

이성분 혼합용매의 구조에 대한 열역학적 연구(제 1 보). 알코올-Cosolvent 혼합물의 분몰랄엔탈피

羅相武 · 朴英東

아주대학교 자연과학대학 화학과
(1996. 8. 16 접수)

Thermodynamic Studies on the Structure of Binary Mixed Solvents(I). Partial Molal Enthalpies of Alcohol-Cosolvent Mixtures

Sangmoo Lah and Young Dong Park

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

(Received August 16, 1996)

요 약. 등유전성 용매내에서 분자간 상호작용과 액체구조에 대한 정보를 얻기 위하여 양성자성 용매 (protic solvent)인 ROH(R=Me, Et)와 양극성 비양성자성 용매(dipolar aprotic solvent)인 MeCN, Me₂CO, MeNO₂ (or EtNO₂)간의 이성분 혼합물에서 각 성분의 분몰 용해엔탈피를 열량계법으로 측정하고 이를 이용하여 mixing과정에 대한 잉여엔탈피를 결정하였다. 이로부터 두 성분간의 수소결합 세기는 ROH-ROH > ROH-Me₂CO > ROH-MeCN > ROH-MeNO₂(or EtNO₂) 순으로 감소하며, ROH의 수소결합주게 산도(hydrogen bond donor acidity)는 MeOH > EtOH의 순으로 감소하며 이로부터 이성분 액체혼합물이 형성될 때의 에너지론(energetics)에 미치는 가장 강한 상호작용이 특별한 수소결합에 기인됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Calorimetric measurements have been carried out for the binary mixture between protic, ROH (R=Me, Et) and dipolar aprotic solvents, MeCN, Me₂CO, MeNO₂(or EtNO₂) in order to investigate the molecular interaction and liquid structure of isodielectric solvents. From the measured partial molar enthalpies of the solutions, excess enthalpies for the mixing process were determined. The hydrogen bond strength between two components decreases in the order of ROH-ROH > ROH-Me₂CO > ROH-MeCN > ROH-MeNO₂(or EtNO₂) and the hydrogen bond donor acidity decreases in the order of MeOH > EtOH. From this result, we can conclude that the most important interaction for the formation of binary liquid mixture comes from the specific hydrogen bond.

서 론

화학 반응의 평형 및 속도에 미치는 용매효과는¹ 치환기 효과² 및 동위원소 효과³ 등과 함께 반응메카니즘을 확인하는데 중요한 도구로 이용되고 있다. 특히 반응용매는 반응성을 크게 변화시킬 뿐만 아니라 경우에 따라서는 메카니즘의 변화까지도 수반하게 되므로 많은 화학자들의 관심사가 되어 왔다.

반응속도에 미치는 용매효과는 초기상태와 전이상태의 용매화에 의하여 결정되며, 이들 용매화를 확실히 이해하기 위하여는 속도론 적인 측면⁴에서의 연구와 함께 열역학적인 측면⁵에서의 연구가 병행되어야 한다. 특히 용질의 용매화를 파악하는데는 액

체상태의 용매 자체에 대한 특성을 이해하는 것이 선행되어야 한다.

최근 Abraham 등은⁶ 1,1,1-Trichloroethane 용매 내에서의 연구에서 특별한 상호작용에 대한 정보를 제공하였으며 Waghorne 등은⁷ 배위 껍질 용매분자 (coordinated-shell solvent molecule)의 상호작용과 용매-용매간의 상호작용의 개념을 도입한 두 상태 (two-state) 모형을 제시하였으며, Kondo 등은⁸ 용질의 용매화에 대해 화학적 상호작용과 물리적 상호작용의 향으로 용매효과를 논의하였으나, 이를 완전히 분리하여 생각한다는 것은 그 자체가 제한적임을 시사한다고 할 수 있다. 용매구조의 해석은 유기반응

의 평형과 속도론적 측면에서 중요하며, Lee 등의⁹ 연구에 의하면 등유전성 성질을 갖는 이성분 혼합용매계에서 benzyl chloride의 가용매분해반응 메카니즘이 용매의 미시적 성질로부터 야기되는 물리화학적 상호작용에 의해 크게 영향을 받는 것으로 결론 내린 바 있다.

