

熱力學函數間의 直線關係(第1報) 理論

李 益 春*

(1963. 9. 6 受 理)

**Linear Relationships between Thermodynamic Parameters
(Part I) Theoretical**

By Ikchoon Lee

Atomic Energy Research Institute, Korea

Abstract

Inter-relationship between the Hammett equation and the linear enthalpy-entropy effect has been discussed by deriving a new set of equations: $\Delta\Delta H^{\star} = a\sigma + b\Delta\Delta S^{\star}$ and $\Delta\Delta F^{\star} = a\sigma + (b-T)\Delta\Delta S^{\star}$ where $a = -1.36\rho$. Theoretical analysis show that the Hammett, Leffler and Brown equations are special limited forms of these general equations. A necessary and sufficient test of substituent effect can thus be provided by the plot of $(\Delta\Delta H^{\star} - a\sigma)$ versus $\Delta\Delta S^{\star}$.

序 論

Hammett의 方程式(1)¹⁾은 benzene 유도체의 meta 또는 para 置換基가 反應速度常數 또는 平衡常數에 미치는 影響을 나타내는 linear free energy relationship

$$\text{ 또는 } \log k/k_0 = \rho\sigma \quad \dots \dots \dots \quad (1a)$$

$$\Delta\Delta F^{\star} = \rho \cdot \Delta\Delta E_p^{\star} \quad \dots \dots \dots \quad (1b)$$

이다. 이 Hammett의 式은 反應速度常數나 平衡常數가 potential energy에 依해서만 決定되는 反應系에 對하여 原則的으로 適用되는 것이다²⁾. 即 統計力學의 으로 다음과 같은 式이 成立한다²⁾.

$$\Delta\Delta F^{\star} = \Delta\Delta E_p^{\star} - RT \ln(\Pi Q^{\star}) \quad \dots \dots \dots \quad (2a)$$

$$\Delta\Delta H^{\star} = \Delta\Delta E_p^{\star} + RT \frac{d(\ln \Pi Q^{\star})}{dT} \quad \dots \dots \dots \quad (2b)$$

$$\Delta\Delta S^{\star} = R \ln(\Pi Q^{\star}) + RT \frac{d(\ln \Pi Q^{\star})}{dT} \quad \dots \dots \dots \quad (2c)$$

여기서 $\Delta\Delta F^{\star}$, $\Delta\Delta H^{\star}$, $\Delta\Delta S^{\star}$ 및 $\Delta\Delta E_p^{\star}$ 는 各己置換基가 free energy, enthalpy, entropy 및 potential energy of activation에 미치는 效果를 나타내는 것이며 $\ln(\Pi Q^{\star})$ 는 partition function 項의 差를 나타내는 것이다. 即

$\ln(\Pi Q^{\star}) = \ln \frac{f_s^{\star}}{f_s} - \ln \frac{f_u^{\star}}{f_u} = \ln \frac{f_s^{\star} \cdot f_u^{\star}}{f_s \cdot f_u^{\star}}$ 이다. 여기서 f 는 partition function이며 subscript S 및 u 는置換基를 가진 benzene 유도체와 가지지 않은 benzene

유도체를 나타내는 것이다.

따라서 $\Delta\Delta F^{\star} = \Delta\Delta H^{\star} = \Delta\Delta E_p^{\star}$ 가 될려면 $\Delta\Delta S^{\star} = 0$ 가 되어야 할을 알 수 있다. 即 free energy of activation이나 enthalpy of activation의 差가 potential energy of activation의 差에만 依存한다면 entropy of activation은 constant가 되어야 하며置換基有無에 關係없이 反應物質과 transition state의 kinetic energy即 partition function의 差은 一定하다는 것이다. 이러한 條件下에서만 Hammett의 式이 適用되어야 하며置換基效果를 論할 수가 있는 것이다.

그러나 實際에 있어서 많은 反應은 이와 같은 條件을 滿足시키는 것은 적고 ΔS^{\star} 가 ΔH^{\star} 에 比例해서 變하고 있다는 것이 알려져있다. 이와 같은 關係는 Hinshelwood³⁾가 처음으로 다음과 같은 式으로 表現하였다.

$$\Delta E_A = B \cdot \log PZ \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

여기서 E_A 는 Arrhenius activation energy이고 PZ 는 frequency factor이고 B 는 比例常數이다.

