

N,N-Dimethylaniline과 Iodine간의 반응에 있어서 Charge Transfer Complex의 영향

權五潤 · 白禹鉉[†] · 金應列[‡]

한국콜로이드주식회사

[†] 경상대학교 자연과학대학 화학과

[‡] 한양대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 9. 5 접수)

The Effects of Charge Transfer Complex on the Reaction of N,N-dimethylaniline 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 September 5, 1991)

요 약. CHCl_3 , $\text{CHCl}_3 : \text{CH}_2\text{Cl}_2(1 : 1)$ 및 CH_2Cl_2 용매 중에서 N,N-dimethylaniline(N,N-DMA)과 iodine간의 반응을 전도도법을 이용하여 속도론적으로 조사하였다. 유사 1차반응 속도상수(k_{obs}) 및 2차반응 속도상수($k_{\text{obs}}/[\text{N,N-DMA}]$)가 N,N-DMA 농도 의존성을 보였다. 실험적으로 구한 2차반응 속도상수는 N,N-DMA 농도 증가와 더불어 증가하였다. 이러한 결과를 반응 중간 생성물로서 charge transfer complex의 생성에 기인하는 것으로 보고, 반응 scheme의 설정과 속도상수식의 유도로부터 complex 생성에 따른 평형상수와 변환에 따른 활성화 파라미터를 계산하였다. 평형상수는 용매의 유전상수의 증가와 더불어 감소하였으며, $1.9 \sim 4.2 M^{-1}$ 의 값을 보였다. 또한 변환의 빠르기는 용매의 극성에 크게 의존하였으며, ΔH^* 값은 $6.3 \sim 12.6 \text{ kJ/mol}$, ΔS^* 값은 약 -234 J/mol K 의 큰 음의 값을 나타내었다.

ABSTRACT. Reaction of N,N-dimethylaniline(N,N-DMA) and iodine in CHCl_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CHCl}_3(1 : 1)$, and CH_2Cl_2 has been studied kinetically by using conductivity method. Pseudo first-order rate constants (k_{obs}) and second-order rate constants ($k_{\text{obs}}/[\text{N,N-DMA}]$) are dependent on the N,N-DMA concentration. Second-order rate constants obtained were decreased with increasing N,N-DMA concentration. We analysed these results on the basis of formation of charge transfer complex as a reaction intermediate. From the construction of reaction scheme and activation parameters for the formation and transformation of charge transfer complex. The equilibrium constants decreased when the dielectric constant of solvent was increased, and the value is $1.9 \sim 4.2 M^{-1}$. The rate of transformation are markedly affected by the solvent polarity. ΔH^* is $6.3 \sim 12.6 \text{ kJ/mol}$, and ΔS^* is large negative value of -234 J/mol K .

서 론

Electron donor와 acceptor간 생성되는 charge transfer complex의 열역학적인 성질에 대해서는 광범위한 연구^{1~7}가 수행되었다. 그러나 charge transfer complex가 지속적인 안정성을 유지하는 경

우는 드물며, 대부분의 무기 및 유기합성반응, 생화학반응에서 일시적인 반응 중간 생성물로 존재하게 된다. 따라서 전체 화학반응에 있어서 이러한 complex의 역할에 대한 연구가 중요시되지만 분리가 어려운 관계로 명확한 규명이 어려운 실정이다. 이러한

실정에도 불구하고 A. K. Coller 등⁸은 화학반응에 있어서 molecular complex의 역할이란 측면에서 다수의 실험결과를 체계화시켜 놓았다. A. K. Chandra 등⁹은 비롯한 여러 연구자들^{10~13}의 aniline-iodine complex에 대한 열역학적인 연구에서 지적한 complex의 분해현상도 이러한 측면에서 규명이 가능하리라 본다.

