DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 30, No. 2, 1986
Printed in the Republic of Korea

유기산의 해리평형에 미치는 치환기 효과와 그의 온도 및 압력의 영향. (1) 수용액중에서 몇가지 치환피리딘류의 해리상수

黃正儀† · 鄭倧在 · 李宗彥
경북대학교 물리화학연구소
(1985. 7. 29 접수)

The Effects of Substituent, Pressure and Temperature on the Dissociation Constants of Organic Acids. (1) Dissociation Constants of Some Substituted Pyridines in Aqueous Solution

Jung-Ui Hawang†, **Jong-Jae Chung**, and **Jong-Eon Lee**
The Research Institute for Physics and Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 635, *Korea*
(Received July 29, 1985)

요 약. 3-CN, 4-CN, 3-NH_2 및 4-NH_2 치환피리딘의 해리상수를 온도(15~40°C)와 압력(1-2500bar)을 변화시키면서 측정하였다. 측정방법은 전도도법을 적용했으나 낮은 해리상수를 가진 물질에서도 적용되는 피리딘류의 염용액의 전도도를 측정하므로 계산가능한 방법을 모색하여 응용하였다. 이 방법은 어떤 조건에서의 해리상수를 알고 있어야 하는것과 실험값을 외삽하여 피리딘염의 전도도를 알아야 하는 번거러움도 있으나 측정이 가능하다는 것을 확인할 수 있다. 이들 치환체의 해리상수는 온도가 증가하면 커지고 압력이 높아지면 해리상수는 작아진다는 것을 알 수 있었다. 또 반응의 열역학적 성질을 계산하여 반응성을 고찰하였다.

ABSTRACTS. Using a new conductometric method, dissociation constants of 3-cyano, 4-cyano, 3-amino and 4-aminopyridine were measured in the temperature range 15~40°C and pressure up to 2500bar in aqueous media. This method is convenient to apply to the low dissociative acid and base but have to do tedious extrapolating procedure for the ionic conductance in elavorated temperatures and pressures and have to know any reference dissociation constant. The measured dissociation constants were increased as the temperature increase but decreased as the pressure increase. From the constants, various thermodynamic properties were evaluated and discussed for the dissociation reactions.

서 론

약염기의 일종인 치환피리딘류의 염기도(산도)는 치환기의 종류에 따라 크게 다르며 또 온도나 압력의 영향을 받는다. 염기도의 척도는 이들 염기의 해리상수이다. 염기도나 산도는 약염기나 약산의 중요한 성질이고 치환기나 온도 또는 압력에 따른 해리상수의 값을 아는것은 대단히 중요하다. 치환기 효과는 Hammett 법칙으로 알려져있고 온도의 영향은 Arrehnius식으로 상관되며 상압하에서 이들의 연구는 많이 알려져 있다[1~5]. 그러나 압력의 영향은 반응 전후의 부피변화와 상관되며 이들에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았으며, 다만 저자들에 의하여 몇가지 치환체에 대해서 보고된바 있을 뿐이다[6,7].

일반적으로 산이나 염기의 해리상수는 온도나

압력을 높이면 해리상수도 커지는 것이 보통이나 특별한 경우는 작아지는 경우도 있다[8,9].
예로서 산이나 염기의 해리반응이

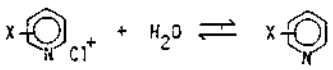
$$HA+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \quad (1)$$
$$\text{또는} \quad B+H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

등과 같이 전하의 큰 증가를 가지고 와서 반응이 흡열과정이고 부피가 감소하면, 온도와 압력이 높아질때 해리상수값은 증가 할것이다. 그러나

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^{--} \quad (1)'$$
$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B$$

와 같이 하전의 증감이 없거나 작을때는 반응열이나 부피변화를 쉽게 예측하기 힘들고 따라서 온도나 압력변화에서 해리상수는 증감할 수 있다[6,7].

