

# Methylcyclohexane의 초음파 완화현상의 연구

## A Study on the Ultrasonic Relaxation of Axial-Equatorial Isomerization in Methylcyclohexane

배 종 림\*, 김 정 구\*  
(Jong Rim Bae\*, Jeong Koo Kim\*)

※본 논문은 1998학년도 대구대학교 학술연구비 지원에 의한 논문임.

### 요 약

Methylcyclohexane의 초음파 흡수측정을 0.1-2MHz의 주파수 범위, 온도 30-60℃에 걸쳐 1MHz이하에서 정확한 초음파 흡수측정이 가능한 광 회절 초음파 공명법을 사용하여 행하였다. 그 결과, axial과 equatorial에 의한 완화는 단일 완화현상을 보였고 그 스펙트럼으로부터 완화 주파수와 완화강도를 결정하였다. 완화 주파수의 온도 의존성으로부터 활성화 에너지( $\Delta H^*$ ) = 10.0kcal/mol을, 완화 강도의 온도 의존성에서 엔탈피 차( $\Delta H$ ) = 1.8kcal/mol을 각각 구하였다.

### ABSTRACT

Ultrasonic absorption measurements in methylcyclohexane have been carried out over the frequency range 0.1-2MHz at temperature of 30-60℃ using a high-Q ultrasonic resonator method using optical diffraction which is useful for ultrasonic relaxation around 1MHz. The results showed a typical spectrum of a single relaxation process, from which the relaxation frequency and strength were determined. The temperature dependence of these parameters gives the activation enthalpy( $\Delta H^*$ ) and enthalpy difference( $\Delta H$ ) between axial and equatorial isomers of methylcyclohexane, which are  $\Delta H^* = 10.0\text{kcal/mol}$  and  $\Delta H = 1.8\text{kcal/mol}$ , respectively.

### I. 서 론

초음파 흡수계수(흡수)측정은 axial-equatorial, cis-trans 형 등의 이성화 반응의 정보를 얻는데에 대단히 유효한 수단으로 알려져 있다[1-2]. Methylcyclohexane은 그림 1에 나타내는 바와 같이 methyl기가 링의 주축과 평행할때를 axial, 주축과 109°각도 일때를 equatorial라고 한다. 이들은 그들의 결합이 부서지는 것 없이 링의 위치를 바꾸는 것에 의해 양자간의 이성화 반응이 일어난다. Equatorial은 axial보다 분자내의 입체적인 상호작용이 크기 때문에 에너지 준위가 높다. Equatorial와 axial간의 에너지 차( $\Delta H$ ) 때문에 초음파 완화현상이 일어난다. Karpovich은 간헐법을 이용하여 methylcyclohexane의 초음파 흡수측정을 행하여 axial-equatorial간의 이성화 반응에 의한 초음파 완화현상을 최초로 예상하고 25℃에서의 완화 주파수(0.22MHz)를 구하였다[3]. Pedinoff은 pulse법을 이용하여 methylcyclohexane의 초음파 흡수 측정을 주파수 0.15-3.5MHz, 온

도 20-50℃에서 행하여 equatorial에서 axial으로 이동하는데 필요한 활성화 에너지( $\Delta H^*$ ) = 6.4kcal/mol, 양 회전 이성체간의 에너지차( $\Delta H$ ) = 1.9kcal/mol을 구하였다[4]. 그 후 Piercy와 Subrahmanyam은 주파수 0.6-10MHz, 온도 60-120℃에서 pulse법을 이용하여 초음파 흡수 측정을 행하여  $\Delta H^* = 10.3\text{kcal/mol}$ ,  $\Delta H = 2.9\text{kcal/mol}$ 을 구하였다[5]. 이들은 완화 주파수를 MHz영역으로 이동시키기 위하여 높은 온도에서 초음파 흡수측정을 행하였다. Methylcyclohexane의 axial-equatorial간의 이성화 반응에 의한 초음파 완화은 그 완화 주파수가 1MHz이하에 존재하기 때문에 종래의 pulse법으로는 흡수측정이 어렵고 그 측정치의 신뢰성도 떨어진다. 이 때문에 측정을 행한 저자마다 그 결과가 상당히 다르고 있다. 우리는 0.1에서 2MHz까지 정도 좋게 흡수측정이 가능한 광 회절 초음파 공명법을 개발하여 그 유효성을 확인하여 강력한 초음파 흡수측정법으로 확립시켰다[6].

