

## 정상 액체 크로마토그래피에 사용되는 혼합용매들의 극성도 지수 결정에 관한 연구

鄭元朝\* · 金麟基 · 朴炳培

인하대학교 이과대학 화학과

(1993. 8. 20 접수)

## Determination of Polarity Scales of Mixed Solvents for Normal Phase Liquid Chromatography

Won Jo Cheong\*, In Ki Kim, and Byung Bae Park

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received August 20, 1993)

**요 약.** 정상 액체 크로마토그래피에 사용되는 2-propanol/hexane 혼합용매계와 ethyl acetate/hexane 혼합용매계에 대하여 전 용매조성에 대한 극성도 지수  $\pi^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  값을 측정하였다. 이 중 hexane/ethyl acetate계는 전 조성에 대하여  $\alpha$ 가 0으로 정의되므로  $\pi^*$ 와  $\beta$ 값만을 측정하였다. 기존의 문헌치  $\pi^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ 와 일관성이 있는 극성도 지수를 구하기 위하여 본 연구의 실측치와 문헌치간에 좋은 직선상관성을 가정하여 보정하였으며 최종 보정된 혼합용매 극성도 지수의 용매 조성에 따른 변화는 각 용매성분의 화학적 성질에서 예측할 수 있는 경향에 부합하는 결과를 보였다. 이들 두 용매계에 대하여 관찰된 일반적인 경향은 다음과 같다. 극성도 대 조성비의 그래프에서  $\pi^*$ 값은 더 극성인 용매의 조성비가 증가할수록 증가하는 경향을 보이고,  $\alpha$ 와  $\beta$ 값은 더 극성인 용매의 조성비가 0일 때 최소값을 갖고 조성비의 증가에 따라 극대치를 이룬 다음 다시 감소하는 특이한 경향을 보였다.

**ABSTRACT.** We have measured  $\pi^*$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$  polarity parameters of 2-propanol/hexane and ethyl acetate/hexane mixed solvents over the entire range of composition. For the ethyl acetate/hexane system, only  $\pi^*$  and  $\beta$  were measured since  $\alpha$  of these mixed solvents are defined zero. We have corrected the measured polarity parameters to obtain consistent data with the existing literature data assuming a good linear correlation between the measured and the true values. The variation patterns are consistent with the expected trends based on the chemistry of the solvent components. The general trends of the two solvent systems are summarized as follows.  $\pi^*$  merely increases as the content of the more polar solvent increases while  $\alpha$  and  $\beta$  increase with the increase of the content of the more polar solvent, then decrease upon continuing addition of the more polar solvent.

### 서 론

용질-용매간 상호작용에 영향을 받는 성질, 예를 들면 용질의 용해도, 섞이지 않는 두 상간의 용질 평형분배상수, 용매 안에서의 용질의 분광학적 성질, 어떤 화학적 반응의 평형상수 및 반응속도상수 등은 용매에 따라 큰 폭으로 변화하는 것이 오래전부터 잘 알려져 왔으며 많은 연구자들이 이 현상을 규명해

보고자 노력해 왔고 또 계속 추구하고 있다. 용질-용매 짝에 대한 성질을 완전한 근원적인 에너지 표현으로 규명하는 것이 대단히 복잡하고 어려운 문제이므로, 대신 어떤 한 기준되는 용질-용매 짝 성질로서 표현하고자 하는 시도가 이루어져 왔으며, 이는 용매에 민감한 어떤 기준과정에 근거한 경험적인 용매의 극성도를 정의하는 방법으로서 일반적

으로 어느 특정한 반응속도나 평형상수, 또는 분광학적 흡수 진동수 등을 지표로서 사용하는 개념이 채택되었다<sup>12</sup>.

한 민감한 용매의존 과정이 선택되면 이 과정에서 얻어지는 지표는 그 용매가 용질과 할 수 있는 모든 상호작용이 고려된 값으로 가정된다. 그 지표는 주어진 기준 과정에 대해 한 용매가 보여줄 수 있는 모든 용매화 능력을 평가하는 경험적 지수, 즉 극성도 지수이다. 여러 다른 용매에 대하여 지수를 구하면 이 지수는 용매의 특성을 나타내는 극성도 지수가 되고, 만약 용매는 고정시키고 고찰하는 화학과정을 변경해 가며 지수를 구할 경우는 이 지수는 특정 화학과정의 특성을 나타내는 과정지수가 된다. 이렇게 얻은 용매의 극성도 지수(또는 과정 지수)는 그 과정의 기질(반응물 또는 용질)이 다른 유사한 기질로 바뀔 경우에는 그대로 사용된다. 이 경우 용매의 극성도 지수나 과정 지수 앞에 각 기질의 차이점을 보정해 주는 인자를 곱해 주게 된다. 과정 지수를 활용하는 대표적인 예가 유명한 Hammett식이다.

반응속도, 평형상수, 용해도, 분배상수 등의 값은 대수를 취하면 에너지의 개념을 가지며 이 대수값이 과정 지수(또는 용매 극성도 지수) 및 기질 보정인자에 대해 선형적인 변화를 보이므로 이러한 원리를 선형 에너지 관계(linear free energy relationship) 또는 선형 용매화 에너지 관계(linear solvation energy relationship)라고 한다. 반응속도를 용매의 극성도 지수와 관련시킨 것은 지수  $Y^{\ddagger}$ , 지수  $X^{\ddagger}$ 와 지수  $\Omega^{\ddagger}$  등이 있다.

염료 용질의 흡광진동수가 용매에 따라 크게 변하는 성질(solvatochromism)을 이용하여 결정한 용매의 극성도 지수는 지수  $Z^6$ 와 지수  $E_T^7$  등이 있다. 아마도 단일 용매 극성도 지수로는  $E_T$ 가 가장 보편화되어 있는 것 같다.  $E_T$ 는 pyridinium *N*-phenol betaine이라고 하는 염료의 흡수 진동수를 kcal 단위의 에너지로 환산한 것으로 전자가 바닥상태에서 들뜬 상태로 이동할 때 소요되는 에너지를(transition energy) 의미한다. 적어도 200개의 순수용매에 대한  $E_T$ 값이 보고되었다. 지수  $E_T$ 는 다른 용매 극성도 지수들과도 선형적인 상관관계를 보인다고 알려져 있다<sup>8</sup>.

