

새로운 활성화 파라미터의 유도

서울대학교 공과대학 응용화학과

이 의 훈

(1968. 5. 21. 受理)

Derivation of Some Activation Parameters

by

IKCHOON LEE

Dept. of Appl. Chem., College of Eng., Seoul National Univ., Seoul

(Received May 21, 1968)

ABSTRACT

Compressibility and expansibility of activation, ΔK^* and ΔE^* , are defined with the use of general principles that an activation parameter is the difference in partial molal quantities of the parameter for the transition and initial state. Two related parameters, $(\partial \Delta H^*/\partial P)_T$ and ΔW^* ($=P\Delta V^*$), are also derived. Simpler interpretation of the existing kinetic data are possible with these activation parameters, while other derivations lead to complicated expressions of no practical significance.

서 론

반응속도상수 측정의 정밀도가 높아짐에 따라 반응기구 설명에 사용되는 pseudo-thermodynamic parameter의 수도 늘어가고 있다. 예를 들어 활성화엔탈피 ΔH^* 의 온도에 따르는 변화, $(\partial \Delta H^*/\partial T)_P$ 는 활성화열용량(heat capacity of activation), ΔC_p^* 라 정의되며 이미 Robertson⁽¹⁾과 Kohnstam⁽²⁾등에 의하여 실용화되었고 반응기구 구명에 활용되고 있다. 이와같이 반응속도상수 k (사실은 $\ln k$)의 2차미분계수가 의미를 가지기 위해서는 k 를 비교적 정밀하게(적어도 유효숫자 네자리) 결정해야 되나 실험기구, 기술의 발전으로 그 정도의 정밀도를 얻는 것은 과히 어렵지 않게 될 것이다. 따라서 반응기구 구명에 더 많은 활성화 파라미터가 도입될 수 있으리라 생각된다. 본보에서는 k 에 대한 압력효과도 도입되는 몇가지 활성화 파라미터를 유도하고 그 실용성을 간단히 검토해 보기로 한다.

1. Compressibility of activation, ΔK^*

일반적으로 활성화파라미터 ΔP^* 는 파라미터 P 의 transition state와 initial state의 분몰량(partial molal quantity)의 차이이다.

$$\Delta P = \bar{F}_t - \bar{F}_r \quad (1)$$

예를 들어 활성화부피 ΔV^* 는 transition state의 분몰량부피 \bar{V}_t 와 initial state의 분몰량부피 \bar{V}_r 의 차이이다. 즉

$$\Delta V^* = \bar{V}_t - \bar{V}_r \quad (2)$$

식(2)를 압력 P 로 미분하면

$$\left(\frac{\partial \Delta V^*}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \bar{V}_t}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \bar{V}_r}{\partial P}\right)_T \quad (3)$$

여기서 partial molal compressibility의 정의⁽³⁾에 따라 $K \equiv -(\partial \bar{V}/\partial P)_T$ 를 도입하면 compressibility of activation을 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\Delta K^* \equiv -\left(\frac{\partial \Delta V^*}{\partial P}\right)_T \quad (4)$$

따라서 식(3)은

$$\Delta K^* = K_t - K_r \quad (5)$$

즉 식(1)의 일반형이 된 것이다.

반응속도상수 k 와 압력 P 간의 관계는 다음과 같이 2차함수꼴로 표시된다⁽⁴⁾.

$$\ln k = A + BP + CP^2 \quad (6)$$

여기서 $A = \ln k_0$ ($P=1 \text{ atm}$ 에서의 $\ln k$ 값)이고 $B = -(\Delta V^*/RT)$, $C = (\Delta K^*/2RT)$ 이다. 따라서 ΔK^*

같은 $\ln k-P$ 관계로부터 ΔV^* 값과 함께 구해진다.

실례로서 ethanol-water 혼합용액 속에서의 benzyl chloride solvolysis 반응에 대한 Hynes et al.⁽⁹⁾의 실험치를 Table 1에 적었다.

