

피리딘과 할로겐 또는 할로겐간 화합물 사이의 전하이동 착물생성에 관한 열역학적 연구

權五千[†] · 景鎮範 · 崔琪俊
한양대학교 이과대학 화학과
(1982. 7. 7 접수)

The Thermodynamics of the Formation of Pyridine-Halogen and Interhalogens Charge Transfer Complexes

Oh Cheun Kwun[†], Jin Burm Kyong and Kee Joon Choi
Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea
(Received July 7, 1982)

요 약. 피리딘과 요오드, 일브롬화요오드 및 일염화요오드 사이에 생성되는 전하이동 착물을 사염화탄소 용액내에서 자외선 분광 광도법을 사용하여 연구한 결과 $C_5H_5N \cdot I_2$, $C_5H_5N \cdot IBr$ 및 $C_5H_5N \cdot ICl$ 형의 1:1 분자 착물이 생성됨을 알았다. 이들 착물 생성에 대한 흡수최대는 온도가 상승함에 따라 blue shift 되므로 이를 고려하여 각 온도에서의 평형 상수와 흡광계수를 구하였다. 이 값으로부터 이들 착물 생성에 대한 ΔH , ΔG 및 ΔS 의 열역학적 파라미터를 산출하였다. 이 결과 착물의 상대적 안정도가 다음과 같은 순서로 됨을 알 수 있었다. $C_5H_5N \cdot I_2 < C_5H_5N \cdot IBr < C_5H_5N \cdot ICl$, 이 순서는 피리딘에 대한 그들의 상대적 산성도를 의미하며 전자수용체의 편극율 및 할로겐 원자의 전기 음성도의 차이에 의하여 설명될 수 있다.

ABSTRACT. Ultraviolet spectrophotometric investigations were carried out on the systems of pyridine with iodine, iodine monobromide and iodine monochloride in carbon tetrachloride. The results reveal the formation of the one to one molecular complexes of the type, $C_5H_5N \cdot I_2$, $C_5H_5N \cdot IBr$ and $C_5H_5N \cdot ICl$. Considering λ_{max} according to the formation of charge transfer complexes has the blue shift with the increasing temperatures (25, 40, 60 °C) the equilibrium constants K and molar absorptivities ϵ of complexes were obtained. From these values, the thermodynamic parameters ΔH , ΔG and ΔS for the formation of the above charge transfer complexes were obtained. These results indicate that the relative stabilities of iodine, iodine monobromide and iodine monochloride complexes with pyridine increase in the order, $C_5H_5N \cdot I_2 < C_5H_5N \cdot IBr < C_5H_5N \cdot ICl$. This may be a measure of relative acidity of halogen and interhalogen toward pyridine and can be explained by the polarizabilities of electron acceptors and the difference of electronegativities of halogen atoms.

서 론

Benesi와 Hildebrand¹가 처음으로 사염화탄소

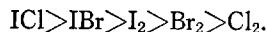
용매내에서 벤젠과 요오드 사이의 분자 착물을
분광학적 방법에 의하여 연구하기 시작하였고

그 이후 Keefer와 Andrews^{2~4}는 같은 방법으로

전하이동 촉물에 대한 열역학적 연구를 시작하였다. 분광학적 데이타를 이용하여 전하이동 촉물 생성에 대한 평형상수는 지금까지 Benesi와 Hildebrand가 제안한 방법이나 다른 연구자에 의해서 수정된 방법^{5~11}으로 산출되었는데 이들은 온도 변화에 따른 분자 촉물생성에 대한 흡수최대의 shift에 대하여는 고려하지 않았다. Mulliken과 Reid⁷에 의하면 *n*-헵탄내에서 피리딘과 요오드와의 용액은 25 °C에서 235 nm에서 흡수최대를 나타냈으며 이러한 흡수최대는 용액 내에서 피리딘과 요오드가 1:1 분자 촉물을 생성하는데 기인한다고 보고하였다. 또 Krishna⁸등은 *n*-헵탄내에서 피리딘과 요오드 분자촉물이 236 nm에서 흡수최대를 나타냈으며 그때의 촉물의 평형상수 $K_c = 160.5 \text{ } l \cdot \text{mole}^{-1}$ 을 얻었고 이들 촉물 생성에 대한 열역학적 함수의 값은 $\Delta H = -7.47 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$, $\Delta G = -3.03 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$, $\Delta S = -14.9 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ 이 됨을 보고하였다. 그리고 Bist와 Person⁹은 *n*-헵탄내에서 이들 촉물 생성에 따른 평형상수는 25°C에서 $K_c = 132 \text{ } l \cdot \text{mole}^{-1}$ 을 얻었고, Popov와 Rygg¹⁰는 사염화탄소 용액 내에서 $K_c = 101 \text{ } l \cdot \text{mole}^{-1}$ 을 얻었다. 그외에 Maki와 Plyler¹¹는 시클로헥산내에서 이들 촉물에 대하여 25 °C에서 $K_c = 107 \text{ } l \cdot \text{mole}^{-1}$ 을 얻었다.