이상 소개한 용매 극성도 지수들은 용질-용매간의

쌍극자 및 유도쌍극자 상호작용, 분산력 상호작용, 수소결합 상호작용 등을 분리해서 지수화하지 않고 모든 용질-용매 상호작용을 총괄하여 단일한 용매 극성도 지수로 지표화한 것들이다. 따라서 각 극성도 지수는 어떤 유사하고 한정된 시스템에 대해서만 선형에너지 관계를 보일 뿐, 광범위한 시스템을 포함하는 보편적인 적용은 어렵다. 예를 들면 한  $S_N1$  반응의 반응속도를 이용하여 만든 용매 극성도 지수라면  $S_N2$ 나 다른 형태의 반응속도에 맞지 않을 뿐만 아니라 용해도나 분배상수 등 다른 개념의 성질에는 전혀 적용되지 않는 경우가 많다.

반응속도, 평형상수, 용해도, 분배상수, 분광학적 흡수 진동수 및 크로마토그래피에서의 용질의 머무름 지수(retention index) 등 광범위한 성질을 설명하는데 일관된 용매 극성도 지수를 사용하기 위해서는 용질-용매간의 각종 특징적인 상호작용에 대해 나누어 용매의 극성도 지수를 정의할 필요가 있음이 제창되었다. 각종 극성도 지수를 구하기 위해 사용되는 방법의 수(또는 염료 용질의 수)를 최대화하여 그 결과의 평균치를 최종 극성도 지수로 결정하는 방법론을 채택하여 Kamlet, Taft 등은 새로운 용매 극성도 지수 체계를 확립하였다<sup>9-11</sup>. 이 방법에 의한 연구를 선형 용매화 에너지 비교 연구법(Linear Solvation Energy Comparison Method)이라 하며, 다음과 같은 내용이다.

용질-용매 짝에 대해 정의할 수 있는 보편적인 성질  $P$ 는 다음과 같은 일반적인 식으로 표현할 수 있다.

$$P = P_0 + A(V_2/100)\delta_{H,1}^2 + B\pi_1^* \pi_2^* + C\alpha_1 \beta_m + D\beta_1 \alpha_m \quad (1)$$

식 (1)에서 첨수 1은 용매, 첨수 2는 용질을 의미하고, 첫째 항은 절편, 둘째 항은 용매내에 용질을 수용하기 위한 용질 크기의 빈 공간(동공)을 만드는데 필요한 에너지, 셋째 항은 용질-용매 간의 쌍극자 및 분산력에 의한 상호작용, 마지막 두 항은 용질-용매 간의 수소결합에 의한 상호작용에 해당된다. 마지막 두 항 중 앞의 항은 용매가 수소결합을 주고 용질이 받는 것을, 뒤의 항은 용질이 수소결합을 주고 용매가 받는 것을 의미한다.  $V_2$ 는 용질의 몰부피( $m^3$  단위),  $\delta_{H,1}$ 은 용매의 solubility parameter,  $\pi_1^*$ ,  $\pi_2^*$ 는 각각

용매와 용질의 쌍극자 및 분산력에 의한 극성도 지수,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_m$ 는 각각 용매와 단량체( $m$ : monomer를 의미) 용질의 수소결합 주개 산도 지수, 그리고  $\beta_1$ ,  $\beta_m$ 는 각각 용매와 단량체 용질의 수소결합 받개 염기도 지수이다. Kamlet 등은<sup>9-11</sup> 수소결합에 의한 용질-용매 작용은 감지하지 않고 쌍극자 및 분산력에 의한 용질-용매 작용만을 감지하는 여러 염료들을 찾아 내어 수많은 극성 및 비극성용매의  $\pi^*$ 값을 결정하였다. 용매의 수소결합 받개 염기도( $\beta$ )의 결정은, 수소결합을 줄 수 있는 한 염료와 그 염료의 수소결합 반응기의 수소를 매틸기 등으로 치환한 염료로 한 짝을(예를 들면 4-nitrophenol과 4-nitroanisole) 이루어 두 염료가 보여주는 흡광 에너지의 차이를 측정, 이 값이 용매의  $\beta$ 에 비례한다는 가정하에 이루어졌다.  $\pi^*$ 의 경우와 같이 여러 짝의 염료들로부터 얻은 결과를 평균하여 최종  $\beta$ 값으로 결정하였다. 용매의 수소결합 주개 산도( $\alpha$ )의 결정은 수소결합을 강하게 받는 염료와 약하게 받는 염료가 보여주는 흡수광의 에너지 차이가  $\alpha$ 에 비례한다는 가정으로 얻은 결과들과 NMR을 이용한 측정 결과들을 평균하여 이루어졌다. 이와 같이  $\pi^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ 를 구하기 위해서는 각 지수 체계에 있어서 어떤 기준이 있어야 하는데, 모든 경우 공히 cyclohexane의 지수값을 0으로 정의하였고  $\pi^*$ 의 경우에는 dimethylsulfoxide (DMSO),  $\alpha$ 의 경우에는 메탄올, 그리고  $\beta$ 의 경우에는 hexamethylphosphoramide(HMPA)를 각각 지수값이 1인 용매로 정의하였다.

이렇게 해서 결정된 용매의 극성도 지수들은, 용질이 하나로 고정된 시스템의 용매효과(예를 들면 한 용질의 용매에 따른 용해도의 변화)를 규명하는데 매우 효과적임이 관찰되었다<sup>11</sup>.

