

## 이성분 혼합용매에서 화학변화에 미치는 용매의 영향: THF-H<sub>2</sub>O (제2보). 매체의 특성과 용매화된 전자의 흡수스펙트럼

朴裕哲 · 吳相午

경북대학교 문리과대학 화학과  
(1980. 4. 24 접수)

### The Solvent Effect on The Chemical Changes in Binary Mixture: *i.e.* THF-H<sub>2</sub>O System (II)

Yu-Chul Park and Sang-Oh Oh

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea

(Received April 24, 1980)

**요약.** 극성용매에서 전자의 용매화과정을 구체적으로 고찰하여 보기 위하여 테트라히드로퓨란 (THF)-물 이성분계의 매디움효과를 측정하였다. 이 매디움효과는 Pt|H<sub>2</sub>Q, Q, HCl, THF, H<sub>2</sub>O||KCl|Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>|Hg(Pt) 셀로 수용액과 다른 용액(THF-H<sub>2</sub>O)에서 결정된 H<sup>+</sup> 이온에 대한 자유에너지 변화의 차( $\Delta\Delta G_0$ )를 이용하여 연구하였다. 여기서 H<sub>2</sub>Q와 Q는 히드로퀴논과 퀴논을 각각 나타낸다. 자유에너지 변화의 차와 용매화된 전자의 최대흡수 에너지에 대한 용매의 유전상수 영향을 고찰하기 위하여 THF에서 H<sub>2</sub>O의 회합정도를 관찰하였다. H<sub>2</sub>O의 회합정도는 H<sub>2</sub>O의 근적외선 스펙트럼을 이용하여 분석하였다. 이들 실험결과로부터 이성분 혼합용매에서 전자나 다른 이온의 용매화는 용매의 특정성분과 선택적으로 진행된다는 것을 알았다.

**ABSTRACTS.** In order to further elucidate the process of electron solvation in polar liquids, the medium effect, as the difference between the free energy of H<sup>+</sup> in aqueous and non-aqueous states ( $\Delta\Delta G_0$ ), of THF-water mixtures has been investigated.  $\Delta\Delta G_0$  were determined by electromotive force measurements of the cell Pt|H<sub>2</sub>Q, Q, HCl, THF, H<sub>2</sub>O||KCl|Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>|Hg(Pt), where H<sub>2</sub>Q and Q are hydroquinone and quinone respectively. The effect of dielectric constant on the difference of free energy and the absorption energy of solvated electrons have been studied. For the consideration of these effect the polymerization of water in THF has been studied. Near infrared spectrum of O-H stretching energy has been used to measure the extent of water aggregates. The experimental results indicate that at least in some composition of binary mixtures the electrons or other ions are solvated preferentially with one component of solvents.

#### 1. 서론

전자의 용매화 과정에 대한 연구는 방사선 분해법에 의하여 생성한 용매화된 전자 ( $e_s^-$ )와 이 용액속에 포함하고 있는 알칼리 금속이온이  $e_s^- + M^+ \rightarrow M^+ \cdot e_s^-$  혹은 M와 같은 반응으로 회합하여 나타나는 금속의 원자성 (atomic character) 을 분석하는데서 비롯되어 졌다.<sup>1,2</sup> 전자의 용매

화가 선택적으로 일어나지 않고 종래의 주장대로<sup>3</sup> 유전상수에만 의존한다면 이성분 혼합용매에서도 전자의 용매화를 결정하는 파라미터는 용매의 유전상수에 따라 일정한 변화를 보여 주어야 한다. 그러나 이에 관한 연구 결과들 중에<sup>4</sup>, 에틸아민-에틸렌디아민 혼합용매에서 측정된  $e_s^-$ 의 hyperfine splitting constant (hfs)는 용매의 조성비에 따라 거의 선형적인 변화를 나타내는

반면에, 테트라히드로퓨란-디그림(DG)계에서는 DG의 물분율이 증가할 수록 처음에는 급격히 감소하다가 곧 순수한 DG에서의 hfs와 비슷하였다. 따라서 전자의 용매화가 단순히 용매의 유전상수만의 함수라하기는 곤란하며 오히려 혼합용매의 조성에 따라 나타날 구조 변화에서 오는 어떤 특성 때문에 선택적으로 용매화가 일어날 것으로 기대된다. 더욱이 esr의 hfs와 선형관계가 성립하는  $e_s^-$ 의 최대흡수 에너지 측정에서도  $e_s^-$ 의 선택적 용매화를 뒷받침하고 있다. 그런데 지금까지 연구한 어떤 실험에서도 전자의 용매화는 선택적이라고만 언급되어 있을뿐<sup>4</sup> 선택성에 있어 근본적인 원인을 구체적으로 연구한 보고서는 어디서나 찾아볼 수 없다.

