

메탄올-물 혼합용매에서 전도도법에 의한 벤조산 및 치환된 벤조산의 해리에 관한 연구

趙致壽[†] · 朴侗鍊 · 李淳起 · 李啓水 · 李本守^{*}

전남대학교 자연과학대학 화학과

^{*}인하대학교 이과대학 화학과

(1990. 11. 12 접수)

Studies on the Dissociation Constant of Benzoic Acid and Substituted Benzoic Acids in Methanol-Water Mixtures by Conductometric Method

Min Soo Cho[†], Hyoung Ryun Park, Soon Ki Rhee,
Kye Soo Lee, and Bon Su Lee^{*}

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

^{*}Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received November 12, 1990)

요 약. 25°C 때 벤조산과 메타 및 파라위치에 할로겐(F, Cl, Br)이 치환된 벤조산의 pK_a 값을 메탄올-물 혼합용매(0~80% 메탄올) 중에서 Fuoss-Kraus 식에 근거한 전도도법과 Gelb의 전도도법을 이용하여 결정하였다. 할로겐 치환기에 따른 벤조산의 pK_a 변화를 전자받게 유도효과와 전자주게 공명효과로 복합시킨 치환기 상수(σ_I 및 σ_R)로써 논의하였다. σ_I 가 D^{-1} 에 대하여 양(+)의 기울기를 갖는 직선성을 보인 반면 σ_R 은 D^{-1} 에 대하여 음(-)의 기울기를 갖는 직선성을 보이고 있는데, 이를 field effect의 유전상수 의존성과 할로겐 치환기의 π -고립쌍 전자와 이온화 중심간의 through-space π -상호작용으로 해석하였다.

ABSTRACT. The pK_a values of benzoic acid and meta, para-halogen substituted benzoic acids in MeOH-H₂O mixtures (0~80% of MeOH) have been determined at 25°C using a conductometric method on the basis of the Fuoss-Kraus equation, and further verified using modified conductometric method of Gelb. The dependence of pK_a on halogen substituents has been discussed in terms of substituent-constant (σ), which is divided into electron-withdrawing inductive contribution (σ_I) and electron-donating π -resonance one (σ_R). The linear-dependence of σ_I 's on D^{-1} with positive slope and that of σ_R 's on D^{-1} with negative slope have been interpreted on the basis of field effect and through-space interaction of π -lone pair of halogen substituent and ionization center via π -system of benzene ring.

서 론

수용매 및 비수용매에서 산해리상수의 결정은 물리적인 상수로서 중요할 뿐만 아니라 전해질 용액의 성질과 이에 따른 용매 효과를 규명하는 수단으로써 이용될 수 있으며, 특히 유기산의 해리에 관한 연구는 치환된 작용기의 종류와 위치에 따른 치환기 효과를 설명하는데 좋은 방법이다.

물에서 뿐만 아니라, 물을 포함하는 유기 혼합용매에서 약산의 해리상수를 결정하는 방법으로 pH 혹은 전위차 측정법¹⁻⁸과 전도도법⁹⁻¹⁴이 알려져 있다. pH 혹은 전위차 측정법으로 약산의 해리상수를 결정하는데에는 혼합용매에서 H⁺ 이온의 농도를 정확히 측정할 수 없기 때문에 어려움이 따르며, 표준 수소전극이 모든 온도, 모든 용매계에서 그

emf가 0이 되어야 한다는 제한이 따른다¹⁴. 이러한 한계를 극복하기 위하여 Fuoss와 Kraus는 산의 농도 변화에 따른 전도도를 직접 측정하여 산의 해리상수를 구하는 방법을 발표하였으며, 이 방법에 의해 Parken과 Schwartz 및 Howard는 몇 가지 상당히 강한 산들의 pK_a 값을 구하였다⁹⁻¹¹. 그러나 상당히 약한 유기산인 경우 제한된 용해도에 따른 불순도 때문에 좋은 결과를 줄 수 없음이 밝혀졌고, 이러한 난점을 피하기 위해 Gelb는 약산의 시료를 과염소산용액으로 적정하면서 측정된 전도도값으로부터 산의 pK_a 값을 구하는 방법을 제안하였다¹².

본 연구에서는 Fuoss-Kraus에 의해서 제안되고 보정된 방법과 Gelb에 의해 제안된 방법을 사용하여 메탄올-물 혼합용매 중에서 벤조산과 할로젠 원소, F, Cl, Br이 meta와 para 위치에 치환된 벤조산들의 해리상수값을 구하고 이에 따른 치환기 효과를 고찰해 보고자 한다. 본 연구의 대상으로 택한 해리반응을 요약하면 다음과 같다.