Table 1. High pressure kinetics of benzyl chloride solvolysis in ethanol-water mixture at 50.25°C⁽⁹⁾.

mole fraction EtOH	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40
ΔV^*	-8±1	-17±1	-20.3±0.2	-22.9 ±0.2	-17.9 ±0.9
$\Delta K^*(\times 10^5)$	+3±1	-4±1	-4.9±0.3	-7.2±1	-3.2 ±0.6

이 결과는 transition state와 initial state의 partial molal compressibility \bar{K}_t 와 \bar{K}_r 가 용매에 따라 어떻게 변하느냐를 고려해 봄으로서 설명이 가능하다. 우선 물의 구조를 생각해 볼 때 세가지 극한형의 구조로 나눌 수 있다⁽¹⁰⁾. 즉, ① 얼음의 구조와 비슷한 (ice-like configuration) 구조, ② 아무런 분자간의 결합(주로 수소 결합)이 없는 free water, 혹은 unbonded water, ③ 물속에 surface charge가 강한 ion이 있을 경우 electrostrict된 물이다. 이 세가지 구조의 compressibility 순위는 ③<①<②이다⁽¹⁰⁾. 반면 size가 큰 ion은 물구조 ①을 파괴하여 ② 구조를 증가시키는 경향이 있다는 것은 Frank and Wen⁽¹¹⁾이 제안한 후 여러 실험으로 입증되어 있다. 또 size가 아주 큰 tetraalkyl ammonium cation은 이온의 성질보다는 hydrophobic property가 강하며 오히려 물구조 ①을 증가시키는 경향이 있다⁽¹²⁾. Benzyl chloride는 중성분자(initial state)인 경우 어느정도 물구조 ①을 증가시키고 어느 정도 이온화된 상태(transition state에서 어느 정도 이온쌍 형성이 진행되었다고 본다면)에서는 ①구조의 파괴를 가져올 것이 예상된다. 즉 $\bar{K}_t < \bar{K}_r$, 따라서 $\Delta K^* > 0$ 임을 설명할 수 있다. 다음에 용매의 조성이 에탄올의 증가로 달라지면 물구조는 0.3 mole fraction에서 거의 완전히 파괴되어 electrostriction 효과도 이 조성에서 가장 강하게 일어난다⁽¹⁰⁾. 즉 물구조는 거의 ②의 구조를 가지며 ① 구조는 완전히 파괴된 상태이다. 따라서 initial state의 압축율은 0.3 mole fraction 부근에서 최대가 될 것이며, electrostriction이 최대이므로 transition state의 압축율은 여기서 최소가 될 것이다. 따라서 ΔK^* 는 이 조성에서 최소가 된다고 해석할 수가 있는 것이다.

이와같은 해석의 타당성은 \bar{K}_t 값을 실험하여 ΔK^* , \bar{K}_r , 등의 변화를 따르 따르 살펴봄으로서 확인할 수 있을 것이다. 이것은 coefficient of isothermal compre-

ssibility, β 와 apparent molal volume, ϕ_V 를 측정하여 apparent molal compressibility, ϕ_K 를 구하고 infinite dilution에서의 ϕ_K 값 ϕ_K^0 를 구하면 가능하다.

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (7)$$

$$\phi_K = \frac{1000}{c} (\beta - \beta_0) + \beta_0 \phi_V \quad (8)$$

여기서 β_0 는 용매의 β 값이다.

$$\phi_K = \phi_K^0 + S_K \sqrt{c} \quad (9)$$

여기서 S_K 는 limiting slope이며 $\phi_K^0 = \bar{K}$ 이다. 실제로 benzyl chloride는 β 값 측정 중 반응을 일으킬 것이므로 toluene 따위를 대용하여도 무방할 것이다. 또 \bar{K}_t 의 측정도 Et₄NCl를 transition state에서의 charge effect를 대표하는 한 model로 사용하면⁽¹³⁾ 가능할 것이다. Golinkin et al.⁽¹⁴⁾은 \bar{K} 를 사용하지 않고, β 를 사용하여 $(\partial \Delta V^* / \partial P)_T$ 를 다음과 같이 표시하였다.

$$\left(\frac{\partial \Delta V^*}{\partial P} \right)_T = -V_r^* \beta^* \exp(-\beta^* p) + V_t^* \beta^* \exp(-\beta^* p) \quad (10)$$

이와같은 복잡한 식으로는 $(\partial \Delta V^* / \partial P)_T$ 의 참 뜻을 이해하기 어렵고 activation parameter로 사용하기는 곤란하다.