그러므로 본 연구에서는 메탄올 또는 에탄올과 같은 양성자성 용매와 유전상수가 이들과 비슷한 값을 갖는 비양성자성 용매인 아세톤, 아세토니트릴, 니트로에탄 등의 용매계를 선택하여 이성분 혼합용매계의 용매조성 변화에 따른 분몰랄용해 엔탈피를 측정하고, 이로부터 용매의 특성을 논의하고자 한다.

실 험

시 약. 메탄올 및 아세토니트릴은 Merck G.R.을 그대로 사용하였으며, 에탄올은 James Burroughs사 제품(99.9%)을 그대로 사용하였다. 또한 nitroethane은 Janssen사 제품(96%)을 증류하여(bp 110~116 °C) 사용하였으며 acetone은 Tedia 제품(99.5%)을 그대로 사용하였다.

열량계 측정. 본 연구에서는 Parr 1451 solution calorimeter(U.S.A.)를 이용하여 25±0.001 °C에서 열량을 측정하였으며, Hitachi Model 561-2219 recorder를 이용하여 자료를 기록하였다. 제작사에서 제공한 tris-(hydroxymethyl)-aminomethane을 사용하여 calorimeter를 표준화하였으며, 9회의 독립적인 측정 결과 열량계의 에너지 등가치(energy equivalent) (e)는 119.71(±3.51) cal/°C로서 제시된 값, 121.27 cal/°C와 잘 일치하였다.¹⁰

또한 물(2차 증류)에 대한 KNO₃의 용해열을 측정함으로써 열량 측정을 시험하였으며, 7회 실시한 평균값은 36.82(±1.00) kJ/mol로서 문헌값¹⁰(36.36 kJ/mol)과 잘 일치하였다.

혼합용액에 대한 기질의 용해열은 다음 식 (1)을 사용하여 구하였다.

$$\Delta\bar{H}_i(X) = C_p \times \Delta T / n_i \quad (1)$$

여기서 $\Delta\bar{H}_i(X)$ 는 몰분몰이 X인 혼합용액에 대한 기질 i 의 분몰랄용해열이고, C_p 는 사용된 용액을 포함한 열량계의 열용량이며, ΔT 는 기질이 첨가되었을 때의 온도변화이며, n_i 는 첨가된 기질의 몰 수이다.

이때 C_p 는 5회 이상의 독립적인 실험으로 구하였으며, 혼합용액(100~150 mL)에 가해진 전기적 일로부터 다음 식 (2)에 의해 결정하였다. 여기서 V , I 그리고 t 는 각각 전압, 전류 및 시간(s)이다.

$$C_p = VI t / \Delta T \quad (2)$$

한편 사용된 기질의 농도는 대부분의 경우 0.2~0.5 M 범위로 제한하였으나, 열량변화가 작은 경우에만 측정오차를 최소화하기 위하여 3.0 M 농도까지 기질을 사용하였다[예; EtOH(90%)-EtNO₂ 혼합용액에서 EtOH의 용해열, $\Delta\bar{H}_{EtOH}^\circ = 27.4$ J/mol].

결과 및 고찰

Table 1에서 보는 바와 같이 메탄올(MeOH), 에탄올(EtOH), 아세톤(Me₂CO), 아세토니트릴(MeCN), 및 니트로에탄(EtNO₂)은 거의 비슷한 dielectric constant¹¹를 가지며, 따라서 이들의 혼합용액은 등유전성용매를 형성한다. 그러나 이들의 용액 전체의 성질(bulk property)은 거의 비슷할지라도 특수용매화 성질, 즉 용매의 수소결합주개 산도(solvent hydrogen-bonding donor acidity, α), 용매의 수소결합받개 염기도(solvent hydrogen-bonding acceptor basicity, β) 및 용매의 극성-편극성(solvent polarity-polarizability, π^*)와 같은 비용매화 성질(specific solvation properties)¹²은 아주 다르다.