X=H, *m*-F, *m*-Cl, *m*-Br
p-F, *p*-Cl, *p*-Br

실 험

혼합용매의 제조에 이용된 전도도수는 1차 증류수를 pyrex 분별장치에서 $KMnO_4$ 를 첨가하여 재증류한 후 비전도도가 $1 \times 10^{-6} \text{ mhos} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이하인 것을 사용하였으며, 메탄올은 G.R.Merck제에 CaO를 첨가하여 하룻 동안 방치한 후 분별증류하여 Gas Chromatography(Yanaco Model G-180)로 순도(물 함량 0.03% 이하)를 확인한 다음 물과 메탄올을 계산량에 의해 칭량함으로써 메탄올의 무게퍼센트가 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 및 80% 메탄올-물 혼합용매를 제조하였다.

Benzoic acid, *m*-Fluorobenzoic acid, *p*-Fluorobenzoic acid, *m*-Chlorobenzoic acid, *p*-Chlorobenzoic acid, *m*-Bromobenzoic acid 및 *p*-Bromobenzoic acid 등은 Merck제 특급시약을 녹는점을 확인한 후 사용하였으며 과염소산, 수산화나트륨, 포탈산수 소칼륨은 Wako제 특급시약을 그대로 사용하였다. 산

용액들은 앞에서 준비한 혼합용매를 $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 로 항온시킨 후 혼합용매의 조성에 따라 $1 \times 10^{-3} \text{ M} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 의 저장용액을 제조하였으며, 과염소산 용액은 같은 방법으로 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 의 저장용액을 만든 후 포탈산수소칼륨을 1차 표준물질로 선택하여 표정한 NaOH 용액으로 다시 농도를 결정하였다.

전도도는 D.K.K Model AO-6 Digital Conductivity Bridge에 Cell constant가 1.03 cm^{-1} 인 D.K.K Cell No. 2071을 이용하여 25°C 에서 측정하였으며, 항온수조는 정밀도가 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 인 Haake Type F. 4301 No. 78424를 사용하였다.

결과 및 고찰

Fuoss-Kraus법에 의한 산해리상수의 결정. 약산 HX의 해리식 $HX = H^+ + X^-$ 에서 해리상수 K_a 는 $K_a = f \pm^2 [H^+][X^-]/[HX] = f \pm^2 \alpha^2 C / (1 - \alpha)$ 로 표현되며, α 를 해리된 HX의 분율, Λ° 를 극한당량전도도, C를 산들의 농도라 하면 Ostwald와 Arrhenius의 식으로부터^{15,16} $\Delta C = -K\Lambda^\circ + K\Lambda^{\circ 2}/\Lambda$ 의 관계식을 얻어진다. 따라서 벤조산과 할로젠이 치환된 벤조산의 해리상수는 각 혼합용매 조성에서 산시료의 농도변화에 따른 전도도를 측정된 후 $1/\Lambda$ 에 대한 ΔC 의 도식에서 최소자승법으로 구한 기울기와 절편으로부터 약산들의 극한당량전도도와 산해리상수를 결정하였다.

그러나 이 방법에 의한 해리상수값은 묽은 용액과 큰 유전자상수의 용매에 적합한 근사법으로, 주어진 온도에서 용매의 유전자상수와 점도를 고려한 Fuoss의 연속함수 $F(Z)$ 를 도입한 다음의 Fuoss-Kraus 계산법¹⁷⁻¹⁹을 사용함으로써 K_a 값을 보정하였다.

$$\frac{F(Z)}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^\circ} + \frac{1}{K_a \Lambda} \frac{C\Lambda^{\circ 2}}{F(Z)} \quad (2)$$

여기에서 $f \pm$ 는 활동도계수를 의미하며, 이는 Debye-Hückel의 관계식 $-\log f \pm = A\sqrt{Ca}$ 로부터 $A = 3.649 \times 10^6 / (DT)^{3/2}$ 과 $a = 8.203 \times 10^5 / (DT)^{3/2}$ 를 사용하여 계산하였으며, 계산에 필요한 점도는 25°C 에서 물을 기준물질로 선택하여 Ubbelohde형 점도계를 이용해 각 혼합용매 조성에서 상대점도를 측정하였으며, 유전자상수는 문헌값을 이용하였다²⁰.