본 연구에서는 전자의 용매화과정을 지배하는 특성을 조사하기 위한 보충실험으로서, 먼저  $e_s^-$ 의 최대흡수 에너지를 측정할때 이미 이용한 바 있는 테트라히드로퓨란(THF)-물 혼합용매의 용매효과를 전위차 측정법으로 알아 보았다. 용질이 전자일 때 농도에 따른 전위차는 지금까지 알려진 실험방법으로 아직 측정이 불가능하므로 THF-물의 메디움효과의 척도가 되는 자유에너지 변화를 H<sup>+</sup> 이온에 대하여 측정하였다. 용매효과와 자유에너지 변화 관계를 보면 다음과 같다. 물을 포함하는 혼합용매에서 기준용매는 물(W)로 하는 것이 관례이며 두 용매에서의 H<sup>+</sup>의 몰랄농도가 동일할 때  $\gamma_H^W/\gamma_H^S$ 를 바로 메디움효과로 정의할 수 있다<sup>5</sup>. 여기서  $\gamma_H^W$ 와  $\gamma_H^S$ 는 기준 용매인 물과 다른 혼합용매(THF-물)에서 H<sup>+</sup>의 활동도 계수를 나타낸다. 이에 해당하는 각 용매에서 자유에너지 변화를 각각  $\Delta G_0^W$ 와  $\Delta G_0^S$ 라 할때 활동도 계수와 관계는 아래와 같다.

$$\Delta G_0^W = -RT \ln \gamma_H^W \quad (1)$$

$$\Delta G_0^S = -RT \ln \gamma_H^S \quad (2)$$

(1)과 (2)식에서

$$\Delta \Delta G_0 = RT \ln_m \gamma_H \quad (3)$$

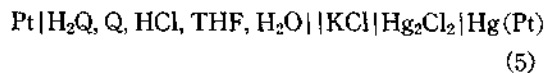
이므로 용매효과  ${}_m\gamma_H = \gamma_H^W/\gamma_H^S$ 은  $\Delta \Delta G_0$ 에 의하여 고찰할 수 있다.  $\Delta \Delta G_0$ 를 표준전위차  $\Delta E_0$ 로 나타내면 (4)식과 같다.<sup>5,6</sup>

$$\Delta \Delta G_0 = nF(\Delta E_0^W - \Delta E_0^S) \quad (4)$$

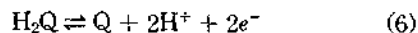
$\Delta E_0^W$ 와  $\Delta E_0^S$ 는 기준용매인 물과 다른 용매에서 H<sup>+</sup>이온의 표준전위차를 의미한다. THF-물 혼합용매에서 이미 측정된바 있는  $e_s^-$ 의 최대흡수 에너지와 (4)식에 따라 얻어지는  $\Delta \Delta G_0$ 의 용매영향을 고찰하기 위하여 THF에서 H<sub>2</sub>O의 O-H 진동 에너지에 해당하는 근적외선 스펙트럼을 또한 분석하였다. 여기서 측정한 스펙트럼의 데이터와 H<sub>2</sub>O의 농도관계식을 유도하였고 이 식을 이용하여 THF에서 수소결합에 의한 H<sub>2</sub>O의 화학종변화를 관찰하여 THF-물 혼합용매에서 일어나는 몇가지 현상을 해석하여 보고자 한다.

## 2. 실험

1. H<sup>+</sup> 이온의 전위차 측정.  $\Delta \Delta G_0$ 를 결정하기 위하여 히드로퀴논(H<sub>2</sub>Q)-퀴논(Q)을 전극으로 하는 (5)와 같은 셀을 H형으로 구성하여 H<sup>+</sup>이온의 몰랄농도에 따라 전위차를 측정하였다.



H<sub>2</sub>Q-Q 전극과 기준전극으로 사용한 감홍전극의 반응식은 아래와 같다.



반응 (6)에서 H<sub>2</sub>Q와 Q는 거의 1:1로 존재하므로<sup>7</sup> 셀 (5)의 전위차( $\Delta E$ )는 (8)식으로 된다.

$$\Delta E = \Delta E_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} \quad (8)$$

$\Delta E_0$ 는 표준전극전위차,  $a_{\text{H}^+}$ 와  $a_{\text{Cl}^-}$ 는 H<sup>+</sup>과 Cl<sup>-</sup>이온의 활동도를 각각 나타낸다. 포화 KCl 용액을 사용하였으므로  $a_{\text{Cl}^-}$ 를 상수라 생각하면 (8)식은 (9)식으로 표현할 수 있다.

$$\Delta E = \Delta E_0' + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (9)$$

(9)식에서  $\Delta E_0' = \Delta E_0 + RT/F(\ln a_{\text{Cl}^-})$ 이고, 여기에  $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}$ 을 대입하면

