

## Aniline과 Iodine간의 반응에 있어서 전하이동 착물의 영향

權五潤 · 白禹鉉† · 金應列‡

한국콜로이드주식회사

† 경상대학교 자연과학대학 화학과

‡ 한양대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 8. 7 접수)

## The Effects of Charge Transfer Complex on the Reaction of Aniline and Iodine

Oh-Yun Kwon, U-Hyon Paek†, and Eung-Ryul Kim‡

Korea Colloid Chemistries Co., Ltd., Taegu 711-840, Korea

† Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

‡ Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received August 7, 1991)

**요 약.**  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3 : \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) 및  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  용매 중에서 aniline과 iodine간의 반응을 전도도법을 이용하여 속도론적으로 조사하였다. 유사 1차반응 속도상수( $k_{\text{obs}}$ ) 및 2차 반응속도상수( $k_{\text{obs}}/[\text{aniline}]$ )가 aniline 농도 의존성을 보였다. 실험적으로 구한 2차반응 속도상수는 aniline 농도 증가와 더불어 증가하였다. 이러한 결과를 반응중간체로서 전하이동 착물생성에 기인하는 것으로 보고, 반응 메카니즘의 설정과 속도식의 유도로부터 착물생성에 따른 평형상수와 변환에 따른 활성화 파라미터를 계산하였다. 평형상수는 용매의 유전상수의 증가와 더불어 감소하였으며,  $1.7 \sim 3.7 M^{-1}$ 의 값을 보였다. 또한 변환의 빠르기는 용매의 극성에 크게 의존하였으며,  $\Delta H^*$ 값은 약  $14.2 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S^*$ 값은 약  $-243 \text{ J/mol K}$ 의 큰 음의 값을 나타내었다.

**ABSTRACT.** Reaction of aniline and iodine in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CHCl}_3$  (1:1), and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  has been studied kinetically by using conductivity method. Pseudo first-order rate constants ( $k_{\text{obs}}$ ) and second-order rate constants ( $k_{\text{obs}}/[\text{aniline}]$ ) are dependent on the aniline concentration. Second-order rate constants obtained were increased with increasing aniline concentration. We analysed these results on the basis of formation of charge transfer complex as reaction intermediate. From the construction of reaction scheme and derivation of rate equation, we calculated equilibrium constants and activation parameters for the formation and transformation of charge transfer complex. The equilibrium constants were decreased by an increase in the dielectric constant of the solvent and the value is  $1.7 \sim 3.7 M^{-1}$ . The rate of transformation are markedly affected by the solvent polarity.  $\Delta H^*$  is about  $14.2 \text{ kJ/mol}$ , and  $\Delta S^*$  is large negative value of  $-243 \text{ J/mol K}$ .

### 서 론

전자주제와 받게간에 생성되는 전하이동 착물에 대해서는 이론적<sup>1~5</sup>, 실험적<sup>6</sup> 측면에서 광범위한 연구가 수행되었다. 이러한 착물은 생성속도가 대단히 빨라서 속도론적인 취급이 어렵다는 점, 또한 매우 불안정하여 분리가 어렵고 오직 반응성분과는 다른

물리적 성질변화에 의해 생성유무를 확인할 수 있는 관계로 이에 대한 연구는 평형론적인 성질변화에 국한될 수 밖에 없었다. 그러나 전하이동현상은 이론화학적 혹은 응용화학적 측면에서 매우 중요한 기본적인 정보를 제공해 주기 때문에 그 방대한 연구에도 불구하고 지속적인 연구가 요망되는 실정

이다. 전하이동 착물이 지속적인 안정성을 유지하는 경우는 드물며, 대부분의 무기 및 유기합성반응, 생체효소반응에서 일시적인 반응중간생성물로 존재하게 된다. 따라서 전체화학반응에 있어서 이러한 전하이동착물의 역할에 대한 연구가 중요시되지만 분리가 어려운 관계로 이에 대한 규명이 어려운 실정이다.

