

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

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 (Carbon tetrachloride, 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 (CCl_4 , ICl , 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 에 比例하였고 Electron Donor 의 Polarity 의 差가 클 때에는 다른 形式의 Complex 를 形成함을 紫外線 吸收 分光法으로 確認하였다. Complex 形成能和 아민의 Basicity 및 Electron Acceptor 의 Polarity 의 關係를 論하였다.

序 論

앞서 한 研究⁽¹⁾에서 Triethylamine 및 Diethylamine 등의 脂肪族 아민類와 CCl_4 , 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 檢査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

에서 아민의 種類 및 有機할로겐의 Electronegativity 의 差異에 따라 Complex 의 生成形式에 差異가 있을 것이고 아민의 立體構造에 依하여서도 상당한 關聯이 있음을 豫測한 바 있다. 文獻에 依하면 I_2 와 Triethylamine⁽²⁾, I_2 와 Pyridine^{(1),(3)}, ICl 과 Pyridine⁽³⁾, 등의 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적으로 檢討한 것은 보고되어 있지 않다. 著者들은 이러한 文獻을 參考로하여

種 아민의 Basicity 및 立體構造와 Electron Acceptor의 Polarity가 Charge Transfer Complex 形成에 미치는 影響을 檢討하여 보고자 하였다. 使用한 Electron Acceptor로써는 試藥 關係上 CCl_4 , I_2 , 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 電子密度間的 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 등으로 興味있는 結果를 보여줄 것으로 生覺하였다. I_2 및 ICl 과 같은 Electron Acceptor와 芳香族아민 사이의 Complex 形成에 關하여서는 이미 研究 論議된 바 있으며⁽⁴⁾ Diethylamine 과 같은 化合物에서는 窒素原子의 電子密度가 化合物內的 芳香核의 電子密度보다 더 크다는 것이 報告되어 있어⁽⁷⁾ 著者들은 이 差異가 Charge-Transfer Complex에 如何히 影響되는가를 檢討하고자 하였다.

모든 實驗的인 方法은 前實驗⁽⁶⁾과 同一하며 1:1分子 Complex 形成能과 Complex Type에 關하여서는 前과 같이 Hildebrand⁽⁶⁾ 方法에 依하여 檢討하였다.

實 驗

(A) 試 藥

前實驗⁽⁶⁾에 使用했던 것과 同一하며 새로 入手한 아민은 一級試藥(Wacko Chemical)을 使用, I_2 , ICl 은 중류精製하였고 n -Hexane은 精製하여 紫外線 Back

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

λ (m μ)	Amine	Acceptor	$K^* \cdot c_i^{**}$	K l/mole
275	Diethylamine	I_2	1.67×10^5	0.67
285	"	ICl	1.65×10^4	(a)13.6
280	"	CCl_4	5.70	—
280	Triethylamine	I_2	3.45×10^4	245
285	"	ICl	1.16×10^6	4.64
300	"	CCl_4	7.48	(b)—
295	Pyridine	I_2	8.50×10^5	13.6
275	"	ICl	7.0×10^4	(c)98.2
285	D. P. A.	ICl	7.77×10^6	6210
285	"	CCl_4	50	—
285	D. M. A.	I_2	—	(d) —
		ICl	—	(e) —
		CCl_4	8.7×10^2	130

* K : equilibrium constant at 25°C

** I_i : extinction constant of a complex

(a) At=300m μ . K is 13.8

(b) At=280m μ . K is 0.096

(c) At=295m μ . the plot becomes a curve

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

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

Ground을 檢査한 다음 使用하였다.

