

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;  $\Delta\Delta H^\ddagger = a\sigma + b\Delta\Delta S^\ddagger$  and  $\Delta\Delta F^\ddagger = a\sigma + (b-T)\Delta\Delta S^\ddagger$  where  $a = -1.36\rho$ . Theoretical analysis show that the Hammett, Lefler 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  $(\Delta\Delta H^\ddagger - a\sigma)$  versus  $\Delta\Delta S^\ddagger$ .

序 論

Hammett의 方程式(1)<sup>1)</sup>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

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

$$\Delta\Delta F^\ddagger = \rho \cdot \Delta\Delta E_p^\ddagger \dots\dots\dots(1b)$$

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적으로 適用되는 것이다<sup>1)</sup>. 即 統計力學的으로 다음과같은 式이 成立한다<sup>2)</sup>.

$$\Delta\Delta F^\ddagger = \Delta\Delta E_p^\ddagger - RT \ln(\Pi Q^\ddagger) \dots\dots\dots(2a)$$

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

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

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

$$\ln(\Pi Q^\ddagger) = \ln \frac{f_s^\ddagger}{f_s} - \ln \frac{f_\mu^\ddagger}{f_\mu} = \ln \frac{f_s^\ddagger \cdot f_\mu}{f_s \cdot f_\mu^\ddagger}$$

이다. 여기서  $f$ 는 partition function이며 subscript S 및  $\mu$ 는 置換基를 가진 benzene 유도체와 가지지 않은 benzene

유도체를 나타내는 것이다.

따라서  $\Delta\Delta F^\ddagger = \Delta\Delta H^\ddagger = \Delta\Delta E_p^\ddagger$ 가 될려면  $\Delta\Delta S^\ddagger = 0$ 가 되어야함을 알 수 있다. 即 free energy of activation 이나 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 對數差는 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  $\Delta S^\ddagger$ 가  $\Delta H^\ddagger$ 에 比例해서 變하고 있다는 것이 알려져있다. 이와같은 關係는 Hinshelwood<sup>3)</sup>가 처음으로 다음과 같은 式으로 表現하였다.

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

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

그後 Lefler는<sup>4)</sup> 좀더 徹底한 文獻調査를 함으로써 다음과 같은 關係가 成立한다는 것을 밝혔다.

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger + \beta \Delta S^\ddagger \dots\dots\dots(4a)$$

$$\Delta F^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger + (\beta - T)\Delta S^\ddagger \dots\dots\dots(4b)$$

여기서  $\Delta H_0^\ddagger$ 는 常數이고  $\beta$ 는 比例常數이다. 式(4b)에서  $T = \beta$ 면  $\Delta F^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger$ 가 됨으로 置換基에 關係없이  $\Delta F^\ddagger$ 는 一定하며 反應速度는 모두 같어진다는 것이다. 그리하여 Lefler는 이 溫度  $T = \beta$ 를 isokinetic

\*原子力研究所 化學研究室

temperature 또 식(4)를 isokinetic relationship 라 불렀다. 또  $\Delta H^*$  와  $\Delta S^*$  間에는 直線關係가 成立하며 이러한 경우는  $\Delta \Delta S^* = 0$  이 아니더라도 Hammett 式을 適用할 수 있고 反應機構는 모든化合物에 對해서 同一하다고 하였다. 그러나 同一系列의 化合物(置換基가 다 른)일지라도 어떤 反應에 있어서는 모든 化合物을 식(4a)와 같은 單一直線으로 나타낼 수가 없는 경우가 많아 Brown 은<sup>5)</sup>  $\Delta H_0^*$  가 모든 置換基에 共通되는 常數가 아니라 置換基를 몇몇群으로 大別하고 그群에 固有한 常數라고 하여 다음과 같은 式을 유도하였다.

$$\Delta H^* = F_0^* + \beta_0 \Delta S^* \dots\dots\dots(5a)$$

$$\Delta F^* = \Delta F_0^* + (\beta_0 - T) \Delta S^* \dots\dots\dots(5b)$$

여기서  $\Delta F_0^*$  는 어떤群에 特有한 常數이고  $\beta_0$  는 Leffler 式의  $\beta$  에 相當하는 것이다. Brown 은 이  $\beta_0$  가 反應種類에 依り 關係없이 모두  $\beta_0 = 300 \pm 20^\circ K$  程度의 常數라 하여 Leffler 式(4)로 一直線上에 오지않는 點은 모두  $\beta_0 = 300$  의 기울기를 가진 平行線(따라서  $\Delta F_0^*$  는 一定치않음)에 있어야 한다고 하였다. 그러나 Hammett 式의 適用에 對한 식(5)의 役割에 對해서는 明確한 結論을 얻지 못하였다. 이와같은 現況에 比추어 上記 三式 [(1), (4), (5)]사이의 關係를 究明하고 이 모든 것을 根本的으로 說明할 수 있는 새로운 關係式을 유도하는 것이 本 論文의 目的이다.