Gelb법에 의한 산해리상수의 결정. 완전히 해리하는 과염소산과 부분적으로 해리하는 산 HX가 혼합되어 있는 용액에서 약산 HX의 산해리상수 K_a 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$K_a = \frac{f_{\pm}^2 [H^+][X^-]}{[HX]} = \frac{f_{\pm}^2 \alpha (\alpha C_{HX} + C_{HClO_4})}{1 - \alpha} \quad (3)$$

만약 $HClO_4$ 만을 포함하는 용액의 전도도 [$1/R=1/1000 \theta C^*_{HClO_4} \Lambda^*_{HClO_4}$]와 $HClO_4$ 및 약산을 동시에 포함하고 있는 용액의 전도도 [$1/R=1/1000 \theta (C_{HClO_4} \Lambda_{HClO_4} + \alpha C_{HX} \Lambda_{HX})$]를 같게한 경우 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C^*_{HClO_4} \Lambda^*_{HClO_4} = C_{HClO_4} \Lambda_{HClO_4} + \alpha C_{HX} \Lambda_{HX} \quad (4)$$

여기에서 *는 순수한 과염소산만의 용액을 의미하며 HX가 1:1 전해질이면 이온세기가 이들 두 용액에서 크게 다르지 않으므로 $\Lambda_{HClO_4} = \Lambda^*_{HClO_4}$ 로 근사화시킬 수 있고, 또한 $\Lambda_{HClO_4} = \Lambda_{HX}$ 로 근사화시킬 수 있다¹². 그러나 이온세기가 아주 적은 경우에는 주어진 농도에서 당량전도도의 편차가 크므로 극한당량전도도의 비 $\Lambda^{\circ}_{HX}/\Lambda^{\circ}_{HClO_4} = \beta$ 값을 이용하여 보정

하여야 한다¹³.

따라서 (3)식은 다음과 같이 변형시킬 수 있다.

$$\alpha = (C^*_{HClO_4} - C_{HClO_4}) / \beta C_{HX} \quad (5)$$

산 HX의 해리된 분율 α 의 결정은 수용매에 일정량의 과염소산용액을 첨가하면서 측정된 전도도값과 약산이 포함된 혼합용액에 같은 양의 과염소산용액을 첨가하면서 측정된 전도도값을 과염소산용액의 농도의 함수로 도시한 후 약산에 의해서 기여되는 전도도값으로부터 내삽법에 의하여 순수한 과염소산만의 농도로 환산하여 구하였으며, β 값을 계산하기 위해 필요한 극한당량전도도 Λ°_{HX} 는 Fuoss-Kraus의 방법에서 구한 결과를 이용하였다. 과염소산의 극한당량전도도는 \sqrt{C} 에 대한 Λ 의 도식에서 외삽에 의해 구하였으며, 그 결과를 Table 1에 종합하였다. 두 가지 이상의 산들이 혼합되어 있는 경우 활동도계수 f_{\pm} 는 실험적으로 알 수 없으므로 Debye-Hückel의 반경험적 확장식인 Davies식²¹으로부터 추정하였다.

$$-\log f_{\pm} = 0.15 \left[\left\{ \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) \right\} - 0.31 I \right] \quad (6)$$

Table 1. pK_a values of benzoic acid and halogen substituted benzoic acids obtained by conductometric method at 25°C

wt% of MeOH		0	10	20	30	40	50	60	70	80
X_{MeOH}		0	0.059	0.123	0.194	0.273	0.360	0.457	0.568	0.694
$1/D \times 10^2$		1.27	1.35	1.43	-	1.64	1.78	1.94	2.12	2.35
η (Centipoise)		0.984	1.069	1.451	1.589	1.607	1.565	1.443	1.249	1.029
$\Lambda^{\circ}_{HClO_4}$		417.8	363.2	300.1	254.2	212.4	174.8	150.2	134.6	122.9
Benzoic acid	Λ°	392.2	350.4	288.6	240.2	192.4	164.8	140.2	121.3	
	pK	4.20	4.39	4.55	4.71*	4.94	5.18	5.47	5.72	
<i>m</i> -Fluoro-	Λ°	388.6	344.3	289.7	243.9	208.0	166.0	138.7	122.8	110.7
benzoic acid	pK	3.86	4.01	4.12	4.28*	4.45	4.67	4.86	5.12	5.39
<i>p</i> -Fluoro-	Λ°	383.5	346.9	301.6	242.5	197.4	171.3	143.4	123.5	
benzoic acid	pK	4.12	4.30	4.47	4.63*	4.84	5.08	5.35	5.63	
<i>m</i> -Chloro-	Λ°	386.7	339.0	285.0	243.2	119.4	162.0	138.2	122.4	110.5
benzoic acid	pK	3.82	3.96	4.07	4.22*	4.40	4.58	4.79	5.00	5.24
<i>p</i> -Chloro-	Λ°	389.3	342.2	292.9	240.7	194.7	165.8	141.3	122.3	
benzoic acid	pK	3.98	4.17	4.32	4.46*	4.66	4.95	5.19	5.48	
<i>m</i> -Bromo-	Λ°	391.6	346.0	292.4	243.5	198.6	164.6	138.2	118.4	109.6
benzoic acid	pK	3.81	3.93	4.04	4.13*	4.30	4.50	4.66	4.86	5.12
<i>m</i> -Bromo-	Λ°	385.6	341.1	289.8	239.6	192.9	163.8	141.0	121.8	118.3
benzoic acid	pK	3.96	4.14	4.29	4.44*	4.64	4.90	5.16	5.40	5.68

*average pK values without the modification by Fuoss-Kraus equation. D : dielectric constant; η : viscosity; Λ° : molar conductance at infinite dilution.