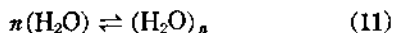
$$\Delta E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{H^+} m_{H^+}$$

$$\Delta E - \frac{RT}{F} \ln m_{H^+} = \Delta E_0' + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{H^+} \quad (10)$$

H<sup>+</sup>의 농도가 대단히 묽을 때는  $\gamma_{H^+} \approx 1$ 이고 이때  $\Delta E - RT/F(\ln m_{H^+})$ 는  $\Delta E_0'$ 가 되므로 측정된  $\Delta E$ 를 이용하여 얻어지는  $\Delta E - RT/F(\ln m_{H^+})$ 을  $m'$ 에 따라 도식하여 외삽하면  $\Delta E_0'$ 가 결정된다.  $\Delta E$ 는 HP-DC-power supply를 연결시켜서 DC (YEW)-potentiometer, 그리고 항온조절이 비교적 쉬운 26°C에서 측정하였다. HCl용액의 농도는 NaOH 표준용액으로 결정하였고, 물은 3차 증류시킨 전도도수를 사용하였다. 이외에 H<sub>2</sub>Q, Q 등 사용한 시약은 모두 일급과 특급을 이용하였다.

**2. THF에서 H<sub>2</sub>O의 흡수스펙트럼.** 무극성인 CCl<sub>4</sub>에서 H<sub>2</sub>O의 근적외선 스펙트럼은 4개의 최대흡수파장(2760, 2700, 1900, 1390 nm)을<sup>8</sup> 가지며 이 중에서도 1390 nm와 1900 nm에서 O-H 흡수스펙트럼은 유기용매에서 물의 상당한 농도 범위까지 측정이 가능한 흡광계수를 가진다. THF에서 O-H 진동에 의한 H<sub>2</sub>O의 흡수스펙트럼은 1300~1650 nm에서 분명하게 나타났다. 이 파장범위에서 H<sub>2</sub>O의 농도에 따라 흡수스펙트럼 변화 측정은 전 과정을 통하여 실온(25°C)에서 수행하였고, 여기에 이용한 기기는 Cary-17 recording spectrophotometer였으며, 광학셀은 근적외선까지 사용이 가능한 10 mm 석영셀을 이용하였다. 스펙트럼 측정에서 물은 전도도수였으며, 이때 물의 용매로서 THF는 분광분석용(Merck Co.)을 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 용액제조중에 H<sub>2</sub>O의 농도가 대단히 묽은 경우에는 마이크로피펫을 이용하였다.

**3. THF에서 H<sub>2</sub>O의 회합도 결정방법.** 흔히 찾아볼 수 있는 흡광도 테이타와 반응의 평형상수간에 관계식을<sup>9</sup> 인용하여, (11)식으로 나타낸 물의 회합반응에서



회합도,  $n$ 은 H<sub>2</sub>O의 전농도,  $C_w$ 에 따라 측정된

흡광도에서 다음과 같은 방법으로 계산하였다. 전농도,  $C_w$ 에 의한 흡광도  $A$ 와 이에 상당하는 용액에서 H<sub>2</sub>O의 흡광계수  $\epsilon_{obs}$ 과의 관계식 (12)은 다른 물질에서와 마찬가지로 표현할 수 있다.

$$A = d\epsilon_{obs}C_w \quad (12)$$

$d$ 는 광학거리이며 (12)식을 바꾸어 쓰면

$$\epsilon_{obs}C_w = \epsilon_1 C_1 + n\epsilon_n C_n \quad (13)$$

이 되고  $\epsilon_1$ 과  $\epsilon_n$ 은 단량체로된 물분자와  $n$ 개 분자로 회합된 물의 흡광계수들, 그리고  $C_1$ 과  $C_n$ 은 해당하는 화학종의 농도를 각각 의미한다. 반응 (11)의 평형상수,  $K_n$ 는 (14)식으로 표현할 수 있고

$$K_n = \frac{C_n}{C_1^n} \quad (14)$$

또  $C_w$ 는  $C_1$ 과  $C_n$ 로 나타낼 수 있으므로

$$C_w = C_1 + nC_n \quad (15)$$

(15)식을 (14)식에 대입하면 (16)식이 된다.

$$K_n = \frac{(C_w - C_1)}{nC_1^n} \quad (16)$$

(13)과 (15)식을 이용하여  $K_n$ 을  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_n$ 와  $\epsilon_{obs}$ 로 표현하면 (16)식은 다음과 같이 된다.

$$K_n = \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_{obs})(\epsilon_1 - \epsilon_n)^{n-1}}{n(\epsilon_{obs} - \epsilon_n)^n} C_w^{1-n} \quad (17)$$

$$\epsilon_{obs} = \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_n)^{(n-1)/n}}{(nK_n)^{1/n}} (\epsilon_1 - \epsilon_{obs})^{1/n} C_w^{(1-n)/n} + \epsilon_n \quad (18)$$