2. Expansibility of activation, ΔE^*

Partial molal expansibility, \bar{E} 는 다음과 같이 정의된다⁽¹⁵⁾.

$$\bar{E}_i = \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial T} \right)_p \quad (11)$$

그러므로 transition state와 initial state의 partial molal expansibility, \bar{E}_t 와 \bar{E}_r 의 차는 expansibility of activation, ΔE^* (Arrhenius activation energy와 혼동하지 않도록 주의할 요함)이라 정의할 수 있으며 이것은 바로 ΔV^* 의 온도에 대한 변화이다.

$$\left(\frac{\partial \bar{V}_t}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \bar{V}_r}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \Delta V^*}{\partial T} \right)_p$$

$$\bar{E}_t - \bar{E}_r = \Delta E^* \quad (12)$$

$$\text{또 } \left(\frac{\partial \Delta V^*}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial \Delta S^*}{\partial P} \right)_T \quad (13)$$

이므로 ΔE^* 로서 entropy of activation이 압력에 따라 어떻게 변하는가를 알아볼 수 있을 것이다. ΔE^* 는 실제로 두꺼 이상의 온도에서 ΔV^* 를 측정하므로써 구할 수 있다. 수용액에서의 benzyl chloride solvolysis 반응에 대해서는 50°C 이하에서 $\Delta E^* < 0$ 이다⁽¹¹⁾. 이것은 K^* 의 부호와 정반대이며 cation의 size가 물수용 \bar{V} 값을 감소하고 hydrophobic property가 강할수록 \bar{E} 는 증가하는 것으로 보이며⁽¹²⁾ 옳은 결과라 할 수 있다. 에탄올-물 혼합용액에서의 실험치는 아직 없으므로 비록 불가능하나 ΔK^* 의 성질로 미루어보아 0.3 mole

fraction 부근에서 최대의 ΔE^* 를 나타내리라 예상된다.

Coefficient of isopiestic thermal expansibility, α 를 측정하므로서 apparent molal expansibility, ϕ_E 를 결정할 수 있고 (9)식과 같은 extrapolation 으로 ϕ_E^0 값, 즉 \bar{E} 값의 결정이 가능하고, 따라서 \bar{E}_E, \bar{E}_T 를 분리하여 따로 따로 검토해 볼 수 있게 된다.

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (14)$$

$$\phi_E \equiv \left(\frac{\partial \phi_V}{\partial T} \right)_P \quad (15)$$

용매의 α 값을 α_0 이라 하면

$$\phi_E = \frac{1000}{c} (\alpha - \alpha_0) + \alpha_0 \phi_V \quad (16)$$

$$\phi_E = \phi_E^0 + S_E \sqrt{c} \quad (17)$$

\bar{E} 를 사용하지 않고 α 를 사용하여 $(\partial \Delta V^*/\partial T)_P$ 를 정의하면

$$\left(\frac{\partial \Delta V^*}{\partial T} \right)_P = (\alpha V)_T - (\alpha V)_E = \Delta(\alpha V)^* \quad (18)$$

즉 ΔE^* 에 비하여 쉽게 이해할 수 없는 activation parameter 가 되어버린다.

