

二中心 Hückel 法の應用 脂脂族 아민의 염기도 [I]

慶北大學校 師範大學 化學科 朴柄珏·李武相
啓 明 大 學 洪 永 錫

Application of Two Centre Hückel Method for Basicity of the Aliphatic Amines

Byung Kak Park*, Mu Sang Lee*, and Young Snek Hong**

*Department of Chemistry, Kyung Pook National University,

**Kae Myung College, Taegu, Korea.

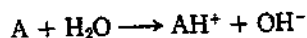
(Received Mar. 13, 1971)

On the basis of the calculations by the two centre Hückel method for sigma electron system, the electronic structure of the various aliphatic amines including ammonia, and the relationship between the observed pK_b and the change in the sigma electronic energy, $\Delta E\sigma$ in the course of protonation are discussed.

A parallelism is observed between the pK_b and the calculated $\Delta E\sigma$ of the amines. Also, it is observed that the electron densities of hydrogen atom directly bonded to nitrogen of the amines, likewise have a linear relationship with the pK_b . Therefore, the basicity of the aliphatic amines may be estimated qualitatively by means of the two center Hückel method.

(1) 緒 論

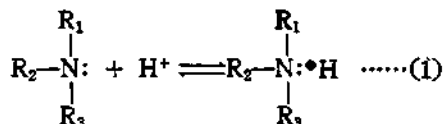
有機酸 및 鹽基의 強度는 溶媒의 種類와 分子 構造에 따라 달라진다는 사실은 잘 알려져 있다. 分子構造와의 關係는 Davies¹와 坪村² 등이 研究하였다. 그들은 解離反應式



에서 A 가 鹽基가 되려면 (1) HA의 結合에너지가 커야하고 (2) A의 이온화 에너지가 낮아야 하며, 끝으로 (3) HA⁺의 공명에너지가 A의 공명에너지보다 커야 한다는 사실을 보고하였다. 따라서 만약 化合物 A가 共軛系를 이루고 있으면 세번째 경우에서 H⁺을 주고 받는 位置의 全π電子密度와 산 및 염기의 強度 사이에 並行關係가 있으리라 예상된다. 그래서 Longuet-

Higgins³는 실제로 Hückel 근사법으로 aza 芳香族 amine의 窒素原子位置의 π電子密度와 pK_b 사이에 並行關係가 있음을 보고하였다. Mason⁴은 이 방법을 擴張하여 헥테로리의 피놀류를 調査하였고 Hush⁵는 아릴디아민의 염기도와 $\Delta E\pi$ (生成物과 反應物사이의 π電子에너지)와 並行關係가 있음을 보고하였다. 최근 Yonezawa⁶ 등은 σ 와 π電子系인 모노카르복시산과 共軛系 鹽基(피리딘 등)를 Hückel 法으로 計算하여 그들 電子構造를 論議하였으며, 아울러 pK_b 와 ΔE ($\Delta E\pi + \Delta E\sigma$)사이에 선형關係가 있음을 보고하였다. 筆者들은 π電子性이 全然없는 脂肪族 아민類(表 I 참조)를 二中心 Hückel 法으로 計算하여 그들의 電子構造를 調査하였다. 아울러 프로톤화 과정에서의 全 σ 에너지 變化 ΔE 와 염기도사이의 關係를 調査하였다. 本 研究를 수행함에 있어서 사용한 모형은 Brönsted의 산, 염기

개념에 따른 식(1)의 解離平衡을 가정한다.



단, 여기서 R₁, R₂, R₃는 알킬기 또는 水素이다. 그리고 計算을 간단히 하기위해서 해리화 과정에서 水素의 존재와 수화효과는 고려하지 않았다.

이 모형에 입각하여 계산한 ΔE_σ, Q_N(질소 전자밀도), Q_{N3}(질소에 결합한 水素의 電子密度) 및 pK_a 값 사이에 相關關係가 있음을 알았으며 아울러 알킬기의 유발효과의 영향도 밝힐 수 있었다.