$\epsilon_{obs}$ 는  $C_w$ 에 따라 측정된  $A$ 를 이용하면 (12)식에 의하여 계산할 수 있다.  $C_w$ 가 대단히 적을 때 물분자는 거의 대부분 단량체로 존재하기 때문에  $\epsilon_{obs} \approx \epsilon_1$ 가 되어  $\epsilon_1$ 은 쉽게 얻어진다. (18)식에서 알 수 있듯이  $\epsilon_{obs}$ 와  $(\epsilon_1 - \epsilon_{obs})^{1/n} C_w^{(1-n)/n}$ 는 일차 함수이므로  $\epsilon_{obs}$ 를  $C_w \rightarrow 0$ 까지 외삽하여  $\epsilon_1$ 이 결정되면,  $n$ 을 변화시키면서  $(\epsilon_1 - \epsilon_{obs})^{1/n} \cdot C_w^{(1-n)/n}$ 에 따라  $\epsilon_{obs}$ 를 도식하여  $n$ 에 따라  $(H_2O)_n$ 의 농도  $C_w$ 를 추적한다. 또 이 관계식에

Table 1. Electromotive force,  $\Delta E$  and  $\Delta E - 2.30RT/F \log m_H$ ,  $E'$  of the cell H<sub>2</sub>Q-Q; HCl(m), KCl(sat.); Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Hg in THF-H<sub>2</sub>O mixtures at 26 °C.

$m_H$	$\Delta E$ , volts	$\Delta E'$ , volts	$m_H$	$\Delta E$ , volts	$\Delta E'$ , volts	$m_H$	$\Delta E$ , volts	$\Delta E'$ , volts
in H <sub>2</sub> O ( $\Delta E_0' = 0.414V$ )			in 41.96w% THF ( $\Delta E_0' = 0.425V$ )			in 56.71w% THF ( $\Delta E_0' = 0.432V$ )		
0.09050	0.3633	0.4252	0.09527	0.3910	0.4516	0.07958	0.4030	0.4630
.07010	.3605	.4290	.07410	.3830	.4501	.07600	.3924	.4588
.05620	.3558	.4299	.05923	.3760	.4488	.06067	.3865	.4587
.03988	.3444	.4274	.04201	.3663	.4480	.04410	.3757	.4561
.02345	.3300	.4269	.02378	.3508	.4471	.02707	.3547	.4477
.01103	.3054	.4215	.01190	.3272	.4414	.01219	.3315	.4451
.00575	.2859	.4188	—	—	—	.00606	.3080	.4396
—	—	—	.00296	.2800	.4300	.00303	.2888	.4382
in 80.10w% THF ( $\Delta E_0' = 0.459V$ )			in 85.53w% THF ( $\Delta E_0' = 0.482V$ )			in 97.74w% THF ( $\Delta E_0' = 0.530V$ )		
.09963	.4240	.4834	.10026	.4417	.5010	—	—	—
.07791	.4143	.4801	.08102	.4346	.4994	—	—	—
.06195	.4050	.4767	.06233	.4263	.4978	.06348	.5080	.5790
.04520	.3912	.4710	.04601	.4187	.4980	.04801	.5006	.5788
.02763	.3830	.4755	.02781	.4040	.4963	.02832	.4825	.5743
.01244	.3560	.4690	.01252	.3832	.4961	.01275	.4522	.5646
—	—	—	.00623	.3637	.4946	.00634	.4170	.5474
.00309	.3131	.4620	.00311	.3420	.4908	.00317	.3900	.5383

서 (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>. 흡광도계수  $\epsilon_n$ 가 절편에서 결정될 수 있으므로 기울기  $(\epsilon_1 \epsilon_n)^{(n-1)} (nK_n)^{-1/n}$ 에서 반응 (1)의 평형상수  $K_n$ 도 계산된다.

### 3. 결과 및 고찰

Table 1에서 기전력은 셀을 완전히 항온시킨 후 15분 동안 4~5회 측정된 평균치를 수록하였다. 셀의 안정은 THF의 함량이 증가할수록 감소하였는데 이 현상은 THF에 의해 전극으로 사용한 H<sub>2</sub>O-Q의 포화용액 농도가 증가하여 기준전극이 오염된 결과로 생각된다. Table 1의 두번째 항에 있는  $\Delta E'$ ,  $\Delta E - 2.30RT/F(\log m_H)$ 를  $m_H$ 에 대해 외삽하므로써  $\Delta E_0'$ 를 결정하였다.  $RT/F(\ln a_{Cl})$ 는 용매조성에 상관없이 일정하므로 위에서 얻어진 각 용매에서의  $\Delta E_0'$  값은 (4)식에서  $\Delta E_0$  대신에  $\Delta \Delta G_0$ 를 계산하는데 이용할 수 있다. (4)식에 따라 계산한  $\Delta \Delta G_0$ 을 용매의 유전상수에 따라 Fig. 1에 도시한 결과 유전상수가 증가할수록 즉 THF의 몰%가 감소할 수

록 처음에는 예리한 감소현상을 나타내었으나, 유전상수 약 20 이하에서 감소현상은 현저히 줄었다. 여기서 인용한 유전상수는 문헌치에서<sup>10</sup> 온도계수를 고려한 값을 외삽하여 얻었다.