따라서 이러한 특수성질 때문에 양성자성 용매인 알코올(MeOH 또는 EtOH)과 비양성자성 용매(MeCN, MeNO₂, EtNO₂ 및 Me₂CO)로 구성된 이성분 혼합용액은 non-random two-liquid(NRTL) 혼합물¹³을 이루게 된다.

본 실험에서 측정된 분몰랄 엔탈피(relative partial molal enthalpy), $\Delta\bar{H}_i(X)$ 는 식 (3)과 같이 표현된다. 여기서 $\Delta\bar{H}_i^\circ$ 는 순수한 용매내에서 i 성분의 분몰랄

Table 1. Physical properties of pure solutions^{11,12}

Property	MeOH	MeCN	MeNO ₂	EtOH	Me ₂ CO	EtNO ₂
ϵ^a	32.6	36.0	36.7	24.3	20.7	28.0
π^*	0.60	0.75	0.85	0.54	0.71	-
α	0.93	0.19	0.22	0.83	0.08	-
β	0.62	0.31	0.25	0.77	0.48	-
$\delta H^2/100$	2.052	1.378	1.585	1.621	0.906	-

^aValues at 25 °C.

Table 2. Relative partial molal enthalpies ($\Delta\bar{H}_A$ and $\Delta\bar{H}_B$) and excess enthalpy(ΔH^E) of binary mixtures at 25.0 °C^d

MeOH v/v%	MeOH-Me ₂ CO			MeOH-MeCN			MeOH-MeNO ₂ ^b		
	$\Delta\bar{H}_{MeOH}$	$\Delta\bar{H}_{Me_2CO}$	ΔH^E	$\Delta\bar{H}_{MeOH}$	$\Delta\bar{H}_{MeCN}$	ΔH^E	$\Delta\bar{H}_{MeOH}$	$\Delta\bar{H}_{EtNO_2}$	ΔH^E
100	0	1705	0	0	3771	0	0	4146	0
90	8	1619	100	34	3291	291	19	3590	294
80	44	1504	221	105	2768	539	90	3229	589
70	107	1283	331	226	2201	750	202	2690	809
50	286	800	468	628	1444	985	705	1879	1209
30	515	448	477	1513	746	1019	1165	1090	1298
0	2326	0	0	6301	0	0		0	0

EtOH v/v%	EtOH-Me ₂ CO			EtOH-MeCN			EtOH-MeNO ₂		
	$\Delta\bar{H}_{EtOH}$	$\Delta\bar{H}_{Me_2CO}$	ΔH^E	$\Delta\bar{H}_{EtOH}$	$\Delta\bar{H}_{MeCN}$	ΔH^E	$\Delta\bar{H}_{EtOH}$	$\Delta\bar{H}_{EtNO_2}$	ΔH^E
100	0	3294	0	0	4552	0	0	4880	0
90	64	3229	321	129	3309	478	27	3471	310
80	189	2858	629	297	2582	795	149	2878	608
70	403	2196	857	804	2053	1208	267	2585	862
50	849	1107	963	1466	1158	1303	924	1639	1244
30	1476	561	883	2755	479	1110	1688	999	1237
0	3880	0	0	6858	0	0	7538	0	0

^a $\Delta\bar{H}$ unit in J·mol⁻¹, ^bRef. 14.

엔탈피이며 $\Delta\bar{H}_i(X)$ 는

$$\Delta\bar{H}_i(X) = \bar{H}_i(X) - \bar{H}_i^\circ \quad (3)$$

알코올의 물분율이 X인 혼합용매에서 i 성분에 대한 분몰알엔탈피를 나타낸다.