A. K. Chandra 등<sup>7</sup>을 비롯한 여러 연구자들<sup>8~11</sup>의 aniline과 iodine간에 생생되는 전하이동 착물에 대한 열역학적인 연구에서 지적한 착물의 분해현상에 대한 규명도 이러한 측면에서 방치되어 온 것이 사실이다. 본 연구에서는 aniline-iodine 착물 생성반응을 전도도법에 의해 속도론적으로 규명해 보고자 했으며, 전하이동 착물생성과 분해에 따른 과정을 초기의 빠른 평형 과정에 의해 생성된 화합구조의 바깥 전하이동착물이 이온구조의 속 착물로의 변환 메카니즘으로 설명해 보았다. 반응 scheme의 설정과 속도식의 유도로부터 반응중간생성물로서 일시적으로 생성되는 바깥 전하이동 착물이 전체 화학반응에 미치는 영향 및 용매효과를 고찰해 보고자 한다.

## 실 험

**기기 및 시약.** 실험에 사용된 기기로서는 기록이 가능한 YSI model-32 전도도측정기(U.S.A.)와 model BD-40 기록기(Kipp & Zone, Holland) 및 항온조로서 Julabo(F-20, Germany)를 이용하였다. 용매로서 이용한 chloroform 및 dichloromethane은 Merck사의 HPLC용 시약을 정제하지 않고 사용하였으며, aniline은 Aldrich 특급시약을 감압 증류한 후, sodium hydroxide로 전조하여 즉시 사용하였다. Iodine은 Aldrich사의 spectroscopic grade를 승화 정제한 후, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 채워진 전조용기에 넣어 암실에 보관하면서 필요시 소량씩 사용하였다.

**용액의 제조 및 전도도 측정.** 전도도 측정을 위한 aniline 용액은 aniline을 용매에 녹여 일정농도의 저장용액으로 만든 후, 50 ml 메스 플라스크에서 희석하여 각각 0.5에서 4.5 M 농도로 제조하였으며, iodine은 동일한 용매에서 9.85×10<sup>-3</sup> M 농도로 일정하게 함으로써 유사 1차반응 조건에 맞추었다. 반응용액의 빠르고 균일한 혼합을 위하여 실험실에

서 제작한 전도도 측정장치를 이용하였다. 항온이 가능하도록 제작된 빠른 혼합피펫의 내부에 있는 두 시료실에 기지 농도의 aniline 용액과 iodine 용액을 넣고 10분간 항온시킨 후, 전도도 셀에 공기압에 의해 신속하게 분사시키고 기록기를 작동하여 시간에 따른 전도도 곡선을 얻었다. 앞서 S. B. Bhat 등<sup>12</sup>의 연구에서도 지적된 바와 같이, iodine이 극성 용매에서 이온상태로 분해되는데 따른 전도도변화를 배제할 수 없으므로, 이를 확인하기 위하여 각각의 용매에서 제조한 iodine 용액을 전도도 셀에 취하여 24시간 동안 연속적으로 전도도를 측정한 결과, 아무런 변화도 나타나지 않았다. 또한 D. F. Evans<sup>13</sup>의 보고에 의하면 aniline 용액은 공기 중 산소를 흡수하여 iodine과 반응시 iodoanilinium hydroiodide의 생성을 시사한 바 있지만, H. Tsubomura<sup>8</sup>는 N<sub>2</sub> gas로 포화된 진공반응관 중에서 위의 반응에 대한 흡광도를 측정한 결과, 일상의 공기 중에서 얻은 흡수 스펙트럼과 차이가 없음을 밝힌 바 있다. 본 실험에서도 aniline의 chloroform 및 dichloromethane 용액에 대한 전도도변화가 나타나지 않음을 확인할 수 있었다.

