

물 용매계에서의 초미세 상호작용

이미녕·김태관·이성기·박윤창 ★
성균관대학교 자연과학부 화학전공
(2005. 2. 14 접수, 2005. 3. 2 승인)

The hyperfine interaction in water-solvent system

Mi-Nyeong Lee, Tae-Kwan Kim, Sung-Ki Lee and Yoon-Chang Park ★

Department of Chemistry, Sungkyunkwan University, 300 Chunchum-dong, Jangan-gu, Suwon 440-746, Korea
(Received Feb. 14, 2005, Accepted March 2, 2005)

요 약 : 물-용매계에서 용매의 물분율 변화에 따른 di-*t*-butyl nitroxide (DTBN)의 N hyperfine coupling 상수(a_N)를 EPR spectroscopy에 의하여 측정하였다. 아세톤, dimethylsulfoxide (DMSO), methanol, ethanol 그리고 1-propanol과 같이 서로 다른 값의 극성도를 갖는 용액들을 용매로서 사용하여 연구하였다. 물-용매계에서 DTBN의 a_N 값으로부터 용매화 평형에 대한 평형상수값을 계산하였고, 또한 몰전이 에너지 (E_T) 값을 용매의 흡수스펙트럼 실험결과로부터 계산하여 제시하였다. 물-용매계에서 용매의 물분율에 대한 a_N 값들을 도시한 결과 물-DMSO, 물-ethanol과 물-1-propanol계의 경우에는 직선으로부터 약간의 음의 편차가 관측되었으나, 물-아세톤과 물-methanol계의 경우에는 거의 직선적인 관계가 있음을 알 수 있었다. 물-아세톤계의 경우 $\eta \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 흡수파장 (λ)은 아세톤의 물분율과 비례하여 증가하였다. 물-아세톤과 물-DMSO계에서 $\eta \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 λ 값들이 증가함에 따라 a_N 값들은 감소하였으며 이들 값들은 온도에 의하여 거의 영향을 받지 않고 있어 DTBN 라디칼들이 이러한 용매내에서 안정된 전자구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

Abstracts : The N hyperfine coupling constants (a_N) of di-*t*-butyl nitroxide (DTBN) radicals in water-solvent system were measured with EPR spectroscopy. Various kinds of the solvents with different polarity such as acetone, dimethylsulfoxide (DMSO), methanol, ethanol and 1-propanol were applied and studied. Equilibrium constants for the solvation equilibrium and the solvent parameters (E_T , molar transition energy) of various water-solvent system were obtained from the experimental results and are presented. The a_N values were plotted as a function of mole fraction of the solvent. In case of water-DMSO, water-ethanol and water-1-propanol system, slight negative deviations from the straight line were observed. In water-acetone system, the absorption wavelength (λ) due to $\eta \rightarrow \pi^*$ transition increased linearly with the increase of mole fraction of acetone. The relationship between a_N of DTBN and λ due to $\eta \rightarrow \pi^*$ transition in water-acetone and water-DMSO system was examined. It was found that the electronic structure of the nitroxide radicals is stabilized from the fact that the N hyperfine coupling constants of DTBN radicals are greatly unaffected in the environment of water-solvent system.

Key words : di-*tert*-butyl nitroxide, solvent-solvent system, water-solvent system, hyperfine coupling

1. 서 론

Di-tert-butyl nitroxide (DTBN) 라디칼은 산소에 대하여 대단히 안정하고, 약간 가열하여도 분해하지 않으며 많은 극성용매와 비극성용매에 대하여도 안정하여 흔히 "Spin Label"로 사용된다.^{1,2} 외부 자기장의 세기가 H일 때 DTBN 라디칼에 대한 Spin Hamiltonian은 식(1)과 같이 주어진다.³

$$H = g\beta S_z H + a S_z I_z \quad (1)$$

식(1)에서 첫번째항은 외부에서 걸어준 자기장과 전자의 자기모멘트 사이의 상호작용에 의해 일어나는 것이다. 여기서 S_z 는 외부 자기장 방향으로 전자스핀각운동량의 성분에 대한 연산자이며, β 는 Bohr magneton, H는 외부자기장 그리고 g는 단위가 없는 인자로 DTBN 라디칼의 경우 그 값은 2.006이다.⁴

