

熱力學函數間的 直線關係 第四報

Dimethylaniline 置換體의 鹽基度에 關한 研究

原子力研究所 化學研究室

李 益 春 · 朴 鎔 子

(1963. 12. 19 受理)

Linear Relationships Between Thermodynamic Parameters Part IV

Studies on Basicities of Some Substituted Dimethylanilines

by

Ikchoon Lee and Yong Ja Park

Atomic Energy Research Institute, Korea

(Received on Dec. 19, 1963)

ABSTRACT

Basicities of nine dimethylanilines have been determined in 50, 70, and 90 volume % ethanol, at 25°, 30°, 35°, and 40°C. Temperature coefficients were found to be independent of solvent composition, while they showed a linear correlation with basicities of the compounds.

Thermodynamic parameters obtained have been used in the discussion of substituent and solvent effects in conjunction with the general equation derived in the preceding papers.

序 論

Aniline 置換體의 鹽基度(pKa 值)에 關해서는 많은 熱力學的인 研究結果가 報告되어있으나¹⁾ Dimethylaniline 置換體에 關한 研究報告는 드물다²⁾. Hall and Sprinkle³⁾ 은 몇몇 置換體의 pKa 值를 測定하고 pKa 值의 溫度效果와 溶媒效果를 研究하였다. 이들은 pKa 值의 溫度係數가 溶媒組成(ethanol-water 溶液에 對하여)에 關係없이 一定하며 各化合物의 pKa 值에 比例함을 밝혔다. 또 構造가 비슷한 同一系列의 化合物은 溶媒組成에 따르는 pKa 值의 變化가 대략 같다는 定性的인 結論을 얻을 수가 있었다. 그후 Grunwald-一行도 同一한 實驗結果를 報告한 바 있다⁴⁾.

또 최근 熱力學函數間的 直線關係가 많은 관심을 모으고 있으며 代表的인 Linear Free Energy Relationship 인 Hammett 의 方程式⁵⁾과 Grunwald-Winstein 의 式⁶⁾이 Linear Enthalpy-Entropy Effect⁷⁾와 어떠한 關係를 가지는가에 關한 研究가 理論的으로나 實驗的으로 많은 進展을 보게 되었다.

우리는 이미 前報에서 上記 二關係式을 좀더 一般化한 새로운 式을 誘導하였고⁷⁾ 그 適用性을 檢討한 바 있다⁸⁾. 이 一般式은 置換基效果와 溶媒效果를 Linear External Enthalpy-Entropy Effect(Ia)로 다루는 것으로써 다음과 같이 表示할 수가 있었다.

$$\Delta\Delta H^* = a\pi + b\Delta\Delta S^* \dots \dots \dots (Ia)$$

$$\text{또는 } \Delta\Delta F^* = a\pi + (b-T)\Delta\Delta S^* \dots \dots (Ib)$$

여기서 π 는 potential energy 를 나타내는 變數로써 置換基效果를 다룰 때는 便宜上 Hammett 의 置換基常數, σ 로(따라서 이때 $a = -1.369$) 代置할 수가 있고 溶媒效果를 다루는 경우에는 便宜上 Grunwald-Winstein 의 溶媒常數, Y 로(따라서 이때 $a = -1.36m$) 代置할 수가 있다. 여기서 σ 와 Y 를 使用하는 理由는 단지 이들 常數가 이미 決定되어 있다는 利點때문이며 어찌까지나 各기 常數決定에 利用된 標準反應에 의거한 相對的인 값이라는 것을 기억해야 될 것이다.

本論文에서는 Dimethylaniline 置換體의 pKa 值를 3 個 容積 % 의 ethanol-water 溶液에서 자기 4 個 溫度에서 測定하므로써 pKa 值의 置換基效果와 溶媒效果를

조사하였고 또 ΔH° 와 ΔS° 를 결정하여 前報에서 誘導한 關係式(1)을 基礎로 檢討하였으며 아울러 式(1)의 適用性을 再確認하였다.