본 연구에서는 지금까지 고압하에서는 측정되어 있지않은 몇가지 피리딘 유도체(3 및 4 CN 및 NH_2 화물)의 해리상수를 수용액중에서 온도(15~40°C)와 압력(1~2,500 bar)을 변화시키면서 측정하고 이들 상수의 온도와 압력에 따른 변화값을 알아보았으며 해리 반응에 따른 열역학적 성질들을 계산하여 반응의 성질을 알아 본 것이다.
또 해리반응의 치환기의 종류와 위치에 따른 영향도 알아보았지만 일반적인 치환기 효과의 압력에 따른 영향을 이와같은 몇가지 값만으로는 이해하기 곤란하였다. 그러나 이와같은 많은 측정치가 모이면 이들의 효과를 알아볼 수 있을 것이라 생각되며 본 연구는 그러한 연구의 일환으로 간주되는 한 연구라고 할 수 있을 것이다.
치환피리딘류의 공액산의 해리는 반응(2)와 같고 반응물의 한전이 반응전후에 변동이 없으므

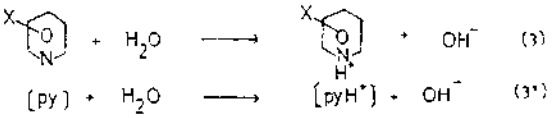


(2)

로 온도와 압력에 따른 해리상수의 증감을 예측하기는 힘든다. 즉 해리반응 자체와 반응물과 용매와의 상호작용의 크기에 따라서 반응은 발열이나 흡열반응이 될수도 있고 또 반응전후의 부피변화도 증감하여 온도나 압력증감에 따라서 해리상수의 증감을 가져올 수 있다.

이 론

해리상수를 측정하는데는 여러가지 방법이 있으나 주로 전도도법이나 분광광도법을 이용한다. 피리딘계화합물은 물에 대한 용해도가 작으며 또 해리상수도 크지 않으므로 전도도법을 직접 이용하는데는 많은 어려움이 있다. 즉 용매인 물의 전도도와 용질의 전도도간에는 큰 차이가 없어 해리반응을 전도도법으로 측정하려면 해리시하전의 변화가 일어나야 가능하다. 예로서 HA와 같은 약산은 H^+와 A^-와 같은 이온으로 해리하였을 때 해리도는 $\alpha=\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$와 같이되고 전도도 측정에서 해리도 또는 해리상수를 계산할 수 있다. 피리딘류도 (3)식과 같이 해리하면 전도도 측정에서 해리도 또는 해리상수를 구할 수 있으나 피리딘류와 같은 용해도가 작고 낮은 해



((3')식은 (3)식을 기호로 나타낸 식이다.)

리도를 가진 물질은 전도도가 일반적으로 작으며 용매인 물의 값과 구분하기 힘들고 물의 보정을 한다 하더라도 정확한 값을 얻기 어렵다. 또 무한 희석시의 당량 전도도(Λ_0)을 구하기가 쉽지 않다. 그래서 직접적인 방법으로 전도도법을 적용하는 데는 애로점이 많으며 특히 고압하에서는 재현성 있는 값을 얻기가 곤란하다. 그래서 본 연구에서는 다음과 같은 방법을 이용하여 해리상수를 측정하였다. 즉 피리딘류의 염산염을 만들고 그의 공액산의 해리상수를 구하고자 한다. 피리딘류에 당량의 HCl을 반응시키면 피리딘의 염산염이 되고 염은

$$(Py)+HCl \longrightarrow (PyH^+Cl^-) \longrightarrow (PyH^+)+Cl^- \quad (4)$$

해리하여 (4)식과 같은 이온상태가 될 것이다. 피리딘류의 공액산 PyH^+는 다시 해리하여 (5)

식과 같은 평형을 유지할 것이다. 그래서 전체 반응은

$$(PyH^+) \rightleftharpoons (Py) + H^+ \quad (5)$$

(6)식과 같이 되고 용액중에는 PyH^+, H^+ 및 Cl^- 이온이 공존하며 이 용액의 비전도도 κ는 (7)식과 같이 된다.

$$(Py) + HCl \longrightarrow (PyH^+) + Cl^- \rightleftharpoons (Py) + H^+ + Cl^- \quad (6)$$

$$\kappa = \kappa_{H^+} + \kappa_{Cl^-} + \kappa_{PyH^+} \quad (7)$$

당량전도도(Λ)와 비전도 사이에는 $\Lambda = \frac{1000\kappa}{C}$ 관계가 있고 각 이온에 적용하면 각 이온의 이온전도도(λ)는 (8)식과 같다.