식(1)에서 두번째항은 짝지워져 있지 않은 전자의 자기모멘트와 ^{14}N 핵의 자기모멘트와의 상호작용에 의한 것이다. 이 항에서 I_z 는 외부자기장에 대한 핵스핀각운동량의 부분을 나타내며, a는 등방성의 hyperfine coupling 상수를 나타낸다. 이 상수는 전자의 자기모멘트와 ^{14}N 핵의 자기모멘트 사이의 상호작용 세기의 척도가 된다. DTBN 라디칼의 경우, 전자스핀 양자수 S_z 는 1/2이며, 핵스핀양자수 I는 1이므로 $\Delta M_s = 1$, $\Delta M_I = 0$ 인 선택규칙을 적용하면 식(2)와 같이 주어진다.

$$h \nu = g\beta H + a M_I \quad (2)$$

식(2)에서 h는 Planck 상수이고, ν 는 적용되는 전자기파 복사선의 진동수이다. M_I 는 0, ± 1 의 값을 가지므로 DTBN 라디칼의 Electron Paramagnetic Resonance (EPR) 스펙트럼은 간격이 똑같은 3개의 선으로 나타나게 되며, 이것으로부터 a의 값을 실험적으로 구할 수 있다. a의 값은 사용한 용매에 따라 다르게 되며 만일 DTBN 분자가 물과 어떤 용매로 된 용액속으로 움직일 때 물과 용매사이에 강한 상호작용이 없다면 a는 (3)과 같은 식으로 나타내어진다.⁶

$$a = X_{\text{용매}} a_{\text{용매}} + X_{\text{물}} a_{\text{물}} \quad (3)$$

식(3)에서 X는 처음에 혼합된 물과 용매의 양을 몰분율로 나타낸 것이다. 등방성의 hyperfine coupling 상수 a는 용매의 극성과 관계가 있으며 nitroxide 라디칼을 갖고 있는 diphenyl nitroxide, α -tertbutyl nitroxide 등의 화합물들은 용매의 극성에 매우 민감한 것으로 알려져 있다.⁶ 그러나 지금까지는 단일 용매에 대한 연구가 이루어져 있을 뿐 어떤 용매와 또 다른 용매가 섞여 있는 용액에서의 초미세 상호작용에 대한 연구는 이루어져 있지 않고 있다. 사용되는 용매중 하나를 물로 하고 극성이 서로 다른 또 하나의 용매를 사용하여 물-용매계를 이루어 이 용액에서 DTBN의 N hyperfine coupling 상수(a_N)를 구하여 물-용매계에서의 초미세 상호작용을 알아보는 것은 매우 흥미 있는 일이라 할 수 있다. 만일 용매와 물 사이에 강한 상호작용이 일어난다면 혼합된 용매계에서 용매분자와 라디칼 사이의 상호작용은 순수한 용매에서의 경우와는 다를 것으로 예상된다. 따라서 용매들간의 상호작용이 DTBN 라디칼의 질소원자에 대한 a_N 값에 영향을 미칠 것이다. 본 연구에서는 DTBN 라디칼의 질소에 대한 a_N 값이 물-용매계에서 용매의 몰분율에 따라 어떻게 변하는가를 알아보고, 또한 a_N 값에 영향을 주는 용매분자와 라디칼간의 상호작용 요인을 알아보고자 하였다.

한편 EPR 실험으로부터 구한 a_N 값과 UV/Vis 스펙트럼으로부터 구한 $\eta \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 흡수파장 λ_{max} 사이의 연관성에 대한 연구 등을 수행하여 물-용매계에서의 DTBN의 초미세 상호작용에 관하여 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

Di-tert-butyl nitroxide (DTBN) 라디칼은 Aldrich사 GR급을 사용하였다. Di-methyl sulfoxide (DMSO), methanol, ethanol, 1-propanol 및 acetone 등도 Aldrich사 GR급의 시약을 사용하였다.