여기서 I 는 용액 중에서의 이온세기이며, 이를 (5) 식에서 구한 α 값과 함께 (3)식에 대입하여 약산의 해리상수 K_a 값을 결정하였다.

이들 두 방법에 의해 구한 산해리상수 값들은 메탄올의 함량이 증가함에 따라 차이가 있었으나, ± 0.05 이내에서 거의 일치하였으며, 이 두 방법에 의한 평균값을 앞에서 측정된 Δ°_{HX} 와 $\Delta^\circ_{HClO_4}$, 유전상수(D), 점도(η) 등과 더불어 Table 1에 종합하였다.

Table 1에서 보여주는 바와 같이 산들의 극한당량전도도값들은 혼합용매 중의 알코올 함량이 증가함에 따라 점점 감소하는 경향을 보여주고 있는데, 특히 물에 가까운 조성에서 감소폭이 크고, 알코올의 함량이 증가함에 따라서 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. 벤조산의 극한당량전도도는 H^+ 의 이온전도도(349.65, 25°C 물 중에서)와 $C_6H_5CO_2^-$ 의 전도도(32.4, 25°C 물 중에서)의 합이므로 혼합용매 중 알코올 함량의 증가에 따라 산의 극한당량전도도가 감소하는 것은 주로 H^+ 이온의 당량전도도가 현저하게 감소하기 때문이다. 더욱이 모든 혼합용매 조성에서 벤조산의 극한당량전도도($\Delta^\circ_{\phi CO_2H}$)가 $HClO_4$ 의 극한당량전도도($\Delta^\circ_{HClO_4}$)에 대해 직선적인 관계($\Delta^\circ_{\phi CO_2H} = 0.970\Delta^\circ_{HClO_4} - 7.1$, 자료수=8, 상관계수=0.999)를 만족하는 것으로 보더라도 용매변화에 따른 극한당량전도도의 변화는 주로 H^+ 의 이동도 변화와 관련되는 것으로 볼 수 있다. 다른 이온에 비하여 H^+ 이온의 이동도가 물 속에서 현저하게 큰 것은 7(a)에 나타낸 바와 같이 수소결합구조내에서 H^+ 이온이 직접 이동하지 않고 전자쌍만의 이동에 의하여 H^+ 이온의 이동효과를 나타내기 때문으로 이미 널리 이해되고 있다. 그런데 알코올의 함량이 증가됨에 따라 7(b) 구조의 기여가 커지게 되어 소수성 메틸기에 의한 수소결합의 연속성이 파괴되어 수소결합을 통한 H^+ 의 이동이 제한을 받기 때문으로 해석된다. 더욱이 알코올의 함량이 아주 많아지면 H^+ 이온이 H_3O^+ 이온보다는 $R-OH_2^+$ 의 옥소늄이온의 형태 7(c)로 존재하는 비율이 증가될 뿐만 아니라 용매화 형태도 7(c)에서 점차 7(d)로 전이되면서 H^+ 의 이동도를 급격히 감소시키게 될 것이다. 이와 같은 주된 효과 이외에 H^+ 이온과 $C_6H_5CO_2^-$ 이온의 이동도에 점도, 유전완화효과²² 등이 다소간 영향을 미칠 것이다.

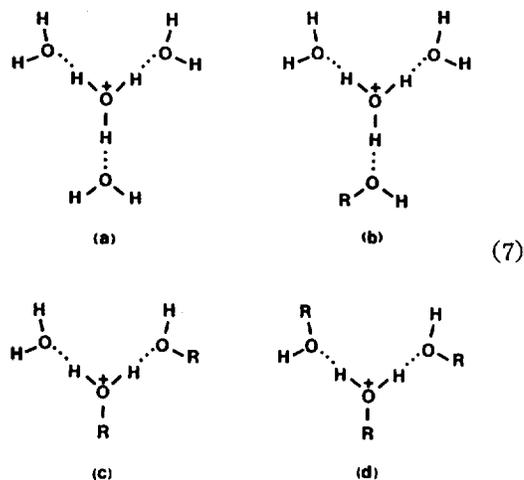


Table 1에 수록된 각 벤조산들의 pK_a 값을 비교해 보면 혼합용매 중 메탄올의 함량이 증가됨에 따라 pK_a 값이 증가됨을 알 수 있다. 이는 메탄올의 함량이 증가되면 유전상수가 감소되므로 해리에 의해 생성된 히드록늄 이온과 벤조산 음이온이 정전기적으로 불안정화 되기 때문으로 생각되며, 유전상수(D)의 변화에 따른 Gibbs 자유에너지 변화에 대한 정전기적 기여는 $1/D$ 에 비례하므로²³ Fig. 1에 $1/D$ 에 대한 pK_a 를 도시하였다. Fig. 1에서 보여주는 바와 같이 pK_a 는 $1/D$ 에 대하여 곡선적인 성향을 보이며 유전상수가 작아짐에 따라 극한치에 수렴하는 성향을 보이고 있다. 이는 물과 유사한 protic 용매 중에서는 이온이 유전연속체 매질내에서 갖는 정전기적 안정화효과 이외에 다른 특수 용매효과를 나타내기 때문이라 볼 수 있다.