앞서 aniline-iodine 반응¹⁴에서 얻은 유사 1차반응 속도상수 및 2차반응 속도상수($k_{obs2} = k_{obs}/[\text{aniline}]$)가 aniline 농도 의존성을 보이는데 대한 원인을 분석함에 있어서 반응중간체로서 charge transfer complex가 생성되는데 따른 결과로 해석한 바 있다. 그 후속연구로서 N,N-DMA-iodine 반응을 전도도법에 의해 속도론적으로 규명해 보고자 했으며, EDA complex 생성과 분해에 따른 과정을 초기의 빠른 평형과정에 의해 생성된 화합구조의 outer charge transfer complex가 이온구조의 inner complex로 변환되는 mechanism으로 설명해 보았다. Aniline과 구조가 유사함에도 불구하고 실험결과는 aniline과 상반된 결과를 보였다. Aniline과 달리 k_{obs2} 가 N,N-DMA 농도 증가와 더불어 감소하는 현상을 보였다. 반응 scheme의 설정과 속도상수식의 유도로부터 반응 중간 생성물로서 일시적으로 생성되는 outer charge transfer complex가 전체 화학반응에 미치는 영향 및 용매효과를 고찰해 보고자 한다.

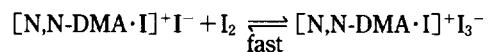
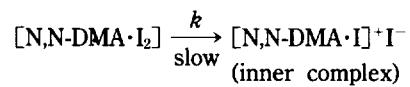
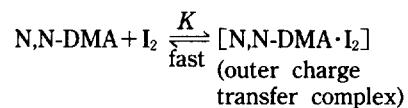
실 험

기기 및 시약. 실험에 사용된 기기로서는 recording¹⁰ 가능한 YSI model-32 conductance meter(U.S.A.)와 model BD-40 Recorder(Kipp & Zone, Holland) 그리고 항온조로서 Julabo(F-20, Germany)를 이용하였다. 용매로서 이용한 chloroform 및 dichloromethane은 Merck사의 HPLC용 시약을 정제하지 않고 사용하였으며, N,N-DMA는 Aldrich 특급시약을 감압 증류한 후, sodium hydroxide로 전조하여 즉시 사용하였다. Iodine은 Aldrich사의 spectroscopic grade를 승화 정제한 후, P_2O_5 로 채워진 desiccator에 넣어 암실에 보관하면서 필요시 소량씩 사용하였다.

용액의 제조 및 전도도 측정. 전도도 측정을 위

한 N,N-DMA 용액은 N,N-DMA를 용매에 녹여 일정농도의 저장용액으로 만든 후, 50 ml volumetric flask에서 희석하여 각각 0.5에서 4.5 M 농도로 제조하였으며, iodine은 동일한 용매에서 9.85×10^{-3} M 농도로 일정하게 함으로써 유사 1차 반응 조건에 맞추었다. 반응용액의 빠르고 균일한 혼합을 위하여 실험실에서 제작한 전도도 측정장치를 이용하였다. 항온이 가능하도록 제작된 rapid mixing pipett의 내부에 있는 두 sample chamber에 기지 농도의 N,N-DMA 용액과 iodine 용액을 넣고 10분간 항온시킨 후, 전도도 cell에 공기압을 이용하여 신속하게 분사시키고 recorder를 작동하여 시간에 따른 전도도곡선을 얻었다. 앞서 S. N. Bhat 등¹⁵의 연구에서도 지적된 바와 같이, iodine이 극성 용매에서 이온상태로 분해되는데 따른 전도도변화를 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. Evans¹⁶의 보고에 의하면 N,N-DMA 용액은 공기 중 산소를 흡수하여 iodine과 반응시 iodoanilinium hydroiodide의 생성을 시사한 바 있지만, H. Tsubomura¹⁰는 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 N,N-DMA의 chloroform 및 dichloromethane 용액에 대한 전도도변화가 나타나지 않음을 확인할 수 있었다.