$$\lambda_{PyH^+} = \frac{1000\kappa_{PyH^+}}{C_{PyH^+}}, \quad \lambda_{H^+} = \frac{1000\kappa_{H^+}}{C_{H^+}}, \lambda_{Cl^-} = \frac{1000\kappa_{Cl^-}}{C_{Cl^-}} \quad (8)$$

이때 각 농도 사이에는 처음 피리딘과 HCl의 농도를 $C^0 = C^0_{HCl} = C^0_{Py}$라고 하면 다음 관계식이 성립하고

$$C^0_{Py} = C^0_{HCl} = C^0 = C_{Cl^-}$$
$$C^0 = C_{H^+} + C_{PyH^+} \quad (9)$$

공액산의 해리도를 α라고 하면 (10)식이 성립한다.

$$C_{H^+} = \alpha C^\circ, \; C_{Cl^-} = C^\circ, \; C_{PyH^+} = (1-\alpha)C^\circ \quad (10)$$

(8) (9) 및 (10)식의 관계를 (7)식에 대입하면 (11)식을 얻는다.

$$\kappa = \frac{\alpha C^\circ}{1000}\lambda_{H^+} + \frac{C^\circ}{1000}\lambda_{Cl^-} + \frac{C^\circ(1-\alpha)}{1000}\lambda_{PyH^+}$$

$$\Lambda = \frac{1000\kappa}{C^\circ} = \alpha\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-} + (1-\alpha)\lambda_{PyH^+}$$

$$\lambda_{H^+} = \frac{\Lambda}{\alpha} - \frac{\lambda_{Cl^-}}{\alpha} - \frac{(1-\alpha)}{\alpha}\lambda_{PyH^+} \quad (11)$$

여기서 λH^+는 실험용액중의 H^+의 이온전도도이고 λ_{Cl^-}는 Cl^-이온, λ_{PyH^+}는 PyH^+의 이온전도도이다. λ_{Cl^-}는 $C_{Cl^-} = C^\circ$이므로 피리딘염의 농도와 같은 농도의 HCl 용액의 전도도($\Lambda_{HCl} = \lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}$)에서 구할 수 있다.

그러나 λ_{PyH^+}는 직접적으로 측정하는 방법이 없다. 그래서 25°C, 1기압하에서 해리도를 알고 있는 반응에만 적용하였다. 1기압하에서 해리도 $\alpha\left(=\frac{\lambda_{H^+}}{\lambda^\circ_{H^+}}\right)$을 알고 있으면 실험에서 측정된 Λ와 λ_{Cl^-} 및 α을 (11)식에 대입하여 1기압하에서의 λ_{PyH^+} 값을 알 수 있다. λ_{PyH^+}의 온도와 압력에 따른 변화는 용액의 당량전도도 'Λ의 변화와 같다고 가정하여 계산했고 λ_{Cl^-}는 HCl 용액의 온도와 압력에 따른 전도도 값에서 계산했다. 또 위 계산으로 필요한 $\lambda^\circ_{H^+}$값은 문헌치를 이용하여 온도와[10] 압력에[11] 따른 영향을 고려하였다. 온도의존성은 다음식과 같다.

$$\lambda_{H^\circ+} = 225.04 + 5.0497t - 0.0024646t^2 - 0.00013623t^3 + 4.9616\times10^{-7}t^4 \quad (12)$$

이제 Λ와 λ_{Cl^-} 및 λ_{PyH^+}가 확정되면 λ_{H^+}는 (11)에서 계산된다. 그러나 (11)식을 이용할 때 문헌치가 없는 온도와 압력에서의 값은 문헌치의 α값을 대입하여 일단 λ_{H^+}을 구하고 이 λ_{H^+}을 이용하여 다시 α'을 구하고 α'값을 이용하여 다시 λ_{H^+}을 계산하여 일정한 λ_{H^+} 값을 얻을때까지의 수차법 계산이 필요하다. 그래서 (11)식에 $\alpha = \frac{\lambda_{H^+}}{\lambda^\circ_{H^+}}$을 대입하고 재정리하면 (13)식과 같은 λ_{H^+}에 대한 식을 얻을 수 있으며 (13)식을 이용하면 바로 λ_{H^+}을 계산할 수 있다.