EPR spectrometer는 Bruker사 ER031 X-band Spectrometer를 사용하였고 UV/Vis spectrophotometer는 Schmatz사의 UV-240을 사용하였다.

먼저 실험에 필요한 용매의 혼합용액은 각 용매들의 물분율을 고려하여 두 가지 용매를 혼합하여 만들었다.

EPR 스펙트럼을 보다 좋게 얻기 위하여 이 용액들에 약간의 N_2 기체를 불어 넣어 주었다. DTBN 라디칼을 아주 낮은 농도 (약 10^{-3} M)로 묶힌 뒤 마이크로 피펫을 이용하여 적당한 양을 일정하게 모든 용액에 가하였다. 이렇게 만들어진 용액들은 EPR 스펙트럼 분석을 하기 위하여 1 mm 모세관에 1~2 cm 정도의 길이로 채웠다. 이 모세관은 깨어지기 쉬우므로 다시 3 mm 파이렉스관에 넣은 후 EPR 실험을 하였다.

상온에서의 EPR 실험조건은 다음과 같았다.

-
- Magnetic field modulation : 0.32 Gpp
- Microwave frequency : 9.78 GHz
- Microwave power : 12 dB, 12.6 mW
- Time constant : 100 s.
- Scan time : 1000 s.
- Mid range : 3464 G

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. EPR 스펙트럼 분석

Nitroxide 라디칼을 갖고 있는 화합물들은 카르보닐기를 제외한 다른 작용기를 갖고 있을 경우 그 전자구조가 안정한 것으로 알려져 있으며,⁵ 따라서 이러한 안정한 전자구조에 의해 hyperfine coupling 상수도 nitroxide 라디칼의 종류에 의하여 크게 영향을 받지 않을 것으로 예상된다. 그러나 EPR 분석에 있어서 등방성의 hyperfine coupling 상수는 라디칼이 녹아있는 용매의 종류에 따라 매우 잘 변화한다.⁶ 이러한 변화는 용매의 극성과 관계가 있으며 nitroxide 라디칼 계통의 diphenyl nitroxide⁷⁻⁹, di-tert-butyl nitroxide^{10,11}, tert-butyl aminyloxide^{12,13} 등, 모두 이 변화에 매우 민감하다.

Fig. 1은 물과 dimethyl sulfoxide (DMSO) 용매에서 DTBN 라디칼의 EPR 스펙트럼을 보여주고 있다.

그림에서 보는 바와 같이 물에서의 DTBN 라디칼의 hyperfine coupling 상수, a_N 값이 DMSO에서의 a_N 값보다 크다는 것을 알 수 있다. Nitroxide 라디칼은 Scheme 1에 나타난 바와 같이 두 가지 주요한 공명구조를 가지며, 이들의 상대적인 기여도에 따라 a_N 값이 변하게 되는데 이것은 용매의 극성과 관련이 있음을 알 수 있다.¹⁰

a_N 값은 질소의 π 궤도함수의 스핀밀도에도 의존하여 식(4)와 같이 표시될 수 있다.¹⁴

$$a_N = 8/3 \pi g \beta_N \beta_N \quad | \quad \psi(0) \quad |^2 \quad (4)$$

식(4)에서 $| \quad \psi(0) \quad |^2$ 은 질소핵에서 짝지워져 있지 않은 전자의 스핀밀도이고, g 와 g_N 은 각각 전자와 핵의 g 인자이며, β_N 은 핵의 magneton이다. 이 식으로부터 a_N 값이 질소핵에서의 스핀밀도에 비례함을 알 수 있다. 질소핵에서의 스핀밀도의 크기는 nitroxide 라디칼의 구조적 요인과도 상관이 있게 된다.