(B) 紫外線 吸收의 測定

ICl 은 4.08×10^{-4} mole/l의 n -Hexane Soln의 Stock Soln을 使用, Triethylamine은 7.21×10^{-1} mole/l, Dieth-

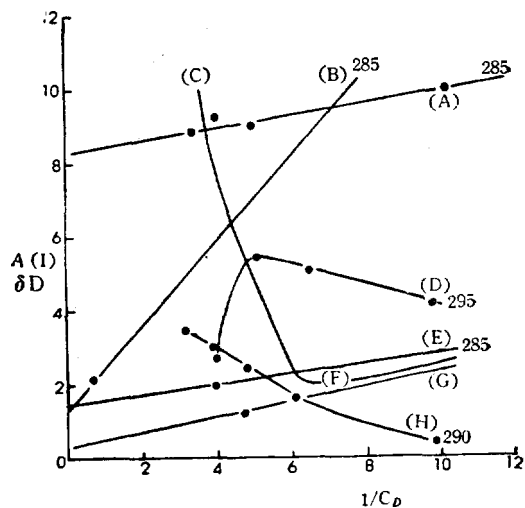


Figure 1. Plot of $A(I)\delta D / vs. 1/C_D$ for the Mixture of Amine and Halogen Compound (Iodine Monochloride)

- (A) Diethylamine at $\lambda=285m\mu$.
- (B) Diphenylamine 285 "
- (C) Dimethylaniline 300 "
- (D) Pyridine 295 "
- (E) Pyridine 275 "
- (F) Triethylamine 285 "
- (G) Dimethylaniline 290 "

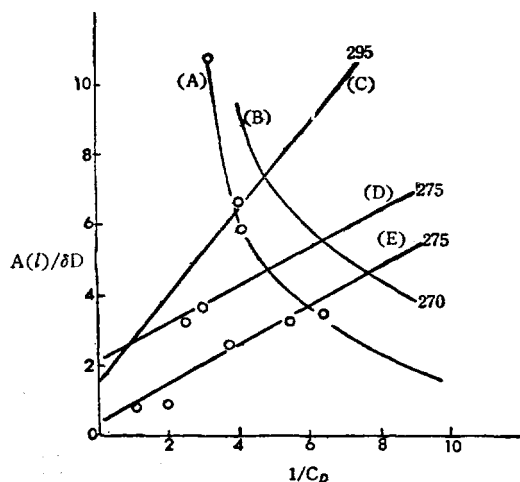


Figure 2. Plot of $A(I)/\delta D vs. 1/C_D$ for the Mixture of Amine and Iodine

- (A) Dimethyl aniline at $\lambda=285m\mu$.
- (B) Pyridine 270 "
- (C) Pyridine 295 "
- (D) Triethyl amine 275 "
- (E) Diethyl amine 275 "

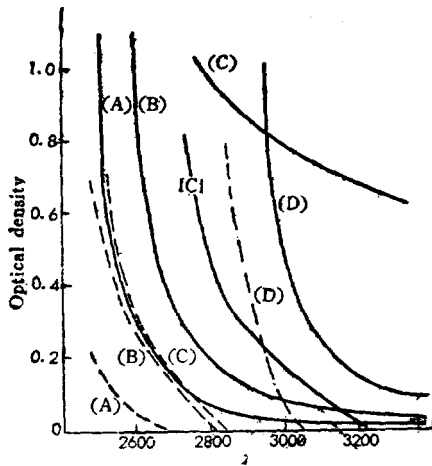


Figure 3. Spectra of Mixtures of Iodine Monochloride and Amines. (A) Diethylamine, (B) Triethylamine, (C) Piperidine and (D) Pyridine. Dotted lines indicated the spectra of amine alone in *n*-hexane solvent

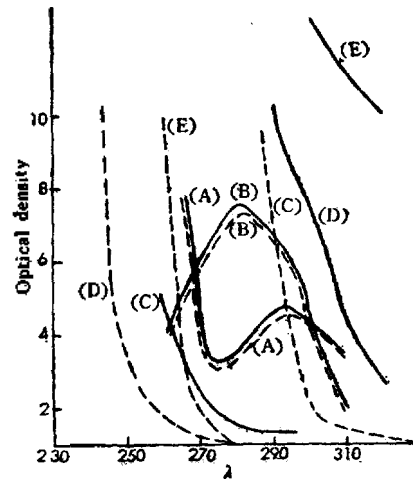


Figure 5. Spectra of Mixtures of Carbontetrachloride and Amines;