$$\lambda_{H^+} = \frac{1}{2}[\lambda_{PyH^+} + \{\lambda^2_{PyH^+} + 4\lambda^\circ_{H^+}(\Lambda - \lambda_{Cl^-} - \lambda_{PyH^+})\}^{1/2}] \quad (13)$$

이와 같이하여 λ_{H^+}가 구해지면 해리도 α가 계산되며 공액산 PyH^+의 해리 상수 K_a는

$$K_a = C^\circ\alpha^2/(1-\alpha) \quad (14)$$

식에서 계산된다.

계산에 이용한 치환피리딘의 25°C 1기압하의 K_a값은[2] *Table* 1과 같다. 또 (12)식과 그의 압력의존성에서 계산하여 이용한 $\lambda^\circ_{H^+}$ 값을 *Table* 2에 나타내었다.

Table 1. Reference pK_a values for the substituted pyridines (20 or 25°C, 1atm)

Substituted pyridines	3-CN	4-CN	3-NH_2	4-NH_2
pK_a	1.36(20°C)	1.90(20°C)	5.93(25°C) 5.98(20°C)	9.11(25°C)

※ Cited from reference(2).

Table 2. $\lambda^{\infty}_{H^+}$ values in various temperatures and pressures

Temp.	Press.						
	1	500	1000	1500	2000	2500	3000(bar)
5(°C)	250.3	281.5	293.7	308.5	311.9	315.1	314.9
10	257.4	300.7	312.2	321.8	325.4	329.6	333.6
15	300.[illegible]	320.8	331.1	338.3	344.1	343.5	351.7
20	324.9	340.7	350.1	356.6	362.3	366.5	369.2
25	349.2	360.5	369.2	374.9	380.5	384.5	386.6
30	373.3	382.8	390.8	396.7	402.2	405.9	408.1
35	396.4	405.2	412.5	417.4	423.9	427.4	429.6
40	419.2	427.5	434.2	440.3	445.7	448.8	452.2
45	441.4	449.3	454.3	461.2	467.8	470.3	472.3
50	463.9	472.0	475.7	480.9	489.2	493.4	496.2
55	483.9	491.8	499.0	502.4	509.7	514.1	518.4
60	504.1	514.2	521.2	525.7	531.5	539.3	541.6
65	523.7	535.0	541.3	546.3	556.2	560.7	564.3
70	542.5	552.3	562.7	569.5	754.4	579.5	582.1

실 험

1. 시약. 실험에 사용한 치환피리딘(Aldrich, U.S.A.)은 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용했으나 농도와 중화점은 정확한 농도를 알고 있는 HCl 용액으로 중화적정 하거나 전도도 적정법을 병행하여 정하였다.

2. 측정장치. 고압발생기는 NOVA 회사(Swiss)의 Hand-pump로서 4000bar까지 가압할 수 있는 고압발생기로 압력을 가하였다. 압력의 측정은 압력계(Burdon, U.S.A.)로서 직접 읽을 수 있었다. 고압용기는 강철(S.K.11)로서 이루어져 있고 실험실에서 제작한 것이며, 3000bar까지 가압할 수 있었다. 전도도 셀은 pyrex 유리를 가공한 것으로서 *Fig.* 1과 같이 2~3m*l*의 소용기로서 양쪽에 백금판이 봉입되어 있고 윗쪽에 연결된 teflon관이 압력 전달과 용액과 가압유를 경계지워 혼입을 막는 액분리기 역할을 하도록 되어 있다.

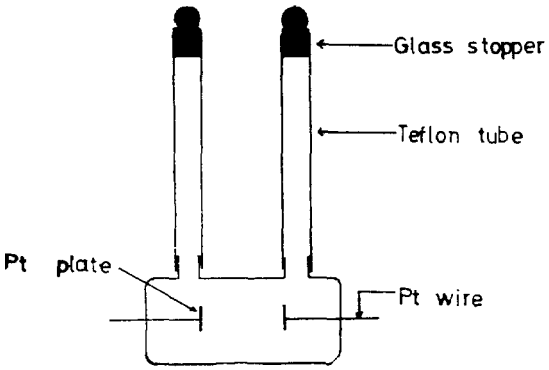


Fig 1. Schematic drawing of conductance cell.