**반응 속도상수의 계산.** 실험에서 취한 aniline의 농도는 iodine에 의해 과량으로 했으므로, 이에 대한 유사 1차반응 속도상수는  $a$ 를 초기의 농도,  $x$ 를  $t$ 시간 후의 농도라 할 경우, 다음의 관계식에 의하여 시간  $t$ 에서의 전도도  $A_t$ 와 반응종료시의 전도도  $A_\infty$ 를 측정함으로서 구할 수 있지만,

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

재현성 있는  $A_\infty$ 값의 측정이 어려우므로 다음의 Guggenheim 식<sup>14</sup>,

$$\ln(A_{t+\Delta} - A_t) = -k_{\text{obs}} t + \text{상수}$$

에 의하여 계산하였다. 여기서  $A_\infty$ 와  $A_{t+\Delta}$ 는 각각 시간  $t$ 와  $t+\Delta$ 에서의 전도도 값이고,  $\Delta$ 는 반감기의 2~3배 되는 시간간격을 나타낸다.

## 결과 및 고찰

전도도의 실험치를 Guggenheim 식<sup>14</sup>에 의해 도

시한 결과 좋은 직선성을 보여주었으며 ( $\gamma=0.99\circ$ ) 상) 최소자승법에 의해 직선의 기울기로부터 유사 1차반응 속도상수,  $k_{obs}$  값을 계산하였다. Table 1은  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  및  $\text{CHCl}_3 : \text{CH}_2\text{Cl}_2(1:1)$  혼합용매 중에서 aniline 농도를  $0.5 M$ 에서  $4.5 M$ 로 제조한 후 각각의 aniline 용액과  $9.85 \times 10^{-3} M$ 의 iodine 용액과의 반응에서 계산된  $k_{obs}$  값을 aniline의 농도와 용매 및 온도조건별로 나타낸 표이다. Chloroform 용매 중에서 비교해 보면,  $k_{obs}$  값은 aniline 농도 증가와 더불어 증가하는 현상을 나타내는데, 그 밖의 용매에서도 동일한 경향을 보여주고 있다. 이러한 결과는 실험에서 택한 aniline의 농도가 거의 용매에 가까운 고농도인 점을 감안할 때, aniline의 단순한 전자주제로서의 작용 뿐만 아니라 극성매질 즉, 용매적 역할을 시사하는 것으로서, 이와 유사한 결과는

S. N. Bhat 등<sup>15</sup>의 DMSO-iodine 착물에 대한 연구에서도 관찰된 바 있다. 반응중간생성물로서 일시적으로 생성된 전하이동 착물에 대해 과량의 aniline이 극성매질로 작용할 수 있다는 해석도 타당성이 있지만 전하이동 착물의 전체화학반응에 미치는 영향에 대한 고찰도 중요시 된다. A. K. Coller 등<sup>16</sup>은 반응중간생성물로서 전하이동착물이 생성되는 전자주제( $D$ )와 전자받개( $A$ ) 간의 반응에 대해 다음과 같은 간단한 반응 scheme,



을 설정하고 그에 따른 속도상수식,

$$1/k_{obs} = 1/k + 1/kKC_D$$

을 유도하여 전하이동착물이 화학반응에 미치는 영

Table 1. Pseudo first-order rate constants for the reaction of aniline and iodine ( $[I_2]_0 = 9.85 \times 10^{-3} M$ )

Solvent	Dielectric constant	Temp. (°C)	$k_{obs} \times 10^3 (\text{sec}^{-1})$				
			0.5 M	1.5 M	2.5 M	3.5 M	4.5 M
$\text{CHCl}_3$	4.5	10	0.61	2.80	5.21	7.60	10.4
		20	0.90	3.85	6.90	10.0	13.4
		30	1.30	5.30	9.10	13.0	16.8
$\text{CHCl}_3 : \text{CH}_2\text{Cl}_2(1:1)$	6.6	10	0.69	3.17	5.88	8.70	11.8
		20	0.98	4.34	7.70	11.3	15.8
		30	1.37	5.83	10.2	14.6	19.3
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	9.1	10	0.76	3.53	6.55	9.80	13.3
		20	1.06	4.83	8.50	12.6	18.1
		30	1.43	6.35	11.3	16.3	21.8

Table 2. Second-order rate constants ( $k_{obs2} = k_{obs}/[\text{aniline}]$ ) for the reaction of aniline and iodine ( $[I_2]_0 = 9.85 \times 10^{-3} M$ )

