

메탄올 용매계에서 N-알킬 아닐린류의 수소결합에 있어서 알킬기의 입체장애에 대한 열량계법 측정

李鑫春[†] · 姜赫鉉 · 李本守 · 李海晃

인하대학교 이과대학 화학과

(1991. 9. 18 접수)

Calorimetric Determination for the Steric Hindrance of Alkyl Groups on the Hydrogen-Bonding of N-Alkylated Aniline Derivatives in MeOH

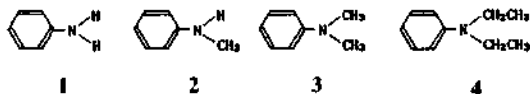
Ikchoon Lee[†], Chul Hyun Kang, Bon-Su Lee, and Hai Whang Lee

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received September 18, 1991)

Sn2형의 치환반응에서 친핵체의 친핵도는 친핵체의 구조와 용매에 따라 크게 변화한다는 것이 이미 널리 알려져 있으며¹, 친핵도에 미치는 요인으로는 친핵체의 염기도², 입체장애 효과^{3,4} 및 용매효과^{5,6} 등의 기여로 분류되고 있으나, 이들 각 요인에 대한 정량적 기여를 결정하는 방법에 대해서는 별로 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 이들 요인에 대한 정량적 기여를 결정하기 위하여 모형 친핵체를 아닐린(An), 1,으로 정하고 입체장애 효과를 검증할 대상으로 아닐린의 알킬화 유도체인 N-methyl Aniline(NMA), 2, N,N-dimethyl Aniline(DMA), 3, 및 N,N-diethyl Aniline(DEA), 4,으로 선정하였으며, 용매화 효과 중 양성자성 유기용매 중에서의 수소결합에 의한 용매화라는 논의하기 위하여 유기용매를 메탄올(MeOH)로 선정하였다.



메탄올 용매 중에서 1-4의 염기에 대한 분몰 용해열은 용매 메탄올 간의 수소결합 구조파괴를 수반하는 흡열적인 공동생성(cavity formation)과정⁷과 공동내에서의 염기와 용매 간의 발열적인 수소결합(hydrogen-bonding)⁸에 의한 용매화의 합으로 결정

된다. 이외에 작은 요인으로는 용질분자 간의 자기회합(self-association)⁹을 파괴시키는 약간의 흡열성 요인이 기여할 것이다.

그러나 순수한 MeOH 중에서의 용해열 만으로는 이들을 요인별로 정량화시키는 방법을 확립시키기 어려우므로 1-4의 아닐린 유도체와 구조 및 크기가 비슷하면서 MeOH와의 수소결합성 상호작용을 무시할 수 있으며 MeOH와 유전상수가 비슷한 방향족 유기용매를 조용매(cosolvent)로 이용하여 이 용매와 MeOH의 2성분 혼합용매의 혼합비를 변화시키면서 분몰 용해열을 측정할 필요가 있다. 이와 같은 조용매로는 니트로벤젠(NB), 5,이 가장 적합한 것으로 판단된다. 또한 아닐린처럼 염기중심에 미치는 입체장애 요인을 갖지는 않으나 전체적인 분자 크기가 유사하며 염기도가 상당히 다른 방향족 아민인 피리딘(Py), 6, 및 벤질아민(BA), 7,을 수소결합성 용매화 에너지를 예측하는 기준으로 선정하였다. MeOH-NB 혼합용매 중에서 이들의 혼합비에 따른 각 용질의 분몰 용해열 측정값과 본 연구자들의 선행 연구¹⁰에서 보고된 측정치를 Table 1에 수록하였으며, 용해열 측정의 실험방법은 선행 연구에 상술되어 있다.

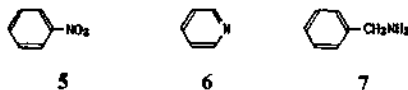


Table 1. Partial Molar Heat of Solution, $\Delta H_x/kJmol^{-1}$, of Nitrobenzene (NB), Aniline (An), N-methyl Aniline (NMA), N,N-dimethyl Aniline (DMA), Pyridine (Py), N,N-diethyl Aniline (DEA) and Benzyl amine (BA) in Methanol-Nitrobenzene Binary Mixtures at 25.0°C