그러나 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 X_{MeOH} (메탄올의 몰분율)에 대한 pK_a 의 도시는 Fig. 1의 성향과 달리 직선적인 성향을 보이고 있다. 따라서 이들 두 그래프의 경향을 고려할 때 이온-용매 상호작용 중에는 정전기적 상호작용 이외에 수소결합이 중요한 역할을 수행하는 것으로 판단된다. 특히, 두 개의 산소 원자에 음전하를 가지고 있으나 벤젠고리에 의하여 분산시키고 있는 벤조산 음이온에 대한 수소결합보다도 크기가 작고 양전하가 편재되어 있는 히드록늄이온에 대하여 용매가 수소결합 받게 됨으로 작용하는 식 (7)과 같은 용매화가 유전상수가 작은 용매 중에서 더욱 중요한 역할을 하는 것으로 해

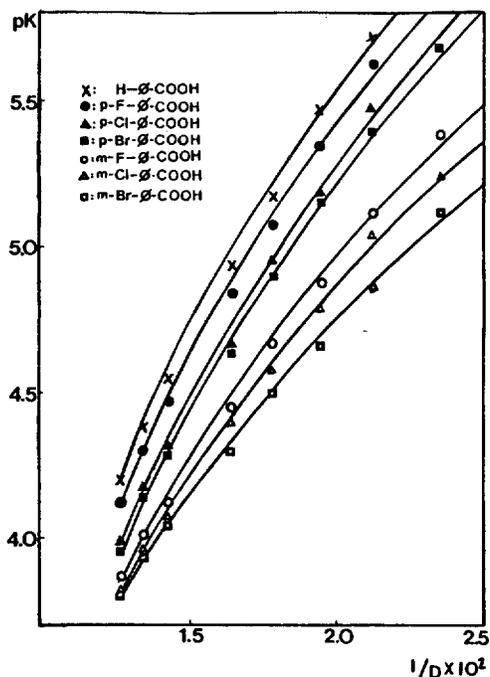


Fig. 1. Plots of the pK_a values vs $1/D$ for benzoic acid and substituted benzoic acids.

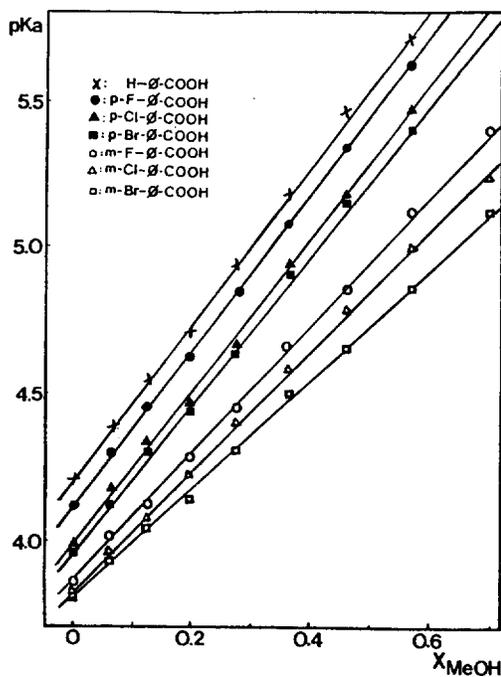


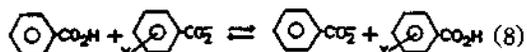
Fig. 2. Plots of the pK_a values vs X_{MeOH} for benzoic acid and substituted benzoic acids.

Table 2. Hammett substituent constants (σ_x) in MeOH-H₂O binary mixtures at 25°C

wt% of MeOH	0	10	20	30	40	50	60	70
H	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>m</i> -F	0.34	0.38	0.43	0.43	0.49	0.51	0.61	0.60
<i>m</i> -Cl	0.38	0.43	0.48	0.49	0.54	0.60	0.68	0.72
<i>m</i> -Br	0.39	0.46	0.51	0.58	0.64	0.68	0.81	0.86
<i>p</i> -F	0.08	0.09	0.08	0.08	0.10	0.10	0.12	0.09
<i>p</i> -Cl	0.22	0.22	0.23	0.25	0.28	0.23	0.28	0.24
<i>p</i> -Br	0.24	0.25	0.26	0.27	0.30	0.28	0.31	0.32

석되어야 한다.