그後 Leffler는⁴⁾ 좀더 徹底한 文獻調査를 함으로서 다음과 같은 關係가 成立한다는 것은 밝혔다.

$$\Delta H^{\star} = \Delta H_0^{\star} + \beta \Delta S^{\star} \quad \dots \dots \dots \quad (4a)$$

$$\Delta F^{\star} = \Delta H_0^{\star} + (\beta - T) \Delta S^{\star} \quad \dots \dots \dots \quad (4b)$$

여기서 ΔH_0^{\star} 는 常數이고 β 는 比例常數이다. 式(4b)에서 $T = \beta$ 면 $\Delta F^{\star} = \Delta H_0^{\star}$ 가 됨으로置換基에 關係없이 ΔF^{\star} 는 一定하며 反應速度는 모두 같아진다는 것이다. 그리하여 Leffler는 이 測度 $T = \beta$ 를 isokinetic

*原子力研究所 化學研究室

비치는 效果의 比이다.

따라서 ρ 는 置換基로 因한 potential energy 的 變化가 benzoic acids 의 dissociation에서와 같은 方向으로 일어난다면 + (positive)이고 反對이면 - (negative)이다. 이것은 바로 原來의 Hammett 가 定義한 反應常數이다¹⁾.

또 $\Delta F^0 = \Delta H^0 - \Delta TS^0$ 임으로

$$\begin{aligned}\Delta F^0 &= a\sigma + (b-T)\Delta S^0 \\ &= -1.36 \rho\sigma + (b-T)\Delta S^0 \\ &= \Delta F_{int}^0 + \Delta F_{ext}^0 \quad \dots \dots \dots (14)\end{aligned}$$

Theory of absolute reaction rate에 依하면⁹⁾ activation process도 equilibrium process와 同一하게 取扱임으로 上記式을 擴張시켜,

$$\left. \begin{aligned}\Delta H^* &= a\sigma + b\Delta S^* \\ &= -1.36 \rho\sigma + b\Delta S^* \\ \text{또는 } \Delta H^* &= a\sigma + b\Delta S^* + C \\ C &= \Delta H_u^* - b\Delta S_u^*\end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (15)$$

$$\left. \begin{aligned}\Delta F^* &= a\sigma + (b-T)\Delta S^* \\ &= -1.36 \rho\sigma + (b-T)\Delta S^* \\ &= \Delta F_{int}^* + \Delta F_{ext}^*\end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (16)$$

檢 討

이제 여기서 유도한 새로운 式(15), (16)이 既存關係式(1), (4), (5)와 어떤 關係가 있는가 살펴보기로 한다

Hammett 式과의 關係

式(16)에서 $\Delta S^* = 0$ 또는 $b = T$, 即 $\Delta F_{ext}^* = 0$ 이라면 右邊의 第 2 項은 無視할 만한 것�이 된다. 또 entropy unit는 普通 cal deg⁻¹ mol⁻¹이고 第 1 項의 $\rho\sigma$ 는 free energy unit이며 Kcal. mol⁻¹. 임으로 第 2 項은 1/1000로 하여야 同單位가 된다. 그럼으로 第 1 項에, 比해 無視할 만하게 적은 경우가 많다. 第 2 項이 省略되면 (16)式은 다름아닌 Hammett의 式이다. 처음의 Hammett 생각대로 $\Delta S^* = 0$ 일 때는 Hammett가 主張하는 linear free energy relationship가 된다. 그러나 置換基效果를 論하는데는 前記한 바와 같이 $\Delta S_{int}^* = 0$ 이면充分함으로, 嚴格히 말해서 第 2 項이 無視되는 것은 特殊한 경우에 限할 것이다. 即 Hammett의 式(1)은 式(16)의 制限된 形式이라 할 수 있다. 그럼으로一般的으로 置換基效果를 論할 때는 式(16)을 써야 할 것이다. 그러나 式(16)은 式(15)로부터 유도된 것이고 (15)에 比해 더 複雜함으로 置換基效果는 式(15)를 使用하여 調査하는 것이 便利할 것이다. Leffler가 主張하듯이 $\Delta S^* = 0$ 아닌 경우에도 Hammett의 式이 成立하는 理由로서는 다음과 같은 것을 들을 수가 있다.

첫째로 $b = T$ 이면 式(16)의 第 2 項이 negligible하게 된다. 實事上 報告되어 있는 有機化學反應의 實驗溫度는 $T = 300^\circ\text{K}$ 인 경우가 많고 또 Brown의 文獻調查에 依하면 $b = 300^\circ\text{K}$ 인 경우도 많다.⁵⁾ 따라서 $b = T$ 의 可能性이 크다. 둘째로는 單位差異로 第 2 項은 쪼개진다는 것이다. 또 한가지 理由로 생각할 수 있는 것은 다음 節에서 論하겠거니와 ΔS^* 가 ΔF^* 와 比例하는 경우가 있다는 것이다.