實驗 및 結果

[1] 試 藥⁹⁾ : N,N-dimethylaniline (b. p. 58°/10 mm; lit. B. P. 191°, $n_D^{15}=1.5600$, lit. $n_D^{20}=1.5582$) p-bromo-N,N-dimethylaniline (m. p. 55°, lit. 55°)는 Acetic Anhydride 로 4 時間 reflux 해서 精製하여 使用했다. o-methyl-N,N-dimethylaniline (b. p. 59-61/7 mm, lit. b. p. 87°/30mm, m-methyl-N,N-dimethylaniline (b. p. 86°/12mm, lit. b. p. 212.5°, $n_D^{20}=1.5422$, lit. $n_D^{20}=1.5492$), p-methyl-N,N-dimethylaniline (b. p. 76.5-77.5°/4mm, lit. b. p. 211°), o-chloro-N,N-dimethylaniline (b. p. 86-87°/5mm, lit. b. p. 267.5-268.5°, $n_D^{20}=1.5520$, lit. $n_D^{20}=1.5524$), m-chloro-N,N-dimethylaniline (b. p. 105-110°/20mm, lit. b. p. 239°, $n_D^{20}=1.5720$, lit. $n_D^{20}=1.5732$), 2,4-dimethyl-N,N-dimethylaniline (b. p. 63.5-64.5/1mm, lit. b. p. 203-205°) 들은 각각 該當되는 Aniline 을 dimethyl sulfate 로 methylation 하고 Acetic Anhydride

로 精製해서 사용했다.

p-iodo-N,N-dimethylaniline (m. p. 84°, lit. m. p. 82°) 는 N,N-dimethyl aniline (b. p. 58°/10mm, lit. b. p. 191; $n_D^{15}=1.5600$, lit. $n_D^{20}=1.5582$) 을 iodination 해서 얻었다.

또한 實驗에 사용된 ethanol 은 Merck 의 G. R. grade 였다.

[2] pKa 值의 決定 : pKa 値는 50%, 70%, 90% (容 量 %) ethanol-water 溶液으로 溫度 25°, 30°, 35°, 40° ($\pm 0.1^\circ$) 에서 測定했으며 그 決定方法은 既報한 바와 같이¹⁰⁾ Henderson equation 에 依해서 計算했다.

$$\text{즉 } pK_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]} \dots\dots\dots (2)$$

pH < 4 일 때는

$$pK_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{salt}] - [\text{H}^+]}{[\text{base}] + [\text{H}^+]}$$

여기서 使用한 pH meter 는 Beckman model G 였으며 potassium hydrogen phthalate buffer (pH=4.00) 溶液으로 standardize 해서 使用했다.

Ionic strength 에 對한 Debye-Hückel Correction term 은 無視하였고 pKa 測定值의 誤차는 ± 0.02 單位로 算 出되었으며 結果는 Table 1 에 綜合하였다.

Table 1. Summary of pKa values determined.

D. M. A.	ethanol (vol%)				90%				70%				50%			
	Temperature (°C)				25°	30°	35°	40°	25°	30°	35°	40°	25°	30°	35°	40°
-H	3.20	3.14	3.07	2.99	3.83	3.75	3.66	3.58	4.20	4.12	4.05	3.97				
p-Me	3.70	3.62	3.54	3.47	4.40	4.31	4.23	4.14	4.76	4.67	4.59	4.51				
m-Cl	1.66	—	—	—	2.38	2.31	2.25	2.20	2.74	2.69	2.65	2.59				
p-Br	2.21	—	—	—	2.88	2.82	2.74	2.69	3.29	3.23	3.16	3.11				
p-I	2.10	2.05	1.98	1.92	2.83	2.77	2.72	2.66	3.16	3.11	3.05	2.99				
m-Me	3.38	—	—	—	4.00	—	—	—	4.36	4.29	4.23	4.16				
o-Cl	2.06	—	—	—	2.74	—	—	—	3.16	3.10	3.05	2.99				
o-Me	4.05	—	—	—	4.66	—	—	—	5.05	4.98	4.90	4.82				
2,4-di Me	4.32	—	—	—	5.03	—	—	—	5.48	5.40	5.31	5.22				

[3] 熱力學函數의 決定 : 平衡系 (3) 에 있어서



各熱力學函數는 다음式에 依해서 計算할 수 있다.

$$-\Delta F^\circ = RT \ln K_a$$

여기서 K_a 는 Conjugate Acid 의 熱力學的 解離常數이다.

$$\therefore \Delta F^\circ = 2.303RT \text{ pKa} \dots\dots\dots (4)$$

또한

$$\Delta H^\circ = RT^2 \frac{d \ln K}{dT} \text{ 이므로}$$

$$\Delta H^\circ = 2.303 RT^2 \frac{d(\ln K)}{dT} = -2.303 RT^2 \alpha \dots\dots\dots (5)$$

또

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta F^\circ}{T} \dots\dots\dots (6)$$

여기서, $\alpha = \frac{d(\text{pKa})}{dT}$ 는 pKa 值의 溫度係數 (temperature coefficient) 이며 各化合物에 對한 α 는 ΔH° 및 ΔS° 와 더불어 Table 2 에 綜合하였다.