유리용기와 teflon관, 유리마개 사이에서 기름이나 용액의 침투가 없어야 하며 기밀이 요구된다. 그래서 여기에 사용한 teflon관은 압축이나 팽창에 큰 힘이 가해지지 않아도 될만큼 대단히 얇은 관이라야 한다. 백금전극은 분극을

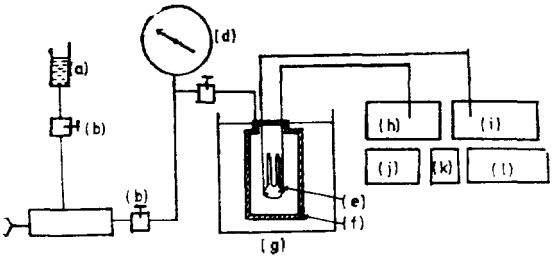


Fig 2. Schematic drawing of equipment for conductance measurement at high pressure. (a) oil tank (b) pressure valve (c) pressure generator (d) pressure gauge (e) conductance cell (f) pressure vessel (g) thermostat (h) capacitor (i) resistor (j) function generator (k) differential transformer (l) detector.

줄이기 위해서 백금흑 도금을 하여 사용했고 가압이나 가열시 용기상수가 변하지 않을 정도로 백금흑이 단단해야 한다.

전도도 측정용 계기는 가변저항과 가변 전기용량이 별도로 장치된 Jones-Joseph형 브릿지로서 differential transformer을 거쳐서 detector와 연결된다. 사용 전도도 범위에서 ±0.1%까지 정확히 측정이 가능한 계기이다.

3. 측정. 실험에 사용한 전도도 셀의 용기상수는 25°C에서 0.1F KCl 용액을 사용해서 정하였다. 측정 물질은 3-CN, 4-CN, 3-NH_2 및 4-NH_2-pyridine이고 온도는 15~40°C까지 매 5°C 간격으로, 압력은 1~2500bar까지 매 500bar마다 측정하였다.

측정방법은 측정용액을 유리셀내에 주입하고 고압용기내에 장치한다. 고압용기는 다시 고압발생기에 연결하고 항온조에 장치한다. 항온과 항압이 되었을때 전도도를 측정하며 온도나 압력을 변화시켜서 재평형을 이루는데는 약 40분간의 시간이 소요되었다. 한가지 용액을 주입하면 온도나 압력의 영향을 모두 측정할 수 있고 압력의 올림과 내림을 반복하여 몇번 측정후 평균하여 값을 얻었다. 실험장치의 전체 개요도는 *Fig*. 2와 같다.

결과 및 고찰

Table 3~6에 온도의 압력에 따른 pK_a의 값을 기재하였다. 1기압 20°C의 값은 문헌치[3]의 값이다.

표에서 보는바와 같이 온도가 증가하면 pK_a 값은 감소한다. 즉 해리상수 K_a는 증가함을 알 수 있다. 그러나 압력이 증가하면 해리상수는 작아짐을 알 수 있다.

Table 3. pK_a values for the dissociation reaction of 3-cyanopyridine at various temperatures and pressures in aqueous solution

Press.	Temp.					
	15	20	25	30	35	40(°C)
1(bar)	1.37	1.36*	1.35	1.34	1.34	1.33
500	1.38	1.37	1.36	1.36	1.35	1.35
1000	1.39	1.38	1.37	1.36	1.36	1.35
1500	1.40	1.39	1.38	1.37	1.37	1.36
2000	1.40	1.39	1.39	1.38	1.37	1.37
2500	1.41	1.40	1.39	1.38	1.38	1.37

*Reference value cited from reference (2).