$\Delta \Delta G_0$  변화와 10 nsec 레이저를 이용한 광분해 (K<sup>+</sup>CH<sub>3</sub><sup>-</sup>  $\xrightarrow{265nm}$  K<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub> + e<sup>-</sup>) 범으로 측정된 용매화된 전자, e<sup>-</sup>의 최대 흡수파장을 유전상수에 따라 도시한 Fig. 2의 변화모양을 비교하여 볼 때 일정치에 도달하는 용매조성이 정확하게 같지는 않지만, 변화되는 모양이 비슷한 것은 흥미로운 사실이다. 용매효과 ( $m_{rs}$ )를 전자에 대하여 직접 측정할 수 없는 것이 유감스럽지만 본 실험에서 선택한 H<sup>+</sup>이온의 하전량과 크기를 전자에 대한 상대치와 비교하고 THF-물 혼합용매에서 H<sup>+</sup>이온과 용매의 상호작용과 전자와 용매의 상호작용을 서로 비교할 때 물에 대하여 전자가 훨씬 더 예민한 반응을 나타낼 것이다. 이러한 점을 미루어 볼 때 실험적으로는 측정이 아직 불가능하지만 THF-물에서 예상할 수 있는

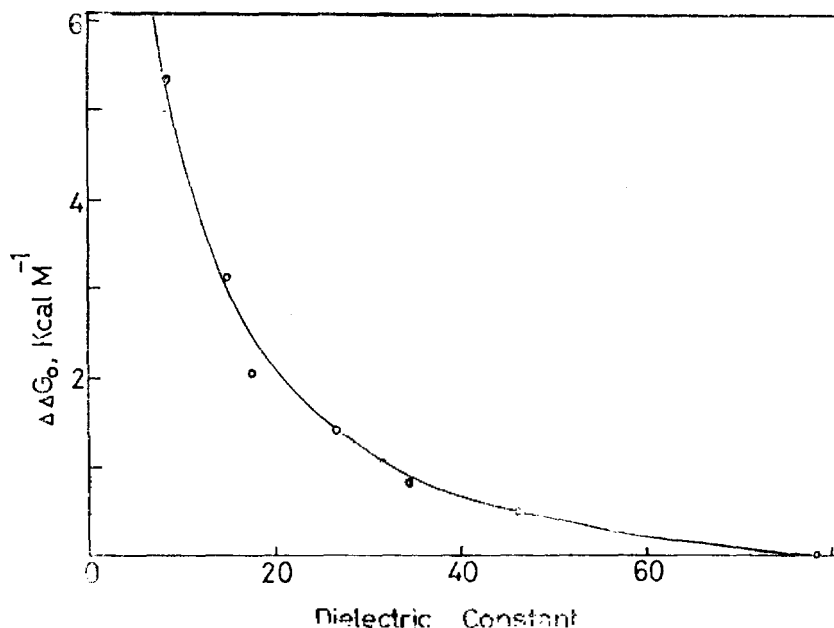


Fig. 1. Differences between change of standard free energy for  $H^+$  ion,  $\Delta\Delta G_0$  in aqueous and non-aqueous (THF- $H_2O$ ) solutions as a function of dielectric constants at 26 °C.

전자의  $\Delta\Delta G_0$  값 변화는 Fig. 1에 나타난  $H^+$  이온에서 변화보다 훨씬 더 작은 량의 물을 포함하는 용매조건에서  $\Delta\Delta G_0$ 는 이미 일정치가 될 것으로 생각된다. 이러한 예상을 감안할 때  $\epsilon_s$ 의 최대흡수에너지를 지배하는 용매의 특성과 용매 효과의 척도로서 용매화과정에서 일어나는 표준자유에너지변화의 차,  $\Delta\Delta G_0$ 를 지배하는 용매의 특성은 동일하리라 생각된다. 또한 이 특성은 유전상수가 아니라 혼합 용매의 조성에 따라 변하는 다른 파라미터에 의하여 결정되는 것이 분명하다.