Solvent	Dielectric constant	Temp. (°C)	$k_{obs2} \times 10^3 (\text{sec}^{-1} M^{-1})$				
			0.5 M	1.5 M	2.5 M	3.5 M	4.5 M
$\text{CHCl}_3$	4.5	10	1.22	1.87	2.08	2.17	2.31
		20	1.80	2.57	2.76	2.86	2.98
		30	2.61	3.53	3.64	3.71	3.73
$\text{CHCl}_3 : \text{CH}_2\text{Cl}_2(1:1)$	6.6	10	1.38	2.11	2.35	2.49	2.63
		20	1.96	2.89	3.08	3.23	3.50
		30	2.74	3.89	4.07	4.18	4.29
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	9.1	10	1.52	2.35	2.62	2.80	2.95
		20	2.12	3.22	3.40	3.61	4.02
		30	2.85	4.23	4.50	4.65	4.85

향에 대해 고찰한 바 있다. Table 1의 결과를 위의 식에 의해 도시해 본 결과 직선성이 나타나지 않았다. 우리는 Table 1의  $k_{obs}$ 를 각각 aniline 농도로 나누어 2차반응 속도상수,  $k_{obs2}$ 를 계산하였다. Table 2는  $k_{obs2}$ 를 각각의 용매와 온도 및 aniline 농도별로 나타낸 것이다. 여기서  $k_{obs2}$ 는 aniline 농도 의존성을 나타내는 특이한 현상을 보여주고 있으며, Fig. 1에 잘 나타나 있다. 저농도의 aniline에서는 기울기가 크고 고농도에 이르면 거의 일정하게 되는 곡선적인 증가를 나타낸다. 이러한 현상은 Z. Rappoport<sup>17</sup>가 치환 aniline과 TCNE(tetracyanoethylene)간의 반

응에서도 관찰한 바 있는데, 그는 반응중간생성물인 전하이동착물이 전체반응에 영향을 미친 결과로 해석한 바 있다. 우리의 실험에서 반응물의 혼합과 동시에 나타나는 갈색의 색상이 시간이 지남에 따라 노랑색으로 바뀌면서 전도도가 증가한 점과 유기 및 무기 전자주제와 iodine간의 전하이동착물 생성반응에서 기존의 연구자들<sup>12,15</sup>이 지적한  $I_3^-$  이온생성에 따른 노랑색으로의 색상변화를 감안하여 다음과 같은 반응 scheme,

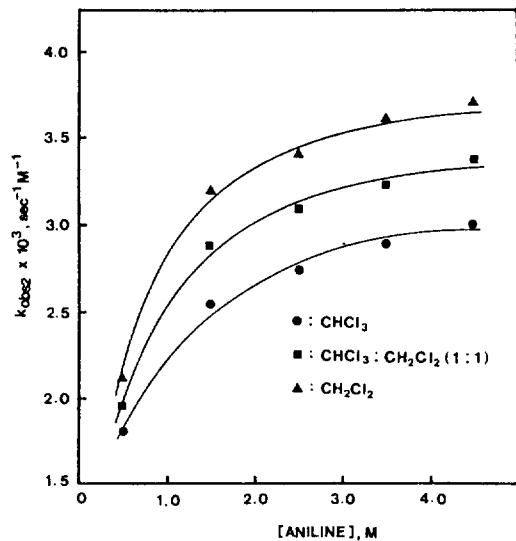
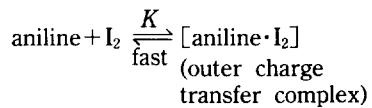


Fig. 1. Plots of  $k_{obs2}$  vs. [aniline] for the reaction of aniline and iodine at 20°C ( $[\text{I}_2]_0 = 9.85 \times 10^{-3} M$ ).