이 연구의 목적은 methylcyclohexane의 axial-equatorial 이성체간의 신뢰성 높은 활성화 에너지와 에너지 차를 구

\*대구대학교 자연과학대학 물리학과  
접수일자: 1997년 12월 17일

하는 것이다. 광 회절 초음파 공명법은 0.1M에서 2MHz의 주파수 영역에서 정확한 초음파 흡수 측정이 가능하므로 이 연구의 목적을 수행하는데 가장 알맞은 측정법이다.

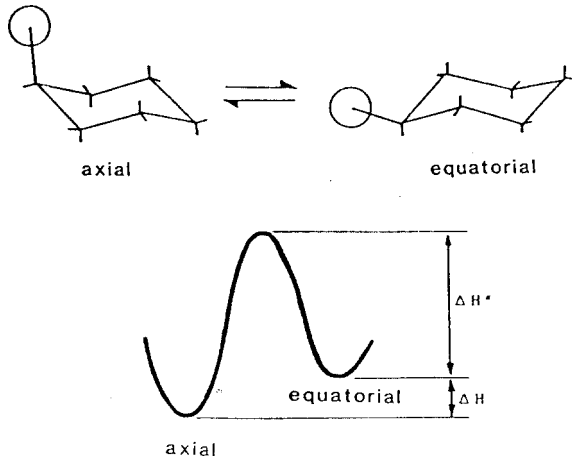


Fig. 1 The skeletal structures and energy level of axial and equatorial isomers of methylcyclohexane. The long lines represent carbon-carbon bonds, the short lines carbon-hydrogen bonds, and the ball the methyl group.  $\Delta H^*$  and  $\Delta H$  represent the activation enthalpy and enthalpy difference, respectively.

## II. 실험

초음파 공명법은 최근에 개발한 측정법이다[6]. 원통형의 공명기는 그림 2에 나타낸 바와 같이 수정진동자와 곡률반경이 200mm인 오목형의 반사판으로 구성된다. 공명기의 cavity의 직경은 56mm, 재질은 스테인레스, 진동자의 유효직경은 56mm, 기본 부계 공명주파수는 2MHz, x-cut 수정진동자이다. 그림의 화살표는 온도 조절용의 항온수의 흐름을 나타낸다. 종래의 초음파 공명기는 초음파 신호의 수신을 위해 평면의 수정 진동자를 사용하고 있다. 그래서 1MHz이하에서는 음파의 회절효과 때문에 흡수 측정이 불가능하였다. 본 실험에서는 음파의 회절효과를 줄이어 1MHz이하에서도 정확한 초음파 흡수측정을 가능하게 하기 위해 오목 반사판을 사용하였다. 오목 반사판은 초음파의 신호를 검출할 수 없기 때문에 광을 이용하여 음파의 신호를 검출하였다. 그림 3은 광 회절 초음파 공명법의 측정 장치의 개략도이다. 광원으로는 He-Ne Laser를 사용하였다. 정현파는 공명기내에 만들어지고 이 정현파의 파면에 평행하게 광을 입사시키면 Ramam-Nath회절이 일어난다. 공명기내의 정현파의 진폭은 음파 주파수를 연속적으로 변화시키면서 optical heterodyne system으로부터 얻어진다. 시료의 초음파 흡수계수는 공명곡선의 반치폭(half power width)으로 부터 구하여진다.

Methylcyclohexane의 초음파 흡수계수 측정은 0.1-2MHz의 주파수 범위에 걸쳐 30-60°C에서 행하여졌다. 음속은

pulse-echo-overlap법으로 3MHz에서 측정하였다. 시료는 Wako Pure Chemical Industries에서 구입한 spectroscopic의 시약을 더 이상의 정제없이 사용하였다.