새로운 關係式의 유도

우선 acid dissociation 과 같은 equilibrium system 에 關해서 생각하여 보기로 한다. 平衡에 同件되는 standard free energy, enthalpy 및 entropy 의 變化를 各己  $\Delta F^0$ ,  $\Delta H^0$  및  $\Delta S^0$  라하면,

$$\left. \begin{aligned} \Delta \Delta F^0 &= \Delta F_0^0 - \Delta F_0^0 \\ \Delta \Delta H^0 &= \Delta H_0^0 - \Delta H_0^0 \\ \Delta \Delta S^0 &= \Delta S_0^0 - \Delta S_0^0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(6)$$

또 各函數를 二個部分으로 나누면

$$\left. \begin{aligned} \Delta \Delta F^0 &= \Delta \Delta F_{int}^0 + \Delta \Delta F_{ext}^0 \\ \Delta \Delta H^0 &= \Delta \Delta H_{int}^0 + \Delta \Delta H_{ext}^0 \\ \Delta \Delta S^0 &= \Delta \Delta S_{int}^0 + \Delta \Delta S_{ext}^0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(7)$$

여기서 internal contribution 은 分子內의 energy 差에 歸因하는 것이며 external contribution 은 solute-solvent interaction 에 歸因하는 것이다.

한편 acid dissociation 과 같은 反應에 對해서는  $\Delta \Delta S_{int}^0 = 0$  이 된다는 것이 實驗的으로 알려져 있으며<sup>6)</sup> 또 어떤 反應에서 置換基의 效果가 potential energy 差에만 依存한다면 分子內의 kinetic energy term 에는 變動이 없을 것이다<sup>1)</sup>. 따라서  $\Delta \Delta S_{int}^0 = 0$  即  $\Delta \Delta S = \Delta \Delta S_{ext}$  이라 假定할 수가 있다. 또  $\Delta \Delta H_{ext}^0$  이 外部分子의 作用으로 因한것이라면  $\Delta \Delta S_{ext}^0$  도 同一한 效果를 나타내는

것임으로  $\Delta \Delta H_{ext}^0$  와  $\Delta \Delta S_{ext}^0$  은 서로 比例해야 할 것이다. 即

$$\Delta \Delta H_{ext}^0 = b \cdot \Delta \Delta S_{ext}^0 \dots\dots\dots(8)$$

이와같은 關係는 各種反應에 對해서 이미 實驗的으로 立證되어 있으며 一般으로 Compensation Law<sup>7)</sup>라고 불리기도 한다. 여기서  $b$  는 比例常數이나 Leffer 式의  $\beta$ , 또는 Brown 式의  $\beta_0$  와 同一한 性格의 常數이며 絕對溫度單位,  $^\circ K$ , 를 가진다. 上記한 二條件을 식(7)에 代入하면,

$$\Delta \Delta H^0 = \Delta \Delta H_{int}^0 + b \cdot \Delta \Delta S^0 \dots\dots\dots(9)$$

그런데  $\Delta \Delta S_{int}^0 = 0$  임으로 前記한 식(2)에 依하여  $\Delta \Delta H_{int}^0 = \Delta \Delta E_p^0$  이다. Hammett 의 置換基常數  $\sigma$  는 置換基로 因한 potential energy 差를 나타내는 것임으로  $\Delta \Delta H_{int}^0$  은  $\sigma$  에 比例할 것이다. 即 比例常數를  $a$  라하면

$$\Delta \Delta H_{int}^0 = a \sigma \dots\dots\dots(10)$$

그럼으로써,  $\Delta \Delta H^0 = a \sigma + b \Delta \Delta S^0$  .....(11)  $\sigma$  의 定數를 檢討함으로써  $\sigma$  의 값을 알 수가 있다. 即  $\sigma$  는 benzoic acids 의  $25^\circ C$  물에서의 dissociation 에 對한 것이며<sup>8)</sup>,  $\sigma = \log K_s - \log K_n = -\frac{\Delta F_p^0 - \Delta F_n^0}{2.303 RT}$ .