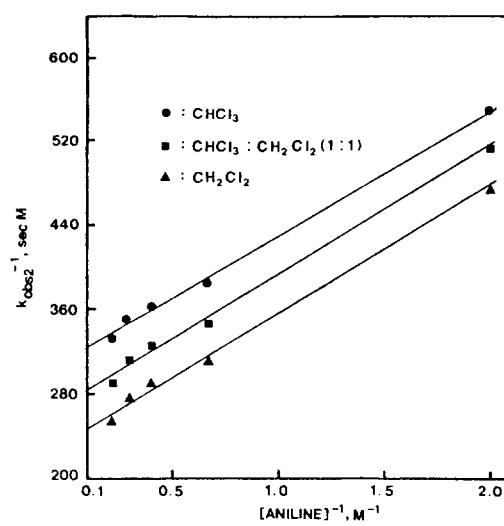


Fig. 2. Plots of  $k_{obs2}^{-1}$  vs.  $[\text{aniline}]^{-1}$  for the reaction of aniline and iodine at 20°C ( $[\text{I}_2]_0 = 9.85 \times 10^{-3} M$ ).

Table 3. Equilibrium constants and rate data for the formation and transformation of the outer charge transfer complex in the reaction of aniline and iodine ( $[\text{I}_2]_0 = 9.85 \times 10^{-3} M$ )

Solvent	Dielectric constant	Temp. (°C)	$K (M^{-1})$	$k \times 10^3 (\text{sec}^{-1} M^{-1})$	$\Delta H' (\text{kJ/mol})$	$-\Delta S^* (\text{J/mol K})$
$\text{CHCl}_3$	4.5	10	1.85	2.54	14.1	245
		20	2.55	3.21		
		30	3.70	4.03		
$\text{CHCl}_3 : \text{CH}_2\text{Cl}_2 (1:1)$	6.6	10	1.81	2.90	14.4	242
		20	2.24	3.72		
		30	2.90	4.65		
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	9.1	10	1.73	3.27	14.7	240
		20	2.01	4.23		
		30	2.34	5.30		

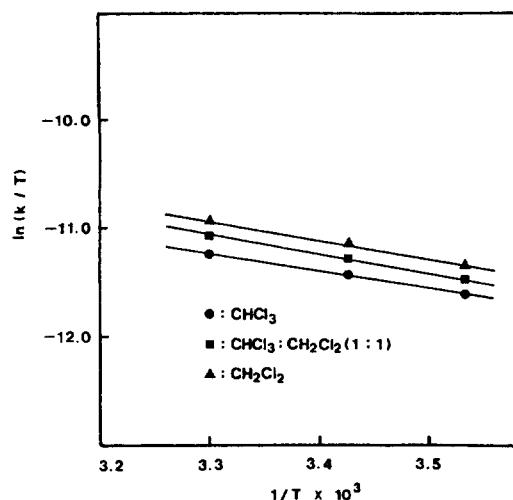
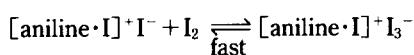
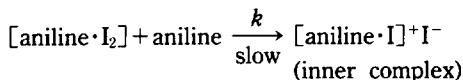


Fig. 3. Plots of  $\ln(k/T)$  vs.  $1/T$  for the reaction of aniline and iodine ( $[I_2]_0 = 9.85 \times 10^{-3} M$ ).



을 설정하고 바깥 전하이동착물생성에 따른 평형과정과 속착물로의 변환에 따른 속도과정을 동시에 고려하여 속도상수식을 유도하면 다음과 같은 식,

$$1/k_{\text{obs}2} = 1/k K C_{\text{aniline}} + 1/k$$

을 얻게 된다. 이 식은  $k_{\text{obs}2}$ 의 aniline 농도의존성을 잘 설명해 주는 식으로서  $C_{\text{aniline}}$ 에 대한  $k_{\text{obs}2}$ 의 변화요인이 반응중간생성물인 회합구조의 바깥 전하이동착물의 평형상수,  $K$ 에 기인함을 잘 보여준다.