MeOH v/v%	X_{MeOH}	NB ^a	An ^b	NMA	DMA	Py ^c	DEA	BA ^d
100	1	4.074	-2.54	1.48	4.36	-3.98	4.94	-11.51
90	0.958	3.748	-2.17	1.33	3.62	-4.59	4.18	-11.67
80	0.910	3.259	-1.83	1.29	3.00	-5.19	3.44	-12.33
70	0.855	3.001	-1.57	1.22	2.55	-5.76	3.01	-12.56
50	0.717	2.070	-0.94	1.14	1.79	-6.63	2.04	-12.92
30	0.520	1.495	-0.79	1.15	1.21	-7.50	1.43	-13.91
20	0.388	1.152	-	1.17	0.90	-	1.12	-
10	0.219	0.684	0.21	1.22	0.58	-7.43	0.82	-14.24
5	0.118	0.327	0.59	1.23	0.37	-6.64	0.59	-12.57
0	0	0	1.95	1.73	0.25	0.39	0.35	1.12
pK _a in Water ^e			4.60	4.85	5.07	5.23	6.57	9.34

^aref. 9; ^bref. 10; ^cref. 11 and 12.

Table 1의 자료를 살펴보면 An, Py, BA과 같이 염기중심에 입체장애 효과가 없는 아민은 메탄올 함량이 증가할수록 큰 음(-)의 용해열을 보이고 있으며, 주어진 용매조성에서 아민의 pK_a가 증가함에 따라 용해열이 더 큰 발열적 성향이 나타나는 것으로 보아 수소결합을 통한 용매화가 공동생성을 통한 용매화 보다 크게 기여한다고 할 수 있다.

이와 반대로 DMA, DEA의 경우에는 MeOH의 함량 증가에 따라 분몰 용해열이 NB의 경우와 거의 비슷하거나 흡열적으로 증가되고 있음을 볼 수 있으며, 이는 pK_a 증가에도 불구하고 H⁺ 보다 크기가 월등히 큰 MeOH와의 수소결합이 N-alkyl기에 의한 입체장애 효과를 받기 때문으로 볼 수 있다. 그러나 NMA의 경우는 용매조성의 변화에도 불구하고 용해열이 작은 흡열성을 나타내면서 크게 변하지 않음을 볼 수 있는데, 이는 수소결합에 미치는 입체장애 효과가 DMA와 An의 중간적 성향을 나타내기 때문으로 볼 수 있다.

MeOH-NB 혼합용매 중에서 MeOH 분몰을 (X_{MeOH})에 대한 각 성분의 분몰 용해열을 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1에서 DMA와 DEA에 대한 분몰 용해열의 X_{MeOH} 의존성을 NB과 비교해 보면 전체 용매 조성에서 0.35~0.87 kJmol⁻¹ 정도의 용해열의 차이만을 보이며, 극히 유사한 성향을 나타내는 것으로 보아 주어진 용매조성에서 이들 세 성분에 대한

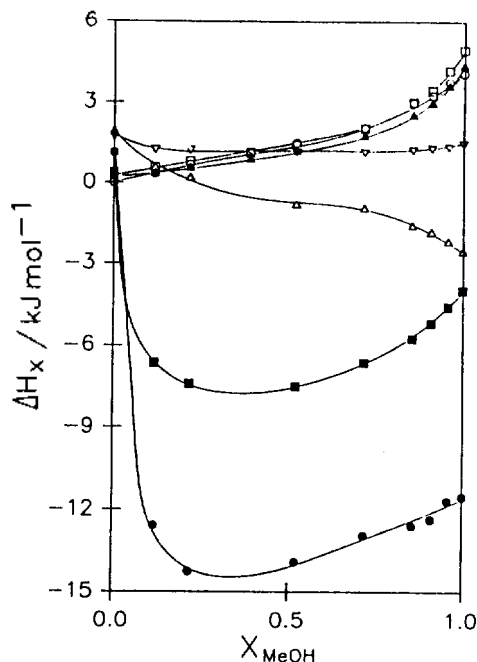


Fig. 1. Plot of Heats of Solution ($\Delta H_x/kJmol^{-1}$) versus MeOH mole fraction (X_{MeOH}) in MeOH-NB binary mixtures at 25.0°C (○ NB; △ An; ▽ NMA; ▲ DMA; ■ Py; □ DEA; ● BA).

