

## 熱力學函數間의 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 錦 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 ( $pK_a$  値)에 關해서는 많은 热力學的인 研究結果가 報告되어 있으나<sup>1)</sup> Dimethylaniline 置換體에 關한 研究報告는 드물다<sup>2)</sup>. Hall and Sprinkle<sup>2)</sup> 은 몇몇 置換體의  $pK_a$  値를 測定하고  $pK_a$  値의 溫度效果와 溶媒效果를 研究하였다. 이들은  $pK_a$  値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  $pK_a$  値에 比例함을 証明하였다. 또 構造가 비슷한 同一系列의 化合物은 溶媒組成에 따르는  $pK_a$  値의 變化가 대략 같은 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 있다<sup>3)</sup>.

또 최근 热力學函數間의 直線關係가 많은 관심을 모으고 있으며 代表的인 Linear Free Energy Relationship in Hammett 的 方程式<sup>4)</sup> 과 Grunwald-Winstein 的 式<sup>5)</sup> 이 Linear Enthalpy-Entropy Effect<sup>6)</sup> 와 어떠한 關係를 가지는가에 關한 研究가 理論的으로나 實驗的으로 많은 進展를 보게 되었다.

우리는 이미 前報에서 上記 二關係式을 좀더 一般化한 新しい 式을 誘導하였고<sup>7)</sup> 그 適用性을 檢討한 바 있다<sup>8)</sup>. 이 一般式은 置換基效果와 溶媒效果를 Linear External Enthalpy-Entropy Effect(Ia)로 夾는 것으로써 다음과 같이 表示할 수가 있었다.

$$\Delta \Delta H^\circ = a\pi + b\Delta \Delta S^\circ \dots \dots \dots \text{(Ia)}$$

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

여기서  $\pi$  는 potential energy 를 나타내는 變數로써 置換基效果를 夾을 때는 便宜上 Hammett 的 置換基常數,  $\sigma$  로 (따라서 이때  $a = -1.369$ ) 代入할 수 있고 溶媒效果를 夾는 경우에는 便宜上 Grunwald-Winstein 的 溶媒常數,  $Y$  로 (따라서 이때  $a = -1.36m$ ) 代入할 수가 있다.

여기서  $\sigma$  와  $Y$  를 使用하는 理由는 단지 이들 常數가 이미 決定되어 있다는 利點때문이며 어제까지나 各己常數決定에 利用된 標準反應에 의거한 相對的인 값이 라는 것을 기억해야 될 것이다.

本論文에서는 Dimethylaniline 置換體의  $pK_a$  値를 3個容積 % 的 ethanol-water 溶液에서 각기 4個溫度에서 測定하므로써  $pK_a$  値의 置換基效果와 溶媒效果를

조사하였고 또  $\Delta H^\circ$  와  $\Delta S^\circ$  를決定하여 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 結果

[1] 試 薬<sup>9)</sup> : 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 Anhydride로 4時間 reflux 해서 정제하여 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°,  $n_D^{25}=1.5720$ , 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 sulfate로 methylation 하고 Acetic Anhydride

로 경제해서 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 値의 決定 : pKa 値는 50%, 70%, 90% (容量 %) ethanol-water 溶液으로 温度 25°, 30°, 35°, 40° ( $\pm 0.1^\circ$ )에서 測定했으며 그 決定方法은 既報한 바와 같아<sup>10)</sup> Henderson equation에 依해서 計算했다.

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

pH < 4 일 때는

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

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

Ionic strength에 對한 Debye-Hückel Correction term 은 無視하였고 pKa 測定值의 誤差는  $\pm 0.02$  單位로 算出되었으며 結果는 Table 1에 綜合하였다.

Table 1. Summary of pKa values determined.

D. M. A.	Temperature (°C)	90%				70%				50%			
		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] 热力學函數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 Acid의 热力學的 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 値의 温度係數 (temperature coefficient)이며 各化合物에 對한  $\alpha$  는  $\Delta H^\circ$  및  $\Delta S^\circ$  와 더부터 Table 2에 綜合하였다.