이들은¹⁰ 피리딘과 일브롬화 요오드 촉물 생성에 대하여는 $K_c = 12937 \text{ } l \cdot \text{mole}^{-1}$, 그리고 피리딘과 일염화요오드 촉물 생성에 대하여는 $K_c = 483092 \text{ } l \cdot \text{mole}^{-1}$ 을 얻었다. 이상과 같이 보고된 결과들은 서로 잘 일치되지 않고 있다. 따라서 실험 방법을 보완하여 사염화탄소 용액 중의 피리딘과 할로겐(요오드, 브롬 및 염소) 및 할로겐간 화합물(일브롬화요오드, 일염화요오드) 사이에 생성되는 분자촉물을 온도 변화에 따른 흡수 최대의 blue shift^{12~15}를 고려하여 여러 농도와 온도의 범위에 걸쳐서 용액의 흡광도를 측정함으로써 촉물의 평형상수와 흡광계수를 구하고 이로부터 이들 촉물 생성에 대한 열역학적 파라미터를 구하였다. 그러나 피리딘과 브롬 및 염소사이의 분자촉물은 생성되지 않았으므로 본 연구에서는 피리딘-요오드, 피리딘-일브롬화요오드 및 피리딘-일염화요오드의 1:1 분자 촉물

생성에 대하여 연구하게 되었다. 벤젠과 할로겐 및 할로겐간 화합물 사이의 촉물 형성에 따른 평형상수의 상대적 안정도는 다음과 같은 순서로 되고 있음을 보고하였다¹⁶.



그리고 폴리메틸벤젠과 할로겐 및 할로겐간화합물 사이의 촉물 생성의 상대적 안정도도 위와 같은 순서로 됨을 보고 하였다^{15, 17, 18}. 따라서 본 연구는 사염화탄소 용액내에서의 피리딘과 할로겐 및 할로겐간 화합물의 촉물 생성에 대한 상대적 안정도에 대하여 확장 연구하고 전 연구자들의 실험 결과와 비교 검토하였다.

실 험

시료. 사염화탄소 (Reagent Grade, Merck, Germany)는 무수염화 칼슘으로 탈수하고 Todd Columm에서 분별 증류하여 정제하였다. 그 때의 비접과 굴절률은 76.5 °C 및 1.4601²⁰이었다. 피리딘, 요오드 (Super pure Grade, Merck, Germany), 일브롬화요오드 (Extra-pure Grade, Kishida, Japan) 및 일염화요오드 (Extra-pure Grade, Hayash, Japan)는 정제하지 않고 사용하였다.

용액의 제조. 피리딘 용액은 미리 계산된 양을 피펫으로 취하여 용량 플라스크에 넣은 다음 사염화탄소 용매를 눈금까지 채워서 만들었고, 요오드, 일브롬화요오드 및 일염화요오드는 사염화탄소 용매가 들어있는 용량 플라스크에 넣어서 완전히 용해된 것을 확인한 다음 사염화탄소 용매를 눈금까지 채워서 임의의 농도의 저장 용액을 만들고 사용할 때마다 필요한 농도로 뜯혀서 사용했다. 모든 용액의 제조는 실온 암실에서 행하였으며 용액내에서 일어날지도 모르는 어떤 광화학 반응이라도 방지하기 위하여 용액이 들어있는 플라스크를 모두 검은 종이로 둘러쌌다.