Leffler 式과의 關係

式(15)에서

$$\begin{aligned}\Delta H^* &= -1.36 \rho\sigma + b\Delta S^* + c \\ c &= \Delta H_u^* - b\Delta S_u^*\end{aligned}$$

임으로 $-1.36 \rho\sigma < < c$ 이면 式(15)는 Leffler의 式과 同一하게 된다. 即 $c - 1.36 \rho\sigma \approx c = \Delta H_0^*$ 이다. 이러한 경우는 ρ 의 값이 적은 경우나 c 의 값이 큰 경우일 것이다. 또

$\Delta S^* = 0$, 即 $\Delta S^* = \text{constant}$ 이라면 式(15)는 $\Delta H^* = -1.36 \rho\sigma$, 即 $\Delta F^* = -1.36 \rho\sigma$ 가 됨으로 式(2)에서豫測할 수 있는 바와 같이,
 $\Delta F^* = \Delta H^* = \Delta E_p^* = -1.36 \rho\sigma$ 이다.

또 式(15)와 $\Delta F^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ 를 結合하면

$$\left. \begin{aligned}\Delta F^* &= \Delta H^* \left[1 - \frac{T}{b} \right] + \frac{a}{b} T\sigma \\ \text{또는 } \Delta H^* &= \left[1 - \frac{T}{b} \right] + \frac{a}{b} T\sigma = -RT \ln \frac{k_s}{k_u}\end{aligned} \right\} \quad \dots \dots \dots (17)$$

따라서 모든 化合物의 反應速度가 同一하게 되는 渾度 T^* (Leffler의 isokinetic temperature)는 $\Delta F^* = 0$, 即 $k_s = k_u$ 일 때임으로,

$$T^* = \frac{b \cdot \Delta H^*}{\Delta H^* - a\sigma} \quad \dots \dots \dots (18)$$

그럼으로 $a\sigma = 0$ ($\Delta H^* \gg a\sigma$)일 때에 限해서 $T^* = b$ 가 된다. 即 Leffler의 isokinetic temperature는 $a\sigma = 0$ 일 때에 限해서 存在하며一般的으로 $T^* = \beta = b$ 가 isokinetic temperature라 할 수 없다.

또 式(16)을 다시쓰면

$$\begin{aligned}\Delta F^* &= a\sigma + b\Delta S^* - T\Delta S^* \\ b\Delta S^* &= \Delta H_{ext}^* \text{ 임으로} \\ b > T \text{이면, } \Delta H_{ext}^* &> T\Delta S^*, \\ b < T \text{이면, } \Delta H_{ext}^* &< T\Delta S^* \text{이다.}\end{aligned}$$

따라서 $b > T$ 일 때는 ΔH_{ext}^* 가 ΔF^* 即反應速度에 對해서 큰 影響을 주고, (이것을 enthalpy controlled reaction이라 할 수 있다.¹⁰⁾) $b < T$ 이면 entropy 差가 더 큰 影響을 미친다. (이것을 entropy controlled reaction이라 할 수 있다.) 이와같은 關係는 이미 實驗的으로 알려져 있는 事實이다¹⁰⁾.

式(16)에서 ΔF^* 와 ΔS^* 가 定性的으로 나마 比例

한다면 第 2 項은 negligible 하지 않아도 Hammett 式이 成立할 수가 있다. 即 比例常數를 d 라하면,

$$\Delta F^{\star} = -1.36 \rho\sigma + d \cdot \Delta F^{\star}$$

$$\therefore \Delta F^{\star} = -\frac{1.36}{1-d} \rho\sigma$$

$$\text{여기서 } \frac{\rho}{1-d} = \rho' \text{ 라 하면}$$

$$\Delta F^{\star} = -1.36 \rho' \sigma \quad \dots \dots \dots \quad (19)$$

그러나 이와같은 關係는勿論 嚴密히 또한一般的으로成立하는 것은 아니다. 그러므로一般的으로 우리는 $(b-T)$ 의 값이 클 때는 Hammett 式이 成立하기 어렵다고期待할 수가 있다.