용질이 고정된 시스템에 대한 선형 용매화 에너지 비교 연구법의 성공에 고무된 이들 연구자들은 시스템을 바꾸어 용매가 하나로 고정된 시스템의 용질-용매 작용에 미치는 용질의 효과를 고찰하려고 시도하였다. 그들은 앞의 연구에서 용매로 쓰이던 물질을 이번에는 용질로 사용하고 그 용매에 대해 정의된 극성도 지수들을 그대로 용질의 극성도 지수들로 사용하였는데 놀랍게도 이전의 경우만큼 만족할 만한 결과를 얻었다<sup>11</sup>. 즉 용매가 고정된 시스템에서 많은 용질이 보여주는 성질  $P$ 는 그 용질의

극성도 지수  $\pi_2^*$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$  및 몰부피의 일차 선형 조합으로 표현할 수 있으며 이의 상관계수(correlation coefficient)는 대개 0.95를 상회한다<sup>11,12</sup>. 최근에 선형 용매화 에너지 비교 연구법은 역상 액체 크로마토그래피(reversed phase liquid chromatograph) 시스템에도 매우 성공적으로 적용되었다<sup>13-15</sup>.

용매의 극성도 지수들은 이제까지 순수한 용매에 대하여 측정 결정되었다. 액체 크로마토그래피에서는 순수용매만 사용되는 것이 아니라 혼합용매의 사용이 일반화되어 있다. 따라서 흔히 쓰이는 혼합용매의 극성도 지수들의 측정이 LC 분야에서 선형 용매화 에너지 비교연구법의 활용에 큰 도움을 줄 것은 물론이다. 역상 액체 크로마토그래피에 사용되는 대표적인 혼합용매들(메탄올-물, 아세토니트릴-물, 이소프로판올-물, 테트라하이드로푸란-물 혼합용매들)의 극성도 지수들은 문헌에 보고된 바 있다<sup>16</sup>. 정상 액체 크로마토그래피(normal phase liquid chromatography)에 자주 쓰이는 혼합용매에 대한 같은 종류의 연구는 시도된 바 없으며 본 연구의 목적은 이들 혼합용매들의 극성도 지수를 구하는 것이다.

## 실 험

모든 용매는 HPLC급 용매(Fisher Scientific, U.S. A.)를 사용하였다. 극성도 지수 측정용 용질로는  $\pi^*$  측정용으로 4-nitroanisole(Kamlet/Taft 고유번호 #1), *N,N*-diethyl-3-nitroaniline(#2), *N,N*-diethyl-4-nitroaniline(#6), *N*-methyl-2-nitroaniline(#32), 2-nitroanisole(#45)를 사용하였고,  $\beta$  측정용으로 4-nitrophenol(*p*-nitrophenol, PNP), 4-nitroanisole(#1) 짝과 4-nitroaniline(#14), *N,N*-diethyl-4-nitroaniline(#6) 짝을 사용하였으며,  $\alpha$  측정용으로는 Dimroth's betaine(4-(2,4,6-triphenylpyridinium)-2,6-diphenylphenoxide,  $E_T$  indicator)를 사용하였다. #1과 #45 용질, 그리고 4-nitrophenol은 특급시약(Aldrich Chemical Co., U.S.A.)을 구입하여 사용하였고 다른 용질들은 Peter. W. Carr 교수(미국 미네소타대학)로부터 기증받아서 사용하였다. 모든 용질은 HPLC로 자외선 흡수 불순물이 없는 것을 확인한 후 사용하였고 불순물이 있는 경우는 재결정하여 사용하였다. UV/VIS 스펙트럼은

552S UV/VIS Double Beam Spectrophotometer (Perkin Elmer, England)를 사용하여 bandwidth 2 nm, 파장정확도 0.2 nm의 조건으로 측정하였다. 각 용질의 묽은 용액을 만들어 흡광도가 0.5 내지 1.5 사이에 오도록 조절하여 측정하였다. 최대흡수 파장은 문헌의<sup>9</sup> 방법대로 측정된 스펙트럼에서 최대흡수 파도의 9/10선과 스펙트럼선 사이의 두 교점에서의 파장값들의 평균을 구하여 결정하였다. 각 극성도 지수의 계산을 위해 최대흡수 파장을 최대흡수 진동수 [ $kK$  단위]로 환산해야 하며 이는 다음과 같이 계산한다.

$$v_{\max}[kK] = \frac{10000}{\lambda[\text{nm}]} \quad (2)$$

$\alpha$ 의 계산에는 kcal 단위의  $E_T$ 값이 필요하며 최대흡수 파장치로부터 다음과 같이 환산한다.

$$E_T[\text{kcal}] = \frac{2.861 \times 10^4}{\lambda[\text{nm}]} \quad (3)$$

### 결과 및 고찰

우선 hexane과 다음 각 용매들과의 50:50 부피비 혼합물의 극성도 지수들을 측정된 결과를 Table 1에 요약하였다: 1-propanol, 2-propanol, ethyl acetate, ethanol, methyl ethyl ketone, Acetonitrile은 hexane과 전혀 섞이지 않았기 때문에 acetonitrile 혼합용매에 대한 실험은 할 수 없었다. Methanol도 hexane과 잘 섞이지 않았으나 부피비로 methanol 70%, hexane 30%인 혼합용매는 단일상을 이루었으

므로 그 조성의 혼합용매에 대하여 실험하였다. Table 1에서 순수용매들의 극성도 지수값들은 문헌에 보고된 값들을 적은 것이다.

$\pi^*$ 값의 계산.  $\pi^*$ 값은 문헌에 보고된 바대로 다음과 같이 계산된다.

$$\pi^* = (v_0 - v_{\max})/s \quad (4)$$

$v_0$ 는 싸이클로헥산이 용매일 때의 최대흡수 진동수이며,  $s$ 는 통계적으로 결정된 각 용질의 감지도 지수(음의 값을 가짐)이며  $v_{\max}$ 는 측정용매에서의 최대흡수 진동수이다.  $v_0$ 와  $s$ 값은 각 용질에 대하여 문헌에 보고된 값을 이용하였고  $v_{\max}$ 는 이 연구에서 측정된 값이다. 각 용질에 의한  $\pi^*$ 값의 평균치를 최종값으로 구한다.

