

메탄올, *N,N*-Dimethylformamide 및 Acetonitrile 속에서 2 염기성 카르복시산의 해리상수

문 수 찬
부산대학교 문리과대학 화학과

(1971. 10. 4 접수)

Dissociation Constants of Dibasic Carboxylic Acids in Methanol, *N,N*-Dimethylformamide and Acetonitrile

Su-Chan Moon

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, Busan National University, Busan

(Received Oct. 4, 1971)

요약 메탄올, *N,N*-dimethylformamide 및 acetonitrile 속에서 이염기성 카르복시산($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, $n=0\sim 4$)의 해리상수를 유리전극을 사용하여 전위차법으로 측정했다. 두 용매간에서 각 산의 전체해리상수의 차는 거의 일정한 값이 되며, 이 값은 일염기성 카르복시산의 해리상수의 차와 거의 일치했다. 그리고 K_1/K_2 의 값은 양성자성용매인 물과 메탄올에서보다 반양성자성용매인 *N,N*-dimethylformamide와 acetonitrile에서 훨씬 더 크다.

Abstract The dissociation constants of dibasic carboxylic acids ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, $n=0\sim 4$) in methanol, *N,N*-dimethylformamide and acetonitrile have been determined by the potentiometric method with a glass electrode. The difference between over-all dissociation constants in each other solvent is found to be of the same order of magnitude, and the K_1/K_2 ratios in aprotic dimethylformamide and acetonitrile are much greater than those in protic methanol and water.

1. 서 론

많은 Brönsted 산은 반양성자성용매에서 보다 양성자성용매속에서 해리를 잘 하며 서로 다른 극성용매간에서 산의 해리상수의 차는 산의 종류에 따라 서로 다르며 그 이유로서 음이온의 용매화 및 분산효과 등으로 설명하고 있다. 그러나 분자내수소결합이 없는 카르복시산의 해리상수를 여러가지 극성용매중에서 측정한 결과는 양성자성—양성자성 용매사이와 반양성자성—반양성자성 용매사이에서는 서로 같은 크기의 차를 가진

다¹⁻⁴.

본연구에서는 유전상수가 서로 비슷한 양성자성 용매인 메탄올과 반양성자성 용매인 *N,N*-dimethylformamide (DMF)와 acetonitrile (AN) 속에서 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 의 구조를 가진 2 염기성($n=0\sim 4$)의 해리상수를 측정하여 이들 용매 상호간 및 수용액에서 측정된 값과 서로 비교코저 한다.

2. 실험

2.1 시 약

메탄올: 시판 화학용 최순 메탄올을 산화바륨과 4시간 환류후 전보⁵한 증류기에서 상압증류한 중간류분을 썼다. 정제된 용매에는 수분 0.005% 이하(Karl Fisher 적정), 비전도도 $5 \sim 10 \times 10^{-8} \text{ ohm}^{-1}$ 이었다.

DMF: 전보⁵와 같음.

AN: Nakarai 제 (Japan) 시약용 acetonitrile 을 $\text{KMnO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 처리⁹후 오산화인으로 탈수하여⁷ 재증류 했다.

유기산 및 그의 테트라에틸암모늄염: 유기산은 시판 화학용 최순품을 증류수 또는 메탄올중에서 2~3회 재결정하여 썼으며 측정에 필요한 모든 유기산의 염은 테트라에틸암모늄염으로 합성⁵하여 사용했다.

2.2 전위차측정

측정기구 및 방법은 전보⁵한 바와 같았으며 기준전극은 메탄올중에서의 측정에서는 메탄올용액의 S. C. E⁸를, AN 중에서는 Ag/AgClO_4 전극⁹을 각각 만들어 썼다.

유리전극은 일반용의 것을, 사용전 측정하고자 하는 용매의 0.005 M 피크린산 및 0.005 M 과염소산테트라에틸암모늄의 혼합용액에 약 일주일 이상 침액시킨후 사용했으며 매회 측정할 때마다, 피크린산, 살리실산 및 벤조산과 각각 그의 테트라에틸암모늄염으로 만든 개개용매의 완충용액^{1,2,12,13}으로 보정했다.

측정용액의 염농도는 모두 0.005 M 이하로 유지하고 pK 값의 계산에 Debye-Hückel의 극한식 $\log f = -A\sqrt{I}$ 에 따른 활동도계수의 보정^{2,3}을 하였으며, DMF 및 AN 중에서 homoconjugate

Table 1. Dissociation constants of dibasic carboxylic acids in various solvents.