Brown 式과의 關係

式(15)에서 σ 값이 비슷한 置換基(e.g., meta-halogen group)를一括하여 group로 大別한다면 group別로常數를 얻는다. 即

$$\Delta H^{\star} = a\sigma + b\Delta S^{\star} + c \text{에서}$$

$$a\sigma + c = \Delta F_0^{\star} \text{이다.}$$

σ 의 적은 差에 對해서 c 가 比較的 크다면 $a\sigma$ 의 類似值들을 한 group로 取扱할 수 있다. 또 Brown은 거이 universal하게 $b=300 \pm 20^\circ \text{K}$ 가 된다고 하였는데 solute-solvent interaction의 兩極端 model인 continuous dielectric model¹¹⁾과 oriented dipole model¹²⁾을 使用하여 이것을 說明할 수 있다. 兩 model에서, 다음과 같은 式을 共通의으로 얻을 수 있다¹³⁾.

$$H = \left[\frac{1}{(d \ln D / dT)} + T \right] S \quad \dots \dots \dots \quad (20)$$

여기서 D =dielectric constant이다. 式(20)은 enthalpy와 entropy가 正比例 하며 比例常數가

$$\left[\frac{1}{(d \ln D / dT)} + T \right] \text{임을 表示한다. 即}$$

$$b = \left[\frac{1}{(d \ln D / dT)} + T \right] \text{이다.}$$

上記兩 model로서 b 의 값을 計算하면 77과 800이 된다¹³⁾. 따라서 $b=77 \sim 800$ 이理論值이며 이것은兩極端 model에 對한 것이다.

그럼으로 實際로는 이와같은兩極端型에서 얻은 理想值은 存在하기 어려울 것이고 中間值인 $b=300$ 程度가 가장 많으리라期待하는 것은 當然할 것이다. 이것은 Brown이 이미 文獻調査로 報告한 바 있다⁵⁾.

結 论

여기서 유도한 새로운方程式(15), (16)은 meta 또는 para 位置에 置換基를 가진 benzene 유도체의 反應에 있어서 热力學函數間의 直線關係를 나타내는 式이며 既存關係式을 綜合한 一般式이라 할 수 있다. 即 위에서 論

議한 Hammett, Leffler, Brown의 式은 式(15), (16)의 制限된 形式이며 特殊條件下에서 適用되는 것이다. 따라서 置換基效果를 論하는 데 있어서 $\Delta S^{\star}=0$ 이 되어야 한다든가 또는 Leffler의 式이 成立해야 한다든가 하는 充足條件은 不必要한 것이며 置換基가 分子內의 potential energy에만 影響을 미친다면 그 效果는 一般의으로 式(15)로 調査할 수가 있다. 다시 말하면 $(\Delta H^{\star} - a\sigma)$ 對 ΔS^{\star} 의 그림이 直線이라면 置換基는 分子內의 電子移動, 共鳴效果, dipole field等에 對해서만 影響을 주며 kinetic energy에는 變動을 주지 않는 것이다. Electrophilic reaction에서는 σ^+ 가¹³⁾ resonance效果를 包含하 potential energy의 變化를 나타냄으로 σ 代身 σ^+ 를 使用하는 것이 合當하다.

Steric effect로 因하여 kinetic energy에 變化를 招來하는 ortho置換體에 對해서는 式(15)는 適用되지 않는다.

第 2 報에서는 文獻調査에 依한 式(15)의 適用性을 取扱하기로 한다.

引用文獻

- 1) L.P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1940.
- 2) R.W. Taft, Jr., "Steric Effects in Organic Chemistry" Ed. by M.S. Newman, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1956.
- 3) C.N. Hinshelwood, "The Kinetics of Chemical Change", Oxford Univ. Press., London, 1940.
- 4) J.E. Leffler, *J. Org. Chem.*, 20, 1202 (1955).
- 5) R.F. Brown, *J. Org. Chem.*, 27, 3015 (1962).
- 6) (a) K.S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 2365 (1937).
 (b) L.G. Hepler and W.F. O'Hara, *J. Phys. Chem.*, 65, 811 (1961).
- 7) P. Ruetschi, *Z. physik. Chem.*, 14, 277 (1958). See also, ref. (5) and (6a).
- 8) Unpublished data of the author.
- 9) S. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring, "The Theory of Rate Processes," McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1941.
- 10) J.F. Bunnett, "Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions", Part I, Ed. by A. Weissberger, Interscience Publishers, New York, 1961.
- 11) S.W. Benson, "The Foundations of Chemical

- Kinetics", McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1960. Part IV. Chapt XV.
- 12) R. Powell and W. Latimer, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1139 (1951).
- 13) H.C. Brown and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1913 (1957).
Y. Okamoto and H.C. Brown, *J. Org. Chem.*, **22**, 485 (1957).