3. $\left(\frac{\partial \Delta H^*}{\partial P} \right)_T$

Enthalpy of activation, ΔH^* 의 압력에 따르는 변화는 다음과 같이 ΔV^* 와 ΔE^* 로 표시할 수 있다.

$$\Delta H^* = \Delta G^* + T \Delta S^* \quad (19)$$

(19)식을 P 로 미분하면

$$\left(\frac{\partial \Delta H^*}{\partial P} \right)_T = \Delta V^* + T \left(\frac{\partial \Delta S^*}{\partial P} \right)_T \quad (20)$$

(13)식에 의하여

$$\left(\frac{\partial \Delta H^*}{\partial P} \right)_T = \Delta V^* - T \left(\frac{\partial \Delta V^*}{\partial T} \right)_P = \Delta V^* - T \Delta E^* \quad (21)$$

실제로 ΔE^* 는 여러 압력, 온도에서 k 를 측정해야 결정할 수 있으므로 ΔV^* , $(\partial \Delta H^*/\partial P)_T$ 는 함께 얻어진다. 따라서 이 세 파라미터간의 관계는 결과결과의 한 방법이 될 수 있을 것이다. 1cal/bar=41.84cc/mole 이므로 (cal/bar) \times 41.84=cc/mole 이다.

Transition state 에서 cycle 을 형성하는 Claisen 및 Cope rearrangements, Diels-Alder reaction, polymerization 등 반응에서는 ΔV^* 와 ΔE^* 가 동일부호를 가지며(12) 서트 상쇄되어 $(\partial \Delta H^*/\partial P)_T$ 의 절대값은 작아진다. 이와같은 반응에서는 흔히 $|T \Delta E^*| > |\Delta V^*|$ 이며 $(\partial \Delta H^*/\partial P)_T$ 는 $\Delta V^* < 0$ 일 때 positive 값을 갖는다. 이것은 반응속도의 증가 ($\Delta V^* < 0$ 이므로)가 주로 ΔS^* 에 의하는 압력효과((13)식에 의하여) 때문이라는 것을 알 수 있다.

Moosveld(14)는 $\Delta E^* = 0$ 이라는 가정 아래 다음식 (22) 를 유도하였다. 즉

$$\left(\frac{\partial \Delta H^*}{\partial P} \right)_T = \Delta V^* \text{ 이므로} \\ \Delta H_P^* = \Delta H_0^* + P \Delta V^* \quad (22)$$

그러나 $\Delta E^* = 0$ 이라는 조건이 성립하는 반응은 흔하지 않으며 오히려 위에서 말한 바 여러 반응에서는

$$\left(\frac{\partial \Delta H^*}{\partial P} \right)_T \neq 0 \text{ 이며 다음 관계가 성립한다.} \\ \Delta V^* \cong T \Delta E^* \quad (23)$$

4. Work of activation, ΔW^*

끝으로 constant-volume parameter 와 constant-pressure parameter 의 차에서 유도되는 parameter 를 고려해 보기로 한다.

열역학에서, constant-volume 에서의 에너지변화 ΔU 는

$$\left. \begin{aligned} \Delta U_V &= \Delta H_P - \Delta(PV) \\ \Delta U_V^* &= \Delta H_P^* - \Delta(PV)^* \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

그런데 $\Delta(PV)^* = P^* \bar{V}_i^* - P^0 \bar{V}_i^0$ 이며 P^*, P^0 는 각각 transition state 와 initial state 의 total pressure P 이다. 액체에 대해서는 P 는 internal pressure π 와 external pressure p 이의에 ion 이 작용하는 effective pressure p_e 로 되어있다.

$$P = \pi + p \text{ (non-ionic)}$$

$$P = \pi + p + p_e \text{ (ionic)}$$

그러므로 ionogenic reaction 에서는

$$\Delta(PV)^* = (\pi + p + p_e) \bar{V}_i^* - (\pi + p) \bar{V}_i^0 \quad (25)$$