$\beta$ 의 계산. 수소결합을 받을 수 없는 용매들에 대해서 #14 용질(4-nitroaniline, 수소결합을 줄 수 있는 용질)의 최대흡수 진동수와 #6 용질(N,N-diethyl-4-nitroaniline, 수소결합을 줄 수 없는 용질)의 최대 흡수 진동수간에는 다음과 같은 관계가 알려져 있다<sup>17</sup>.

$$v(14)_{\max} = 1.035 v(6)_{\max} + 2.64 \quad (5)$$

본 연구에서 실험한 용매들에 대해서 상기 식과 측정된  $v(6)_{\max}$ 값으로부터  $v(14)_{\max, \text{calc}}$ 를 계산하고 이 계산치와 실측치( $v(14)_{\max, \text{meas}}$ )의 차이를 구한 다음,

$$\Delta\Delta v(14-6) = v(14)_{\max, \text{calc}} - v(14)_{\max, \text{meas}} \quad (6)$$

#14/#6 염료쌍에 의한  $\beta$ 값은 다음과 같이 계산한다<sup>17</sup>.

Table 1. Polarity parameters of pure solvents and mixed solvents with hexane

Solvent	Polarity	Pure solvent				Mixed solvent <sup>a</sup>			
		$\pi^*$	$\alpha$	$\beta$	$E_T$	$\pi^*$	$\beta$	$E_T$	$\alpha_{\text{me}}$
Hexane	-0.04	0	0	30.9	-	-	-	-	
1-Propanol	0.52	0.78	-	50.7	0.36	0.85	49.14	0.82	
2-Propanol	0.48	0.76	0.95	48.6	0.35	0.89	46.82	0.68	
Ethyl acetate	0.55	0	0.45	38.1	0.34	0.50	36.73	0	
Ethanol	0.54	0.83	0.77	51.9	0.39	0.81	50.41	0.88	
Methanol	0.60	0.93	0.62	55.5	0.50	0.69	51.64	0.86	
Methyl ethyl ketone	0.67	0.06	0.48	41.3	0.51	0.53	39.93	0.03	

<sup>a</sup>50 vol% in more polar solvent except for methanol/hexane mixture. 70 vol% methanol for methanol/hexane mixture.

$$\beta(14-6) = \Delta\Delta v(14-6)/2.80 \quad (7)$$

또한 수소결합을 받을 수 없는 용매들에 대해서 PNP (*p*-nitrophenol, 수소결합을 줄 수 있는 용질)의 최대흡수 진동수와 #1 용질(4-nitroanisole, 수소결합을 줄 수 없는 용질)의 최대흡수 진동수간에 다음과 같은 관계가 알려져 있다<sup>17</sup>.

$$v(\text{PNP})_{\text{max}} = 0.901 v(1)_{\text{max}} + 4.16 \quad (8)$$

본 연구에서 실험한 용매들에 대해서 상기식과 측정된  $v(1)_{\text{max}}$ 로부터  $v(\text{PNP})_{\text{max,calc}}$ 를 계산하고 이 계산치와 실측치의 차이를 구한 다음,

$$\Delta\Delta v(\text{PNP}-1) = v(\text{PNP})_{\text{max,calc}} - v(\text{PNP})_{\text{max}} \quad (9)$$

PNP/#1 염료쌍에 의한  $\beta$ 값은 다음과 같이 계산된다<sup>17</sup>.

$$\beta(\text{PNP}-1) = \Delta\Delta v(\text{PNP}-1)/(2.80 \times 0.825) \quad (10)$$

각 염료쌍에 의한  $\beta$ 값의 평균치를 최종값으로 구한다.

**$\alpha$ 의 계산.**  $\alpha$ 를 구하기 위해서는 이 연구에서 실제로 측정된  $E_T$ 값과  $\pi^*$ 값을 이용하여  $\pi^*$ ,  $E_T$ ,  $\alpha$ 간에 알려진 관계식으로부터  $\alpha$ 를 계산하여야 한다. 기존에 40개의 극성 및 비극성 순수용매에 대하여 알려진 식은<sup>16</sup> 그 상관계수가 썩 좋지 않으므로(상관계수, 0.984) 이 연구에서 사용했던 용매들에 대해서만 회귀분석을 다시하여 보았다. Ethyl acetate( $\alpha$ 가 0으로 정의됨)를 제외하고 6개의 용매에 대해서 다음과 같은 관계식을 얻었다.

$$\alpha_6 = -2.0028 - 0.8426 \pi^* + 0.0632 E_T \quad (11)$$

$n=6, r=0.991$

이 경우에 methanol이 좀 크게 벗어난 결과를 보였으므로 methanol을 제외하고 나머지 용매에 대

하여 회귀분석한 결과는 다음과 같다.

$$\alpha_5 = -2.1409 - 0.8941 \pi^* + 0.0671 E_T \quad (12)$$

$n=5, r=0.995$

이 연구에서 실험한 모든 혼합용매의  $\alpha$ 값은 상기한 대로  $\alpha_6$ 와  $\alpha_5$ 를 계산하여 그 평균값으로 하였다.

**극성도 지수의 보정.** Table 1을 잘 고찰하면  $\beta$ 와  $\alpha$ 값에서 범상치 않은 값들을 발견하게 된다. 예를 들면 순수한 1-propanol의 문헌에 보고된  $\alpha$ 값은 0.78인데 hexane과 50:50 혼합물인 경우의 실측치가 0.82이고, 순수한 ethyl acetate의 문헌치  $\beta$ 값은 0.45인데 hexane과 50:50 혼합물인 경우의 실측치가 0.50이다. 즉 순수한 극성용매의  $\alpha$ 나  $\beta$ 값이 비극성 용매인 hexane과 50:50으로 섞인 혼합용매의  $\alpha$ 나  $\beta$ 값보다 작은 경우가 관찰된 것이다. 또한 혼합용매의 값이 순수 극성용매의 값보다 크지는 않더라도 거의 근접하는 경향도 자주 보인다. 이것은 실제로 그러한 현상이 있을 수도 있고 또는 한정된 수의 염료에 의한 측정으로 본 연구에서 결정한 극성도 지수의 불확실성에 기인한 것일 수도 있다. 이 점을 확실하게 하기 위하여 본 연구에서 혼합용매 측정시 사용한 같은 염료들을 이용하여 몇 개의 순수용매에 대하여 극성도 지수들을 측정하여 문헌치와 비교한 것이 Table 2에 요약되어 있다. 표에서 보듯이 실측치와 문헌치간에는 상당한 차이가 있음을 알 수 있다. 문헌치는 이 연구에서보다 훨씬 많은 염료를 사용하고 또한 다양한 방법에 의해 평균적으로 결정한 값이므로 본 실측치와 다를 수 있다.