또한 이성분용매에 대한 잉여엔탈피(excess enthalpy), ΔH^E 는 MeOH 또는 EtOH의 조성이 X_A 이고 조용매의 조성이 X_B 인 혼합물에 대해 식 (4)와 같이 주어지며, $\Delta\bar{H}_A(X)$ 와 $\Delta\bar{H}_B(X)$ 는 주어진 조성에서 알코올과 조용매의 분몰알엔탈피이다.

$$\begin{aligned} \Delta H^E &= X_A \Delta\bar{H}_A(X) + X_B \Delta\bar{H}_B(X) \\ &= X_A \Delta\bar{H}_A(X) + (1 - X_A) \Delta\bar{H}_B(X) \end{aligned} \quad (4)$$

만약 이성분 혼합물이 이상용액을 형성할 경우에는 $\Delta\bar{H}_A$ 및 $\Delta\bar{H}_B$ 가 0의 값을 가질 것이며, 잉여엔탈피도 0의 값을 가질 것이다. 따라서 잉여엔탈피는 용액의 혼합과정에서 일어나는 비이상성의 척도가 되며, 잉여 엔탈피가 클수록 이상용액으로부터 많이 벗어남을 의미한다. 본 연구에서 측정된 $\Delta\bar{H}_A$, $\Delta\bar{H}_B$ 및 계산된 ΔH^E 값들을 Table 2에 요약하였고, Fig. 1 및 2에 알코올의 물 분율 (X_A)에 대해 도시하였다.

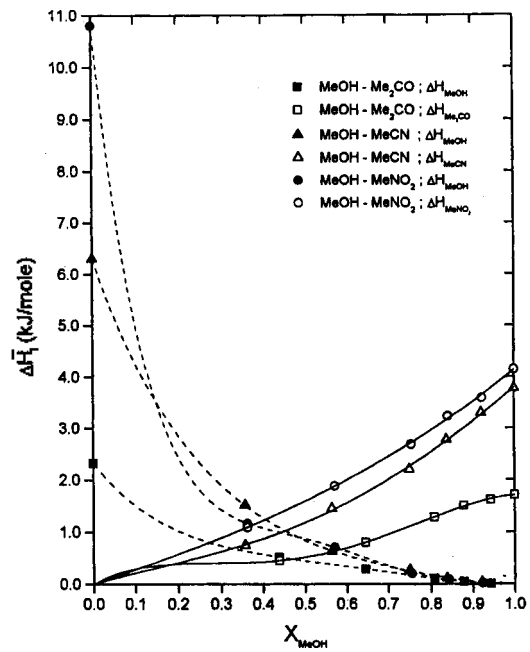


Fig. 1. The relative partial molal enthalpies of component solvents in MeOH-cosolvent binary mixtures at 25.0 °C.

MeOH-MeCN 혼합용매에서 측정된 $\Delta\bar{H}_A$ 및 $\Delta\bar{H}_B$ 값은 문헌치¹⁵와 잘 일치하고 있다.

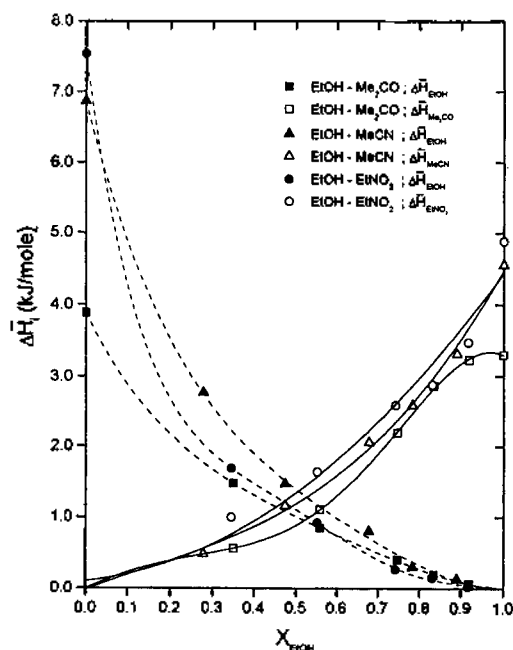


Fig. 2. The partial molal enthalpies of component solvents in EtOH-cosolvent binary mixtures at 25.0 °C.