분광학적 측정. 사염화 탄소내의 피리딘, 요오드, 일브롬화요오드 및 일염화요오드 용액의 흡광도는 blank로서 용매인 사염화탄소를 사용하여 260~600 nm의 광장범위에 걸쳐서 측정하

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

Temp. (°C)	I ₂			IBr			ICl		
	λ_{\max} (nm)	K_c	ϵ	λ_{\max} (nm)	$K_c \cdot 10^{-2}$	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	λ_{\max} (nm)	$K_c \cdot 10^{-3}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
25	422	109.4	730	359	104.9	910.9	301	423.2	186.1
40	421	60.8	727	358	44.0	731.1	300	143.3	184.6
60	420	33.2	710	357	13.5	696.0	299	43.2	183.9

K_c in $l \cdot \text{mole}^{-1}$.

였다. 파리딘 용액을 할로겐 및 할로겐간 화합물 용액과 1:1의 부피비로 혼합한 후 흡광도를 측정하였다. 이때는 blank로서 혼합용액과 같은 농도의 파리딘 용액을 사용하였다.

용액의 농도는 파리딘 $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ mole} \cdot l^{-1}$, 할로겐과 할로겐간 화합물은 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ mole} \cdot l^{-1}$ 범위로 정하여 측정하였다.

흡광도의 측정은 Bausch & Lomb spectronic 505와 테프론 마개가 달린 10 mm 석영 cell (Hellma Co. No. 110-QS)의 한조를 사용하고 실험 온도는 25, 40, 60 °C로서 cell은 ± 0.1 °C 범위 이내의 항온조에 연결되어 순환되는 물에 의하여 유지시켰다. 이때 각 온도에서 측정된 착물의 흡수 최대가 나타나는 파장을 Table 1에 종합하여 나타냈다.

결과 및 고찰

전하이동 착물생성에 대한 평형상수와 흡광계수의 계산. 사염화탄소내의 파리딘, 요오드, 일브롬화요오드 및 일염화요오드의 각 용액에 대한 흡수 스펙트럼은 300~400 nm 부근에서 흡수 최대가 나타나지 않았지만 파리딘과 요오드, 일브롬화요오드 및 일염화요오드의 각 혼합용액은 300~400 nm 부근의 파장범위에서 흡수최대가 관측되었다. 관측된 흡수 최대파이크는 파리딘과 요오드, 일브롬화요오드 및 일염화요오드가 각각 용액내에서 착물을 생성하기 때문에 나타난 것이라고 생각했다. 이때 생성된 착물은 1:1 분자 착물일 것으로 가정하고 이전에 논의된 바¹와 같이 다음과 같은 관계로 나타냈다.



여기서 D는 파리딘 분자, B는 요오드, 일브롬화요오드 및 일염화요오드의 각 분자를 나타내며 C는 생성된 1:1 분자착물 D·B를 나타낸다. 평형식 (1)의 착물생성에 대한 평형상수 K_c 와 흡수 최대에서의 착물의 흡광계수 ϵ 은 이전에 논의된 다음식¹⁴으로 계산하였다.

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

여기서 A는 흡수최대에서 측정된 흡광도, $[D]_0$ 은 파리딘의 최초 농도, 그리고 $[B]_0$ 는 할로겐 및 할로겐간 화합물의 최초 농도를 나타낸다. 이때 사염화탄소내에서 유리된 요오드, 일브롬화요오드 및 일염화요오드의 흡광계수 ϵ_0 는 실험적으로 구하였으며 그 값을 Table 2에 종합하였다.