또한, 벤조산의 해리에 미치는 치환기의 영향은 치환기(X)를 가진 벤조산의 해리상수 $K_a(X)$ 와 벤조산의 해리상수 $K_a(H)$ 간의 비 즉, 다음 평형반응



에 대한 평형상수의 대수로 다음과 같이 정의되는 Hammett 치환기상수²⁴(σ_x)로 논의될 수 있다.

$$\log \left\{ \frac{K_a(X)}{K_a(H)} \right\} = pK_a(H) - pK_a(X) = \sigma_x \quad (9)$$

(9)식에 의하여 각 혼합용매 중에서 얻은 각 치환기에 대한 치환기상수를 Table 2에 요약하였다. 이 자료를 보면 물 중에서의 치환기상수는 ± 0.02 오차 범위내에서 이미 널리 쓰이고 있는 치환기상수와 잘 일치하고 있으며, 각 용매조성에서 각 치환기들은 다음과 같은 순으로 증가되는 전자받게 성향을 나타내고 있다.



이러한 정성적 순서는 혼합용매 중 메탄올 함량을 증가시키더라도 그대로 유지되지만 치환기상수의

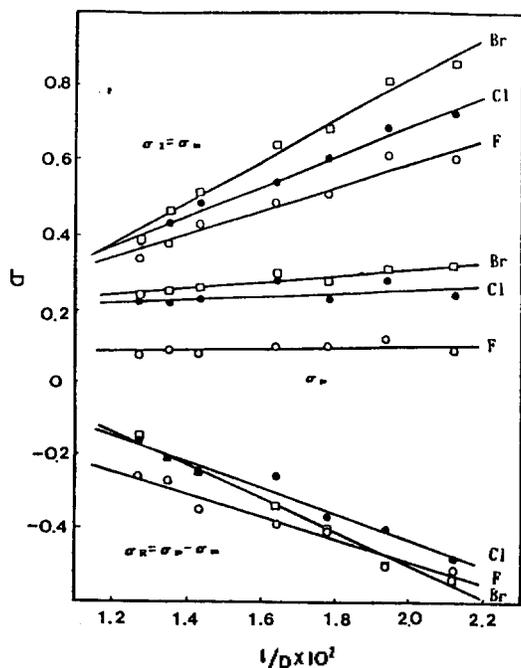


Fig. 3. Plots of σ vs $1/D$ for the three meta- and para-substituted halogens. The diagrams in the bottom show the plots of R vs $1/D$.

값들은 일반적으로 점점 증가되고 있다. 이러한 경향은 $1/D$ 에 대해 σ_x 을 도식한 Fig. 3에서 뚜렷이 볼 수 있으며, 더욱이 σ_x 가 $1/D$ 에 대하여 다음과 같은 직선적인 관계를 보인다.

$$\begin{aligned} \sigma_{m-F} &= 31.8(1/D - 1/D_{H_2O}) + 0.36 \\ \sigma_{m-Cl} &= 39.7(1/D - 1/D_{H_2O}) + 0.40 \\ \sigma_{m-Br} &= 55.4(1/D - 1/D_{H_2O}) + 0.41 \\ \sigma_{p-F} &= 1.7(1/D - 1/D_{H_2O}) + 0.09 \\ \sigma_{p-Cl} &= 4.3(1/D - 1/D_{H_2O}) + 0.22 \\ \sigma_{p-Br} &= 9.3(1/D - 1/D_{H_2O}) + 0.25 \end{aligned}$$

위와 같이 표현된 상대적 산의 세기인 σ 에는 평형 반응식 (8)에서 H_3O^+ 의 solvation을 나타내는 (7)식의 작용이 상쇄되어 있으며, 치환된 벤조산 음이온과 벤조산 음이온의 상대적 용매화는 주로 용매의 유전적 성질에 의해서만 좌우되므로 위와 같은 직선적인 관계가 성립되는 것으로 볼 수 있다. 메타 위치의 치환기 상수 σ_m 은 주로 field effect를 포함한 inductive effect에 의해서 좌우되므로 $\sigma_m = \sigma_I$ 로 볼 수 있고, 파라 위치의 치환기 상수 σ_p 는 inductive