모든 경우에 측정된 분몰랄엔탈피($\Delta\bar{H}_A$ 및 $\Delta\bar{H}_B$)는 양(+)의 값을 나타내고 있는데 [$\Delta\bar{H}_i(X) > 0$], 이는 알코올-알코올 및 조용매-조용매간의 평균친화력이 이성분 혼합용매계에서의 알코올-조용매 사이의 상호작용보다 크게 작용한다는 것을 의미한다.

순수한 알코올 내에서 조용매에 대한 분몰랄엔탈피 측정값을 보면 메탄올계에서 보다 에탄올계에서 대체로 크게 나타나고 있다. 이러한 이유는 메탄올과 에탄올의 수소결합능력은 비슷하지만 에틸기간의 van der Waals 인력이 메틸기간의 인력에 비하여 다소간 더 강하기 때문으로 보인다. 이러한 특징은 MeOH에 대한 MeNO₂의 분몰랄엔탈피(10802 J/mol)에 비하여 EtOH에 대한 EtNO₂의 분몰랄엔탈피(7538 J/mol)가 더 작은 값을 나타내는 것으로부터 확인된다.

Fig. 1과 2를 살펴보면 전반적으로 $\Delta\bar{H}_A(X=0)$ 의 값이 $\Delta\bar{H}_B(X=1)$ 보다 크게 나타나는 것으로 보아 알코올-알코올간의 상호작용이 알코올-조용매 또는 조용매-조용매간의 상호작용보다는 매우 크게 작용하기 때문이라고 할 수 있다.

모든 이성분 혼합용매에 대하여 조용매의 효과를 비교해 보면, $\Delta\bar{H}_B(X=1)$ 이 MeOH-조용매 및 EtOH-조

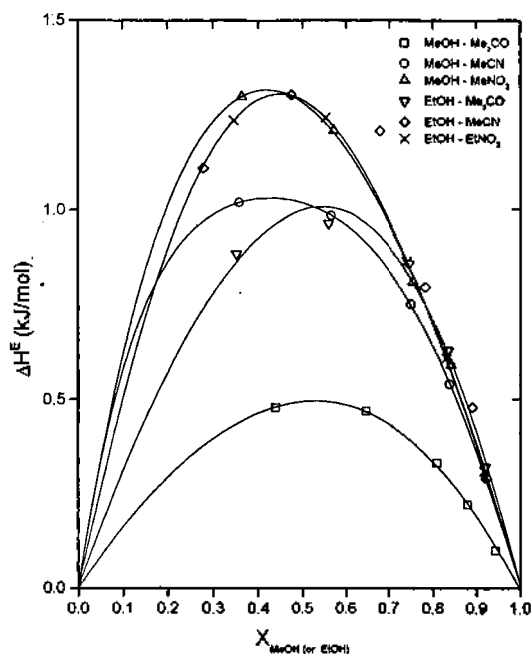


Fig. 3. The excess enthalpies for binary mixtures of alcohol and cosolvents at 25.0 °C.

용매의 모든 조성에서 $\text{Me}_2\text{CO} < \text{MeCN} < \text{EtNO}_2$, (MeNO_2)의 순으로 나타나고 있다. Me_2CO 에 대해 가장 작은 값을 나타내는 것은 아세톤의 카르보닐산소가 알코올의 OH기와 비교적 강한 수소결합을 형성하기 때문이라 할 수 있다. 또한 MeCN과 MeNO₂ (EtNO_2)를 비교해 보면, CN기의 electron withdrawing power가 NO₂기보다는 약할지라도 NO₂의 경우에는 전자가 두 개의 산소원자에 부분적으로 비편재화됨으로써 methanolic OH와의 수소결합이 약화되어 반전된 결과를 나타낸다고 할 수 있다. 결과적으로 이들 조용매의 수소결합받게 염기도는 $\text{Me}_2\text{CO} > \text{MeCN} > \text{EtNO}_2 \approx \text{MeNO}_2$ 순으로 감소할 것으로 기대되며, 이는 Table 1의 자료에서도 확인할 수 있다.