공동생성 엔탈피는 거의 유사한 것으로 볼 수 있고, 순수한 메탄올 중에서의 그 값은 4.94 kJmol⁻¹ 보다 다소 큰 값을 가질 것이며, 이들과 MeOH 간의 수소

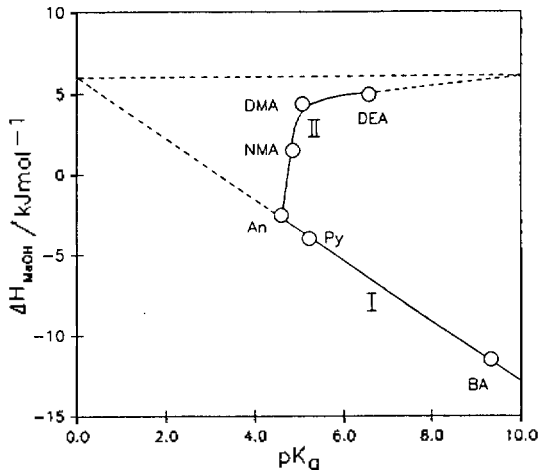
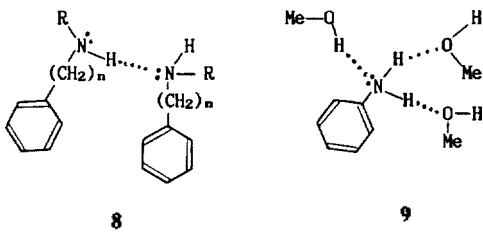


Fig. 2. Plot of Heats of Solution ($\Delta H_{\text{MeOH}}/\text{kJmol}^{-1}$) of Amines versus $\text{p}K_a$ of Amine in MeOH.

결합 효과는 매우 작을 것으로 기대된다.

순수한 NB에서 An, NMA 및 BA의 용해열이 DMA, DEA 및 NB 보다 다소 큰 흡열적 성향을 보이는 것으로 보아 이들이 순수한 액체상태에서 8과 같이 약한 수소결합에 의한 회합을 이루고 있음을 알 수 있으며, 평균 공동생성 에너지 0.3 kJmol^{-1} 에서 그 값을 뺀 나머지 값 -1.65 , -1.43 , -0.82 kJmol^{-1} 을 An, NMA, BA의 각각에 대한 자기회합 에너지로 볼 수 있다.



이러한 분석에 근거하면 순수한 MeOH 중에서 각 염기의 용해열(ΔH_{MeOH})에 영향을 미치는 요인을 공동생성 엔탈피(ΔH_C), 수소결합 엔탈피(ΔH_{HB}) 및 자기회합 엔탈피(ΔH_{SA}) 등의 세 가지 기여로 분류할 수 있으며, 다음과 같이 식(1)의 관계가 성립된다.

$$\Delta H_{\text{MeOH}} = \Delta H_C + \Delta H_{\text{HB}} - \Delta H_{\text{SA}} \quad (1)$$

이때 염기의 alkyl 치환기에 따라 입체장애 엔탈피(ΔH_{SH})는 입체장애가 없을 때에 예상되는 ΔH_{HB}

값에서 실제 ΔH_{HB} 값을 뺀 차이가 될 것이다. 이들 염기의 크기가 유사하므로 공동생성에너지가 동등하게 기여한다고 가정하고, 입체장애 효과가 없는 염기에서는 수소결합 에너지가 $\text{p}K_a$ 에 비례할 것으로 예상할 수 있으므로 위의 네 가지 요인을 정량화할 수 있을 것이다. 이를 위하여 Fig. 2에 순수한 MeOH 중에서 염기의 용해열을 $\text{p}K_a$ 에 대하여 도시하였다. 예상된 바와 같이 입체장애 효과가 없는 An, Py, BA의 용해열은 $\text{p}K_a$ 의 증가에 따라 다음 식과 같이 직선적으로 변화하고 있다(직선 I).