반응 속도상수의 계산. 상기 반응에서 나타나는 전도도 변화는 아래와 같은 반응 scheme으로 설명할 수 있으리라 본다. N,N-DMA 용액에 iodine 용액을 가함과 동시에



나타나는 회합구조의 outer charge transfer complex가 극성매질의 영향을 받아 서서히 이온구조의 inner complex로 변하고, 이러한 inner complex는 생성과 동시에 용액 중 존재하는 free I_2 와 빠른 평형과정에 의해 I_3^- 이온을 생성한다고 볼 때, 시간에 따른 전도도 증가는 inner complex의 생성정도를 반영한다고 볼 수 있다. N,N-DMA의 농도를 iodine에 비해 과량으로 취하여 유사 1차반응으로 진행시킬 경우 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{d [I_2]}{dt} = k_{\text{obs}} [I_2]$$

유사 1차반응 속도상수는 a 를 초기의 농도, x 를 t 시간 후의 농도라 할 때, 다음 식에 의하여 시간 t 에서의 전도도 A_t 와 반응종료시의 전도도 A_∞ 를 측정하여 계산할 수 있지만, 재현성 있는 A_∞ 값의

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

측정이 어려우므로 다음의 Guggenheim 식¹⁷,

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

에 의하여 계산하였다. 여기서 A_t 와 $A_{t+\Delta}$ 는 각각 시간 t 와 $t+\Delta$ 에서의 전도도 값이고, Δ 는 반감기의 2~3배 되는 시간간격을 나타낸다. 앞서 제시한 반응 scheme으로부터 outer charge transfer complex 생성에 따른 평형과정과 inner complex로의 변화에

따른 속도과정을 동시에 고려하여 실험결과를 잘 설명할 수 있는 다음과 같은 속도상수식을 유도하였다.

$$1/k_{\text{obs}}^2 = C_{\text{N,N-DMA}}/k + 1/kK$$

결과 및 고찰

전도도의 실험치를 Guggenheim 식¹⁷에 의해 도시한 결과 좋은 직선성을 보여주었으며 ($\gamma=0.99$ 이상) 최소자승법에 의해 직선의 기울기로부터 유사 1차반응 속도상수, k_{obs} 값을 계산하였다. Table 1은 CHCl_3 , CH_2Cl_2 및 $\text{CHCl}_3 : \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1) 혼합 용매 중에서 N,N-DMA 농도를 0.5 M에서 4.5 M로 제조한 후 각각의 N,N-DMA 용액과 9.85×10^{-3} M의 iodine 용액과의 반응에서 계산된 k_{obs} 값을 N,N-DMA의 농도와 용매 및 온도조건별로 나타낸 표이다. Chloroform 용매 중에서 비교해 보면 k_{obs} 값은 N,N-DMA 농도 증가와 더불어 증가하는 현상을 나타내는데, 그 밖의 용매에서도 동일한 경향을 보여주고 있다. 이러한 결과는 실험에서 택한 N,N-DMA의 농도가 거의 용매에 가까운 고농도인 점을 감안할 때, N,N-DMA의 단순한 electron donor로서의 작용 뿐만 아니라 polar medium 즉, 용매적 역할을 시사하는 것으로서, 이와 유사한 결과는 S. N. Bhat 등¹⁸의 DMSO-iodine complex에 대한 연구에서도 관찰된 바 있다. 그러나 반응 중간 생성물로서 일시적으로 생성된 charge transfer complex에 대해서 과량의 N,N-DMA가 polar medium으로 작용할 수 있다는