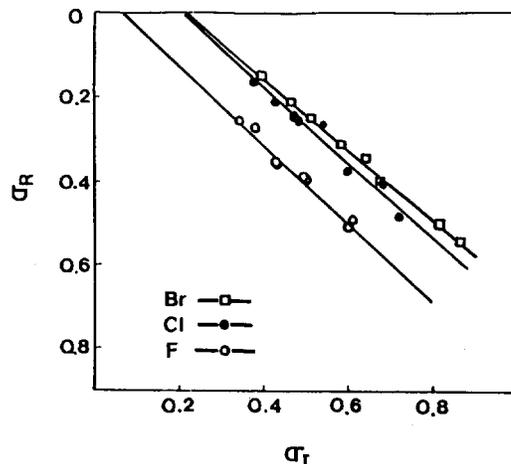


Fig. 4. Plots of σ_R vs σ_I of three halogen substituents.

effect와 π -resonance effect의 합으로 주어지므로 동일한 치환기에 대한 $\sigma_p - \sigma_m = \sigma_R$ 이 대체로 π -resonance effect의 척도가 된다. 이렇게 구한 σ_R 을 $1/D$ 에 대해서 도식한 것을 Fig. 3의 하단 그림과 함께 나타내었다. 이것도 대체로 다음과 같은 직선적인 관계를 보이고 있다.

$$\begin{aligned} \sigma_R(F) &= -30.1(1/D - 1/D_{H_2O}) - 0.27 \\ \sigma_R(Cl) &= -35.5(1/D - 1/D_{H_2O}) - 0.17 \\ \sigma_R(Br) &= -46.2(1/D - 1/D_{H_2O}) - 0.17 \end{aligned}$$

$\sigma_m = \sigma_I$ 의 경우와 달리 기울기가 음(-)의 값을 가지므로 할로젠 치환기는 유도효과에 의해서는 전자받개로 그리고 공명효과에 의해서는 전자주개로 작용함을 알 수 있다. 용매의 유전성이 σ_I 와 σ_R 에 미치는 작용을 비교하기 위하여 Fig. 4에 σ_R 을 σ_I 에 대하여 도식하였다. 3가지 할로젠 치환기의 모든 경우에 그들 사이의 관계가 직선적이거나 반대 성향(직선의 기울기가 $-0.83 \sim -0.93$ 인)을 보이고 있다. 즉, 용매의 유전상수의 감소에 따라 inductive effect에 의한 전자받개 능력의 일부와 π -resonance effect에 의한 전자주개 성향이 동일한 요인에 의해 좌우됨을 뜻하는 것이다. Fig. 4에서 보면 전자받개로서의 큰 σ_I 효과를 타나내게 하는 용매일 수록 전자주개로서의 큰 σ_R (즉, 큰 음(-)의 값) 효과를 나타내게 함을 알 수 있다. 그런데, σ_R 은 π 전자구름의 conjugation에 기인되므로 벤조산 음이온류의 molecular plane에 수직인 공간상의 전자구름 이동

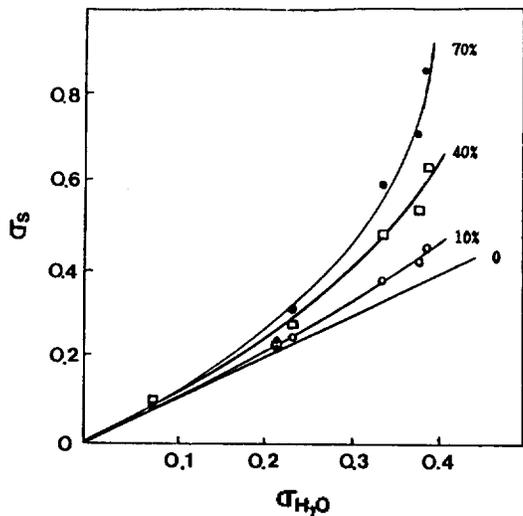


Fig. 5. Plots of σ'_s vs σ^{H_2O} in methanol-water mixed solvents.

과 관련되는 것이다. 이로 미루어볼 때 유전상수가 작은 매질이 치환기와 반응중심간의 공간을 채우면 π -전자에 의한 conjugation 효과가 증폭될 뿐만 아니라 inductive 효과 중 field effect도 증폭되어 나타나게 될 것이다. 이 두 작용이 전자주계와 전자받게로서 상반된 방향으로 작용되긴 하나 직선적으로 변화되고 있음에 비추어 inductive effect 중 벤젠 고리의 σ -framework을 통한 순수한 inductive effect 효과는 유전상수에 영향을 받지 않고 거의 일정한 기여를 하는 것으로 볼 수 있을 것이며, Fig. 4에서의 황축상의 절편(F: 0.07, Cl: 0.21, Br: 0.22)을 바로 그러한 기여로 추론할 수 있다. 더욱이 Fig. 3의 1/D에 대한 σ'_s 의 그래프에서 할로젠 치환기의 size가 크고 polarizability가 클수록 F < Cl < Br 순으로 더 큰 의존성을 보이는 것으로부터 위의 해석이 더욱 명백해 진다.