$$\Delta H_{\text{MeOH}} = -1.87 \text{ p}K_a + 5.94 \quad (2)$$

그러나 An, NMA, DMA, DEA로 이어지는 곡선 II에서는 ΔH_{MeOH} 값이 N-alkyl기의 크기와 수가 증가함에 따라 $\text{p}K_a$ 가 증가됨에도 불구하고 흡열적으로 변화되면서 그 극한값이 식 (1)에서 $\text{p}K_a=0$ 일 때의 ΔH_{MeOH} 의 예상치 5.94 kJmol^{-1} 에 접근함을 볼 수 있다. 그런데 분물 용해열 측정시 염기용액의 농도를 매우 묽은 조건을 만족하도록 ($0.01 \sim 0.02 \text{ M}$) 하였으므로 분자의 크기가 아닐런 유도체와 유사하면서 $\text{p}K_a=0$ 인 가상적인 염기는 위의 농도조건에서 98~99%이상 유리된 염기로 존재하게 되어 약한 수소 결합 주계산인 MeOH와는 전혀 수소결합을 이룰 수 없게 될 것이다. 따라서 직선 I에서 $\text{p}K_a=0$ 일 때의 절편값과 곡선 II의 극한값으로 추정되는 5.94 kJmol^{-1} 을 순수한 MeOH에서 이들 염기의 크기에 상응하는 공동생성 에너지로 잡을 수 있을 것이다(즉, $\Delta H_C = +5.94 \text{ kJmol}^{-1}$). 이 값과 실제 용해열 간의 차이가 ΔH_{HB} 의 기여일 것이며, 입체장애가 없는 것으로 가정하고 직선 I로부터 주어진 $\text{p}K_a$ 에서 예상되는 용해열과 용해열의 실측치간의 차이를 ΔH_{SH} 로 결정할 수 있다. 이와 같은 절차에 따라 결정된 용해열에 미치는 각 요인의 기여를 Table 2에 요약하였다.

Table 2에서 ΔH_{HB} 를 볼 때 An이 Py보다 $\text{p}K_a$ 가 다소 작음에도 불구하고 약간 더 큰 음(-)의 수소결합에너지를 보이는 것은 9에서와 같은 수소결합에 의한 기여가 다소간 있기 때문으로 보인다. 예상된 바와 같이 NMA, DMA, DEA로 갈수록 ΔH_{HB} 의 기여가 작은 것은 질소의 고립전자 쌍과 MeOH간의 수소결합 형성에 입체장애 효과를 나타

Table 2. Summary of Enthalpy of Cavity Formation (ΔH_c), Enthalpy of Self-Association (ΔH_{SA}), Enthalpy of Hydrogen-Bonding (ΔH_{HB}), and Enthalpy of Steric Hindrance (ΔH_{SH}) Contributing to the Partial Molar Heat of Solution for Various Aromatic Anilines in Pure Methanol

	An	Py	BA	NMA	DMA	DEA
ΔH_c	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
ΔH_{SA}	-1.7	0	-0.8	-1.4	0	0
ΔH_{HB}	-10.1	-9.9	-18.3	-5.9	-1.6	-1.0
ΔH_{SH}	0	0	0	3.2	7.9	11.3

내기 때문이며 이의 기여는 각각 3.17, 7.90 및 11.28 kJmol^{-1} 로 결정되었다. 이 자료로부터 DMA의 질소원자에 붙어 있는 두 개의 메틸기는 NMA의 질소원자에 붙어 있는 메틸기 한 개의 입체장애 효과보다 두 배 이상 강화되어 나타남을 알 수 있으며, 예상되는 순서와 일치함을 보아 논의된 방법에 따라 수소결합의 세기와 입체장애 효과를 결정하는 방법이 합당한 것으로 결론지을 수 있다.

현재 본 연구진에서 계속되는 calorimetry 실험에 의하여 자료가 보완되는 데로 이러한 논의를 뒷받침할 실험적 확증을 보충하고 응용예를 추가하므로써 적용 폭을 넓혀 나가고자 한다.

본 연구를 재정적으로 지원해 주신 인하대학교

기초과학연구소와 한국학술진흥재단에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. F. Bunnett, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **14**, 271 (1963).
2. H. C. Brown, H. Bartholomay, and M. D. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 435 (1944).
3. V. Gold, *Prog. Stereochem.*, **3**, 169 (1962).
4. F. E. Condon, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4494 (1965).
5. R. W. Taft, J-L. M. Abbound, M. J. Kamlet, and M. H. Abraham, *J. Sol. Chem.*, **14**, 153 (1985).
6. M. H. Abraham, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **11**, 1 (1974).
7. J. L. Rivail and D. Rinaldi, *Chem. Phys.*, **18**, 233 (1976).
8. J. E. Gordon, "The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions", Wiley, New York, Chap. 2, 1975.
9. I. Lee, C. H. Kang, B-S. Lee, and H. W. Lee, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 1477 (1990).
10. I. Lee, C. H. Kang, B-S. Lee, and H. W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **11**, 546 (1990).
11. E. M. Arnett, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **1**, 223 (1963).
12. A. Albert and E. P. Serjeant, "The Determination of Ionization Constants", 3rd, Chapman and Hall, p. 154, 1984.