Acids	Solvent		Water ⁽¹⁾		Methanol		DMF		AN	
	pK_1	pK_2	pK_1	pK_2	pK_1	pK_2	pK_1	pK_2	pK_1	pK_2
Oxalic	1.27	4.27	6.05	10.00	7.23	17.19	14.54	25.26		
Malonic	2.86	5.70	7.32	11.70	8.04	19.31	15.32	28.09		
Succinic	4.21	5.64	8.90	11.08	10.09	18.01	17.59	27.27		
Glutaric	4.34	5.27	9.15	10.64	11.50	16.89	18.97	25.96		
Adipic	4.41	5.28	9.15	10.59	12.68	15.87	20.08	25.07		
Phthalic	2.95	5.41	7.15	11.77	7.27	18.94	14.52	27.84		

Table 2. Difference between pK_1 and between pK_2 in water, methanol, *N,N*-dimethylformamide and acetonitrile

Acids	$(\Delta pK_1)_{\text{H}_2\text{O}}$	$(\Delta pK_1)_{\text{DMF}}$	$(\Delta pK_1)_{\text{AN}}$	$(\Delta pK_1)_{\text{MeOH}}$	$(\Delta pK_1)_{\text{MeCN}}$	$(\Delta pK_1)_{\text{DMF}}$
Oxalic	4.78	5.96	13.27	1.18	8.49	7.31
Malonic	4.46	5.18	12.46	0.72	8.00	7.28
Succinic	4.69	5.88	13.38	1.19	9.69	7.50
Glutaric	4.81	7.16	14.63	2.35	9.82	7.47
Adipic	4.74	8.27	15.67	3.53	10.93	7.40
Phthalic	4.20	4.32	11.57	0.12	7.37	7.25

	$(\Delta pK_2)_{\text{H}_2\text{O}}$	$(\Delta pK_2)_{\text{DMF}}$	$(\Delta pK_2)_{\text{AN}}$	$(\Delta pK_2)_{\text{MeOH}}$	$(\Delta pK_2)_{\text{MeCN}}$	$(\Delta pK_2)_{\text{DMF}}$
Oxalic	5.73	12.92	20.99	7.19	15.26	8.07
Malonic	6.00	13.61	22.39	7.61	16.39	8.76
Succinic	5.44	12.35	21.60	6.93	16.19	9.21
Glutaric	5.37	11.52	20.69	6.25	15.32	9.07
Adipic	5.31	10.59	19.70	5.28	14.48	9.20
Phthalic	6.36	13.53	22.43	7.17	16.07	8.90

tion의 영향도 고려 하였다.

3. 결과 및 고찰

메탄올, DMF 및 AN중에서 측정한 pK 값을 수용액중에서의 값과 함께 Table 1에 예시했다. 프탈산의 해리상수는 그 크기가 옥살산과 말론산의 사이에 위치했다.

각 산에 관하여 pK 값의 용매간의 차이를 계산한바 Table 2에 표시한 바와 같이 물-메탄올 사이와 DMF-AN사이에서 pK_1 값의 차이가 비슷했으며, 그 밖의 용매간에는 일정한 값이 되지 않으며 pK_2 값의 차는 전연 유사성이 없었다.

각 용매중에서 개개 산의 전해리상수와 pK_2 와 pK_1 의 차, $(\Delta pK)_i^?$ 을 계산하여 Table 3에 표시했다. 전해리상수는 $-\text{CH}_2-$ 기의 수가 증가함에 따라 조금씩 증가하나 $n=2\sim 4$ 에서 거의 같은 값을 가진다. 이 값의 반값, 즉 pK_1 과 pK_2 의 평균값으로서 각 용매간에서의 차를 계산한 바 옥살산과 프탈산이 약간 벗어나는 것을 제외하면 적은 편차내에서 서로 같으며 (Table 4) 이차

는 다른 1염기성 카르복시산으로 측정된 값과^{1,2} 잘 일치한다. $(\Delta pK)_i^?$ 값은 양성자성용매인 물과 메탄올에서보다 반양성자성용매인 DMF 및 AN중에서 훨씬 크며 전위차적정시 제 1당량점을 예민하게 찾아볼 수 있었다.

수용액에서 $(\Delta pK)_i^?$ 값이 통계학적 이론값보다 큰 것을 분자내의 유도효과 및 입체효과로서 설명되고 있으나 개개의 산에 대하여 각 효과의 정량적인 기여도에 관해서는 문제점이 있다¹¹. 그러나 용매의 유전상수가 적을수록, 또 반양성자성일수록 HOMOCONJUGATION이 잘 일어난다는 사실¹⁰을 고려하면 DMF와 AN중에서는 이들 산이 제 1단계해리를 한후 분자내의 수소결합을 잘 형성할 것이 예상된다. 이 수소결합이 안정할수록 제 1단계 해리는 촉진되고 반대로 제 2단계해리는 억제될 것이며, 따라서 그 해리상수의 차, $(\Delta pK)_i^?$ 가 더 커질것이라 생각된다. 이 사실은 분자내수소결합으로 고리를 만들 경우 5~6원고리가 가장 안정하다는 점과 $(\Delta pK)_i^?$ 값이 같은 경향을 나타낸다는 실험결과로서 설명

Table 3. Over-all dissociation constants and the difference between pK_2 and pK_1 .