할로젠 치환기의 π -lone pair가 벤젠고리 π -전자 구름을 거쳐 $-CO_2$ 의 π -전자계에 π -전자주계로 작용하는 효과도 π -전자들이 분자 평면의 상하 공간을 통하여 작용해야 하므로 공간을 채운 유전매질을 제거시키면 π -궤적내의 상호작용이 증가되어 더욱 좋은 π -주계로 작용하는 것으로 볼 수 있다. 그러나 완전한 Through-space 작용인 σ'_s 의 field effect에 비하여 π -결합궤적을 통하여 Through-space성 작

용은 유전상수 의존성이 다소 약할 것으로 기대된다. 결국 이들 두 작용이 서로 상쇄되어 유전상수의 감소에 따라 σ_p 가 약하게 증가되는 것이다. 일반적으로 반응메카니즘 구분에 적용되고 있는 Hammett equation ($\log(k/k_0) = \rho\sigma$)을 활용할 때 치환기상수 σ 는 물 중에서의 값을 사용하는 것이 보통이다. 그러나 이러한 관계를 유전상수가 작은 용액 중의 반응에 적용시킬 때 직선적인 관계로부터 벗어나는 경우를 보게 된다. 이를 살펴보기 위하여 Fig. 5에 혼합용매 중에서 결정된 치환기상수(σ'_s)를 물 중에서 결정된 치환기상수(σ^{H_2O})에 대하여 도시하였다. 10% 메탄올 용액까지는 거의 직선적인 성향을 나타내고 있지만 70% 메탄올 수용액($1/D = 2.12 \times 10^{-2}$)에서는 직선으로부터 크게 벗어나며 특히 치환기의 전자받게 성향이 클수록 크게 벗어나고 있음을 볼 수 있다. 따라서 Hammett plot에는 해당 용매 중에서 결정된 치환기 상수를 이용하여야만 벤조산의 해리반응을 모형반응으로 하는 자유에너지의 직선 관계(LFER)를 적용시킬 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구는 1989년도 문교부 기초과학육성연구비의 지원에 의하여 이루어졌으며, 연구비를 지원해 준 문교부 당국에 감사말 드립니다.

인 용 문 헌

1. G. M. Brauer, G. Durany, and H. Argentar, *J. of research of the National Bureau of Standard-A. Physics and Chem.*, 71A(5), 379 (1977).
2. R. Thiaire, *C. R. Acad. Sci. Paries, t, 267 Ser. C*, 993 (1968).
3. M. R. Thuair, *C. R. Acad. Sci. Paries, t, 269 Ser. C*, 1076 (1970).
4. E. M. Wolly, D. G. Hurhot, and L. G. Hepler, *J. Phys. Chem.*, 74, 3908 (1970).
5. E. M. Wolly and L. G. Hepler, *Anal. Chem.*, 44, 1520 (1972).
6. K. P. Anderson, E. A. Butler, and E. M. Wolly, *J. Phys. Chem.*, 77, 2564 (1973).
7. E. M. Wolly and R. G. Georage, *J. Solution Chem.*, 3, 119 (1974).
8. C. C. Panichajakul and E. M. Wolley, *J. Phys. Chem.*, 79, 1860 (1975).

9. L. S. Darken, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1007 (1959).
10. D. F. Evans and P. Gardam, *J. Phys. Chem.*, **73**(1), 158 (1968).
11. L. M. Schwartz and L. O. Howard, *J. Phys. Chem.*, **75**(12), 1798 (1971).
12. R. I. Gelb, *Anal. Chem.* **43**(8), 1110 (1971).
13. A. K. Mandal and S. C. Lahiri, *Journal of Prakt. Chem.*, **band**, 319, **Heft** 3, 377 (1972).
14. A. K. Mandal and S. C. Lahiri Conducto, *J. Indian Chem. Soc.*, **54**, 894 (1977).
15. R. M. Fuoss and C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 476 (1933).
16. W. J. Moore, "Basic Physical Chemistry", Chapter 16, Prentice-Hall Inc., New Jersey, U.S.A, 1972.
17. T. Schedlovsky and R. L. Kay, *J. Phys. Chem.*, **60**, 151 (1956).
18. J. F. Skinner and R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, **68**(7), (1964).
19. R. M. Fuoss, L. Onsager, and J. F. Skinner, *J. Phys. Chem.*, **69**(8), 2581 (1965).
20. J. E. Densnoyers, M. Arel, and P. A. Ledne, *Can. J. Chem.*, **47**, 549 (1969).
21. C. W. Davies, "Ion Association", Butterworths, London, U.K, 1962.
22. R. G. Bates, "H-Bonded solvent systems", p. 235 Taylor and Francis Ltd., London, U.K, 1968.
23. M. Born, *Z. Phys.*, **1**, 45 (1920).
24. L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", 2nd Ed., Chapter 11, McGraw-Hill New York, U.S.A, 1970.