Scheme 1의 (a)와 (b) 두 구조 중 어느 구조가 더 유리한 구조일 것인가는 용매의 극성뿐만 아니라 수소결합능력도 중요한 기여를 하게 되며, 이에 따라 질소핵에서의 스핀밀도의 크기도 결정된다 하겠다. 산소에 고립된 전자를 갖는 (a)구조보다는 (b)구조가 수소결합에 더 유리하게 될 것이다.^{15,16}

물이 용매로 사용될 경우 물 분자에 있는 수소는 DTBN 라디칼의 산소와 비교적 강한 수소결합을 이루어 DTBN 라디칼의 산소에는 전자밀도가 증가하고 질소에서는 스핀밀도가 증가하게 되어 a_N 값이 커지게 된다. 그러나 물보다 상대적으로 극성이 적은 DMSO나 아세톤의 경우에는 아세톤이나 DMSO에 있는 수소가 DTBN 라디칼의 산소와 결합하여 수소결합을 이루어 비교적 안정한 형태의 여섯고리 화합물을 형성할 수 있으나 물의 경우보다는 약한 수소결합을 하게 되어 DTBN 라디칼의 질소원자에서의 스핀밀도가 물의 경우보다는 적을 것으로 예상되며 Fig. 2와 3에서 보는 바와 같이 실제 실험결과와 일치하고 있다.

극성이 큰 물과 상대적으로 극성이 적은 DMSO나 아세톤으로 된 물-DMSO 또는 물-아세톤계에서 극성이 적은 용매인 DMSO나 아세톤의 몰분율이 증가할수록 Fig. 2와 3에서 보는 바와 같이 a_N 값이 감소하고 있다.

한편 DMSO나 아세톤에 비하여 극성이 크고 DTBN 라디칼과 수소결합을 잘 이룰 수 있는 methanol이나 ethanol이 물-용매계에서 용매로 사용될 경우 DMSO나 아세톤에 비하여 큰 값의 a_N 값을 나타내는 것을 알 수 있다.

a_N 값은 용매의 극성 뿐만 아니라 유전상수,^{7,17} 용매의 쌍극자모멘트⁶ 등과도 연관이 있다. Kosower^{18,19}는 긴 파장에서 분자간 전하이동 전이를 일으키는 1-ethyl-4-methoxy carbonyl pyridinium iodide를 모델로 하여 용매 변화에 따른 hypsochromic shift (Blue shift) 현상을 측정하였고, 극성 parameter, Z가 다음과 같이 표시될 수 있다고 하였으며 Z는 몰전이에너지, E_T (kcal/mol)로도 표시될 수 있다.

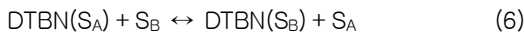
$$E_T(\text{kcal/mol}) = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \cdot N$$

$$= 1.196 \times 10^{-2} \bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$= Z \quad (5)$$

식(5)에서 h 는 planck 상수, c 는 빛의 속도, $\bar{\nu}$ 는 전자 전이를 일으키는 광자의 파수이며, N 은 아보가드로수이다. 용매의 극성은 이온쌍을 갖는 용매 전자의 바닥상태에서의 안정도에 의존한다. 만일 용매의 바닥상태에 있는 이온쌍이 들뜬 상태의 라디칼쌍에 비해 안정도 효과가 강하면 Z값이 커지게 된다. 그러므로 Z값은 용매의 극성정도를 나타내며 결국 이 값이 커질수록 용매의 극성은 커진다는 것을 알 수 있다. Kosower의 극성 parameter, Z는 온도에도 의존하여 높은 온도에서는 용매들사이의 상호작용이 적어지므로 온도가 올라감에 따라 Z값이 감소한다. 따라서 높은 온도에서는 용매의 극성이 감소하게 되어 a_N 값이 감소하게 될 것이다. Fig. 2와 3에서 보는 바와 같이 물-용매계에서 용매의 종류와 관계없이 온도가 증가하게 되면 a_N 값이 감소함을 알 수 있다.