(2) 計 算

유발효과를 고려한 Del Re^{7,8}의 二中心 Hückel法으로 各 軌道에너지 및 전자밀도를 계산하였다. 즉 원자 μ와 ν사이의 σ結合 μν의 分子軌道는

$$\psi = C_\mu \chi_\mu + C_\nu \chi_\nu \dots\dots(2)$$

로 表示되며 변분법에 依하여 곧 다음의 永年行列式을 얻는다.

$$\begin{vmatrix} H_{\mu\mu} - \epsilon & H_{\mu\nu} \\ H_{\nu\mu} & H_{\nu\nu} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \dots\dots(3)$$

H_{μμ}, H_{νν}와 H_{μν}는 原子 μ 및 ν의 波動적분과 그들사이의 公명적분이며 (4)와 같이 놓는다.

$$\left. \begin{array}{l} H_{\mu\mu} = \alpha + \delta_\mu \beta \\ H_{\nu\nu} = \alpha + \delta_\nu \beta \\ H_{\mu\nu} = \epsilon_{\mu\nu} \beta \end{array} \right\} \dots\dots(4)$$

(5)에서 δ_μ와 δ_ν의 값을 table 1을 利用하여 얻는다. 이 값과 table 1의 ε_{μν} 값을 (4)에 대입하면 波動적분과 公명적분을 얻는다. (4)를 다시 (3)에 代入하여 行列式을 풀면 顯하는 量子化學的 量을 얻는다. δ_μ, δ_ν는 원자 μ 및 ν의 電氣

陰性度로 주어지는 δ_μ^o, δ_ν^o와 인접원자와의 關係에서 결정되는 量으로서 (5)로 表示된다.

$$\delta_\mu = \delta_\mu^o + \sum_\lambda \gamma_{\mu\lambda} \delta_\lambda \dots\dots(5)$$

Σ는 原子 μ에 인접한 原子들에 對하여 總和하라는 뜻이고 γ_{μλ}는 인접한 原子 λ가 原子 μ에 주는 유발효과의 정도를 나타내는 파라미터이다. 이 파라미터는 Del Re의 값을 사용했으며 table 1과 같다.

Table 1. Parameters of μ-ν Bond for The Two Center LCAO, MO Method

Parameter	Bond			
	C-N	N-H	C-H	C-C
ε _{μν}	1.00	0.45	1.00	1.00
γ _{μ(ν)}	0.10	0.30	0.30	0.10
γ _{ν(μ)}	0.10	0.40	0.40	0.10
δ _μ	0.07	0.24	0.07	0.07
δ _ν	0.24	0.00	0.00	0.07

프로톤화 과정에서의 原子의 에너지 변화 ΔE_σ는 식(1)의 최종상태(AH⁺)와 初初상태(A+H⁺)의 全σ에너지 差인데 (6)로 表示된다.

$$\Delta E_\sigma = E_\sigma(\text{final}) - E_\sigma(\text{initial}) \dots\dots(6)$$

이때 E_σ(final) 및 E_σ(initial)는 프로톤화 된 아민과 그 碎열기의 全σ에너지를 가르킨다. 各結合의 ε_σ는 (3)에서 얻을 수 있고 各結合의 被占軌道の 全σ에너지를 2배하여 全結合에 對한 總화를 취하면 全σ에너지 E_σ를 얻을 수 있다.

(3) 結果 및 考察

암모니아 및 아민의 메틸, 에틸 유도체, 그리고 이들의 프로톤화 된 陽이온의 결합전자 에너지와 전자분포의 값을 얻었다. 이들의 pK_a 값 및 ΔE_σ를 table 2에 나타내었다. table 2와 fig. 1에서 알수 있는 바와 같이 R₃N를 除外한 모든 경우에 pK_a 값과 ΔE_σ 사이에 並行關係가 成立한다. 즉 ΔE_σ 값이 감소하면 pK_a 값도 감소하여 열기도는 증가함을 알수 있다. 그런데 三次아민 만