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

ylamine 은 9.69×10^{-4} mole/l, I_2 은 3.80×10^{-4} mole/l, Pyridine 은 9.93×10^{-4} mole/l, N,N-Dimethylaniline 은 3.18×10^{-2} mole/l, CCl_4 는 10.3mole/l, Diphenylamine 은 1.87×10^{-4} mole/l 의 Stock Soln 을 총 각 사용 하였다. 이들 Stock Soln 을 1/10 로 Dilute 하고 아민과 各種의 할로젠과의 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 測定하였다.

結 果

Diethyl, 및 Triethylamine, Pyridine, D. P. A. D. M. A 등의 아민과 I_2 과 ICl 과의 混合물을 *n*-Hexane 에 溶解시켜서 만든 溶液의 紫外線 吸收 스펙트라를 各種 아민의 單獨 Spectra 와 比較하여 그린 것이 그림 3, 4, 5 에 表示되어 있다. 이 그림에 보여주는 바와 같이 ICl, I_2 의 경우에 각 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_4 의 경우 Pyridine 을 제외한 모든 아민은 그 Spectra 가 長波長 領域으로

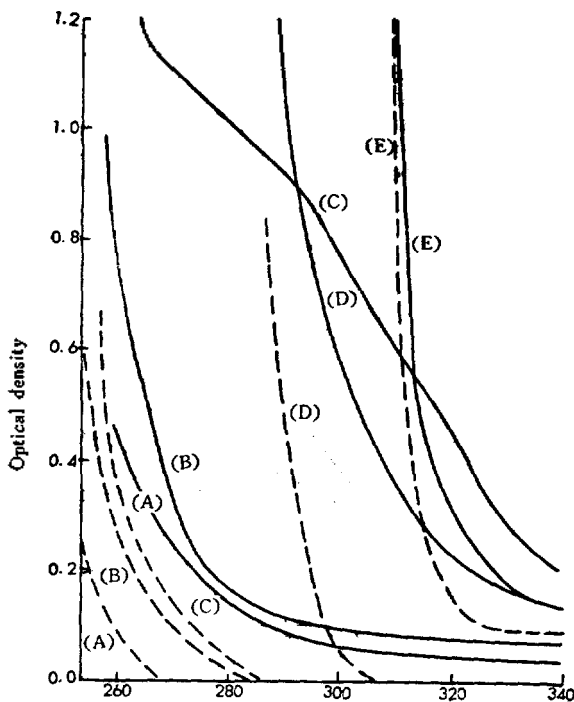
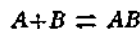


Figure 4. Spectra of Mixtures of Iodine and Amines; (A) Diethylamine, (B) Piperidine, (C) triethylamine, (D) Pyridine, and (E) Diphenylamine. Dotted lines are the spectra of amine alone in *n*-hexane.

(AB), (A), (E); 아민 할로젠 複합물, 아민, 할로젠의 Hexane soln 內의 濃度
 $\epsilon_{AB}, \epsilon_A, \epsilon_I$; 아민 할로젠 複合體, complex, extinction coeff.
 (A°), (B°); 아민 할로젠 化合物의 초기 농도

Shift가 일어나고 있다. 이들 混合液의 吸收 Spectra의 長波長 領域으로의 移動이 아민과 CCl_4 , I_2 및 ICl 사이에 일어난 Lewis Acid-Base의 相互作用에 의한 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 Shift된 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 값을 주는 波長 部分에서 Benesi-Hildebrand 兩氏의 方法에⁽⁴⁾ 依해 $A(I)/\delta D$ 를 $1/C_D$ 에 對해 Plot하면 各 濃도의 경우 그림(1-2)에 表示한 바와 같다. 그림에서 보여주는 바와 같이 Plot된 線은 $1/C_D$ 축에 對해 平行한 경우도 있고 상당한 傾斜을 보여주는 경우도 있다.