Table 2. Summary of thermodynamic data

ethand (vol. %)	-α ^a				ΔH ^b (Kcal)	ΔS ^c		
	90%	70%	50%	average		90%	70%	50%
D. M. A.								
-H	0.014	0.016	0.015	0.015	6.1	-5.9	-2.9	-1.3
p-Me	0.016	0.017	0.016	0.016	6.5	-4.9	-1.8	-0.1
m-Cl	—	0.011	0.011	0.011	4.5	-7.4	-4.1	-2.5
p-Br	—	0.013	0.012	0.013	5.3	-7.7	-4.6	-2.7
p-I	0.012	0.012	0.012	0.012	4.9	-6.8	-3.4	-1.9
m-Me	—	—	0.015	0.015	6.1	-5.0	-2.2	-0.6
o-Cl	—	—	0.012	0.012	4.9	-7.0	-3.9	-2.0
o-Me	—	—	0.016	0.016	6.5	-3.4	-0.5	+1.2
2,4-di-Me	—	—	0.017	0.017	6.9	-3.4	-0.2	+1.8

a. Standard error from least mean squares slope was estimated to be 0.001.
 b. Standard error, 0.4 kcal.
 c. Standard error, 1.3 eu.

討 論

[1] 溫度係數: Table 1에서 볼수있는 바와 같이 pKa 値의 溫度係數 α는 各化合物의 pKa 値의 크기에만 關係되며 溶媒組成에는 無關係하게 實驗誤差內에서 (±0.01) 一定한 값을 나타내고 있음을 確認할 수 있었다.

이것은 Hall and Sprinkle의 結果²⁾와 一致되는 것으로서 Dimethylaniline 置換體에 對해서는 다음과 같은 式이 成立함을 알 수 있다.

$$-\frac{d(pKa)}{dT} = -\alpha = A + B \cdot pKa \dots\dots (7a)$$

여기서 A와 B는 溶媒組成과 溫度에 따르는 常數이며 50% ethanol, 25°C 에서는 A=0.010, B=0.0011 이었다. 理論的으로는, $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ 을 ΔH°가 使用溫度範圍內에서 Constant라 假定하여 積分하고 ΔH° = -2.303RTα(式 5)를 代入하면 式(7b)를 얻는다.

$$-\alpha = A' + \frac{pKa}{T} \dots\dots (7b)$$

即 式(7a)의 常數 B = $\frac{1}{T}$ 이며 25°C에 對해서는 0.0033이 된다. 그러나 實驗值 0.0011의 3배가 되며 그러함은 一致를 보이고 있지 않음을 알 수 있다.

[2] 熱力學函數間的 關係: 式(1)을 置換基常數로 代置해서 다시 쓰면

$$\begin{cases} \Delta \Delta H^\circ = a\sigma + b\Delta \Delta S^\circ \\ \Delta \Delta F^\circ = a\sigma + (b-T)\Delta \Delta S^\circ \end{cases}$$

a = -1.369이며 ρ는 Hammett의 反應常數이다. Table 2에서 우리는 ortho 置換體를 除外한 meta, para 置換體에 對하여 entropy of dissociation이 實驗誤差內에서 거의 一定함을 볼 수 있다. 즉 50% 溶液에서 各化合物의 ΔS°는 평균 -1.8 e.u.이고 70% 溶液에서는

-3.3 e.u., 90% 溶液에서는 -6.3 e.u.이다. 置換基有無를 막론하고 ΔS°는 一定하므로 (∴ ΔΔS=0) 上記式은 다음과 같이 간단히 쓸 수 있다.

$$\Delta \Delta H^\circ = a\sigma \dots\dots (8a)$$

$$\Delta \Delta F^\circ = a\sigma \dots\dots (8b)$$

(8b)式은 즉 Hammett 方程式이므로 置換基效果는 Hammett 方程式으로 論해도 좋다.