이 異常으로 벗어난다. 그 理由는 pK_b 값이 25°C 수용액 내에서의 實測值이기 때문이다. 즉 三次아민은 물과의 水素結合에 필요한 水素 原子의 數가 없고 그 착산(R_3N^+H)의 溶媒化

($R_3N^+H \cdots O \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix}$) 가 -, 二次아민에 비하여 감소하여 대단히 不安定하기 때문이다. 실제 수

Table 2 pK_b , ΔE_σ and Bond Energies of Methyl Ethyl Derivatives

	Observed pK_b	ΔE_σ^{**}	Calcd. σ Electronic Energies (β units)					Etotal
			$E_{N-H_1}^{***}$	E_{C_1-N}	$E_{C_1-H_1}$	$E_{C_1-C_2}$	$E_{C_2-H_2}$	
NH_3	4.75	1.9940	1.4524	—	—	—	—	4.3572
CH_3NH_2	3.36	1.8370	1.3944	2.5056	2.2278	—	—	11.9778
$(CH_3)_2NH$	3.23	1.6974	1.3506	2.4714	2.2230	—	—	19.6322
$(CH_3)_3N$	4.20	1.6150	—	2.4448	2.2178	—	—	27.2946
NH_3	4.75	1.9940	1.4524	—	—	—	—	8.3572
$CH_3CH_2NH_2$	3.33	1.8108	1.3928	2.4980	2.2174	2.2874	2.1884	18.5710
$(CH_3CH_2)_2CH$	3.07	1.7160	1.3480	2.4928	2.2120	2.2828	2.1874	32.8116
$(CH_3CH_2)_3N$	3.12	1.5950	—	2.4358	2.2078	2.2794	2.1870	47.0754
NH_3	—	—	1.5878	—	—	—	—	6.3512
CH_3NH_2	—	—	1.4944	2.6002	2.2438	—	—	13.8148
$(CH_3)_2^+NH_2$	—	—	1.4278	2.5344	2.2342	—	—	21.3296
$(CH_3)_3^+NH$	—	—	1.3798	2.4950	2.2272	—	—	57.8192
$^+NH_3$	—	—	1.5878	—	—	—	—	6.3512
$CH_3CH_2^+NH_2$	—	—	1.4922	2.5770	2.2296	2.2974	2.1904	20.3818
$(CH_3CH_2)_2^+NH_2$	—	—	1.4258	2.5264	2.2248	2.2932	2.1896	34.5276
$(CH_3CH_2)_3^+NH$	—	—	1.3754	2.4846	2.2154	2.2856	2.1880	48.6704

* 수용액 내에서의 값(25°C) ** β 단위로 표시한 에너지 변화치 *** E_{N-H_1} 등에서 C_1, C_2, H_1, H_2 등은 다음 분자식에 따라 편의상 붙인 것이다.