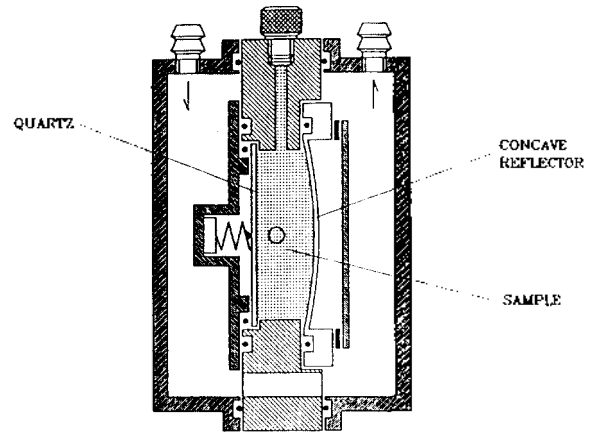


Fig. 2 Cross section of the resonator cell. The curvature of the concave reflector is exaggerated.

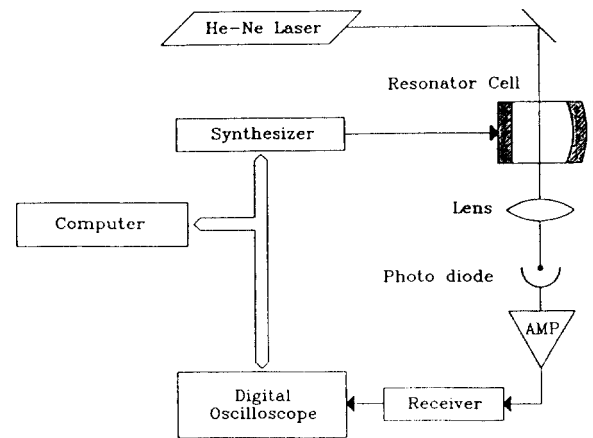


Fig. 3 Block diagram of the new resonator method. Measurement is semi-automatically controlled by a microcomputer.

## III. 결과 및 고찰

그림 4는 주파수의 함수로 1파장당의 흡수치( $\alpha\lambda$ )를 나타낸 것이다. 측정된 전 온도 범위에서  $\alpha\lambda$ 의 주파수 의존성은 식(1)과 같이 단일 완화로 나타낼 수가 있다.[8]

$$\alpha\lambda = 2\mu_m \frac{f/f_c}{1 + (f/f_c)^2} + Bcf \quad (1)$$

여기서  $\mu_m$ 은 1파장당의 흡수의 최대치,  $f_c$ 은 완화 주파수,  $f$ 는 음파의 주파수,  $c$ 은 음속,  $B$ 는 고전흡수와 진동완화에 의한 흡수치이다. 실선은 식(1)에서 실험치와 가장 잘 일치하게 결정된 단일 완화곡선이다. 화살표는 완화

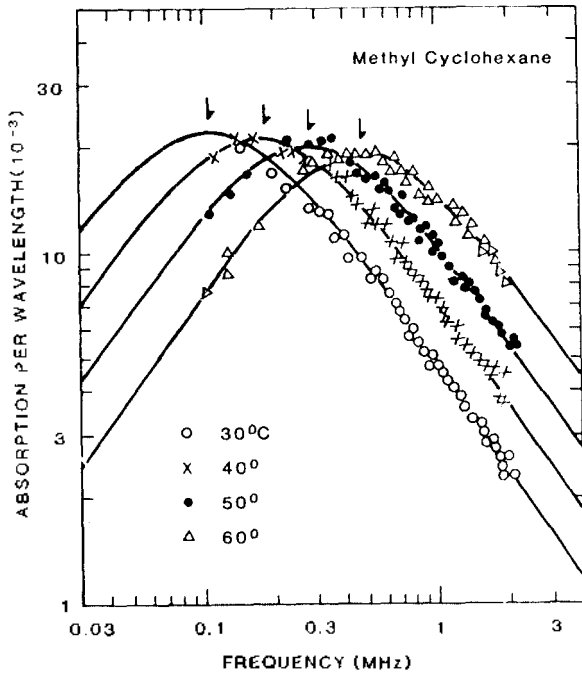


Fig. 4 Ultrasonic absorption per wavelength as a function of frequency in methylcyclohexane. The solid lines represent single relaxation curves. The arrows indicate relaxation frequencies.