THF-물 혼합용매에서  $\epsilon_s$ 의 최대흡수에너지나  $H^+$ 의  $\Delta\Delta G_0$ 를 지배하는 파라미터를 고찰하여 보자. THF에서 물의 농도에 따라 측정된 근적외선 흡수스펙트럼의 최대흡수파장은 농도가 증가할수록 장파장쪽으로 이동하였다. 이 현상은 THF에서 물의 농도가 변할 때  $H_2O$ 의 새로운 화학종이 생성한다는 것을 의미한다 (Fig. 3).  $H_2O$ 의 농도 (0.01 M)가 낮은 경우에도 O-H의 최대흡수파장은  $CCl_4$  용액 (1390 nm) 보다 약간 낮은 에너지 영역인 1420 nm에서 나타났다. 이것은 물분자와 THF의 상호작용이  $CCl_4$ 에서

보다 강하기 때문에 O-H의 결합힘의 상수가 자연 감소하게 되어 진동은 더 낮은 에너지에서 일어나게 된다. 또 물의 농도증가에 따라 흡수스펙트럼이 장파장쪽으로 이동하는 것도 O-H의 결합에너지가 감소하기 때문에 일어나는 현상이라 할 수 있으므로 물의 농도가 증가할 때 수소결합에 의한  $H_2O$  화학종이 변하고 있음에 틀림없다. 여기서 O-H의 흡수파장 이동과 결합강도 관계는 온도에 따라 측정된<sup>11</sup> O-H의 흡수스펙트럼 변화 경향과 일치한다.

THF에서  $H_2O$ 의 수소결합을 고찰하기 위하여 1420 nm에서 물의 농도에 따라 측정된 흡광계수,  $\epsilon_{obs}$ 의 변화를 Fig. 4에 도시하였다. 1420 nm에서  $\epsilon_{obs}$ 는 물의 농도 증가에 따라 예상할 수 있는 수소결합 때문에 감소하였으며 약 20~25 몰% 물에서부터 거의 일정치에 도달하였다. 실험실 사정으로 물의 함량이 45 몰% 이상에서는  $\epsilon_{obs}$ 를 측정할 수가 없었지만 이미 25 몰% 부근에서부터  $H_2O$  화학종의 변화는 발견되지 않으므로 (18)식을 이용하여 물의 회합도,  $n$ 을 계산하는데 아무런 지장이 없었다. 물의 화학종 변화가 일어나는 이 부분은 용매조성에 따라 측정

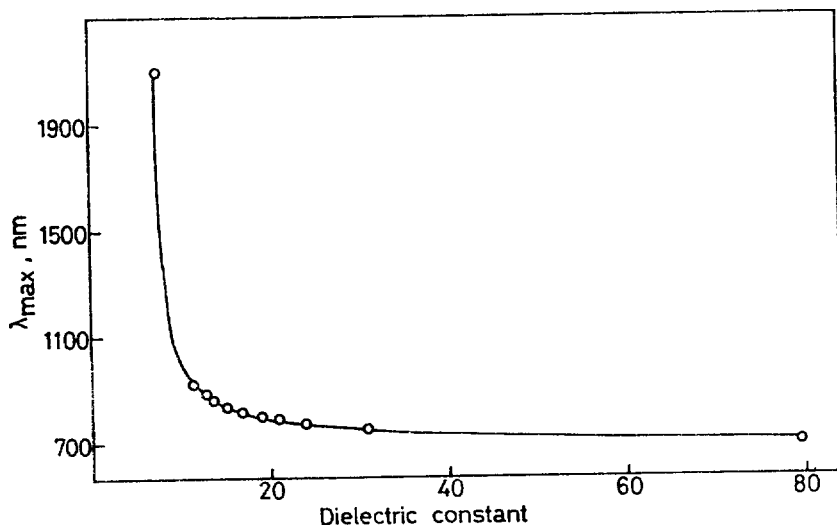


Fig. 2. Maximum absorption wavelengths of the spectrum of solvated electrons as a function of dielectric constants in THF-water mixtures at 23 °C.