한편, DTBN 라디칼의 용매화 과정은 다음과 같이 표현될 수 있다.



식(6)에서 S_A 는 극성이 작은 용매이고, S_B 는 극성이 큰 용매이다. Frankel 등²⁰은 a_N 값을 이용하여 위의 용매화 과정에 대한 평형상수, K를 구하는 방법을 다음과 같이 제시하였다.

$$a_N = 1/2 [a_N(S_A) + a_N(S_B)] + 1/2 [(K\alpha - 1) / (K\alpha + 1)] [a_N(S_B) - a_N(S_A)] \quad (7)$$

식(7)에서 $a_N(S_A)$, $a_N(S_B)$ 는 각각 S_A , S_B 의 순수한 용매에 대한 DTBN 라디칼의 a_N 값이며, α 는 이들의 농도비 ($\alpha = [S_A] / [S_B]$), K는 평형상수이다.

식(7)을 이용하여 여러 가지 용매에 대한 K값을 Table 1에 나타내었다. 평형상수 값이 크면 클수록 식(6)에서 반응은 오른쪽으로 진행하게 되어 a_N 값이 크면 클수록 DTBN 라디칼이 극성이 큰 용매와 잘 결합한다는 것을 알 수 있다.

3.2. UV/Vis 스펙트럼의 분석

용매내에서 DTBN 라디칼의 a_N 값과 용매에서의 $\eta \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 흡수파장 λ_{max} 를 비교하기 위하여

용매들의 UV/Vis 스펙트럼을 구하여 알아보았다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 물-DMSO계에서, $h \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 λ_{max} 이 DMSO의 물분율이 증가함에 따라 증가하는 현상 (Red shift)을 볼 수 있었으며, 또한 물-아세톤계의 경우에도 아세톤의 물분율이 증가함에 따라 λ_{max} 값이 비례하여 증가하고 있는 것을 알 수 있었다. 그러나 물-아세톤계의 경우에는 λ_{max} 값과 아세톤의 물분율은 거의 직선적으로 비례하고 있으나 물-DMSO의 경우에는 직선으로부터 약간 음의 편차를 보이고 있다. 결국, 용매의 극성이 증가할수록 λ_{max} 이 감소하여 $h \rightarrow \pi^*$ 전이는 짧은 파장쪽의 Blue shift가 일어난다는 것을 의미한다.

DMSO에 있어서 산소와 2중결합을 이루고 있는 황원자와 아세톤의 산소와 2중결합을 하고 있는 탄소원자는 똑같이 전기음성도의 크기가 2.5로서 DMSO와 아세톤의 극성도가 거의 같을 것으로 예상된다 하겠으나 λ_{max} 값을 비교하여 볼 때 DMSO의 경우가 아세톤의 경우보다 훨씬 적어 DMSO의 극성이 아세톤의 경우보다 더 클 것으로 예측할 수 있다. Fig. 7은 물-DMSO계에서 DMSO의 물분율에 따라 여러 온도에서 측정된 hyperfine coupling 상수 값과 λ_{max} 값 ($\eta \rightarrow \pi^*$ 전이)과의 관계를 보여주고 있다. 물-아세톤계의 경우에는 a_N 의 값이 λ_{max} 가 증가함에 따라 거의 직선적으로 반비례하여 감소하고 있음을 알 수 있으나 물-DMSO계의 경우에는 역시 음의 편차를 보이고 있다 (Fig. 8). 온도에 따른 뚜렷한 변화는 발견할 수 없었으나 대체로 온도가 증가함에 따라 hyperfine coupling 상수 값이 약간 감소하고 있음을 알 수 있었다. 물-아세톤 계에서도 유사한 결과를 얻었으며 특히 이 경우에는 hyperfine coupling 상수의 값이 λ_{max} 값에 반비례하고 있음을 알 수 있었다. Table 2에는 실험에 사용된 용매들의 λ_{max} 값들로부터 계산된 몰전이 에너지 (ET) 값을 보이고 있다. Table 2에서 보는 바와 같이 몰전이 에너지 값이 극성이 강한 용매에서 크게 되어 H₂O가 가장 큰 값을 보이며 DMSO의 경우 가장 적은 값을 보이는 것을 알 수 있으며 결국 hyperfine coupling 상수의 값이 증가하면 몰전이 에너지 값이 증가함을 나타낸다.