Solvent	Water		Methanol		DMF		AN	
	pK	$(\Delta pK)_i^?$	pK	$(\Delta pK)_i^?$	pK	$(\Delta pK)_i^?$	pK	$(\Delta pK)_i^?$
Oxalic	5.54	3.00	16.05	3.95	24.42	9.96	39.80	10.72
Malonic	8.56	2.84	19.02	4.38	27.35	11.27	43.41	12.77
Succinic	9.85	1.43	19.98	2.18	28.10	7.92	44.86	9.68
Glutaric	9.61	0.93	19.79	1.49	28.39	5.39	44.93	6.99
Adipic	9.69	0.87	19.74	1.44	28.55	3.19	45.15	4.99
Phthalic	8.36	2.46	18.92	4.62	26.21	11.67	42.36	13.32

Table 4. Difference of $(pK_1+pK_2)/2$ values in water, methanol, *N,N*-dimethylformamide and acetonitrile.

Acids	$(\Delta pK)_{\text{H}_2\text{O}}^?$	$(\Delta pK)_{\text{MeOH}}^?$	$(\Delta pK)_{\text{DMF}}^?$	$(\Delta pK)_{\text{AN}}^?$	$(\Delta pK)_{\text{H}_2\text{O}}^?$	$(\Delta pK)_{\text{MeOH}}^?$
Oxalic	5.26	9.44	17.13	4.19	11.88	7.69
Malonic	5.23	9.40	17.43	4.16	12.20	8.03
Succinic	5.07	9.13	17.51	4.06	12.44	8.38
Glutaric	5.09	9.39	17.66	4.30	12.57	8.27
Adipic	5.03	9.43	17.73	4.41	12.21	8.30
Phthalic	5.28	8.93	17.00	3.65	11.72	8.08
Mean	5.16	9.36	17.49	4.22	12.25	8.21
Deviation	± 0.12	± 0.23	± 0.49	± 0.19	± 0.22	± 0.18

될 수 있다.

(ΔpK) 값이 제 1 단계해리후에 생성되는 분자 내의 수소결합과 관계가 있다면 그 결합력은 $\text{CH}_3\text{OH} < \text{DMF} < \text{AN}$ 의 순으로 증가한다. 유전 상수가 서로 비슷한 용매사이에서 이 경향은 해리하지 않고 남은 수소원자와 해리된 음이온의 용매화와 관계될 것이며, 같은 산의 경우 용매화가 셀수록 이 사이의 인력은 약하게 될 것이다. 용매의 양성자 수용성이 $\text{DMF} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{H}_2\text{O} > \text{AN}$ 의 순으로 감소한다¹⁴는 사실과 (ΔpK) 값을 비교하면 음이온쪽의 용매화는 반양성자성용매인 DMF에서보다 양성자성용매인 메탄올속에서 훨씬 더 크다고 볼수 있으며, 이 결과는 다른 실험결과와 같은 경향을 나타낸다. 그리고 같은 반양성자성용매인 DMF와 AN를 비교하면 양성자 수용성이 $\text{DMF} \gg \text{AN}$ 임에도 (ΔpK) 값이 큰소한 차로 서로 같다는 것은 카르복시이온이 DMF에서보다 AN중에서 더 용매화 된다고 볼 수 있다.

4. 결 론

양성자성—반양성자성 극성용매사이에서 그염기성카르복시산의 해리상수의 차는 산의 종류에 따라 서로 다르나 전해리상수의 차는 거의 같은 값이 되며 다른 1염기성 카르복시산으로 측정비교된 값과 잘 일치한다.

(ΔpK) 값은 양성자성용매인 물 및 메탄올에서 보다 반양성자성인 DMF와 AN중에서 훨씬 크며 이 값은 2염기산이 제 1 단계해리 후 분자내 수소결합으로 고리를 형성하는데의 難易도와 관계가 있다고 생각된다.

감 사

끝으로 이 연구를 하는데 직접 지도와 토론을

해주신 京都大學의 藤永太一郎교수와 伊豆津公佑박사에게 감사를 드린다.

인 용 문 헌

- 1) A. J. Parker, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1911 (1966).
- 2) I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni and Henryk Smagowski, *Anal. Chem.*, **42**, 1622 (1970).
- 3) I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni and Sadahana Bhowmik, *ibid.*, **39**, 315 (1967).
- 4) I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni and Sadahana Bhowmik, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 23 (1967).
- 5) Su Chan Moon, *Rev. Polarog. Japan*, **17**, 93 (1971).
- 6) J. F. Donnel, J. T. Ayres and C. K. Mann, *Anal. Chem.*, **37**, 1161 (1965).
- 7) I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein and M. K. Chantooni, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3927 (1961).
- 8) C. D. Ritchie and P. D. Heffley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5402 (1965).
- 9) R. C. Larson, R. T. Iwamoto and R. N. Adams, *Anal. Chim. Acta*, **25**, 371 (1961).
- 10) I. M. Kolthoff and M. K. Chantooni, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4428 (1965).
- 11) A. Albert and E. P. Sergeant, "Ionization Constants of Acids and Bases" p. 118. Methuen and Co. Ltd., London (1962).
- 12) E. Grunwald and E. Price, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4517 (1964).
- 13) I. M. Kolthoff and M. K. Chantooni, *J. Phy. Chem.*, **70**, 856 (1966).
- 14) N. S. Baylis and E. G. McRae, *J. Phy. Chem.*, **58**, 1002 (1954).
- 15) H. Strhlow, *Z. Elektrochem.*, **56**, 827 (1952).