Diethylamine, Triethylamine Pyridine의 I_2 와의 Complex는 Hildebrand 式의 Plot에서 Slope를 보여 주고 있다. Diphenylamine의 경우는 測定值가 Negative Value를 나타내 주고 있다.

D. M. A의 경우는 Curve를 나타내 주고 있다. ICl 과 各 아민 사이의 Complex인 경우는 Diethylamine과 Triethylamine Pyridine은 비슷한 程度의 Slope를 보여 주고 Diphenylamine은 상당한 傾斜을 나타내고 있다. D. M. A의 경우는 Curve를 보여준다. CCl_4 와 아민과의 Plot에서는 Triethylamine과 Diethylamine은 原點에 거의 수렴하며 D. M. A의 경우도 Slope가 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.

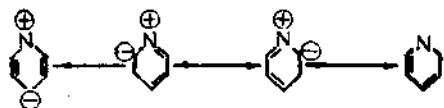
討 論

Diethylamine의 경우 ICl 과의 Complex는 I_2 의 Complex와 마찬가지로 아민 單獨의 紫外線 吸收 領域보다 Red Shift를 보여주며 Hildebrand 氏의 方法에 依한 Plotting으로부터 알 수 있는 바와 같이 Slope를 보여주고 좋은 Linearity를 보여준다. 이 아민과 ICl , I_2 및 CCl_4 사이에 生成된 Complex의 Plotting과 K 값을 比較해 보면 $\text{ICl} > \text{I}_2 > \text{CCl}_4$ 의 順序로 Complex를 形成하는 傾向이 감소함을 알 수 있다. CCl_4 -Diethylamine系에서는 Complex Plotting이 短波長 領域에서는 原點에 收斂함으로 Hildebrand 氏等의 提議에 立脚한다면 Contact型 Complex가 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 가까움으로 弱한 Charge Transfer Complex가 生成된다고 볼 수 있다. 따라서 이 反應系에서는 두 型의 Complex

가 混成한다고 할 수 있다. Polarity가 強한 Electron Acceptor(I_2 , ICl)에서는 이러한 現象을 觀察할 수 없었으며 이 反應系에서는 長波長 領域에서 Complex Plotting이 原點 以上에서 收斂하였고 그 Slope도 컸었다. Triethylamine의 境遇에서도 K 의 값이 I_2 의 경우가 ICl 의 Complex보다 큰 값을 보여주고 있다. 특히 ICl 系에서는 Complex Plotting의 Slope가 거의 없고 傾斜에 平行에 가까움을 나타내고 있다. 이 現象으로 보아서 Polarity가 I_2 보다 強한 Electron Acceptor인 ICl 系에서는 True Complex에 가까운 型式의 Complex 反應을 보여주는 것으로 生覺된다. 卽 Triethylamine과 CCl_4 의 反應系에서 앞서 研究된 바에 依하면⁽⁵⁾ 短波長 領域에서 Charge-Transfer Complex型 Complex 生成이 되나 K 값이 적었고 長波長 領域에서는 本研究中 觀察하였듯이 Contact Complex가 形成되고 있어 이 아민系에서는 CCl_4 의 境遇 두 型의 Complex가 混成함을 나타내고 있다. 이 實驗 結果는 앞서한 研究에서⁽⁵⁾ 豫想한 觀點 卽 Amine과 Acceptor의 電子의 性質에 따라 Complex의 形成能에 限界가 있다는 觀點을 뒷바침하여 주는 것이다.