Fig. 2는 20°C에서 각각의 용매에 대해  $C_{\text{aniline}}^{-1}$ 에 대한  $k_{\text{obs}2}^{-1}$ 를 도시한 그림으로서 좋은 직선성을 보여주고 있다. 직선의 기울기,  $1/kK$ 와 절편,  $1/k$ 로부터 구한 바깥 전하이동착물의 평형상수,  $K$ 와 속착물로 변환에 따른 변환속도상수,  $k$ 를 Table 3에 나타내었다.  $K$ 값이  $1 M^{-1}$  이상의 큰 값을 나타내는 것으로 볼 때, 전체반응에 미치는 전하이동착물의 영향이 큼을 알 수 있다. 또한 용매의 유전상수가 증가하면  $K$ 값이 다소 감소하는데, 이것은 회합구조의 바깥 전하이동착물이 극성용매에서 불안정한 일반적인 성질을 잘 대변해 준다. 변환속도상수,  $k$ 값의

온도의존관계<sup>18</sup>를 Fig. 3과 같이 도시하여 구한 활성화 파라미터를 보면,  $\Delta H^\ddagger$ 값은 약 14.2 kJ/mol로 거의 일정하지만 약간의 증가경향을 나타내고 있다. 특히  $\Delta S^\ddagger$ 값은 약 -243 J/mol  $K$ 의 큰 음의 값을 나타내고 있는데, 이것은 중성분자의 이온화가 수반되고 있음을 암시하는 것으로<sup>18</sup> 용매의 극성증가에 따른  $\Delta S^\ddagger$ 의 음의 값으로의 감소는 이를 잘 입증해주고 있다. 초기의 빠른 평형과정에 의해 일시적으로 생성된 회합구조의 바깥 전하이동착물이 이온구조의 속착물로의 변환과정에서 생성되는 활성화착물이 이온쌍구조를 갖는다고 가정할 때 이러한 결과는 타당하다고 볼 수 있다. 그러나 일반적인 유기반응에서 얻어진 결과들과 비교해 볼 때, 우리의 실험에서 얻은 반응속도가 대단히 빠르고,  $\Delta H^\ddagger$ 가 매우 작은 값임을 알 수 있다. 이러한 현상은 A. K. Coller 등<sup>16</sup>이 지적한 바 있듯이 반응중간생성물로서 전하이동착물을 거쳐서 생성물로 이르는 반응이 그렇지 않고 활성화착물을 거치는 경우보다 반응속도가 비이상적으로 빠르고 낮은 활성화에너지를 나타낸다는 연구결과와도 잘 일치한다.

이러한 결과들을 종합해 볼 때, aniline과 iodine 간의 전하이동착물 생성에 대한 열역학적인 연구에서 기존의 연구자들이 지적한 착물의 분해는 반응중간체로서 일시적으로 생성된 회합구조의 바깥 전하이동착물이 속착물로 변환되는데 따른 결과로 해석하는 것이 타당하다고 보여지며, 이와 아울러 전하이동착물이 전체 화학반응에 미치는 측면적인 역할을 지적할 수 있다.

### 인 용 문 헌

- R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952).
- R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 600 (1950).
- R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 811 (1952).
- G. Briegleb and J. Czekalla, *Z. Electrochem.*, **63**, 6 (1959).
- K. Fukui, A. Imamura, T. Yonezawa, and C. Nagato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 33 (1962).
- R. Foster, "Molecular complexes", Ed., Vol. I, II, Paul Eleck Co, London, 1973.
- A. K. Chandra and D. C. Mukerjee, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 62 (1964).
- H. Tsubomura, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 40 (1960).

9. B. Y. Lee and S. U. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **11**, 100 (1967).
10. B. Y. Lee and S. U. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 312 (1971).
11. H. Kusakawa and S. Nishizaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 737 (1965).
12. S. N. Bhat and V. P. Shedbalker, *Electrochem Acta*, **28**, 359 (1983).
13. D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 345 (1953).
14. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
15. S. N. Bhat and C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3216 (1966).
16. R. Foster, "Molecular complexes", Ed., Vol. II, pp. 1~25, Paul Eleck Co, London, 1973.
17. Z. Rapoport and A. Horowitz, *J. Chem. Soc.*, 1348 (1964).
18. A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", 2nd Ed., p. 135, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.