본 연구에서는 정상 액체 크로마토그래피에서 널리 사용되어지는 hexane/ethyl acetate계와 hexane/2-propanol계를 선정하여 전 용매조성에 대하여 극성도 지수값들을 측정하고 보정하기 전의 실험치를 Table 3과 Table 4에 정리하였다. 이 실측치는 기존의

Table 2. Comparison of measured polarity parameters vs. literature polarity parameters of selected pure organic solvents

Solvent	$\pi^*$		$\beta$		$\alpha$	
	Measured	literature	Measured	literature	Measured	literature
Hexane	-0.07	-0.04	0.105	0	-0.014	0
2-Propanol	0.508	0.48	0.794	0.95	0.645	0.76
Ethyl acetate	0.473	0.55	0.446	0.45	-	0

Table 3. Measured polarity parameters of mixed solvents composed of 2-propanol and hexane

$\phi^a$	$\pi^c$	$\alpha$	$\beta$
0.01	-0.071(0.074)	- <sup>b</sup>	0.359(0.293)
0.02	-0.036(0.066)	- <sup>b</sup>	0.416(0.291)
0.05	-0.006(0.061)	- <sup>b</sup>	0.616(0.159)
0.1	0.057(0.060)	0.681(0.019)	0.754(0.065)
0.2	0.138(0.074)	0.700(0.020)	0.837(0.008)
0.3	0.205(0.064)	0.717(0.021)	0.854(0.001)
0.4	0.277(0.058)	0.722(0.021)	0.874(0.013)
0.5	0.350(0.060)	0.675(0.019)	0.879(0.035)
0.6	0.393(0.060)	0.652(0.018)	0.878(0.055)
0.7	0.427(0.070)	0.645(0.018)	0.870(0.060)
0.8	0.454(0.071)	0.643(0.018)	0.855(0.050)
0.9	0.489(0.064)	0.652(0.018)	0.852(0.055)
1.0	0.508(0.065)	0.645(0.018)	0.794(0.032)

<sup>a</sup>Volume fraction of 2-propanol, <sup>b</sup> $E_T$  indicator I is insoluble in these solvents and  $\alpha$  is not estimated, <sup>c</sup>Standard deviations (five measurements for  $\pi^*$ , two measurements for  $\alpha$  and  $\beta$ ) of measured average values are given in parentheses.

Table 4. Measured polarity parameters of mixed solvents composed of ethyl acetate and hexane<sup>a</sup>

$\phi^b$	$\pi^*$	$\beta$
0.01	-0.068(0.071)	0.227(0.120)
0.02	-0.047(0.058)	0.310(0.128)
0.05	-0.019(0.049)	0.321(0.063)
0.1	0.106(0.045)	0.441(0.005)
0.2	0.193(0.044)	0.473(0.014)
0.3	0.250(0.033)	0.486(0.010)
0.4	0.295(0.030)	0.491(0.009)
0.5	0.329(0.024)	0.503(0.011)
0.6	0.363(0.024)	0.488(0.012)
0.7	0.396(0.035)	0.479(0.011)
0.8	0.424(0.030)	0.468(0.018)
0.9	0.450(0.038)	0.452(0.009)
1.0	0.473(0.037)	0.450(0.004)

<sup>a</sup> $\alpha$  values of hexane/ethyl acetate mixtures are defined 0, <sup>b</sup>Volume fraction of ethyl acetate, <sup>c</sup>Standard deviations (five measurements for  $\pi^*$ , two measurements for  $\beta$ ) of measured average values are given in parentheses.

문헌치와 일관성이 있는 값이 되도록 다음과 같은 방법으로 보정하였다.

순수한 hexane에서의 측정치와 문헌치를  $a_1$ ,  $a_2$ ,

Table 5. Adjusted polarity parameters of mixed solvents composed of 2-propanol and hexane

$\phi^c$	$\pi^*$	$\alpha$	$\beta$
0.01	-0.041	0.080 <sup>b</sup>	0.350
0.02	-0.009	0.160 <sup>b</sup>	0.429
0.05	0.018	0.401 <sup>b</sup>	0.705
0.1	0.074	0.802	0.895
0.2	0.147	0.823	1.009
0.3	0.207	0.843	1.032
0.4	0.272	0.849	1.060
0.5	0.338	0.795	1.067
0.6	0.377	0.768	1.065
0.7	0.407	0.760	1.054
0.8	0.431	0.758	1.034
0.9	0.463	0.757	1.029
1.0	0.48	0.760	0.95

<sup>a</sup>Volume fraction of 2-propanol, <sup>b</sup>Calculated under assumption that  $\alpha$  is linearly correlated with  $\phi$  over the range  $0 \leq \phi \leq 0.1$ .

순수한 극성용매에서의 측정치와 문헌치를  $b_1$ ,  $b_2$ 라고 하고 한 혼합용매에서의 실측치를  $x_1$ 이라 하면, 문헌의 극성도 지수 체계와 일관성이 있게 보정된 값  $x_2$ 는 다음과 같이 계산된다.

$$x_2 = a_2 + \frac{b_2 - a_2}{b_1 - a_1} (x_1 - a_1) \quad (13)$$

이것은 물론 기존의 문헌치와 이 연구의 실측치 사이에는 좋은 상관관계가 있음을 가정한 것으로 완전하지는 않지만 현실적으로 최선의 보정방법이다. 이와 같이 보정을 거친 극성도 지수값들은 Table 5와 Table 6에 요약 정리하였다.