또  $\Delta F' = \Delta H^0 - T \Delta S^0$  임으로써,  

$$\sigma = -\frac{\Delta \Delta F^0}{2.303 \cdot RT} = -\frac{1}{1.36} (\Delta \Delta H^0 - T \Delta \Delta S^0)$$

$$= -\frac{1}{1.36} \{ \Delta \Delta H_{int}^0 + (b - 298) \Delta \Delta S^0 \}$$

여기서  $\Delta \Delta S^0 = 0$  이고, 또 이 反應에 對하여  $b$  를 求한 것이  $b = 300$  임으로써,<sup>8)</sup> 右邊의 第二項은 無視할 수가 있다.

$$\therefore \sigma = -\frac{1}{1.36} (\Delta \Delta H_{int}^0)_{benzoic}$$

여기서  $\Delta \Delta H_{int}^0$  은 benzoic acid 의 dissociation 에 對한것임을 밝히기 爲하여  $(\Delta \Delta H_{int}^0)_{benzoic}$  로 表示하였다.

$$\therefore (\Delta \Delta H_{int}^0)_{benzoic} = -1.36 \sigma \dots\dots\dots(12)$$

또 (11)式을 고쳐쓰면

$$\Delta \Delta H^0 = \frac{\Delta \Delta H_{int}^0}{(\Delta \Delta H_{int}^0)_{benzoic}} \cdot (\Delta \Delta H_{int}^0)_{benzoic} + b \Delta \Delta S^0$$

여기에 (12)를 代入하면

$$\Delta \Delta H^0 = \frac{\Delta \Delta H_{int}^0}{(\Delta \Delta H_{int}^0)_{benzoic}} \cdot (-1.36 \sigma) + b \Delta \Delta S^0$$

$$= -1.36 \rho \sigma + b \Delta \Delta S^0 \dots\dots\dots(13)$$

여기서 假定에 依하여  $\Delta \Delta S_{int}^0 = 0$  임으로써, 前記한것과 같이  $\Delta \Delta H_{int}^0 = \Delta \Delta E_p^0$  이다.

$$\therefore \frac{\Delta \Delta H_{int}^0}{(\Delta \Delta H_{int}^0)_{benzoic}} = \frac{\Delta \Delta E_p^0}{(\Delta \Delta E_p^0)_{benzoic}} = \rho$$

이것은 Hammett 의  $\rho$  의 定義와 一致한다<sup>1)</sup>. 即 Hammett 의 反應常數  $\rho$  는 置換基가 어떤 反應에서 potential energy 에 미치는 效果와 同一한 置換基가 benzoic acids dissociation 에서 potential energy 에

따치는 效果의 比이다.

따라서  $\rho$ 는 置換基로 인한 potential energy의 變化가 benzoic acids의 dissociation에서와 같은 方向으로 일어난다면 +(positive)이고 反對이면 -(negative)이다. 이것은 바로 原來의 Hammett가 定義한 反應常數이다<sup>1)</sup>.

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

Theory of absolute reaction rate에 依하면<sup>9)</sup> activation process도 equilibrium process와 同一하게取扱됨으로 上記式을 擴張시켜,

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

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

檢 討

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

Hammett 式과의 關係

式(16)에서  $\Delta\Delta S^* \approx 0$  또는  $b \approx T$ , 即  $\Delta\Delta F_{ext}^* \approx 0$  이라면 右邊의 第2項은 無視할만한것이된다. 또 entropy unit는 普通 cal deg<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> 이고 第1項의  $\rho\sigma$ 는 free energy unit이며 Kcal. mol<sup>-1</sup> 임으로 第2項은 1/1000로 하여야 同單位가 된다. 그럼으로 第1項에, 比해 無視할만하게 적은 경우가 많다. 第2項이 省略되면 (16)式은 다음아닌 Hammett의 式이다. 처음의 Hammett 생각대로  $\Delta\Delta S^* = 0$  일때는 Hammett가 主張하는 linear free energy relationship가 된다. 그러나 置換基效果를 論하는데는 前記한 바와같이  $\Delta\Delta S_{int}^* = 0$  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이라할 수 있다. 그럼으로 一般적으로 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  $\Delta\Delta S^* = 0$  아닌경우에도 Hammett의 式이 成立하는 理由로서는 다음과 같은 것을 들을 수가 있다.