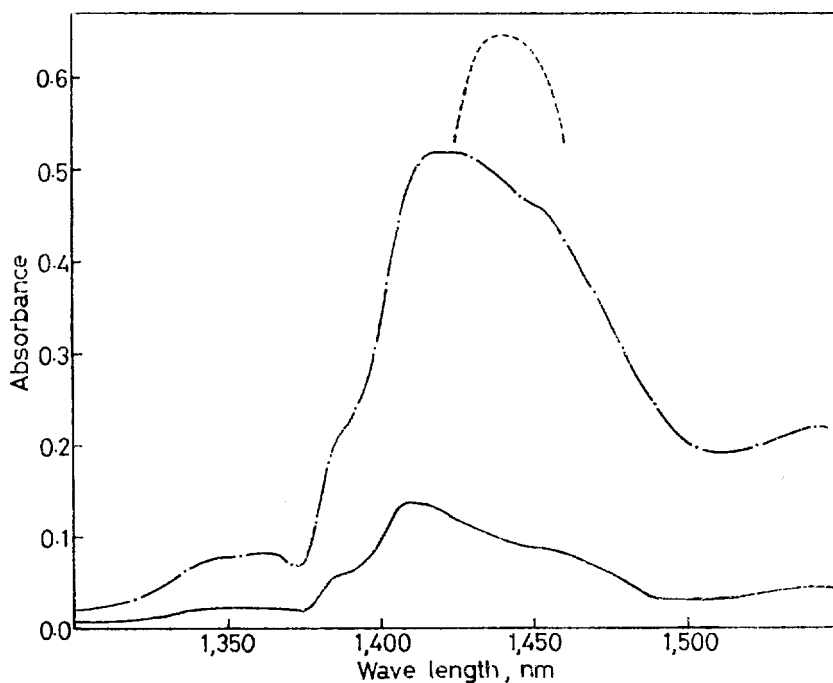


Fig. 3. Infrared absorption spectra of solutions of H<sub>2</sub>O in THF. —: 5M% H<sub>2</sub>O, —·—: 20M% H<sub>2</sub>O, ---: 45 M% H<sub>2</sub>O at 25 °C

하였는  $e_s^-$ 의 최대흡수파장 변화와,  $H^+$ 이온의 자유에너지 변화의 차,  $\Delta\Delta G_0$ 의 변화경향과 비슷하다. 따라서 THF에서 물의 회합도는 용액내의

전자의 용매화 과정이나 용질의 활동도 계수변화에 절대적인 영향을 가지고 있음에 틀림없다. 이러한 특성을 결정하는 물의 회합도,  $n$ 을 알기

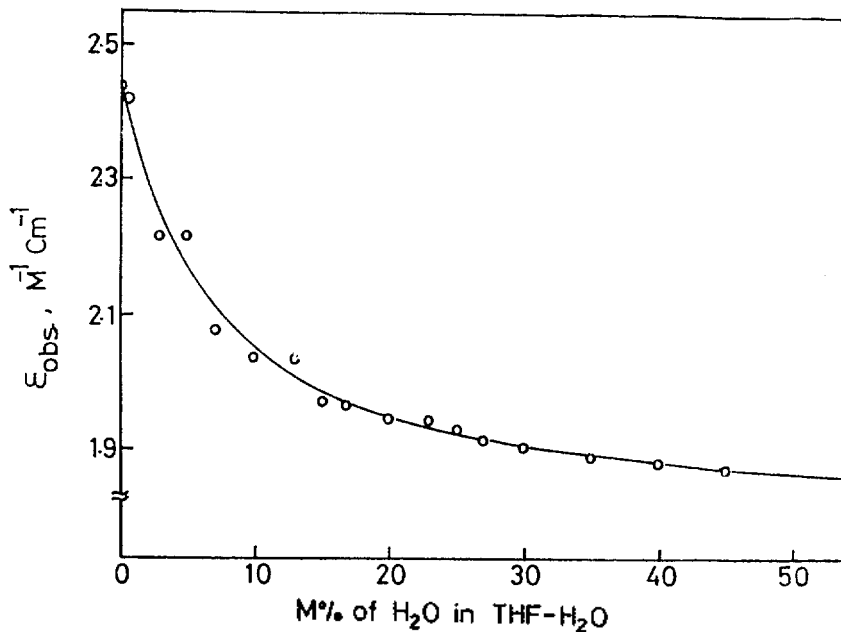


Fig. 4. Apparent extinction coefficients of H<sub>2</sub>O in THF at 1420nm and 25°C.

위하여 물의 전분자당 농도,  $C_w$ 에 따라 측정된  $\epsilon_{obs}$  변화율을 의삽하므로써 얻은  $\epsilon_1 = 0.243 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  을 (18)식에 대입하여  $(\epsilon_1 - \epsilon_{obs})^{1/n} C_w^{(1-n)/n}$  중에  $n$ 를 변화시키면서 Fig. 5에 도시한 결과  $n=3$ 일 때 H<sub>2</sub>O의 농도,  $C_w$ 가 상당히 묽은 부분까지  $\epsilon_{obs}$ 와  $(\epsilon_1 - \epsilon_{obs})^{1/n} C_w^{(1-n)/n}$  관계는 일차함수가 되었다.  $n=3$ 은 순수한 물에서 계산하여 얻어진 전자주위의 물분자수 (4) 보다<sup>12</sup> 작다. 그런데 Fig. 5를 가만히 보면  $C_w$ 가 2.5~3M (약 20M%) 이상, 즉  $(\epsilon_1 - \epsilon_{obs})^{1/n} C_w^{(1-n)/n} \leq 0.16 \sim 0.20$ 에서 H<sub>2</sub>O 화학종은 (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> 이외에 알코올에서<sup>13</sup> H<sub>2</sub>O의 회합도와 비슷한 (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>와 (H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>가 존재하고 이 농도이하가 되면 이들 중은 서서히 없어진다. 물과 THF에서 H<sub>2</sub>O 화학종의 변화와 (Fig. 5)  $\epsilon_2^-$ 의 최대흡수에너지 변화 (Fig. 2) 경향을 자세히 관찰할 때 (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>나 (H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>가 없어지기 시작하는 물의 함량과  $\epsilon_2^-$ 의 최대흡수파장이 변하는 물의 함량 (약 20M%)은 거의 일치한다. 따라서 물의 회합도, 즉  $n=5$ 나 4가 되는 용매조건까지  $\epsilon_2^-$ 의 퍼텐셜 에너지는 용매조성에 상관없이 순수한 물에서 퍼텐셜 에너지와 비슷하다고 볼 수 있다. THF-DG에서 실험조건