Table 3과 4에 주어진 여러 염료 또는 염료착에 대한 측정간의 표준편차의 경향을 살펴보면 더 극성인 용매의 조성이 0에 가까울수록 표준편차가 큰 경향을 보인다. 극성용매 성분의 조성이 0일 때(즉 순수 hexane일 때) 각 극성도 지수는 0( $\alpha$ ,  $\beta$ 의 경우) 또는 0에 매우 가까운 값( $\pi^*$ 의 경우)이므로 극성용매의 조성이 0에 가까울수록 상대오차는 더욱 커진다. 특히  $\beta$ 의 경우에는 극성용매의 부피비가 0.1 이하인 영역에서 두 가지 측정간에 오차가 큰 경향을 보인다. 이는 중간 정도 내지 매우 높은 극성까지의 범위에 걸친 여러 염료 용질들이 극성이 낮은 용매의

Table 6. Adjusted polarity parameters of mixed solvents composed of ethyl acetate and hexane<sup>a</sup>

$\phi^b$	$\pi^*$	$\beta$
0.01	-0.038	0.161
0.02	-0.015	0.271
0.05	0.057	0.368
0.1	0.151	0.443
0.2	0.246	0.486
0.3	0.308	0.503
0.4	0.357	0.510
0.5	0.394	0.525
0.6	0.430	0.505
0.7	0.466	0.494
0.8	0.497	0.479
0.9	0.525	0.458
1.0	0.55	0.45

<sup>a</sup> $\alpha$  values of hexane/ethyl acetate mixtures are defined 0. <sup>b</sup>Volume fraction of ethyl acetate.

측정에서 보여주는 일반적인 경향이다<sup>9-11</sup>.

2-Propanol/hexane계와 ethyl acetate/hexane계에 대한 각 극성도 지수들의 용매조성에 따른 변화를 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 도시하였다. Table 5, 6과 Fig. 1, 2를 고찰하면 극성도 지수의 조성에 따른 변화 유형이 두 가지로 구별됨을 알 수 있다. 즉  $\pi^*$ 의 경우에는 순수 비극성용매에서 시작하여 점차 극성용매를 가함에 따라 처음에는 다소 급격히 극성도가 증가하고 차차 완만하게 증가하여 순수 극성용매에서 극성도가 최대로 되는 경향을 보이나,  $\alpha$ 와  $\beta$ 의 경우에는 순수 비극성용매에 극성용매를 가함에 따라 처음에는 매우 급격히 극성도가 증가하고 그 후 최대치에 이르렀다가 극성 용매의 조성이 더 증가하면 극성도가 오히려 감소하는 경향을 보인다.

이 연구에서 쓰인 염료들과 같이 어느 정도 극성을 지닌 용질이 혼합용매에 녹아 있을 때 혼합용매 중 더 극성인 성분이 선택적으로 용질 주위에 배위하려는 경향을 보일 것이다. 용질-용매간의 작용이 강한 경우일수록 극성용매 성분의 선택적 배위 효과는 더 클 것이다. 따라서 분산력과 쌍극자 및 유도쌍극자에 의한 상호작용( $\pi^*$ 로 대표됨)보다 훨씬 큰 수소결합 주고받기 상호작용( $\alpha$  및  $\beta$ )의 경우에 극성용매 성분의 선택적 배위효과가 훨씬 크며 따라서 순수 비극성용매에 극성용매를 첨가할 때 급격한

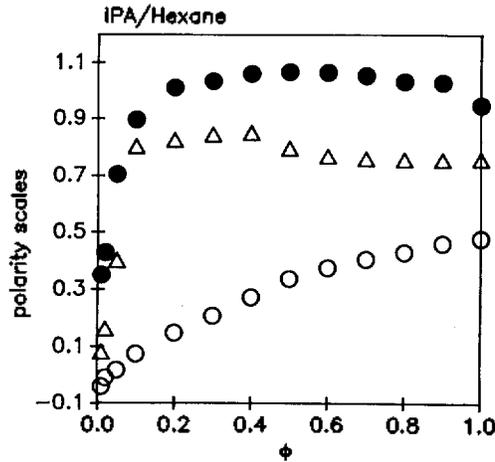


Fig. 1. Variation trends of polarity parameters ( $\pi^*$  (○),  $\beta$  (●) and  $\alpha$  (△)) of 2-propanol/hexane mixed solvents with respect to volume fraction of 2-propanol.

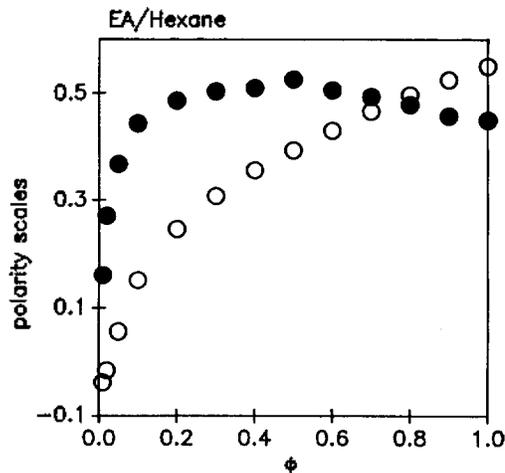


Fig. 2. Variation trends of polarity parameters ( $\pi^*$  (○) and  $\beta$  (●)) of ethyl acetate/hexane mixed solvents with respect to volume fraction of ethyl acetate.

극성도의 상승효과가  $\pi^*$ 의 경우보다  $\alpha$  및  $\beta$ 의 경우에 두드러진 것은 당연하다고 보겠다. 이러한 경향은 혼합용매의 각 극성도 잉여함수(excess function)를 비교해보면 더욱 확실하다.