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

Solvent	Dielectric constant	Temp. (°C)	$k_{\text{obs}} \times 10^3 (\text{sec}^{-1})$				
			0.5 M	1.5 M	2.5 M	3.5 M	4.5 M
CHCl_3	4.5	10	9.80	13.7	15.5	16.3	16.7
		20	14.1	18.2	19.0	20.0	20.1
		30	19.1	24.3	25.0	26.0	26.6
$\text{CHCl}_3 : \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1)	6.6	10	49.0	56.9	63.4	69.7	75.0
		20	67.6	73.0	76.1	82.1	88.1
		30	86.6	90.0	92.5	98.0	105
CH_2Cl_2	9.1	10	88.1	100	111	123	133
		20	121	128	133	143	156
		30	154	155	160	170	183

Table 2. Second-order rate constants ($k_{obs2} = k_{obs}/[N,N\text{-DMA}]$) for the reaction of N,N-DMA 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
CHCl ₃	4.5	10	19.6	9.11	6.20	4.57	3.67
		20	28.5	12.1	7.61	5.57	4.55
		30	38.2	16.2	10.0	7.43	5.91
CHCl ₃ : CH ₂ Cl ₂ (1 : 1)	6.6	10	97.9	37.9	25.3	19.9	16.7
		20	135	48.6	30.4	23.5	19.6
		30	173	60.0	37.0	28.0	23.2
CH ₂ Cl ₂	9.1	10	176	66.7	44.5	3.20	29.6
		20	223	85.2	53.3	41.2	34.6
		30	308	103	64.0	48.6	40.6

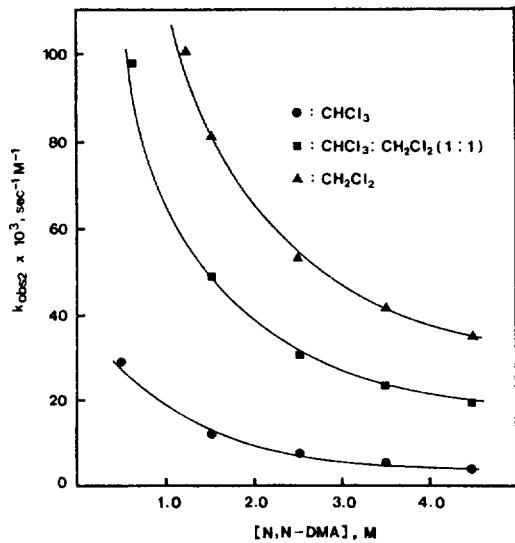


Fig. 1. Plots of k_{obs2} vs. [N,N-DMA] for the reaction of N,N-DMA and iodine at 20°C ($[I_2]_0 = 9.85 \times 10^{-3} M$).

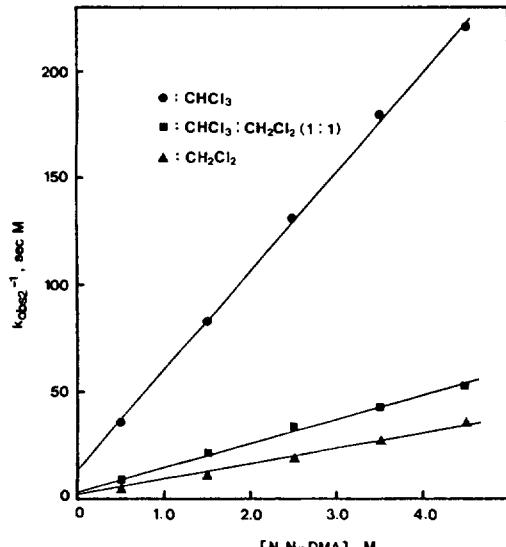


Fig. 2. Plots of k_{obs2}^{-1} vs. [N,N-DMA] for the reaction of N,N-DMA and iodine at 20°C ($[I_2]_0 = 9.85 \times 10^{-3} M$).

해석도 타당성이 있지만 charge transfer complex가 전체화학반응에 미치는 영향에 대한 고찰도 중요시된다.