주파수를 나타낸다. Table 1은 이 fitting에서 결정한 완화 주파수와 완화 강도 등을 나타내고 있다. Table 1에서 A는  $2\mu_m/(f_r c)$ 이다.

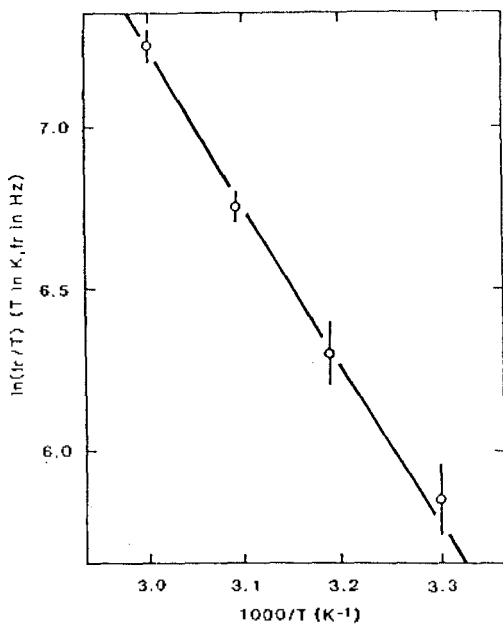


Fig. 5 Eyring plot of  $\log(f_r/T)$  versus  $1000/T$  for methylcyclohexane.

Table 1. Relaxation parameters in methylcyclohexane.

T(°C)	A(s <sup>2</sup> /cm)	B	f <sub>r</sub> (kHz)	μ <sub>m</sub> (10 <sup>-3</sup> )	c(m/s)
30.0	3.45 × 10 <sup>-12</sup>	93 × 10 <sup>-17</sup>	106	21.80	1,183.9
40.0	2.15	103	171	20.97	1,140.5
50.0	1.30	113	277	19.76	1,097.5
60.0	0.75	123	470	18.58	1,054.2

Axial-equatorial 이성체 사이의 활성화 에너지( $\Delta H^*$ )는 Eyring rate 방정식을 사용하여 완화주파수의 온도 의존성에서 구하여진다. 완화 주파수와  $\Delta H^*$ 와의 관계식은

$$f_r = (kT/2\pi h) \exp(-\Delta H^*/RT) \exp(\Delta S^*/R) \quad (2)$$

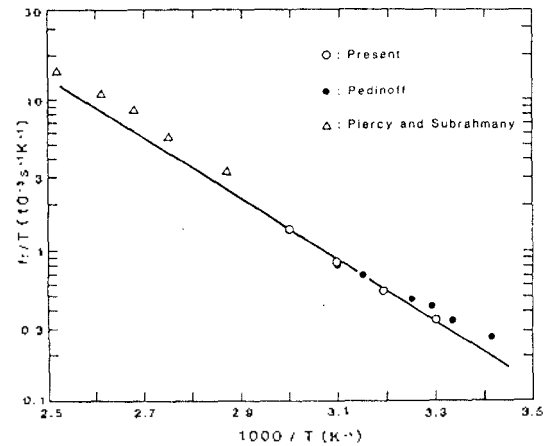


Fig. 6 The temperature dependence of relaxation frequencies in methylcyclohexane. The closed circles indicate the data by Pedinoff and the triangles by Piercy and Subrahmanyam.