파리딘—할로겐 및 할로겐간 화합물의 착물생성. 사염화 탄소내에서 파리딘과 요오드, 일브롬화요오드 및 일염화요오드의 각계에 대하여 25, 40, 60 °C에서 얻어진 데이터를 Fig. 1, 2, 3에 나타내었으며 $[B]_0/A - \epsilon_0[B]_0$ 와 $1/[D]_0$ 사이에는 좋은 직선 관계를 보여주고 있다. 이와 같은 직선 관계는 파리딘과 할로겐 및 할로겐간 화합물 사이에는 1:1 분자착물이 생성된다는 사실을 나타내고 있고 이로부터 계산된 착물 생성의 평형상수 K_c 와 착물의 흡광계수 ϵ 를 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서 온도 상승에 따라 전하 이동 착물에 대한 흡수최대의 shift가 나타났다. 이러한 결과는 실험 방법이 다르지만 K_c 의 값이 Popov¹⁰과 그외 다른 연구자들¹¹과 상이한 결과를 나타내었으나 요오드, 일브롬화요오드 및

Table 2. Molar absorptivities of halogen and interhalogens in Carbon tetrachloride at several temperatures.

Halogen, inter- halogen	Conc. 10 mole·l ⁻¹	Temperature (°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	3.44	422	0.183	53.2	421	0.175	50.8	420	0.152	44.2
	5.16	422	0.273	52.9	421	0.257	49.9	420	0.227	43.9
	6.88	422	0.369	53.6	421	0.345	50.1	420	0.307	44.6
	8.60	422	0.463	53.8	421	0.432	50.2	420	0.383	44.5
			av. 53.4			av. 50.3			av. 44.3	
ICl	2.37	301	0.077	32.5	300	0.084	35.4	299	0.075	31.6
	3.15	301	0.094	29.8	300	0.089	28.3	299	0.086	27.3
	3.94	301	0.119	30.2	300	0.100	25.4	299	0.105	26.6
	4.73	301	0.129	27.3	300	0.112	23.7	299	0.118	24.9
			av. 30.0			av. 28.2			av. 27.6	
IBr	2.31	359	0.037	16.0	358	0.037	16.0	357	0.036	15.6
	2.77	359	0.041	14.8	358	0.040	14.4	357	0.039	14.1
	3.23	359	0.042	13.0	358	0.041	12.7	357	0.039	12.1
	3.69	359	0.044	12.0	358	0.043	11.7	357	0.043	12.0
			av. 14.0			av. 13.7			av. 13.5	

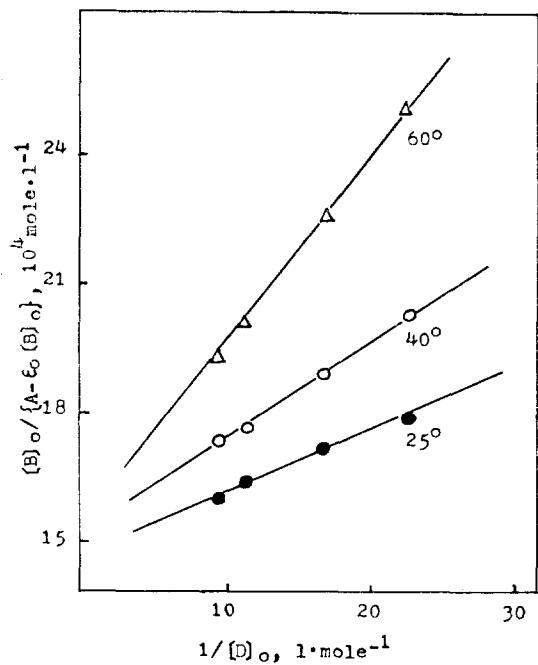


Fig. 1. Plot of $(B)_0 / \{A - \varepsilon_0(B)_0\}$ versus $1/[D]_0$ of the pyridine-iodine CT-complex at several temperatures.