이 연구에서 각 극성도의 잉여함수는 부피비를 근거로 정의하였으며<sup>16,18</sup>, 혼합용매의 측정 극성도에서 이상용액을 가정하여(극성도 대 조성 부피비의 그래프에서 직선적인 성질을 보임) 순수 비극성용

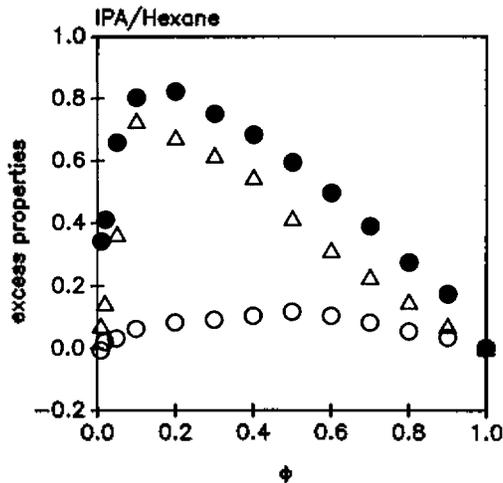


Fig. 3. Excess polarities ( $\pi^*$  (○),  $\beta$  (●), and  $\epsilon\alpha$  (△) of 2-propanol/hexane mixed solvents vs. volume fraction of 2-propanol.

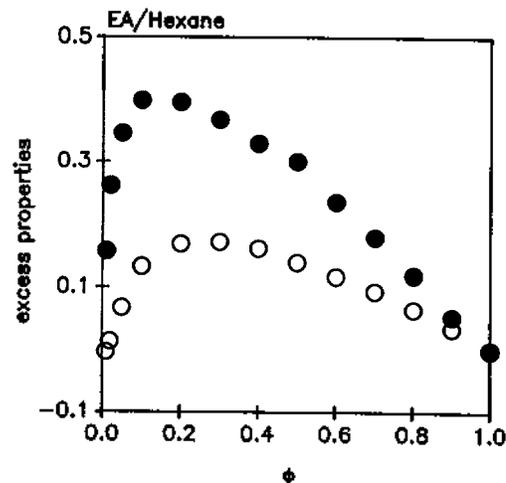


Fig. 4. Excess polarities ( $\pi^*$  (○) and  $\beta$  (●) of ethyl acetate/hexane mixed solvents vs. volume fraction of ethyl acetate.

매와 순수 극성용매로부터 계산한 가상 극성도를 뺀 값으로 다음과 같이 정의하였다.

$$x = x - (x_n + (x_p - x_n)\phi_p) \quad (14)$$

식 14에서  $x$ 는 잉여함수,  $x$ 는 혼합용매의 측정 극성도,  $x_n$ 은 순수 비극성 용매의 극성도,  $x_p$ 는 순수 극성용매의 극성도, 그리고  $\phi_p$ 는 극성용매의 조성 부피비이다. 2-Propanol/hexane계와 ethyl acetate/hexane계의 각 잉여극성도는 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 도시되어 있다. Fig. 3, 4에서 보듯이 전 용매조성에서  $\pi^*$ 보다는  $\alpha$ 나  $\beta$ 의 경우에서 잉여극성도값이 훨씬 크게 나타나는 것을 볼 수 있으며 최대 잉여극성도를 나타내는 극성용매의 부피비가  $\pi^*$ 의 경우보다  $\alpha$ 나  $\beta$ 의 경우에 더 작은 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 3과 Fig. 4를 비교해보면 2-propanol/hexane계의 잉여극성도값들이 ethyl acetate/hexane계의 값들보다 훨씬 큰 것을 볼 수 있는데 이것은 2-propanol이 ethyl acetate보다 극성이 크며 따라서 2-propanol/hexane계가 ethyl acetate/hexane계보다 이상용액에서 벗어나는 경향이 크다는 것을 의미한다.

이제  $\alpha$ ,  $\beta$ 의 경우에 나타나는 극대치에 대해서는 논의해본다. 혼합용매계는 조성에 따른 성질의 변화라는 관점에서 크게 두 가지 범주로 나누어 생각할 수 있다<sup>19,20</sup>. 첫째 범주는 조성이 한 순수용매에서

점차로 다른 순수용매로 변화할 때 성질이 극대 또는 극소를 지나는 용매계들이고, 둘째 범주는 단순한 증가나 감소의 유형을 나타내는 용매계들이다. 첫 번째 경우는 비극성용매와 극성용매가 섞일 경우에 수소결합과 같이 강력한 용매작용을 대표하는 극성도 지수의 변화에서 흔히 관찰된다<sup>19-21</sup>. 이 연구에서 사용된 용매계들은  $\pi^*$ 의 관점에서는 둘째 범주에 속하고  $\alpha$  및  $\beta$ 의 관점에서는 첫째 범주에 속한다.

혼합용매가 어느 정도 극성을 띤 용질을 배워할 때 극성용매의 조성이 증가할수록 용질의 주위환경이 더 극성으로 되므로 혼합용매의 극성도가 증가하는 것은 당연하다. 그런데 비극성용매에 극성용매가 섞일 경우 극성용매 분자들은 용질배위의 과정에서 두 가지 상반되는 행동을 병행한다. 첫째는 용질주위에 선택적으로 배워하여 강한 용질-용매 상호작용을 유발하는 것이고, 다른 하나는 또다른 극성용매 분자와 만나 이합체 또는 다합체를 이루며 강한 용매-용매 상호작용을 유발하는 것이다. 2-Propanol의 경우에는 이합체 또는 다합체는 내부적으로 수소결합을 주고 받아 안정화되므로 용질과는 수소결합을 주거나 받는 작용을 거의 할 수 없다고 생각된다. 또 ethyl acetate의 경우에는 이합체나 다합체에서 내부적으로 수소결합을 할 수는 없지만 내부적으로 극성이 큰 작용기부분에서 결속할 것이

Table 7. Correlation coefficients for linear correlation of the adjusted polarity scale against an individual polarity scale based on each dye (dye pair)