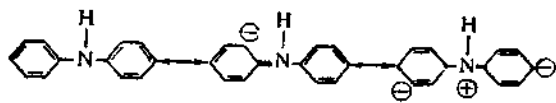
以上 脂肪族 아민의 實驗 結果란으로는 Electron Acceptor의 作用을 說明하기 곤란하였으므로 實驗을 擴張시켜 芳香族 아민과의 Complex 形成을 調査하여 보았다. 이 反應系에서는 芳香族의 π -Electron 및 空素原子의 電子系가 共存하고 있는 關係로 Complex 形成이 복잡하였으나 이미 報告된 I_2 , ICl 과의 芳香族核의 Complex 形成結果⁽⁴⁾ 및 本研究結果인 脂肪族 아민과의 反應을 함께 考察할 때 興味있는 結果를 보여주고 있다. 한편 앞서 觀察한 脂肪族 아민과의 實驗 結果를 說明하는 데에도 도움이 되었다. Pyridine의 경우 ICl 과 I_2 와의 Complex는 여러 波長에서 $C(I)/A$ 를 Hildebrand 氏法으로 Plot하여 보았더니 여러 가지 複雜한 形態가 나타났다. U. V. Spectra 自身은 Red Shift를 보여줌으로 Charge Transfer Complex를 形成하는 것을 判斷할 수 있었으나 Hildebrand 氏法에 依한 Plot가 複雜함으로 文獻에 報告한 바와 같이^(1,2) 1:1, 1:3 등의 여러 가지 Complex가 混成함을 觀察할 수 있었다. 그러나 1:1 Complex로 生覺되는 波長 領域의 Complex Plot는 相當한 Slope를 갖고 있음으로 相當量의 1:1 Charge-Transfer Complex가 生成되고 있음을 보여주고 있다. Pyridine分子內에는 Complex를 形成할 수 있는 位置가 N와 pyridine核에 있는 π -Electron의 두 가지 있어서 一律적으로 어느 한쪽에만 acceptor가 結合한다고 生覺할 수 없다. 특히 Pyridine分子는 아래와 같은 共鳴에 依해 Pyridine 自身의 Basicity가 弱화되어 있으나 I_2 , ICl 과 같은 強한 Acceptor와는 Charge-Transfer Com-

plex 를 形成할 可能性이 있음으로 여러 가지의 Complex 가 나타난다고 볼 수 있다. 그러나 CCl₄-Pyridine 系에서는 그 UV Spectra 에서 볼 수 있는 바와 같이 오히려



短波長으로의 Shift 가 일어나므로 Charge-Transfer Complex 를 全혀 形成하지 않는 것으로 보이는데 이것은 CCl₄ 가 弱한 Acceptor 이어서 Pyridine 核 및 窒素原子와 Complex 를 形成하지 못함을 말한다. Pyridine 과 I₂ 및 ICl 系에서는 Complex Formation 에 있어 K 값이 Diethyl 및 triethyl amine 의 것보다 크므로 (表 1) Pyridine 의 窒素原子의 Electron Donation 이 Diethyl 및 triethyl amine 의 것보다 크다고 判斷할 수 있으나 CCl₄와 Pyridine 이 全혀 Complex 을 만들지 않으므로 이 結果로 보아서 I₂, ICl 은 Pyridine 의 窒素原子보다는 주로 Pyridine 核 自身과 Complex Formation 한다고 볼 수 있다. Pyridine 의 窒素原子의 電子가 共鳴에 의하여 Pyridine 核에 Diffuse 되어 있는 것은 여러 가지 다른 實驗 事實에 의하여서도 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 ICl 과 같은 강한 Acceptor 와만 Charge-Transfer Complex 를 形成하고 I₂ 나 CCl₄ 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 인한 Steric-Effect 로 Complex 形成이 방해되어 있다고 生覺할 수 있다. 한편 Diphenylamine 의 窒素原子의 電子密度는 2개의 芳香核과의 共鳴效果에 의하여 芳香核에 diffuse 될 可能性이 있다.