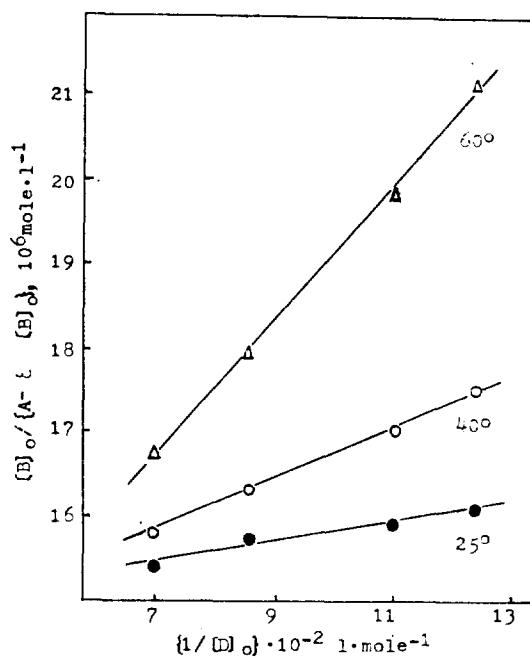


Fig. 2. Plot of $(B)_0 / \{A - \varepsilon_0(B)_0\}$ versus $1/[D]_0$ of the pyridine-iodine monobromide CT-complex at several temperatures.

일염화요오드로 감에 따라 평형상수가 증가하고 있는 사실은 비슷한 현상을 나타내었다.

전하이동 촉물의 생성률. 촉물이 생성될 때의 엔탈피 변화 ΔH 는 서로 다른 두 온도에서의 평형상수 K_c 의 비 대신에 온도 T_1 과 T_2 에서의 기

울기 비를 이용하여 이전에 논의된 다음 식³으로 구할 수 있다.

$$2.303 \log \frac{(\text{slope})_{T_1}}{(\text{slope})_{T_2}} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3)$$

각 촉물에 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 평형상수 K_c 를 써서 자유에너지 변화 ΔG 를 계산하였고, ΔH 와 ΔG 를 이용하여 엔트로피 변화 ΔS 를 계산하여 그 결과를 Table 3에 종합하였다.

본 연구에서 각 촉물의 K_c 값이 크고 ΔH , ΔG 및 ΔS 값이 작은 것은 촉물의 안정도가 크다는 것을 나타낸다. 그러므로 온도의 상승과 더불어 촉물은 blue shift하고 그의 안정도는 감소한다. 또한 할로겐(요오드)과 피리딘과의 촉물생성 관계는 Choi¹⁶등이 언급한 바와 같이 Lewis산(할로겐)과 Lewis염기(피리딘)사이의 상호작용으로 설명할 수 있다. Mulliken^{19,20}에 따르면 이러한 촉물은 nonbonded structure와 dative structure 사이의 공명에 의하여 안정화된다. 따라서 피리딘에 대한 할로겐 촉물의 상대적 안정도는 dative structure에 기여하는 상대적 크기에 의하여 영향을 받게되고 이것은 할로겐 분자의 전자

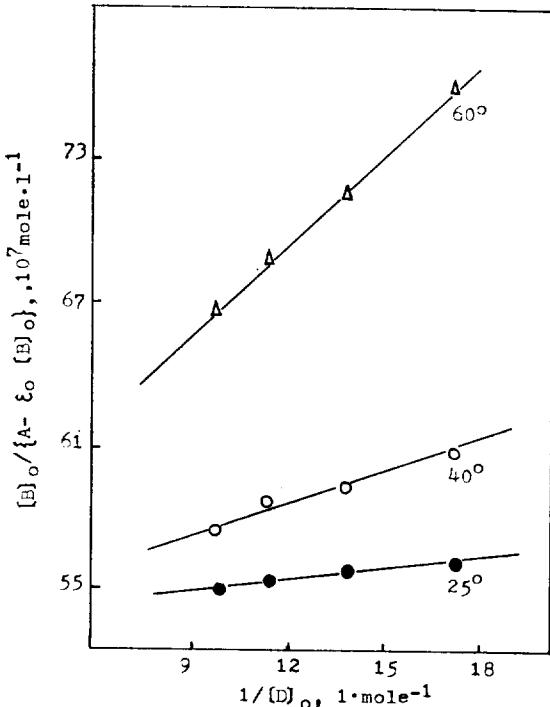


Fig. 3. Plot of $[B]_0 / \{A - \epsilon_0[B]_0\}$ versus $1/[D]_0$ of the pyridine-iodine monochloride CT-complex at several temperatures.

Table. 3. Thermodynamic functions for pyridine-halogen, interhalogens charge transfer complexes in carbon tetrachloride at several temperatures.