우리는 Table 1의 k_{obs} 를 각각 N,N-DMA 농도로 나누어 유사 2차반응 속도상수, k_{obs2} 를 계산하였다. Table 2는 k_{obs2} 를 각각의 용매와 온도 및 N,N-DMA 농도별로 나타낸 것이다. 여기서 k_{obs2} 는 N,N-DMA 농도 의존성을 나타내는 특이한 현상을 보여주고 있으며, Fig. 1에 잘 나타나 있다.

저농도의 N,N-DMA에서는 기울기가 크고 고농도

에 이르면 거의 일정하게 되는 곡선적인 감소를 나타냄으로써, aniline과 iodine간의 반응에서 얻은 결과와 상반된 현상을 보여준다. 이러한 현상은 Z. Rappoport¹⁹가 N,N-DMA와 TCNE(tetracyanoethylene)간의 반응에서도 관찰한 바 있는데, 그는 반응 중간생성물인 charge transfer complex가 전체반응에 영향을 미친 결과로 해석한 바 있다. 앞서 제시한 속도상수식은 N,N-DMA 농도 증가에 따른 k_{obs} 의 감소현상을 잘 설명해 주는 식으로서, C_{N,N-DMA}에 대한 k_{obs2} 의 변화요인이 반응 중간 생성물인 회합

Table 3. Equilibrium constants and rate data for the formation and transformation of the outer charge transfer complex in the reaction of N,N-DMA and iodine ($[I_2]_0 = 9.85 \times 10^{-3} M$)

Solvent	Dielectric constant	Temp. (°C)	$K (M^{-1})$	$k \times 10^3 (\text{sec}^{-1} M^{-1})$	ΔH^* (kJ/mol)	$-\Delta S^*$ (J/mol K)
CHCl ₃	4.5	10	2.23	18.1	12.8	232
		20	3.54	21.5		
		30	4.22	27.8		
CHCl ₃ : CH ₂ Cl ₂ (1 : 1)	6.6	10	1.93	80.9	7.45	239
		20	3.11	91.3		
		30	4.16	107		
CH ₂ Cl ₂	9.1	10	1.90	144	6.40	238
		20	2.68	163		
		30	3.97	186		

구조의 outer charge transfer complex의 평형상수 K 에 기인함을 잘 보여준다. Fig. 2는 20°C에서 각각의 용매에 대하여 C_{N,N-DMA}에 대한 k_{obs2}^{-1} 를 도시한 그림으로서 좋은 직선성을 보여주고 있다. 직선의 기울기 $1/k$ 와 절편 $1/kK$ 로부터 구한 outer charge transfer complex의 평형 상수 K 와 inner complex로의 변환에 따른 변환속도상수 k 를 Table 3에 나타내었다. K 값이 $1 M^{-1}$ 이상의 큰 값을 나타내는 것으로 볼 때, 전체반응에 미치는 charge transfer complex의 영향이 큼을 알 수 있다. 또한 용매의 유전상수가 증가하면 K 값이 다소 감소하는데, 이것은 회합구조의 outer charge transfer complex가 극성용매에서 불안정한 일반적인 성질을 잘 대변해 준다. 변환속도상수 k 값의 온도의존관계²⁰를 Fig. 3과 같이 도시하여 구한 activation parameters ΔH^* 값은 용매의 유전상수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 특히 ΔS^* 값은 약 -234 J/mol K의 큰 음의 값을 나타내고 있는데, 이것은 중성분자의 이온화가 수반되고 있음을 암시하고 있다²⁰. 초기의 빠른 평형과정에 의해 일시적으로 생성된 회합구조의 outer charge transfer complex가 이온구조의 inner complex로의 변환과정에서 생성되는 activated complex가 이온쌍구조를 갖는다고 가정할 때, 이러한 결과는 타당하다고 볼 수 있다. 그러나 일반적인 유기반응에서 얻어진 결과들과 비교해 볼 때, 우리의 실험에서 얻은 반응속도가 대단히 빠르고, ΔH^* 가 매우 작은 값임을 알 수 있다. 이러한 현상은 A. K. Coller 등⁸이 지적한 바 있듯이 반응 중간 생성물