Table 2. Summary of thermodynamic data

ethanol (vol. %) D. M. A.	- $\alpha^a$				$\Delta H^\circ b$ (Kcal)	$\Delta S^\circ c$		
	90%	70%	50%	average		90%	70%	50%
-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 議

[1] 温度係數 : Table 1에서 볼수있는 바와 같이  $pK_a$  値의 温度係數  $\alpha$  는 各化合物의  $pK_a$  値의 크기에만 關係되며 溶媒組成에는 無關하게 實驗誤差內에서 ( $\pm 0.01$ ) 一定한 値을 나타내고 있음을 確認할수 있다.

이것은 Hall and Sprinkle 의 結果<sup>2)</sup> 와一致되는 것으로써 Dimethylaniline 置換體에 對해서는 다음과 같은 式이 成立함을 알 수 있다.

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

여기서 A 와 B는 溶媒組成과 温度에 따르는 常數이며 50% ethanol, 25°C 에서는 A=0.010, B=0.0011 이었다. 理論的으로는,  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$  를  $\Delta H^\circ$  가 使用溫度範圍內에서 Constant 라 假定하여 積分하고  $\Delta H^\circ = -2,303RT^2\alpha$  (式 5) 를 代入하면 式(7b)를 얻는다.

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

即 式 (7a)의 常數 B=  $\frac{1}{T}$  이며 25°C 에 對해서는 0.0033 이 된다. 그러나 實測值 0.0011의 3倍가 되며 그리좋은一致를 보이고 있지 않음을 알수있다.

[2] 热力學函數間의 關係 : 式(1)을 置換基常數로 代置해서 다시쓰면

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

$a = -1,369$  이며  $\rho$ 는 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 dissociation  $\alpha$  實驗誤差內에서 거이 一定함을 볼수있다. 즉 50% 溶液에서 各化合物의  $\Delta S^\circ$  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  $\Delta S^\circ$  는 一定하므로 ( $\therefore \Delta \Delta S^\circ = 0$ ) 上記式은 다음과 같이 간단히 쓸 수 있다.

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

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

(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에서<sup>3)</sup> 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 ( $\Delta \Delta S^\circ = 0$ ) 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( $\sigma$  常數決定을 위하여)이라 할수 있다.

$pK_a$  値( $\Delta F^\circ$ , 또는  $\log K$ )를  $\sigma$ 에 對하여 plot 한結果 Fig. 1에서 보는 바와 같은 直線을 얻었다. 이것은 式(1)의 性質上<sup>7,8)</sup> 置換基效果가 순수한 potential energy effect임을 말해주는 것이다. 反面 Steric effect가 나타나는 ortho 置換體는 式(1)이나 Hammett 方程式으로 關係지을 수 없으며 内部運動에너지(Kinetic energy)效果가 있음을 알수있다<sup>4,7,8)</sup>.

絕對反應速度論에 依하면<sup>10)</sup> 反應速度는 反應物質과 Transition Complex 와의 平衡常數에 比例한다. 또 Grunwald-Winstein의 式이 잘 適用되는  $S_N1$  形의<sup>11)</sup> Solvolysis 反應에 있어서는 反應物質(Substrate)의 Ionization 이 反應速度를 決定하며 따라서 分子가 部分의 으로 解離된 狀態가 Transition Complex 를 形成한다<sup>12)</sup>. 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  $S_N1$ 型의 Solvolysis 反應과 마찬가지로 다를 수 있을 것이다. 그리하여 溶媒效果는 式

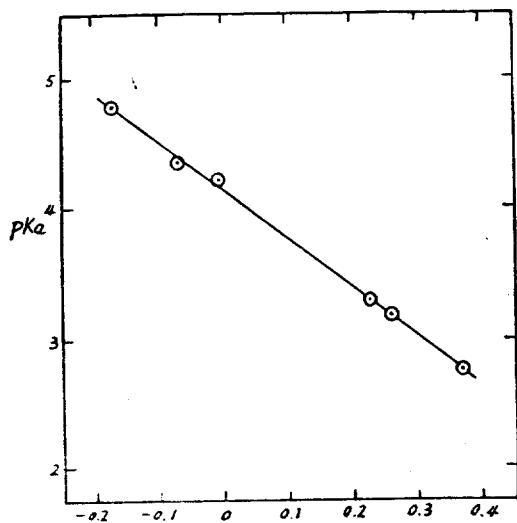


Fig. 1. Hammett type plot with  $pK_a$  values of 50% ethanol at 25°C.