前報에서³⁾ 討議된 바와 같이 Quaternary Ammonium ion formation (e.g. Menschutkin reaction)이나 其他 몇몇 反應에서는 이와 같은 條件이 (ΔΔS=0) 成立하며 이런 反應에 限해서 一般式(1)과 Hammett 方程式은 一致되며 따라서 理想的인 標準反應(σ 常數決定을 위하여)이라 할 수 있다.

pKa 値(ΔF°, 또는 logK)를 σ에 對하여 plot 한 結果 Fig. 1에서 보는 바와 같은 直線을 얻었다. 이것은 式(1)의 性質上⁷⁾ 置換基效果가 순수한 potential energy 效果임을 말해주는 것이다. 反面 Steric effect가 나타나거나 ortho 置換體는 式(1)이나 Hammett 方程式으로 關係지울 수 없으며 内部運動에너지(Kinetic energy) 效果가 있음을 알 수 있다^{8) 9)}.

絕對反應速度論에 依하면¹⁰⁾ 反應速度는 反應物質과 Transition Complex와의 平衡常數에 比例한다. 또 Grunwald-Winstein의 式이 잘 適用되는 S_N1 形의¹¹⁾ Solvolysis 反應에 있어서는 反應物質(Substrate)의 Ionization이 反應速度를 決定하며 따라서 分子가 部分的으로 解離된 狀態가 Transition Complex를 形成한다¹²⁾. 그러므로 이런 型의 反應速度는 分子의 解離常數와 同一視할 수 있으며 本實驗에서 취급한 Ammonium ion의 解離常數도 마땅히 S_N1 形의 Solvolysis 反應과 마찬가지로 다를 수 있을 것이다. 그리하여 溶媒效果는 式

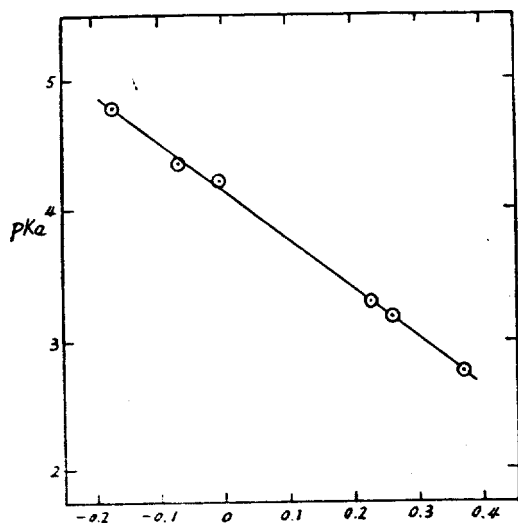


Fig 1. Hammett type plot with pKa values of 50% ethanol at 25°C.

(1)을 Grunwald-Winstein의 용매상수 Y로 대신한 식 (9)를 사용하여 논하기로 한다.

$$\Delta H^\circ = aY + b\Delta S^\circ \dots\dots\dots(9)$$

表 2에서 우리는 온도계수, α, 가 용매組成에 관계없이 일정함을 볼 수가 있다. 식(5)에 의하면 ΔH°도 용매組成에 무관한 상수가 되므로 식(9)의 ΔH°는 zero이다.

그러므로

$$aY + b\Delta S^\circ = 0$$

$$\therefore aY + b(\Delta S^\circ - \Delta S_s^\circ) = 0$$

여기에 ΔS_s[°]는 standard solvent 즉 80% ethanol 용액에서의 entropy of dissociation이다⁽⁸⁾.

그러하여

$$aY + b\Delta S^\circ = b\Delta S_s^\circ$$

그런데 bΔS_s[°] = (ΔH_s[°])_{ext.}, (식 (1)誘導時의 假定에 의하여)⁷⁾, 또 (ΔH_s[°])_{ext.} = ΔH_s[°], ((ΔH_s[°])_{ext.} = ΔH_s[°] - aY 이나 standard solvent에서는 Y=0로 取했으므로 (ΔH_s[°])_{ext.} = ΔH_s[°]이다)⁽⁸⁾.

$$\therefore \Delta H^\circ = aY + b\Delta S^\circ \dots\dots\dots(10)$$

置換基 1, 2, ...n 에 따라 置換基마다 식 (10)을 쓸 수가 있다. 따라서,

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_1^\circ &= a_1Y + b_1\Delta S_1^\circ \\ \Delta H_2^\circ &= a_2Y + b_2\Delta S_2^\circ \\ \vdots & \vdots \\ \Delta H_n^\circ &= a_nY + b_n\Delta S_n^\circ \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(11)$$

또 各置換基마다 용매組成의 變化로 다음과 같은 聯立方程式이 成立한다.