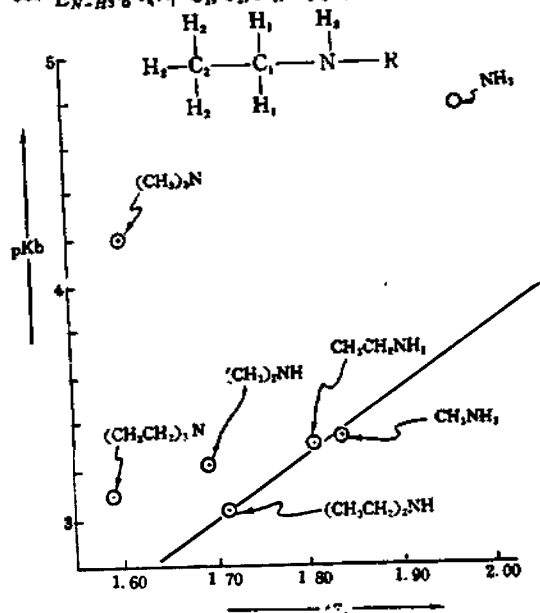


Fig 1. Plot of pK_b versus ΔE_σ for amine derivatives

소 결합이 일어날 수 없는 비극성용매 내에서는 그 실측된 염기도가 $NH_3 \rightarrow RNH_2 \rightarrow R_2NH \rightarrow R_3N$ 의 順으로 증가한다는 것을 Bell^{9,10}가 보고하였다. 따라서 비극성용매 내에서의 pK_b 값과 ΔE_σ 는 近似的으로 並行關係가 成立한다. 그리고 table 2에서 各 結合電子의 에너지 값을 比較함으로써 結合強度도 正성적으로 추측할 수 있다. 예컨대, CH_3CH_2 에서 $C-N > C-H > N-H$ 순으로 β 單位로 表示한 에너지가 감소한다는 것을 table 2 셋째 행에서 볼 수 있다. 그러므로 실제 에너지는 $E_{C-N} = \alpha + 2.5056\beta < E_{C-H} = \alpha + 2.2278\beta < E_{N-H} = \alpha + 1.3944\beta$ 의 순으로 증가한다. 따라서 $C-N > C-H > N-H$ 순으로 結合強度가 약해진다는 것을 짐작할 수 있다. 한 암모니아의 수소대신 특정한 알킬기(에틸 혹은 에틸기)가 한

계, 두개, 세개로 치환됨에 따라, 각 결합의 σ 전자에너지가 일률적으로 증가한다는 것을 볼 수 있다. 따라서 알킬기가 증가함에 따라서 에너지가 증가함으로 각 결합의 결합강도가 약해진다는 것을 짐작할 수 있다. 이것은 분자가 bulky 해짐에 따라서 점점 불안정해진다는 것과一致한다.

염기도와 전자분포 사이의關係를 調査하였다. fig. 2에 암모니아와 메틸 유도체 및 이들의 프로톤화된 分子들의 電子分布과 그 全에너지를 나타내었다. fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 암모니아의 수소가 알킬기로 치환됨에 따라 N-H 결합에서의 수소의 전자밀도는 메틸기가 증가함에 따라 $0.7544 < 0.7810 < 0.7984$ 로 증가되었음을 알 수 있다. 이것은 알킬기의 유발효과의 영향으로 σ 전자雲이 流入된 결과라고 생각된다.

이들 염기의 pK_b 값과 全 電子밀도를 table 3에 실었다. table 3에서 N-H에 결합한 수소의 全 電子密度 Q_{H3} (table 2 각주 참조)와 마찬가지로 Q_{C1} , Q_{N1} 그리고 Q_{C2} 도 역시 알킬기가 치환됨에 따라서 증가현상을 보이나 N에 결합된 水素의 電子密度 Q_{H3} 만큼 큰 변화는 볼 수 없다. 이것은 유발효과가 다른 원자에 비해서 질소에 결합된 수소가 훨씬 크게 작용한다는 것을 알 수 있다. 질소의 전자밀도는 오히려 감소한다. pK_b 값과 Q_{H3} 및 Q_N 를 對比해 보면 Q_{H3} 가 증가하면 pK_b 값이 감소하여 強鹽基性을 띄우며 Q_N 이 감소할수록 pK_b 는 증가하여 弱鹽基性이 된다. Table 3에서 메틸 유도체와 에틸 유도체의 Q_{H3} 를 比較하면 前者의 Q_{H3} 가 後者の Q_{H3} 보다 적음을 볼 수 있다. 이것은 에틸기가 메틸기보다 유발효과가 크다는 것을 보여주고 있다. 질소에