(1)을 Grunwald-Winstein의 溶媒常數  $Y$ 로 代置한 式 (9)를 使用하여 論하기로 한다.

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

表 2에서 우리는 温度係數,  $\alpha$ , 가 溶媒組成에 關係 없이 一定함을 볼 수가 있다. 式(5)에 依하면  $\Delta H^\circ$ 도 溶媒組成에 無關한 常數가 되므로 式(9)의  $\Delta\Delta H^\circ$ 는 zero 이다.

그러므로

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

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

여기에  $\Delta S_s^\circ$ 는 standard solvent 즉 80% ethanol 溶液에서의 entropy of dissociation 이다<sup>(8b)</sup>.

그리하여

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

그런데  $b\Delta S_s^\circ = (\Delta H_s^\circ)_{ext}$ , (式 (1) 誘導時의 假定에 依하여)<sup>(7)</sup>, 또  $(\Delta H_s^\circ)_{ext} = \Delta H_s^\circ$ ,  $((\Delta H_s^\circ)_{ext} = \Delta H_s^\circ - aY$  이나 standard solvent 에서는  $Y=0$ 로 取했으므로  $(\Delta H_s^\circ)_{ext} = \Delta H_s^\circ$ 이다<sup>(8b)</sup>.

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

置換基 1, 2, ..., n에 따라 置換基마다 式 (10)을 쓸 수가 있다. 따라서,

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_1^\circ = a_1 Y + b_1 \Delta S^\circ \\ \Delta H_2^\circ = a_2 Y + b_2 \Delta S^\circ \\ \vdots \\ \Delta H_n^\circ = a_n Y + b_n \Delta S^\circ \end{array} \right\} \quad (11)$$

또 各置換體마다 溶媒組成의 變化로 다음과 같은 聯立方程式이 成立한다.

즉 置換基 1에 對해서는,

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_1^\circ = a_1 Y_1 + b_1 \Delta S_1^\circ \\ \Delta H_1^\circ = a_1 Y_2 + b_1 \Delta S_2^\circ \\ \vdots \\ \Delta H_1^\circ = a_1 Y_n + b_1 \Delta S_n^\circ \end{array} \right\} \quad (12)$$

여기서  $\Delta H_1^\circ$ ,  $Y_1 \cdots Y_n$ , 및  $\Delta S_1^\circ \cdots \Delta S_n^\circ$ 는 모두 實驗置 또는 既知值이므로  $a_1$ 과  $b_1$ 의 値을 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 共通적으로 2.5였고 ( $\pm 0.2$ ), b도 Table 3에서 보는 바와 같이 큰 差가 없으나 大略 그 化合物의  $pK_a$  値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  $\Delta H^\circ = 0$ 이 있으므로  $\Delta\Delta F^\circ = \Delta\Delta H^\circ - T\Delta\Delta S^\circ$ 에서  $\Delta\Delta F^\circ = -T\Delta\Delta S^\circ$ 가 되고

따라서

$$\Delta pK_a = -\frac{1}{2,303R} \Delta\Delta S^\circ \quad (13)$$

이다.

즉 溶媒로 因한  $\Delta F^\circ$  또는  $pK_a$  値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 것이다<sup>(13)</sup>. 또  $\Delta\Delta S^\circ$ 는 置換基의 種類에 關係 없이 一定하였으므로 溶媒組成에 따르는  $pK_a$  値의 變化는 모든 置換體에 共通的으로 一定하리라 기대할 수 있으며 Table 1에서 도 이 事實이 實證됨을 볼 수 있다.

즉 90% ethanol 溶液에서 溶液組成이 70%로 變하면  $pK_a$  値는 (25°C에서) 거의 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  $\Delta pK_a$  値와 比較하여 보면 一般的으로 크나 꽤 좋은 一致를 보여주고 있다. 즉 理論值은 0.66 및 0.33이며 또 温度에도 無關係를 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 : 一審查 위원의 意見이 도움이 되었으며 本文에 參照하였음으로 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. Leffler, *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.*, **7**, 238(1963).  
b. Ikchoon Lee, *ibid.*, **7**, 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.