즉 置換基 1에 對해서는,

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_1^\circ &= a_1Y_1 + b_1\Delta S_1^\circ \\ \Delta H_1^\circ &= a_1Y_2 + b_1\Delta S_2^\circ \\ \vdots & \vdots \\ \Delta H_1^\circ &= a_1Y_n + b_1\Delta S_n^\circ \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(12)$$

여기서 ΔH₁[°], Y₁...Y_n, 및 ΔS₁[°]...ΔS_n[°]는 모두 實驗置 또는 既知值이므로 a₁과 b₁의 값을 計算할 수가 있다.

Ortho 置換體를 除外한 各化合物에 對하여 a와 b를 計算한 結果 a는 거의 공통적으로 2.5였고(±0.2), b도 Table 3에서 보는 바와 같이 큰 差가 없으나 大略 그 化合物의 pKa 值에 比例하는 傾向을 나타내고 있다.

Table 3. Constant b values.

D. M. A. Substituent	-H	p-Me	m-Cl	p-Br	p-I	m-Me
b	1.3	1.4	0.9	1.1	1.0	1.3

어떤 한 化合物에 對하여 溶媒組成을 變化시키면 ΔH°=0이었으므로 ΔΔF° = ΔΔH° - TΔΔS°에서 ΔΔF° = -TΔΔS°가 되고

따라서

$$\Delta pKa = -\frac{1}{2.303R} \Delta \Delta S^\circ \dots\dots\dots(13)$$

이다.

즉 溶媒로 인한 ΔF° 또는 pKa 值의 變化는 entropy of dissociation의 變化에 歸因함을 알 수 있다. 이것은 Transition state에서 ion이 形成 또는 消滅되는 型의 反應(e.g. S_N1型反應)에서 흔히 볼 수 있는 것이다¹³⁾. 또 ΔΔS°는 置換基의 種類에 關係없이 一定하였으므로 溶媒組成에 따르는 pKa 值의 變化는 모든 置換體에 共通의으로 一定하리라 기대할 수 있으며 Table 1에서도 이 事實이 實證됨을 볼 수 있다.

즉 90% ethanol 용액에서 溶液組成이 70%로 變하면 pKa 值은(25°C에서)거기 一率의으로 0.68單位 증가하고 70%에서 50%로 變할 때는 0.36單位가 증가함을 알 수가 있다. 前式 (13)으로 計算되는 ΔpKa 值과 比較하여 보면 一般의으로 크나 꽤 좋은 一致를 보여주고 있다. 즉 理論值은 0.66 및 0.33이며 또 溫度에도 無關係함을 알 수 있다.

結 論

本實驗에서 얻은 結果는 이미 報告된 몇몇 著者들의 結果와 一致하며 좀더 定量的으로 다룬 것이었다.

또 前報에서 誘導한 一般式은 이런 結果를 檢討하는 데 適切히 使用할 수가 있었으며 그 適用性을 再確認할 수가 있었다.

附記: 一審査위원의 意見이 도움이 되었으며 本文에 參照하였으므로 이에 對해 感謝하는 바이다.

References

- 1) a. M. Kilpatrick and C. A. Arenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3812(1953).
b. A. I. Biggs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2572(1961)
- 2) N. F. Hall and M. R. Sprinkle, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3469(1932).
- 3) B. Gutbezahl and E. Grunwald, *ibid.*, **75**, 559 (1953).
- 4) L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry" McGraw-Hill Book Co., New York, 1940
- 5) E. Grunwald and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 846(1948).
- 6) a. J. E. Leffer, *J. Org. Chem.*, **20**, 1202(1955)
b. R. F. Brown, *ibid.*, **27**, 3015(1962).
- 7) Ikchoon Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **7**, 211 (1963).
- 8) a. Ikchoon Lee and Yong Ja Park, *ibid.*, **1**, 238(1963).
b. Ikchoon Lee, *ibid.*, **1**, 264(1963).
- 9) B. B. P. Tice, Ikchoon Lee and F. H. Kendall, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 329(1963).
- 10) S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, "The Theory of Rate Processes" Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1941.
- 11) J. Hine, "Physical Organic Chemistry" McGraw-Hill Book Co., New York, 1956, Chapt. 5.
- 12) Ref. (11) and (5).
- 13) a. T. C. Bruice and S. J. Benkovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1 (1963).
b. S. W. Benson, "The Foundations of Chemical Kinetics" McGraw-Hill Book Co., New York, 1960, p. 508.