$\Delta\bar{H}_{\text{EtOH}(X=0)}$ 이 $\Delta\bar{H}_{\text{MeOH}(X=0)}$ 보다 약 2 kJ/mol만큼 더 큰 값을 나타내고 있으며 이는 MeOH가 EtOH보다 수소결합주체 산도가 더 크게 작용하기 때문으로 해석된다. 알려진 바와 같이 메틸기보다 에틸기의 전자주체 능력이 더 크기 때문에 EtOH보다 MeOH의 OH기에서 전자밀도가 더 작을 것이므로 위와 같은 결과는 합당한 것으로 판단된다.

이성분 혼합용매에 대한 잉여엔탈피, ΔH^E 를 MeOH(또는 EtOH)의 물분율에 대해 Fig. 3에 도시하

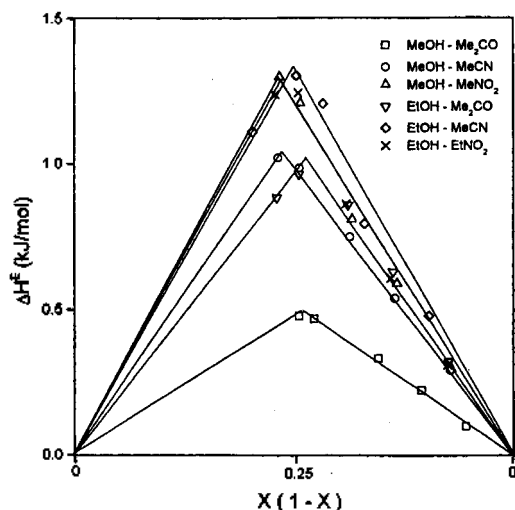


Fig. 4. Plots of the excess enthalpies vs. $X(1-X)$ for binary mixtures of alcohol and cosolvents at 25.0 °C.

였으며, 이들이 모두 대략 $X_A=0.45-0.55$ 사이에서 최대값을 나타내는 것으로 보아 이들 혼합용매계를 regular solution으로 간주할 수 있다.

ΔH^E 의 최대값을 살펴보면 $\text{MeOH-Me}_2\text{CO} < \text{EtOH-Me}_2\text{CO} \cong \text{MeOH-MeCN} < \text{EtOH-MeCN} \cong \text{EtOH-EtNO}_2 \cong \text{MeOH-MeNO}_2$ 순서를 나타내고 있다. 앞에서 이미 논의한 바와 같이 알코올과 조용매간의 상호작용중 가장 중요한 것은 알코올의 OH기와 조용매의 쌍극자 음극간의 수소결합임을 알 수 있다.

Regular solution에 대해서는 식 (5)와 같은 경험식이 적용되며, 여기서 W 는 온도와 압력에 의존하는 상수이다.¹⁶

$$\Delta H^E = X(1-X)W \quad (5)$$

Fig. 4에 ΔH^E 를 $X(1-X)$ 에 대해 도시하였으며, 모든 혼합용매계가 유사한 경향성을 나타낸다. 알코올 함량이 큰 부근($0.8 < X_{\text{MeOH}}$ 또는 X_{EtOH})에서는 Me_2CO 를 제외하면 거의 같은 크기의 ΔH^E 를 나타내며, 이는 알코올의 조성이 큰 영역에서는 조용매의 첨가에 의해 알코올의 polymer 구조¹⁷가 거의 유사한 정도로 파괴되는 것으로 볼 수 있다. 알코올간의 수소결합에 기인되는 polymer 구조가 조용매의 첨가에 의해 알코올과 조용매간의 수소결합을 형성하며 그 세기가 MeNO_2 (또는 EtNO_2) < $\text{MeCN} < \text{Me}_2\text{CO}$ 의 순으로 증가함을 보이는 것이다. 이때 알코올의 수소

결합 주계 성향은 EtOH에서보다 MeOH에서 다소강하다. 이와 같은 이유로 Fig. 3과 4에서 MeOH- Me_2CO 에 대한 ΔH^E 가 현저히 낮은 성향을 보이는 것이다.