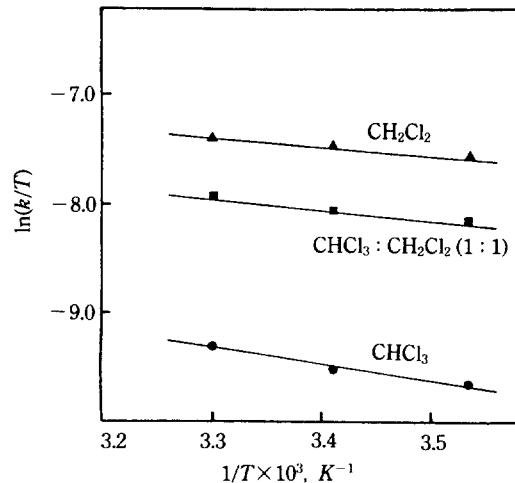


Fig. 3. Plots of $\ln(k/T)$ vs. $1/T$ for the reaction of N,N-DMA and iodine ($[I_2]_0 = 9.85 \times 10^{-3} M$).

로서 charge transfer complex를 거쳐서 생성물로 이르는 반응이 그렇지 않고 activated complex를 거치는 경우보다 반응속도가 비이상적으로 빠르고 낮은 activation energy를 나타낸다는 연구결과와도 잘 일치한다. H. Tsubomura 등¹⁰이 밝힌 바 있듯이 N,N-DMA는 amine기의 두 개의 수소원자가 전자유발성기인 메틸기로 치환됨으로 인하여 보다 강한 전자주제로 작용하여 aniline과는 달리 비극성용매에서 iodine과 안정한 molecular complex를 형성한다. 그러나 상기의 실험결과에서 살펴 본 바와 같이 극성용매에서는 aniline과 마찬가지로 발색현상과 시간에 따른 전도도의 변화가 나타난다. 이러한 현

상에 대해서 반응중간체로서 일시적으로 생성된 화합구조의 outer charge transfer complex가 inner complex로 변환되는데 따른 결과로 해석한 상기의 고찰이 타당하다고 보여지며, 이와 아울러 charge transfer complex가 전체 화학반응에 미치는 촉매적인 역할을 지적할 수 있으며, 치환 aniline에 대한 좀 더 폭넓은 연구가 요망된다.

인 용 문 헌

1. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952).
2. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 600 (1950).
3. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 811 (1952).
4. R. S. Mulliken and W. B. Person, "Molecular Complexes", Wiley-Interscience, New York, 1969.
5. G. Briegleb and J. Czekalla, *Z. Electrochem.*, **63**, 6 (1959).
6. K. Fukui, A. Immura, T. Yonezawa and C. Nagato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 33 (1962).
7. R. Foster, "Molecular complexes", Ed., Vol. I, II, Paul Eleck Co, London, 1973.
8. R. Foster, "Molecular complexes", Ed., Vol. II, pp. 1~25, Paul Eleck Co, London, 1973.
9. A. K. Chandra and D. C. Mukerjee, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 62 (1964).
10. H. Tsubomura, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 40 (1960).
11. B. Y. Lee and S. U. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **11**, 100 (1967).
12. B. Y. Lee and S. U. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 312 (1971).
13. H. Kusakawa and S. Nishizaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 737 (1965).
14. O. Y. Kwon, U. H. Paek, and E. R. Kim, Submitted to *J. Korean Chem. Soc.* for publication.
15. S. N. Bhat and V. P. Shedbalker, *Electrochem Acta*, **28**, 359 (1983).
16. D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 345 (1953).
17. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
18. S. N. Bhat and C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3216 (1966).
19. Z. Rappoport, *J. Chem. Soc.*, 4498 (1963).
20. A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", 2nd Ed., p. 135, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.