첫째로  $b \approx T$ 이면 式(16)의 第2項이 negligible하게 된다. 事實上 報告되어 있는 有機化學反應의 實驗溫度는  $T \approx 300^\circ\text{K}$  인경우가 많고 또 Brown의 文獻調査에 依하면  $b \approx 300^\circ\text{K}$  인 경우도 많다.<sup>5)</sup> 따라서  $b \approx T$ 의 可能性이 크다. 둘째로는 單位差異로 第2項은 적어진다라는 것이다. 또 한가지 理由로 생각할 수 있는 것은 다음 節에서 論하겠거니와  $\Delta\Delta S^*$ 가  $\Delta\Delta F^*$ 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  $-1.36\rho\sigma \ll c$ 이면 式(15)는 Leffler의 式과 同一하게 된다. 即  $c - 1.36\rho\sigma \approx c = \Delta H_u^*$  이다. 이러한 경우는  $\rho$ 의 값이 적은 경우나  $c$ 의 값이 큰 경우일 것이다. 또

$\Delta\Delta S^* = 0$ , 即  $\Delta S^* = \text{constant}$  이라면 式(15)는

$$\Delta\Delta H^* = -1.36\rho\sigma, \text{ 가 됨으로 式(2)에서 豫測할 수 있는 바와 같이,}$$

$$\Delta\Delta F^* = \Delta\Delta H^* = \Delta\Delta E_p^* = -1.36\rho\sigma \text{ 이다.}$$

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

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

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

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

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

또 式(16)을 다시쓰면

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

$$\begin{aligned} b > T \text{ 이면, } \Delta\Delta H_{int}^* &> T\Delta\Delta S^*, \\ b < T \text{ 이면, } \Delta\Delta H_{int}^* &< T\Delta\Delta S^* \text{ 이다.} \end{aligned}$$

따라서  $b > T$ 일때는  $\Delta\Delta H_{ext}^*$ 가  $\Delta\Delta F^*$ 即反應速度에 對해서 큰 影響을 주고, (이것을 enthalpy controlled reaction이라 할 수 있다.<sup>10)</sup>  $b < T$ 이면 entropy 차이가 더 큰 影響을 미친다. (이것을 entropy controlled reaction이라 할 수 있다.) 이와같은 關係는 이미 實驗적으로 알려져 있는 事實이다<sup>10)</sup>.

式(16)에서  $\Delta\Delta F^*$ 와  $\Delta\Delta S^*$ 가 定性的으로나마 比例

한다면 第2項은 negligible 하지 않아도 Hammett 식이 成立할 수가 있다. 卽 比例常數를  $d$  라하면,

$$\Delta\Delta F^* = -1.36 \rho\sigma + d \cdot \Delta\Delta F^*$$

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

여기서  $\frac{\rho}{1-d} = \rho'$  라 하면

$$\Delta\Delta F^* = -1.36 \rho' \sigma \dots\dots\dots(19)$$

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

#### Brown 式과의 關係

式(15)에서  $\sigma$  값이 비슷한 置換基(e.g., meta-halogen group)를 一括하여 group 로 大別한다면 group 別로 常數를 얻는다. 卽

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

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

$\sigma$ 의 작은 差에 對해서  $c$ 가 比較의 크다면  $a\sigma$ 의 類似值들을 한 group 로 取扱할 수 있다. 또 Brown은 거이 universal 하게  $b=300 \pm 20^\circ \text{K}$ 가 된다고 하였는데 solute-solvent interaction의 兩極端 model인 continuous dielectric model<sup>11)</sup>과 oriented dipole model<sup>12)</sup>을 使用하여 이것을 說明할 수 있다. 兩 model에서, 다음과 같은 式을 共通의 式으로 얻을 수 있다<sup>6)</sup>.

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

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

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

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

上記 兩 model로서  $b$ 의 값을 計算하면 77과 800이 된다<sup>6)</sup>. 따라서  $b=77 \sim 800$ 이 理論值이며 이것은 兩極端 model에 對한 것이다.

그러므로 實際로는 이와같은 兩極端型에서 얻은 理想值는 存在하기 어려운 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 있다<sup>5)</sup>.

#### 結 論

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 熱力學函數間的 直線關係를 나타내는 式이며 既存 關係式을 綜合한 一般式이라 할 수 있다. 卽 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하는데 있어서  $\Delta\Delta S^*=0$ 이 되어야 한다든가 또는 Leffler의 式이 成立해야 한다든가는 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적으로 式(15)로 調査할 수가 있다. 다시말하면  $(\Delta\Delta H^* - a\sigma)$ 對  $\Delta\Delta S^*$ 의 그림이 直線이라면 置換基는 分子內의 電子移動, 共鳴效果, dipole field 등에 對해서만 影響을 주며 kinetic energy에는 變動을 주지 않는 것이다. Electrophilic reaction에서는  $\sigma^+$ 가<sup>13)</sup> resonance 效果를 包含하 potential energy의 變化를 나타냄으로  $\sigma$ 代身  $\sigma^+$ 를 使用하는 것이 妥當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).