와 같다.[8] 여기서  $h$ 은 Planck 상수,  $k$ 은 Boltzmann 상수,  $R$ 은 기체상수,  $\Delta S^*$ 은 활성화 엔트로피이다. 따라서 그림 5와 같이  $\ln(f_r/T)$ 에  $1/T$ 으로 plot하면 기울기에서  $\Delta H^*$ 가 결정된다. 그 결과  $\Delta H^* = 10.0 \text{ kcal/mol}$ 을 얻었다. 그림 6은 Piercy and Subrahmanyam와 Pedinoff의 결과들과 비교한 것이다. Piercy and Subrahmanyam는 완화 주파수를 그들이 측정한 주파수 범위(0.6-10MHz)내로 유지시키기 위하여 시료의 온도를 120°C까지 즉 끓는점 이상까지 상승시켜 흡수측정을 행하였다. 그리하여 그들은  $\Delta H^* = 10.3 \text{ kcal/mol}$ 을 구하였다. 이것은 우리들이 구한 값과 잘 일치하고 있다. 또한 Pedinoff는 0.15-3.5MHz 주파수 범위에 걸쳐 pulse법을 사용하여  $\Delta H^* = 6.4 \text{ kcal/mol}$ 을 구하였다. 이 값은 우리가 측정한 값과 잘 일치하고 있지 않다. 그 원인은 분명치 않으나 일반적으로 pulse법은 1MHz이하에서 초음파 흡수측정의 정확도가 많이 떨어진다.

완화강도의 온도 의존성은 다음과 같은 관계식에서 axial-equatorial 이성체간의 엔탈피차  $\Delta H$ 가 구하여진다.[8]

$$\frac{2\mu_m C_p}{\pi(\gamma-1)} = \left(1 - \frac{\Delta V}{V} \frac{C_p}{\Delta H \Theta}\right)^2 C, \quad (3)$$

$$C = R \left(\frac{\Delta H}{RT}\right)^2 \frac{\exp(-\Delta H/RT) \exp(\Delta S/R)}{\{1 + \exp(-\Delta H/RT)\}^2} \quad (4)$$

여기서  $C$ : 일정한 압력에서의 비열의 원화분,  $C_p$ : 정압비열<sup>9)</sup>,  $\gamma$ : 비열비,  $V$ : molar 체적,  $\Theta$ : 밀도의 온도변화에서 계산한 열팽창계수<sup>10)</sup>,  $\Delta V$ : 체적변화, 그리고  $\Delta S$ 는 엔트로피 변화이다. 식(3)의 오른쪽 괄호안의 양은 우리가 실험한 온도(30-60°C)의 범위내에서 그 의존성이 작기 때문에 무시했다. 그래서 식(3)은  $\Delta H/RT = 2.4R$ 에서 최대값을 가지는 오직  $\Delta H/RT$ 의 함수이다. 즉  $2\mu_m C_p / \pi(\gamma-1)$ 의 온도 의존성은  $C$ 만으로 결정된다. 그림 7과 같이  $1/T$ 에 대해서  $\log(2\mu_m C_p / \pi(\gamma-1))$ 와  $\log C$ 을 plot해서 두 개의 기울기가 일치하도록 하여  $\Delta H$ 를 결정한다. 그림 7에서 보인 바와 같이  $\Delta H = 1.8 \text{ kcal/mol}$ 이 가장 잘 일치하였다. 다행히 methylcyclohexane의  $\Delta H$ 의 값은 Shottky Function 식(4)의 최대점의 부근에 있기 때문에 그 기울기는  $\Delta H/T$ 에 의해 대단히 민감하게 변화한다. 따라서 정확하게  $\Delta H$ 를 결정할 수 있다. Booth and Everett은 methylcyclohexane에 대한 NMR연구에서<sup>11)</sup>  $\Delta H = 1.75 \text{ kcal/mol}$ 으로 보고하고 있고 이 값은 우리가 구한 것과 잘 일치하고 있다. 또한 그들은 이성체 사이의 엔트로피차를  $\Delta S = -0.03 \text{ cal/mol K}$ 으로 보고했다. 이 값을 식(3)에 대입하면  $\Delta V/V = -0.03$ 이 된다.  $\Delta V/V$ 의 마이너스부호는 equatorial분자보다 axial분자가 체적이 크다는 것을 나타낸다.