이 논문은 1992년도 아주대학교 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

인용문헌

- (a) Brönsted, J. N.; Pederson, K. J. *J. Phys. Chem.* **1924**, *108*, 185. (b) Charton, M. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1973**, *10*, 81. (c) Kosower, E. M. *An Introduction to Physical Organic Chemistry*; Wiley: New York, U. S. A., 1968. (d) Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M.; Taft, R. W. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1981**, *13*, 485. (e) Parker, A. J. *Quart. Rev.* **1962**, *16*, 163. (f) Abraham, M. H. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1974**, *11*, 1. (g) Taft, R. W.; Abboud, J. L. M.; Kamlet, M. J.; Abraham, M. H. *J. Sol. Chem.* **1985**, *14*, 153.
- (a) Bunnett, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4928, 4956, 4968, 4973. (b) Bunnett, J. F. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1963**, *14*, 271.
- (a) Westaway, K. C.; Lai, Z-G. *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 1263. (b) Ando, T.; Tanabe, H.; Yamataka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2084. (c) Katz, A. M.; Saunders, Jr., W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4469.
- (a) Robertson, R. E. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1969**, *4*, 213. (b) Blandamer, M. J.; Burgess, J.; Duke, P. P.; Robertson, R. E.; Scott, J. W. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 1157.
- (a) Arnett, E. M.; Bentrude, W. G.; Burke, J. J.; Duggleby, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1541. (b) Parker, A. J. *Chem. Rev.* **1969**, *61*, 1.
- (a) Abraham, M. H. *Adv. Sol. Chem.* **1981**, 341. (b) Abraham, M. H.; Grellier, P. L.; Nasehzadeh, A.; Walker, R. A. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 1717.
- (a) Cox, B. G.; Waghone, W. E.; Pigott, C. K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1979**, *75*, 227. (b) Cox, B. G.; Weghome, W. E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1984**, *80*, 2367.
- (a) Kondo, Y.; Izawa, S.; Kusabayashi, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 1925. (b) Kondo, Y.; Izawa, S.; Kusabayashi, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 2129.

9. Lee, I.; Sung, D. D.; Uhm, T. S.; Ryu, Z. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 1697.
10. Introductions for the 1451 Solution Calorimeter manual No. 154, Parr Instrument Company.
11. Dean, J. A. *Handbook of Organic Chemistry*; McGraw-Hill: New York, U. S. A., 1987.
12. (a) Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M.; Taft, R. W. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1981**, *13*, 485. (b) Abraham, M. H.; Doherty, R. M.; Kamlet, M. J.; Harris, J. M.; Taft, R. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 913. (c) Abraham, M. H.; Grelliers, P. L.; Nasehzadeh, A.; Walker, R. A. C. *ibid.* **1988**, 1717. (d) Kamlet, M. J.; Abboud, J-L. M.; Abraham, M. H.; Taft, R. W. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877.
13. (a) Wilson, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 127. (b) Renon, H.; Prausnitz, J. M. *AICHS. J.* **1969**, *15*, 785.
14. Lee, I.; Kang, C. H.; Lee, B-S.; Lee, H. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 1477.
15. (a) Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. K. *The Properties of Gases and Liquids*; McGraw-Hill: New York, U. S. A., 1977. (b) Kang, H. K.; Lee, I.; Song, H. B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1984**, *80*, 1267. (c) Cox, B. G.; Waghorne, W. E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1984**, *80*, 1267.
16. Guggenheim, E. A. *Thermodynamics*; North-Holland: Amsterdam, Netherland, 1985.
17. Coplan, H. A.; Fuoss, R. M. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 1181.