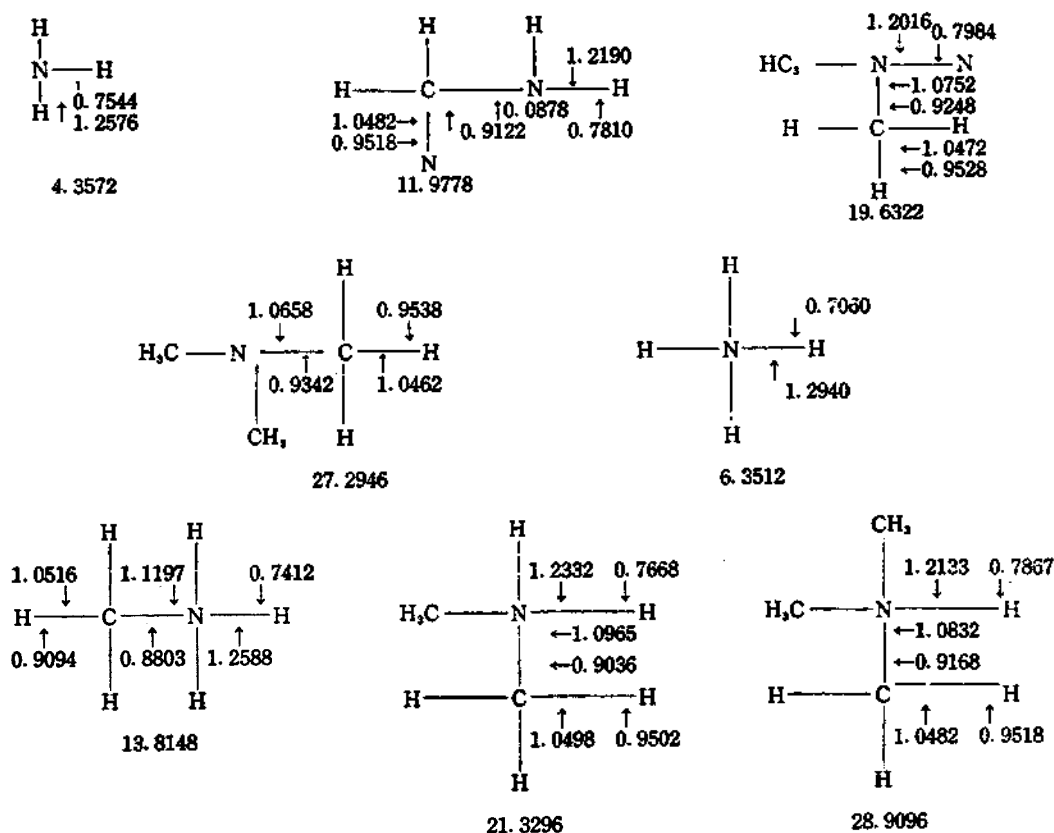


Fig 2. σ Electron distribution and total bond energy, E_{tot} , of amines

Table 3. Electron Density and Observed pK_b Values of Amine Derivatives

	pK_b	Total Electron Densities.					
		Q_N	Q_{H_1}	Q_{C_1}	Q_{H_2}	Q_{C_2}	Q_{H_3}
NH ₃	4.75	3.7728	0.7544	—	—	—	—
CH ₃ NH ₂	3.36	3.5258	0.7810	4.0568	0.9518	—	—
(CH ₃) ₂ NH	3.23	3.3520	0.7984	4.0664	0.9528	—	—
(CH ₃) ₃ N	4.20	3.1974	—	4.0728	0.9538	—	—
NH ₃	4.75	3.7728	0.7544	—	—	—	—
CH ₃ CH ₂ NH ₂	3.33	3.5729	0.7814	4.0118	0.9539	4.1098	0.9600
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	3.07	3.3566	0.7998	4.0204	0.9550	4.1102	0.9604
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	3.12	3.2052	—	4.0269	0.9560	4.1118	0.9608
NH ₄ ⁺	—	5.1760	7.7060	—	—	—	—
CH ₃ ⁺ NH ₃	—	4.8961	0.7412	4.0351	0.9094	—	—
(CH ₃) ₂ ⁺ NH ₂	—	4.6594	0.7668	4.0530	0.9502	—	—
(CH ₃) ₃ ⁺ NH	—	4.4629	0.7867	4.0614	0.9518	—	—
N ⁺ H ₄	—	5.1760	0.7060	—	—	—	—
CH ₃ CH ₂ ⁺ NH ₂	—	4.9915	0.7299	3.9301	0.9513	4.1073	0.9596
(CH ₃ CH ₂) ₂ ⁺ NH ₂	—	4.6612	0.7682	4.0087	0.9524	4.1083	0.9598
(CH ₃ CH ₂) ₃ ⁺ NH	—	4.4689	0.7885	4.0152	0.543	4.1101	0.9601

결합한 수소의 전자밀도 Q_{H_3} 와 pK_b 의 관계를 fig. 3에 나타내었는데 이것은 並行關係를 나타내고 있다.