4. 결 론

물-용매계에서 물보다 극성이 적은 용매의 농도가 증가하여 물분율이 커지게 될 경우, DTBN 라디칼의 hyperfine coupling 상수 값 (a_N)이 감소하는 경향을 보였다. 물-용매계에서 용매가 아세톤과 methanol일 경우에는 용매의 물분율에 비례하여 a_N 값들이 직선적으로 감소하는 경향을 보였으며 용매가 DMSO, ethanol, 1-propanol인 경우에는 직선식으로부터 약간의 음의 편차를 나타내었다.

이러한 현상은 용매와 DTBN 라디칼간의 수소결합이 a_N 값에 영향을 나타내기 때문으로 판단된다.

물-아세톤계의 경우 $\eta \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 흡수파장 (λ)이 아세톤 물분율과 거의 비례하여 증가하였으나 물-DMSO계의 경우에는 역시 약간의 음의 편차를 보이고 있었다.

λ_{max} 값과 a_N 값과의 상관관계를 규명하기 위하여 λ_{max} 값에 따른 a_N 값을 도시한 결과 물-아세톤계의 경우 a_N 값에 거의 직선적으로 비례하여 감소하였으나 물-DMSO계의 경우에는 비교적 큰 음의 편차를 나타내었다.

a_N 값들은 용매에 관계없이 온도변화에 따라 크게 변하지 않아 DTBN 라디칼들이 비교적 안정된 전자구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 성균학술연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 학교당국에 감사드립니다.

참고 문헌

1. M. P. Watts, R. E. Van Reet and M. P. Eastman, *J. Chem. Edu.*, **50**, 287(1973).
2. E. G. Rozanstev, "Free Nitroxyl Radicals", Plenum Press, New York, 1970.
3. J. E. Wertz and J. R. Bolton, "Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Application", McGraw-Hill, New York, 1972.
4. O. H. Griffith, D. W. Conell and H. M. McConell, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2909(1965).
5. I. Novak, L. J. Harrison, B. Kovak and L. M. Pratt, *J. Org. Chem.*, **69**(22), 7628(2004).

6. S. M. Matter and A. D. Stephens, *Chem. Phys. Letters*, **347**, 189(2001).
7. Y. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 260(1962).
8. K. Mukai, H. Nishiguchi, K. Ishizu, Y. Deguchi and H. Takai, *ibid.*, **40**, 2731(1967).
9. T. Kawamura, S. Matsunami and T. Yonezawa, *ibid.*, **40**, 1111(1967).
10. B. R. Knauer and J. J. Napier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 4395(1976).
11. H. Takase, K. Morihashi and O. Kikuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**(12), 3511(1991).
12. Th. A. J. W. Wajier, A. Mackor and Th. J. de Boer, *Tetrahedron*, **25**, 175(1969).
13. G. Stout and J. B. F. N. Engberts, *J. Org. Chem.*, **39**, 3800(1974).
14. A. Carrington and A. D. McLachlan, "Introduction to Magnetic Resonance", Harper and Row, New York, p. 14, 1967.
15. Y. Y. Lin and R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 891(1971).
16. A. H. Cohen and B. M. Hoffman, *ibid.*, **95**, 891(1971).
17. K. Umemoto, Y. Deguchi and H. Takaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 560(1963).
18. E. M. Kosower, "An Introduction to Physical Organic Chemistry", p. 293, Willy, New York, London, Sydney, 1968.
19. E. M. Kosower, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 3253(1958), *J. Chem. Phys.*, **61**, 230(1964).
20. J. Gendell, J. H. Freed and K. Frankel, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2832(1962).