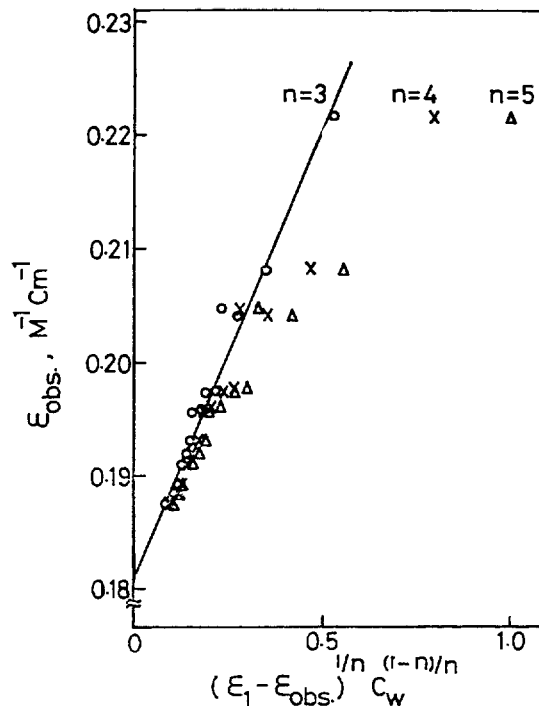


Fig. 5. Plots of  $\epsilon_{obs}$  against  $(\epsilon_1 - \epsilon_{obs})^{1/n} \times C_w^{(1-n)/n}$  according to equation (18) at a peculiar "n".

과 측정방법이 다르기는 하지만, 최대흡수에너지와 선형적인 관계가 있는<sup>13</sup> esr 스펙트럼연구에서<sup>4</sup> 측정된  $e_s^-$ 의 hfs가 유전상수변화에 따르지 않는 것도 THF-물계에서와 마찬가지로 혼합용매의 구조변화 때문이라고 생각된다. 또 전자보다는 하전밀도가 적은 H<sup>+</sup> 이온에 대한 연구결과라 하지만 활동도계수 변화( $\Delta AG_0$ )도 마찬가지로 물의 회함도,  $n=4$  이하가 되는 용매조건에서 급격하게 변할 것으로 생각된다. 이외에 Fig. 5에서 얻어진  $\epsilon_3$ 와  $K_3$ 는 각각 0.182과 2.58이었다.

#### 인용문헌

- (a) G. A. Salton, W. A. Seddon and J. W. Fletcher, *Can. J. Chem.*, **52**, 5259 (1974); (b) J. W. Fletcher and W. A. Seddon, *J. Phys. Chem.*, **79**, 3055 (1975).
- (a) W. U. Seddon, J. W. Fletcher, R. Catterall and F. C. Sopchyshyn, *Chem. Phys. Lett.*, **48**, 584 (1977); (b) W. U. Seddon, J. W. Fletcher, F. C. Sopchyshyn and R. Catterall, *Can. J. Chem.*, **55**, 3356 (1977).
- J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **30**, 839 (1959).
- R. Catterall, J. Slater and M. C. R. Symons, *Can. J. Chem.*, **55**, 1979 (1977).
- O. Popovych, *Anal. Chem.*, **38**, 558 (1966).
- R. G. Bates, "In Hydrogen Bonded Solvent Systems" (Eds. A. K. Covington and P. Jones), P. 58, Taylor and Francis, London, 1968.
- K. J. Vetter, "Electrochemical Kinetics", P. 41, Academic Press, New York, 1967.
- C. N. Reilly, "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation", Vol. 1, P. 411, Interscience, New York, 1960.
- (a) Y. Sasaki, R. S. Taylor and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc. Dalton*, 396 (1975); (b) S. Funahashi, F. Uchida and M. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **17**, 2784 (1978).
- F. E. Critchfield, J. A. Gibson Jr. and J. L. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6044 (1953).
- K. W. Bunzl, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1358 (1967).
- G. Stein, In Hydrogen Bonded Solvent Systems (Eds. A. K. Covington and P. Jones), P. 93, Taylor and Francis, London, 1968.
- L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2846 (1975).
- R. Catterall, J. Slater, W. A. Seddon and J. W. Fletcher, *Can. J. Chem.*, **54**, 3110 (1976).