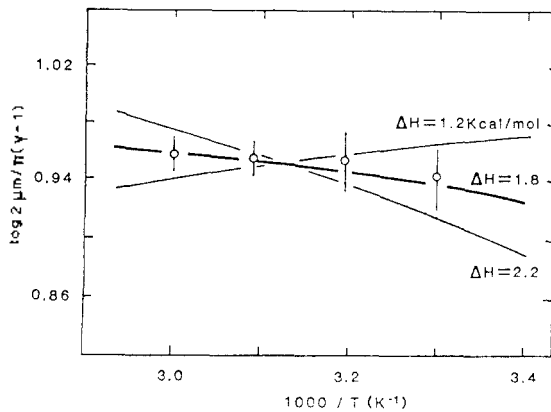


Fig. 7 Plot of  $\log(2\mu_m C_p / \pi(\gamma-1))$  versus  $1000/T$  for methylcyclohexane. The thick solid line represents the best fitted curve of Eq.(3) with  $\Delta H = 1.8 \text{ kcal/mol}$ .

#### IV. 결 론

주파수 0.1에서 2MHz까지 정확한 초음파 흡수측정이 가능한 광 회절 초음파 공명법을 사용하여 methylcyclohexane의 초음파 흡수측정을 행한 결과는 다음과 같다.

1) Methylcyclohexane의 axial형에서 equatorial형으로 이동하는데 필요한 활성화 에너지( $\Delta H^*$ ) = 10.0 kcal/mol와 양 회전 이성체간의 에너지 차( $\Delta H$ ) = 1.8 kcal/mol을 구하였다.

2) 본 연구에서 측정된 값들은 종래의 수 MHz영역에서 측정된 pulse법에 의한 값들보다 그 신뢰성이 높다는 것을 알 수 있다.

따라서 본 실험실에서 개발한 광 회절 초음파 공명법은 1MHz이하영역에 완화 주파수가 있는 액체의 초음파 물성연구에 강력한 측정 수단을 알 수 있다.

#### 참 고 문 헌

1. W. Seki, P.-K. Choi, and K. Takagi, "Ultrasonic relaxation and the volume difference between the rotational isomers in 1, 2-dichloroethane," *Chem. Phys. Lett.* **98**, 518-521(1983).
2. J. E. Piercy, "Ultrasonic relation and axial-equatorial isomerization in methylcyclohexane," *J. Acoust. Soc. Am.* **33**, 198-206(1961).
3. J. Karpovich, "Investigation of rotational isomers with ultrasound," *J. Chem. Phys.* **22**, 1767-1773(1954).
4. M. E. Pedinoff, "Absorption of ultrasonic waves in pure methylcyclohexane," *J. Chem. Phys.* **36**, 777-783(1962).
5. J. E. Piercy and S. V. Subrahmanyam, "Ultrasonic relaxation and axial-equatorial isomerization in methylcyclohexane II," *J. Chem. Phys.* **42**, 4011-4017(1965).
6. J.-R. Bae and M.-H. Lee, "High-Q ultrasonic resonator method using optical diffraction for liquids", *J. Kor. Phys. Soc.* **29**, 40-43(1996).
7. 배종원, "초음파 pulse의 다중반사에 의한 액체의 초음파 속도 및 흡수측정", *응용물리* **5**, 136-141(1992).
8. A.J. Matheson: *Molecular Acoustics*(Wiley-Interscience, London, 1971) Chap. 12.
9. D. R. Douslin and H. M. Huffman, "The heat capacities, heats of transition, heats of fusion and entropies of cyclopentane, methylcyclopentane and methylcyclohexane," *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 173-176(1946).
10. J. Timmermans, *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds* (Elsevier, New York, 1950), p. 197.
11. H. Booth and J. R. Everett, "The experimental determination of the conformational free energy, enthalpy, and entropy differences for alkyl groups in alkylcyclohexanes by low temperature carbon-13 magnetic resonance spectroscopy", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 255-259(1980).

▲배 중 림(Jong-Rim Bae) 1953년 12월 19일생  
1979년 2월:경상대학교 물리학과(학사)  
1988년 3월:동경대학 응용물리학과(박사)  
1988년 10월~현재:대구대학교 물리학과 교수  
※주요관심분야:초음파 물성

▲김 정 구(Jcong-Koo Kim) 1963년 9월 5일생  
1987년 2월:동아대학교 물리학과(학사)  
1989년 2월:동아대학교 대학원 물리학과(석사)  
1996년 8월:대구대학교 대학원 물리학과(박사)  
※주요관심분야:초음파 물성 및 영상처리