Table 4. pK_a values for the dissciation reaction of 4-cyanopyridine at various temperatures and pressures in aqueous solution

Press.	Temp.					
	15	20	25	30	35	40(°C)
1(bar)	1.91	1.90*	1.89	1.88	1.87	1.87
500	1.92	1.91	1.92	1.89	1.88	1.88
1000	1.93	1.93	1.91	1.91	1.90	1.89
1500	1.95	1.94	1.93	1.92	1.91	1.90
2000	1.96	1.95	1.94	1.94	1.93	1.92
2500	1.96	1.95	1.95	1.94	1.94	1.93

Table 5. pK_a values for the dissociation reaction of 3-aminopyridine at various temperatures and pressures in aqueous solution

Press.	Temp					
	15	20	25	30	35	40(°C)
1(bar)	6.03	5.98*	5.93*	5.88	5.83	5.73
500	6.07	6.02	5.97	5.92	5.87	5.85
1000	6.08	6.06	6.01	5.96	5.91	5.88
1500	6.15	6.10	6.06	6.01	5.96	5.92
2000	6.20	6.14	6.10	6.05	6.00	5.97
2500	6.22	6.16	6.11	6.07	6.01	5.99

Table 6. pK_a values for the dissociation reaction of 4-aminopyridine at various temperatures and pressures in aqueous solution

Press.	Temp.					
	15	20	25	30	35	40(°C)
1(bar)	9.25	9.17	9.11*	9.05	8.99	8.92
500	9.31	9.24	9.17	9.09	9.02	8.96
1000	9.38	9.30	9.24	9.15	9.07	9.02
1500	9.42	9.36	9.28	9.20	9.14	9.08
2000	9.49	9.43	9.32	9.28	9.20	9.13
2500	9.51	9.46	9.39	9.30	9.22	9.15

이와같은 현상은 해리반응이 비교적 큰 흡열반응이고 PyH^+와 H^+의 수화되는 정도의 차이가 크지않다고 하면 해석되며 이와 비슷한 반응으로서 anilinium ion이나 toluidinium ion의 해리반응[10,11]에서도 볼 수 있는 현상으로 온도가 증가하거나 압력이 낮을때 해리상수는 커지는 경향을 나타낸다는 것이 이미 보고되어 있다.

해리상수의 치환기에 따른 영향을 보면 CN치환체의 해리상수는 치환되지 않은 피리딘의 해리상수(Pk_a=5.17)[2]보다 큰 값을 가지나 NH_2치환체는 피리딘보다 작은 해리상수를 가진다. 이와같은 치환기 효과는 치환기의 I-효과로 설명된다. 즉 CN기는 전자를 당기므로 해리가 용이하나 NH_2기는 전자를 밀어주므로 해리하기가 어렵다고 해석된다. 위치에 따른 효과는 CN기의 경우는 먼 위치의 것이 I-효과가 감소한다고 하면 해석되나 NH_2 경우는 반대현상이 나타난다. 즉 멀리있는 NH_2기의 효과가 더욱 커서 피리딘의 해리상수 보다 더욱작은 해리상수를 나타낸다. 이들 해리상수는 4개 치환체 모두 온도가 상승하면 증가하고 압력이 높아지면 감소하는 경향을 나타낸다. 이들의 변화 경향을 쉽게 알아보기 위해서 해리반응의 열역학적 성질들을 계산하여 *Table* 7에 나타내었다. 엔탈피 변화($\Delta H°$)는 pK_a와 $1/T$ 관계에서 계산했으며 실험온도 범위에서 비교적 좋은 직선성을 나타내었다. 해리상수의 온도의존성을 보면 해리상수가 큰 것일수록 온도에 따라 큰 변화($\Delta H°$가 큼)를 나타내고 모두 흡열반응을 나타낸다.

자유에너지변화 $\Delta G°$(=−RT lnKa)는 25°C에서의 값을 나타낸 것이다. 또 엔트로피 변화 $\Delta S°$는 $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ 값에서 계산했으며 25°C의 값을 나타내었다. $\Delta S°$는 치환기에 따른 규칙성이 뚜렷하지 않으나 비교적 작은 양의 값을 나타낸다. 압력이 높아지면 약간 증가하지만 그 변화 폭이 크지는 않았다. 해리상수의 압력의존성은 $\Delta V°$로 나타낼 수 있다$\left(\Delta V° = -RT\frac{d\ln K_a}{dp}\right)$.