Table 1. Equilibrium constants, K, for the solvation equilibrium

Water-DMSO system

Xd	T	293K	303K	313K	323K
0.1		4.10×10^1	3.87×10^1	3.31×10^1	2.94×10^1
0.3		1.72×10^0	1.61×10^0	1.67×10^0	1.61×10^0
0.5		2.50×10^{-1}	1.81×10^{-1}	2.47×10^{-1}	1.81×10^{-1}
0.7		5.03×10^{-2}	2.30×10^{-2}	2.60×10^{-2}	0.44×10^{-2}
0.9		0.11×10^{-2}	0.06×10^{-2}	-	-

Water-Acetone system

Xa	T	283K	293K	303K	313K	323K
0.1		6.00×10^1	5.66×10^1	5.74×10^1	4.90×10^1	4.32×10^1
0.3		2.78×10^0	2.84×10^0	3.01×10^0	2.49×10^0	2.41×10^0
0.5		5.23×10^{-1}	4.13×10^{-1}	5.23×10^{-1}	4.22×10^{-1}	4.60×10^{-1}
0.7		8.75×10^{-2}	11.3×10^{-2}	11.5×10^{-2}	11.1×10^{-2}	13.2×10^{-2}
0.9		1.12×10^{-2}	2.92×10^{-2}	1.03×10^{-2}	0.59×10^{-2}	1.02×10^{-2}

Water-Methanol system

Xm	T	283K	293K	303K	313K	323K
0.1		0.86×10^2	1.14×10^2	2.36×10^2	1.92×10^2	0.66×10^2
0.3		0.49×10^1	0.11×10^1	0.67×10^1	0.81×10^1	0.63×10^1
0.5		0.74×10^0	1.28×10^0	1.23×10^0	1.12×10^0	1.07×10^0

0.7	1.05×10^{-1}	1.83×10^{-1}	3.19×10^{-1}	2.98×10^{-1}	2.82×10^{-1}
0.9	0.27×10^{-2}	2.85×10^{-2}	3.28×10^{-2}	3.49×10^{-2}	3.67×10^{-2}

Water-Ethanol system

Xe _T	283K	293K	303K	313K	323K
0.1	1.01×10^2	0.69×10^2	1.79×10^2	1.41×10^2	0.63×10^2
0.3	1.77×10^0	1.76×10^0	1.63×10^0	1.69×10^0	1.53×10^0
0.5	3.88×10^{-1}	3.00×10^{-1}	2.59×10^{-1}	3.39×10^{-1}	3.25×10^{-1}
0.7	7.37×10^{-2}	7.41×10^{-2}	5.65×10^{-2}	8.57×10^{-2}	7.25×10^{-2}
0.9	0.46×10^{-2}	0.60×10^{-2}	0.31×10^{-2}	0.71×10^{-2}	0.29×10^{-2}

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)31-290-7062 Fax : +82+(0)31-290-7062

E-mail: ycpark@chem.skku.ac.kr

Water-1-Propanol system

Xp _T	283K	293K	303K	313K	323K
0.1	1.06×10^1	1.05×10^1	1.20×10^1	1.17×10^1	0.96×10^1
0.3	0.89×10^0	0.96×10^0	0.83×10^0	0.83×10^0	0.77×10^0
0.5	1.96×10^{-1}	2.15×10^{-1}	1.99×10^{-1}	2.06×10^{-1}	1.79×10^{-1}
0.7	4.80×10^{-2}	5.16×10^{-2}	4.35×10^{-2}	3.67×10^{-2}	3.55×10^{-2}
0.9	0.44×10^{-2}	0.36×10^{-2}	0.46×10^{-2}	0.46×10^{-2}	0.14×10^{-2}

Table 2. Calculated Molar Transition Energy (E_T, kcal/mol)

Solvent	E _T	Solvent	E _T
H ₂ O	63.1	Methanol	55.5
Acetone	42.2	Ethanol	51.9
DMSO	45.0	1-propanol	50.7