Solvent system	Polarity scale	Dye (dye pair)	Correlation coefficient (r)
2-Propanol/hexane	$\pi^*$	# 1	0.995
	$\pi^*$	# 2	0.998
	$\pi^*$	# 6	0.998
	$\pi^*$	# 32	0.999
	$\pi^*$	# 45	0.996
	$\beta$	# 1/PNP	0.907
	$\beta$	# 6/# 14	0.996
Ethyl acetate/hexane	$\pi^*$	# 1	0.997
	$\pi^*$	# 2	0.998
	$\pi^*$	# 6	0.999
	$\pi^*$	# 32	0.999
	$\pi^*$	# 45	0.999
	$\beta$	# 1/PNP	0.900
	$\beta$	# 6/# 14	0.993

며 수소결합을 받을 수 있는 이들 작용기가 내부로 감추어지므로 역시 용질과의 수소결합 작용능력이 격감할 것이다. 극성용매의 조성이 묽을 경우에는 엔트로피 면에서 이합체 또는 다합체를 이루는 것이 매우 불리한 과정이기 때문에 극성용매 분자는 강한 용질-용매 상호작용을 할 수 있는 단량체 형태로 존재한다. 그러나 극성용매의 조성이 증가함에 따라 이합체 또는 다합체를 이루는 것이 쉬워지며 조성이 어느 한계를 넘어서면 단량체로 존재하는 극성용매의 농도가 오히려 감소하는 시점에 이르게 되며 용질이 느끼는 극성도도 감소하게 된다.

이상의 논의에서 보듯이 본 연구에서 결정한 각 혼합용매의 극성도 지수 변화 경향은 구성 용매성분의 화학적 성질에서 예측할 수 있는 경향을 잘 따르므로 기존의 문헌치와의 일관성을 고려하여 극성도 지수 결정과정에서 도입한 보정과정의 합리적임을 보여주는 것이라 할 수 있다. 기존의 문헌치와 이 연구의 실측치 사이에 좋은 직선적 상관관계가 있음을 가정하였는데 본 연구의 최종 보정치와 극성도의 결정에 쓰인 각 지시용질에 의한 개개의 극성도치 사이에 좋은 상관관계가 있다면 상기의 가정도 타당성을 인정할 수 있을 것이다. 따라서 두 가지 이상의 염료 또는 염료쌍을 사용하여 구한  $\pi^*$ 와  $\beta$ 에 대해서 최종 보정치와 개개 측정치간의 직선적

상관성을 조사하여 그 상관계수를 Table 7에 요약하였다. Table 7에서 최종 보정치와 개개 측정치간의 직선적 상관성이 전반적으로 우수한 것을 볼 수 있다. 특히  $\pi^*$ 의 경우에는 모든 개개 용질에 대하여 대단히 우수한 직선상관성을 보임으로써  $\pi^*$ 의 측정에는 임의로 두개 정도의 용질만 사용하여 측정한 평균값을 본 연구에서 제안한대로 보정하면 기존의  $\pi^*$  체계와 일관성이 있는 자료를 얻을 수 있음을 알게 되었다. 다만  $\beta$ 의 측정에서 한 가지 방법(# 1/PNP 염료쌍)이 조금 낮은 직선상관성을 보임으로써  $\beta$ 의 결정에는 앞으로 보완의 필요성이 보인다. 또한  $\alpha$ 의 결정에는 한 가지 방법만을 사용하였으므로 역시 보완이 필요하다고 생각된다. 그에 필요한 염료들은 상업적으로 구하기 힘들고 제조법도 잘 알려져 있지 않아서 보완연구는 상당한 시일을 요할 것 같다. 본 연구에서 구한 극성도값들은 각 용매계의 화학적 성질과 잘 부합하는 경향을 보임으로써 큰 오차를 내포하고 있지 않다고 본다. 이 연구에서 구한 혼합용매들의 극성도 지수를 이용하여 정상 액체 크로마토그래피에서의 선형 용매화에너지 비교연구법의 적용에 관한 연구가 진행 중이다.

본 연구는 1992년 인하대학교 연구비와 1992년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모 과제 학

술연구 조성비에 의하여 지원되었음.

### 인 용 문 헌

1. C. Reichardt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **4**, 29 (1965).
2. C. Reichardt, "Solvent Effects in Organic Chemistry", Velag-Chemie: New York, U.S.A., 1979.
3. E. Grundwald and S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948).
4. M. Gielen and J. Nasielski, *J. Organomet. Chem.*, **1**, 173 (1964).
5. A. Berson, Z. Hamlet, and W. A. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 297 (1962).
6. E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3253 (1958).
7. K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, and F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 1 (1963).
8. B. P. Johnson, M. G. Khaledi, and J. G. Dorsey, *Anal. Chem.*, **58**, 2354 (1986).
9. M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, and R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6027 (1977).
10. M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, and R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 485 (1981).
11. R. W. Taft, J. L. M. Abboud, M. J. Kamlet, and M. H. Abraham, *J. Soln. Chem.*, **14**, 153 (1985).
12. M. J. Kamlet and R. W. Taft, *Acta Chem. Scandinavia*, **39B**, 611 (1985).
13. P. C. Sadek, P. W. Carr, R. M. Doherty, M. J. Kamlet, R. W. Taft, and M. H. Abraham, *Anal. Chem.*, **57**, 2971 (1985).
14. P. W. Carr, R. M. Doherty, M. J. Kamlet, R. W. Taft, W. Melander, and C. Horvath, *Anal. Chem.*, **58**, 2674 (1986).
15. D. E. Leahy, P. W. Carr, R. s. Pearlman, R. W. Taft, and M. J. Kamlet, *Chromatographia*, **21**, 473 (1986).
16. W. J. Cheong and P. W. Carr, *Anal. Chem.*, **60**, 830 (1988).
17. M. J. Kamlet and R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 377 (1976).
18. M. J. Davis and G. Douhert, *Thermochim. Acta*, **104**, 203 (1986).
19. T. M. Krygowskik, C. Reichardt, R. K. Wrona, C. Wyszomirska, and U. Zielkowska, *J. Chem. Research (S)*, **1983**, 116 (1983).
20. H. Langhals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **21**, 724 (1982).
21. Z. B. Maksimovic, C. Reichardt, A. Spiric, *Z. Anal. Chem.*, **270**, 100 (1974).