π 값은 dilute solution 에서는 거의 용매의 π_0 값으로 대체할 수 있을 것이다. Nonionic reaction 이나 $p_e \cong 0$ 인 반응에서는 $P^* = P^0 = P = \pi + p$ 이며

$$\Delta(PV)^* = P \Delta V^* = \Delta W^* \quad (26)$$

(26) 식과 같이 work of activation, ΔW^* 의 정의가 가능 하다. 따라서

$$\Delta U_V^* = \Delta H_P^* - \Delta W^* \quad (27)$$

Whalley(15)는 $\Delta(PV)^* = T \frac{\alpha}{\beta} \Delta V^*$ 라 놓았고 α, β 의 값은 반응 종류에 관계 없이 dilute solution 에서는 용매의 값 α_0, β_0 를 사용할 수 있다고 하였다. 그러나,

$$T \frac{\alpha_0}{\beta_0} = (\pi + p) \quad (28)$$

이므로 언제나 p_e 를 무시하는 결과가 된다. 실제로 이온이 관여하는 반응에서 p_e 값을 무시할 수 있을런지는 의문이다. 그러나 Whalley 의 가정이 옳다면 (27) 식은 언제나 성립할 것이며 p 를 일정하게 유지하면

$$\Delta W^* = (\pi_0 + p) \Delta V^* \quad (29)$$

이므로 ΔW^* 는 ΔV^* 에 따라 변하게 될 것이다.

Ethanol-water 혼합액의 π_0 는 0.3 mole fraction 부근에서 maximum을 나타내며, benzyl chloride solvolysis 반응의 ΔV^\ddagger 값은 negative이며 0.3 mole fraction에서 minimum을 나타낸다. 따라서 ΔW^\ddagger 는 0.3 mole fraction에서 minimum을 나타낼 것이며 ethanol-water 혼합액의 전 영역에서 ΔU^\ddagger 가 적선 혹은 적선에 가까운 변화를 보이지는 않을 것이다.

결 론

새로이 몇몇 activation parameter를 도입함으로써 지금까지 복잡하게 생각되었던 여러 parameter를 간단화할 수 있고 실험치가 얻어지는대로 반응기구 구명에 도움이 될리라 믿어진다.

인용문헌

- 1) R. E. Robertson; *Progress in Phys. Org. Chem.* (Ed. by A. Streitwieser and R. W. Taft, Interscience Publishers Inc., New York, 1967) Vol. 4
- 2) G. Kohnstam; *The Transition State* (Special Publication No. 16, The Chem. Soc., London 1962) p. 179
- 3) H. S. Harned and B. B. Owen; *The Phys. Chem. of Electrolytic Solutions* (3rd Ed., Reinhold Publishing Corp., New York, 1957) Chapter 8
- 4) W. J. le Noble; *Progress in Phys. Org. Chem.* (Ed. by A. Streitwieser and R. W. Taft, Interscience Publishers Inc., New York, 1967) Vol. 5
- 5) J. B. Hyne, H. S. Golinkin and G. Laridlaw; *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2104 (1966)
- 6) B. E. Conway and R. E. Verrall; *J. Phys. Chem.*, 70, 3952 (1966)
- 7) H. S. Frank and W-Y Wen; *Disc. Faraday Soc.*, 24, 133 (1957)
- 8) D. F. Evans and R. L. Kay; *J. Phys. Chem.*, 70, 366 (1966)
- 9) Ikchoon Lee, and J. B. Hyne; *Can. J. Chem.*, 46, In press.
- 10) H. S. Golinkin, W. G. Laidlaw and J. B. Hyne; *ibid.*, 44, 2193 (1966)
- 11) S. J. Dickson; Private Communication
- 12) F. Franks and H. T. Smith; *Trans. Faraday Soc.*, 63, 2586 (1967)
- 13) E. Whalley; *Advances in Phys. Org. Chem.* (Ed. by V. Gold., Academic Press, New York, 1964) Vol. 2
- 14) A. L. T. Mossveld; *Z. Physik Chem.*, 103, 486 (1923); E. A. Moelwyn-Hughes; *The Kinetics of Reactions in Solution* (The Clarendon Press, Oxford 1947) Chapter XI
- 15) B. T. Baliga, R. J. Withey, D. Poulton and E. Whalley; *Trans Faraday Soc.*, 61, 517 (1965); E. Whalley; *Ber. der Bunsengesells für Phys. Chem.*, 70, 1958 (1966)
- 16) B. T. Baliga and E. Whalley; *J. Phys. Chem.*, 71, 1166 (1967)