[H] 結 語

二中心 Hückel 法으로 σ 電子系인 암모니아와 여러 脂肪族 아민류의 結合電子 에너지와 電子密度를 計算하였다. 水溶液 內에서의 實測值 pK_b 와 ΔE_{σ} , Q_{H_3} (질소에 결합한 수소의 전자밀도) 사이에 並行關係가 있음을 알 수 있었다. 따라서 pK_b 와 ΔE_{σ} , Q_{H_3} 사이에 근사적인 선형關係를 기대할 수 있다. 그러나 本 論文에서 粗雜한 線型性을 나타내는 것은 다음과 같은 理由들에 依한 것이라 생각된다. 즉 첫째로 [II]항에서 말한 바와 같이 pK_b 값이 수용액 內에서의 값이므로 水素結合에 따른 용매효과, 둘째로 알킬기 치환에 따른 立體의 効果, 셋째로 二中心 Hückel 法の 근사적인 方法에 따른 電子效果(증착적분, 전자반발함 등 무시) 등에 기인한 것이라 생각된다. 이 二中心法은 또 各 結合마다 전자에너지를 산출할 수 있으므로 各 결합의 相對的인 결합강도를 짐작할 수 있었다. 암모니아에 수소 대신 알킬기가 하나씩 치환됨에 따라서 各 결합의 結合강도가 순차로 약해지는 현상도 볼 수 있었다. 따라서 이 二中心法은 포화화합물의 반응성 및 산도, 염기도를 예측하는데 有用한 方法

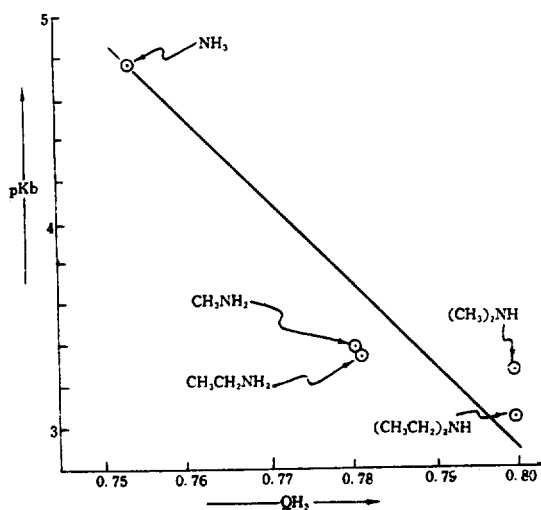


Fig. 3. Relation between pK_b and Q_{H_3} electron density of hydrogen bonded to Nitrogen of amine derivatives

이 될 수 있다. 그러나 공명효과가 무제한 공액 화합물에는 파라미터를 修正하지 않는 限 적용할 수 없다.

참 고 문 헌

- (1) M. M. Davies, *et. al. Nature.* 141, 372(1938).
- (2) 坪村 日化誌 77, 962 (1956).
- (3) Longuet Higgins. *J. Chem. Phys.*, 18, 275(1950).
- (4) S. F. Mason. *J. Chem. Soc.*, 674(1958).
- (5) N. S. Hush. *J. Chem. Soc.*, 684 (1953).
- (6) T. Yonezawa *Bull. of Chem. Soc. of Japan* 43, 3029(1970).
- (7) G. Del Re. *J. Chem. Soc.*, 4031(1958).
- (8) 米澤專 改正 量子化學入門(上) p. 76. (1969) 化學同人.
- (9) R. P. Bell. *et. al. J. Chem. Soc.*, 1288(1949).
- (10) J. Hine. *Physical Organic Chemistry* Chap. 2 (1956). McGraw Hill Book Co., Inc.