Table 7. Thermodynamic parameters for the dissociation reaction of substituted pyridines at various temperatures and pressures in aqueous solution

(a) Enthalpy ($\Delta H°$) (Kcal/mol)

Subst.	Press.					
	1	500	1000	1500	2000	2500(bar)
3-cyano	1.90	2.03	1.98	2.03	2.19	2.52
4-cyano	2.68	2.73	2.74	2.83	2.91	2.93
3-amino	8.11	8.31	8.51	8.72	8.92	9.07
4-amino	12.49	12.67	12.58	13.03	13.20	13.32

(b) Free energy ($\Delta G°$) (Kcal/mol) at 25°C

Subst.	Press.					
	1	500	1000	1500	2000	2500(bar)
3-cyano	1.84	1.85	1.87	1.88	1.90	1.90
4-cyano	2.65	2.62	2.60	2.63	2.65	2.66
3-amion	8.08	8.14	8.19	8.26	8.32	8.37
4-amion	12.42	12.50	12.58	12.65	12.76	12.71

(c) Entropy ($\Delta S°$) (e.u/mol) at 25°C

Subst.	Press.					
	1	500	1000	1500	2000	2500(bar)
3-cyano	0.20	0.60	0.63	0.49	0.97	2.08
4-cyano	0.10	0.37	0.44	0.67	0.87	0.90
3-amino	0.10	0.57	1.07	1.54	2.01	2.34
4-amino	0.24	0.57	0.91	1.28	1.48	2.05

(d) Molar volume ($\Delta V°$) (cc/mole)

Subst.	Temp. (°C)						
	15	20	25	30	35	40	aver.
3-cyano	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.1
4-cyano	1.4	1.4	1.4	1.5	1.6	1.4	1.5
3-amino	4.4	4.4	4.9	4.9	4.9	4.7	4.7
4-amino	6.5	6.4	6.3	5.7	7.0	6.7	6.4

pK_a 값을 압력에 대해서 도시하면 1~2000bar까지는 비교적 직선의 모양을 나타내지만 2000bar 이상에서는 직선에서 벗어나는 곡선을 만든다. *Table* 7d의 $\Delta V°$ 값은 주로 2000bar의 직선성이 성립하는 범위에서 계산한 값이다. 대체로 $\Delta V°$ 값은 작은 양의 값을 나타내고 있으며 pK_a 값에 비례하는 값을 나타낸다. 즉 (1)식과 같은 피리딘 유도체의 해리반응은 흡열과정이고 치환체가 들어가서 해리반응을 억제하는 반응일수록 흡열이 크다. 또 반응에 따라서 부피는 증가하여 치환체가 들어가서 해리를 억제하는 치환체일때 큰 부피 증가를 가지고 온다는 것을 알수 있었다. 압력 변화에 따른 엔탈피와 엔트로피를 이용하여 isoequilibrium temperature $\beta(\Delta H° = \beta\Delta S°)$을 계산하면 CN, NH_2 치환체 모두가 β= 380−390°K에 있고 실험온도보다 훨씬 높은 온도에 있음을 감안할 때 실험온도 범위에서는 모든 반응이 엔탈피 지배반응임을 알 수 있다.

본 연구는 1983년도 문교부 기초과학육성연구비의 지원에 의한 것임.

인 용 문 헌

1. H.C. Brown and D.H. McDauiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3752 (1955).
2. H.C. Brown and K.P. Mihm, *ibid.*, **77**, 1723 (1955).
3. M. Charton, *ibid.*, **86**, 2033 (1964).
4. R.J.L. Andon, J.D. Cox and E.F.G. Herington, *Trans. Farad. Soc.*, **50**, 918 (1954).
5. H.C. Brown and B. Kanner, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3865 (1953).
6. 황정의 외 3인, 경대논문집, **38**, 85 (1984).
7. 황정의 외 3인, 경대논문집, **38**, 97 (1984).
8. 황정의 외 3인 "연구보고서" (1981)
9. S.D. Hamman and M. Linton, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.* I, **71**, 485(1974).
10. G.C. Allred, and E.M. Woolley, *J. Chem. Thermodyn.*, **13**, 155 (1981).
11. a) A. Fisher, B.R. Mann and J. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, 1093 (1961); b) F.H. Fisher, D.F. Davis, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2595 (1965).
12. S.F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1247, 1251(1959).
13. A. Albert, R.J. Goldacre and J.N, Phillips, *J. Chem. Soc.*, 2240(1948).