그러나 Diphenylamine 分子 中에는 Benzene 이 두 개 있으므로 이것이 I₂ or ICl 과 같은 강한 Acceptor 와 Complex 를 形成할 수 있을 것으로 豫想되었으나 實驗 結果, Complex 의 生成이 거의 觀察되지 못하였으므로

이 點에 對하여서는 確證하지 못하였다. 著者들의 考察로서는 Diphenylamine 의 分子全體의 立體 配置上 2개의 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 의 實驗結果를 보면 이 考察의 妥當性을 間接적으로 確證하여 주고 있다. Dimethylaniline 은 Hildebrand Plot 上에서는 CCl₄ 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 의 경우와 달리 CCl₄ 와 같은 비교적 약한 Acceptor 와도 Charge Transfer Complex 를 이룬다고 본다. I₂ 나 ICl 의 경우는 直線이 아니고 曲線을 나타내고 있는 것을 보아 N-原子와 상당한 Complex 를 形成하는 외에도 강한 Acceptor 인 I₂ 나 ICl 에 對해서는 Benzene 核과 Complex 를 形成하기 때문에 1:1 以外에 여러 가지 即 1:n 의 Complex 가 생긴다고 본다. 即 Dimethylaniline 의 경우는 Benzene 核에 對한 Complex 生成에 充分한 立體要件을 가추고 있고 Diphenylamine 보다는 立體 방해가 작아서 Complex 生成이 可能함을 말한다. 같은 種類의 Acceptor 에 對해 아민들의 Complex 形成 경향을 相互比較하여 보면 Triethylamine 과 Diethylamine 에서는 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 강하지만 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 의 Bond Length 가 Normal Covalent Bond 보다 길어서 Steric Effect 를 적게 받기 때문이라고 考察하였다. 文獻을 참조한 結果 Triethylamine 의 경우 I₂ 와의 Charge-Transfer Complex Bond 의 길이가 Covalent Bond Length 와 Van der Waals Radii 의 中間點에 位置한다는 것이 報告되고 있음을 알았으나⁽⁹⁾ I₂ 以外의 Acceptor 에 對한 Data 는 報告된 것이 없었다. Pyridine 이나 Diphenylamine 또는 D. M. A 와 같이 Benzene 核이 分子內에 存在할 때는 Aliphatic Amine 의 경우보다는 더욱 복잡하여 Acceptor 에 따르는 Complex 形成能을 比較하기 困難하였으나 1:1 Complex 뿐만 아니라 acid 로 作用하는 Acceptor 의 強度에 따라 1:n 型의 Complex 로 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 各 Acceptor 가 받는 立體방해 效果가 Complex bond 의 길이에 따라서 各各 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 相互間的 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 의 效果 以外의 Complex 生成에 必要한 Steric-Requirement 가 큰 要因이 되고 있다. 이러한 Steric-requirement 에 由 Complex Bond 의 Bond Length 가 亦是 影響을 미치고 있다고 考察된다. Complex Bond 의 Bond Length 는 Electron Acceptor 의 立體構造 및 Molecular Orbital 에 依하여 各各 다를 것이 豫想된다. 本實驗 結果에 依하면 같은 아민에 있어서 Acceptor 의 電子構造 以外의 原因에 따라서도 反應度에 差異가 있었다. 이러한 結果는 Complex Bond 의 길이가 Acceptor 의 種類에 따라 各各 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 의 相互間的 關聯性을 더 究明하고자 한다. 卽 各 Acceptor

와 아민의 窒素原子間에서 生成되는 Charge Transfer Complex Bond 의 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. Coppinger: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 149 (1962)
- (6) S. Kobin et al: *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3905 (1966)
- (7) R. D. Whittaker, Jr. C. W. Hickman and J. R. Ambrose: *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, **17**, 254~6 (1961)
- (8) Y. S. Kim and J. H. OH: *This Journal* Vol. 11 159(1967)