있는 큰 核으로 因한 Steric-Effect 로 Complex 形成이 방해되어 있다고 生覺할 수 있다. 한편 Diphenylamine 的 窒素原子의 電子密度는 2 個의 芳香核과의 共鳴效果에 依하여 芳香核에 diffuse 될 可能성이 있다.



그러나 Diphenylamine 分子 中에는 Benzene 이 두 개 있으므로 이것이  $\text{I}_2$  or  $\text{ICl}$  과 같은 強한 Acceptor 와 Complex 를 形成할 수 있을 것으로豫想되었으나 實驗結果, Complex 的 生成이 거이 觀察되지 못하였음으로

이 點에 對하여서는 穏연하지 못하였다. 著者들의 考察로서는 Diphenylamine 的 分子全體의 立體配置上 2 個의 芳香核과 窒素가結合되어 있음으로 Complex 形成에 充分한 立體要件(Steric Requirement)을 滿足시켜 주지 못함에 起因된다고 生覺된다.

Dimethylaniline 的 實驗結果를 보면 이 考察의妥當性을 間接的으로 確證하여 주고 있다. Dimethylaniline은 Hildebrand Plot 上에서는  $\text{CCl}_4$  와는 1:1 의 Charge-Transfer Complex 를 形成한다. 이것은 N-Base 의 Basicity 가 Benzene 核보다 상당히 커서 D.P.A 나 Pyridine 的 경우와 달리  $\text{CCl}_4$  와 같은 비교적 약한 Acceptor 와도 Charge Transfer Complex 를 이룬다고 본다.  $\text{I}_2$  나  $\text{ICl}$  的 경우는 直線이 아니고 曲線을 나타내고 있는 것을 보아 N-원子와 상당한 Complex 를 形成하는 外에도 강한 Acceptor 인  $\text{I}_2$  나  $\text{ICl}$ 에 對해서는 Benzene 核과 Complex 를 形成하기 때문에 1:1 以外에 여러 가지 即 1: $n$  的 Complex 가 生긴다고 본다. 即 Dimethylaniline 的 경우는 Benzene 核에 對한 Complex 生成에 充分한 立體要件를 가추고 있고 Diphenylamine 보다는 立體 방해가 작아서 Complex 生成이 可能함을 말한다. 같은 種類의 Acceptor에 對해 아민들의 Complex 形成 경향을相互比較하여 보면 Triethylamine 과 Diethylamine에서는 Triethylamine 이 Diethylamine 보다 1:1 Charge-Transfer Complex 를 더 잘 만든다고 볼 수 있다. 電子密度를 보면 Triethylamine 이 Diethylamine 보다 Basicity 가 強하지만 Triethylamine 이 立體的 방해가 Diethylamine 보다 커서 그 Basicity 가 Diethylamine 보다 작다는 것이 從來의 觀點이다. Complex 形成 反應에서는 이 觀點과相反되고 있으며 이것을 說明하는 데 있어 著者들은 Charge Transfer Complex 的 Bond Length 가 Normal Covalent Bond 보다 길어서 Steric Effect 를 적게 반기 때문이라고 考察하였다. 文獻을 참조한結果 Triethylamine 的 경우  $\text{I}_2$  와의 Charge-Transfer Complex Bond 的 길이가 Covalent Bond Length 와 Van der Waals Radii の 中間點에 位置한다는 것이 報告되고 있음을 알았으나<sup>(6)</sup>  $\text{I}_2$  以外의 Acceptor에 對한 Data 는 報告된 것이 없었다. Pyridine이나 Diphenylamine 또는 D.M.A 와 같이 Benzene核이 分子內에 存在할 때는 Aliphatic Amine 的 경우보다는 더욱 복잡하여 Acceptor에 따르는 Complex 形成能을 比較하기 困難하였으나 1:1 Complex 뿐만 아니라 acid로 作用하는 Acceptor의 強度에 따라 1: $n$  型의 Complex 를 同時에 生成된다는 것을 確認할 수 있었으며 分子의 立體構造에 따라 Complex 形成能에 差異가 있음을 確認할 수 있었다.

即 각 Acceptor 가 받는 立體방해 效果가 Complex bond의 길이에 따라서 각각 다르다고 가정하여야만 說

明될 수 있는 實驗的 事實을 얻을 수 있었다.

### 結 論

Complex 形成反應에서 Base 인 Amine 과 Acid 인 Halogen 化合物 사이의 相互間의 Basicity 와 Acidity 의 強弱에 따라 그 生成能과 Complex 形式이 (True Charge-Transfer and Contact Complex) 다르다고 볼 수 있으나 Pyridine 및 芳香族 아민의 경우를 본다면 Complex 形成에 있어 Electron Donating 및 Electron Accepting 的 效果 以外의 Complex 生成에 必要한 Steric-Requirement 가 큰 要因이 되고 있다. 이하한 Steric-requirement 에 각 Complex Bond 的 Bond Length 가 亦는 영향을 미치고 있다고 考察된다. Complex Bond 的 Bond Length 는 Electron Acceptor 的 立體構造 및 Molecular Orbital 에 依하여 각各 다를 것이豫想된다. 本實驗 結果에 依하면 같은 아민에 있어서 Acceptor 的 電子構造以外의 原因에 따라서도 反應度에 差異가 있었다. 이하한 結果는 Complex Bond 的 길이가 Acceptor 的 種類에 따라 각各 다르다고 생각하여야만 說明이 可能한 것이다. 現在 까지의 實驗만 가지고서는 이러한 觀點을 完全히 確證할 수 있었다고는 할 수 없으므로 앞으로 綜合的인 研究를 더 進行시켜 Complex 生成能과 Bond Length 的 相互間의 關聯性을 더 実明하고자 한다. 卽 各 Acceptor

와 아민의 窒素原子間에서 生成되는 Charge Transfer Complex Bond 的 길이를 그 構造와 關聯시켜 實驗的으로 測定하여 보고자 한다.

### References

- (1) N. J. Rose and Russel S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6138 (1959)
- (2) H. Yada, J. Tanaka, and S. Nagakeisa: *Bull. Chem. Soc., Japan*, **33**, 1660~7 (1960)
- (3) O. Hassed and H. Hope: *Acta. Chem. Scand.*, **15**, 407~16 (1961)
- (4) S. U. Choi et al: *J. Korean Chemical Society*, **10**, 46 (1966)
- (5) D. P. Stevenson and G. M. Coppering: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 149 (1962)
- (6) S. Kobil et al: *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3905 (1966)
- (7) R. D. Whittaker, Jr. C. W. Hickman and J. R. Ambnase: *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, **17**, 254~6 (1961)
- (8) Y. S. Kim and J. H. OH: This Journal Vol. 11 159 (1967)