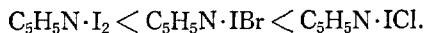
	$-\Delta H_{25,40}^\circ$			$-\Delta H_{40,60}^\circ$			$-\Delta H_{av.}$		
	I_2	7.26		I_2	6.42		I_2	6.84	
IBr		10.1			9.98			10.0	
ICl		13.5			12.5			13.0	
Temp. (°C)	I_2			IBr			ICl		
	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$-\Delta S$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$-\Delta S$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$-\Delta S$
25		2.78	13.6		5.48	15.2		7.67	17.9
40	6.84	2.56	13.7	10.0	5.22	15.3	13.0	7.39	17.9
60		2.32	13.6		4.77	15.7		7.06	17.8
	av. 13.6			av. 15.4			av. 17.9		

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

수용력에 관계된다.

한편 피리딘은 할로겐 보다는 할로겐간 화합물과 더 안정한 착물을 생성한다는 것을 본 연구의 결과로부터 알 수 있는데 이것은 additional resonance structure를 생각함으로써 설명할 수 있다. 즉 할로겐간 화합물 (IBr , ICl)의 positive end가 피리딘과 상호작용을 하는데 비하여 할로겐 분자 (I_2)는 그러한 상호작용이 없다. 이러한 관점에서 볼 때 일염화요오드가 일브롬화요오드 보다 피리딘과 더 안정한 착물을 생성한다는 사실은 일브롬화요오드 보다는 일염화요오드가 이 공명구조에 더 크게 기여하고 있기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 현상은 염소원자와 브롬원자의 전기음성도를 생각하면 쉽게 설명할 수 있다.

그러므로 피리딘과 요오드, 일브롬화 요오드 및 일염화요오드 사이에 생성되는 착물의 상대적 안정도는 다음과 같은 순서로 증가한다.



이러한 순서는 이미 보고된^{15, 17, 18} 폴리메틸벤젠과 할로겐 및 할로겐간 화합물사이의 착물 형성에 대한 결과와도 같게 나타나고 있다. 앞으로 치환 피리딘류와 할로겐 및 할로겐간 화합물에 대한 연구를 확장하여 착물의 상대적 안정도를 비교 검토하고 이들 착물의 물성론적 연구를 뒷받침하고자 한다.

인 용 문 헌

1. H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
2. R. M. Keefer and L. J. Andrews, *ibid.*, **72**, 4677 (1950).
3. R. M. Keefer and L. J. Andrews, *ibid.*, **77**, 2164 (1955).
4. L. J. Andrews and R. M. Keefer, "Molecular Complexes in Organic Chemistry", Holden-Day, Inc., London, 1964.
5. N. J. Rose and Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6138 (1959).
6. M. Tamres, D. R. Virzi and S. Searles, *ibid.*, **75**, 4358 (1953).
7. R. S. Mulliken and C. Reid, *ibid.*, **76**, 3869 (1954).
8. V. C. Krishina and Benoy B. Bhowmik, *ibid.*, **90**, 1700 (1967).
9. H. D. Bist and W. B. Person, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2750 (1967).
10. A. I. Popov and R. H. Rygg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4622 (1957).
11. A. C. Maki and E. K. Plyler, *J. Phys. Chem.*, **66**, 766 (1962).
12. A. H. Ewald and J. A. Scudder, *ibid.*, **76**, 249 (1972).
13. O. C. Kwun and H. Lentz, *Zeitschrift für Physikalische Chemie N.F.*, **96**, 177 (1975).
14. O. C. Kwun and H. Hartmann, *ibid.*, **100**, 139 (1976).
15. O. C. Kwun, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1**, 62 (1980).
16. S. U. Choi, S. J. Chang and S. J. Kwon, *J. Korean Chem. Soc.*, **9**, 153 (1965).
17. O. C. Kwun and J. R. Kim, *ibid.*, **25**, 75 (1981).
18. O. C. Kwun, J. B. Kyong and J. S. Kim, *ibid.*, **25**, 351 (1981).
19. R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 600 (1950); **74**, 811 (1952).
20. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952).