

정상 액체크로마토그래피에서의 선형 용매화에너지 비교법 연구 I

崔長德 · 鄭元朝

인하대학교 이과대학 화학과

(1993. 11. 10 접수)

Linear Solvation Energy Comparison Study in Normal Phase Liquid Chromatography I

Jang Duck Choi and Won Jo Cheong*

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

(Received November 10, 1993)

요 약. 정상 액체크로마토그래피에서의 선형 용매화에너지 비교법 연구를 시도하였다. 용매를 고정시키고 여러 용질의 $\ln k'$ 와 용질의 극성도 지수간의 상관관계를 조사한 회귀분석의 결과를 보면, 상관계수는 정상 액체크로마토그래피의 용질 머무름 메카니즘상의 복잡성으로 인하여 역상 액체크로마토그래피의 경우보다 낮은 결과를 보였고, 회귀계수의 용매조성 부피비(ϕ)에 따른 경향을 조사하여 정지상의 모든 극성도가 이동상의 그것보다 크며 그 극성도 차이는 극성이 더 큰 용매의 ϕ 가 증가함에 따라 감소하는 경향을 관찰하였다. 주어진 컬럼과 한 용질에 대해서 여러 다른 조성의 용매를 고려하여 수행한 $\ln k'$ 와 용매 극성도 지수간의 다중 회귀분석은 용매 극성도 지수간의 직선상관성으로 인하여 의미있는 결과를 얻을 수 없었고, 대신 $\ln k'$ 에 π^* 간의 회귀분석은 용질 머무름 예측의 유용성이 있는 직선상관성을 주었으며 이것은 $\ln k'$ 에 ϕ 간의 직선상관성보다 우수하였다.

ABSTRACT. We tried to apply the linear solvation energy comparison method to solute retention in normal phase liquid chromatography. Correlation coefficients of regression of $\ln k'$ collected in a fixed eluent against solute polarity indices have proven to be lower than those obtained from reversed phase liquid chromatography data. This event can be attributed to complexity of solute retention process in normal phase liquid chromatography. We concluded from the regression results that each specific polarity of the stationary phase is greater than that of the mobile phase and that the difference in each polarity between the stationary phase and the mobile phase decreases as the volume fraction(ϕ) of the more polar solvent in the mobile phase increases. Correlations of $\ln k'$ of a single solute against solvent polarity indices have proven to be meaningless owing to covariance among the solvent polarity indices. Instead, a good linear relationship between $\ln k'$ and solvent π^* was observed, and its linearity is better than that between $\ln k'$ and ϕ .

서 론

선형 용매화에너지 비교 연구법은 광범위한 물리 화학적 성질에 대한 용매효과의 규명이라는 관점에서, 원리적으로는 근본적인 이론에 기인하고, 방법적으로는 직관과 실험적 편의에 치중한 반경험적 연구방법이다. 그럼에도 불구하고 용질-용매간의 상

호작용을 명확하고 근원적 의미를 갖는 독립적인 여러 향으로 분리 취급함으로써 얻어지는 각 항의 계수가 근본이론과 명쾌하게 부합하는 화학적 의미를 갖는다. 용질-용매 짝에 대해 정의되는 값들 예를 들면 반응속도, 평형상수, 용해도, 분배상수, 분광학적 흡수 진동수, 그리고 크로마토그래피에서의 용질

의 머무름 지수 등 광범위한 성질을 설명하는데 일관된 용매 극성도 지수가 사용되기 위해서는 용질-용매간의 각종 특징적인 상호작용에 대해 용매의 극성도 지수를 정의할 필요가 있다. 각종 극성도 지수를 구하기 위해 사용되는 방법의 수(또는 염료 용질의 수)를 최소화하여 그 결과의 평균치를 최종 극성도 지수로 결정하는 방법론을 채택하여 Kamlet, Taft 등은¹⁻³ 새로운 용매 극성도 지수 체계를 확립하였다. 이 방법에 의한 연구를 선형 용매화에너지 비교연구법(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 표현될 수 있다.

$$P = P_0 + A(V_2/100)\delta_1^2 + B\pi_1^*\pi_2^* + C\alpha_1\beta_{m,2} + D\beta_1\alpha_{m,2} \quad (1)$$

식 (1)에서 첨자 1은 용매, 첨자 2는 용질을 의미하고, 첫째 항은 회귀분석상의 절편이고, 둘째 항은 용매내에 용질을 수용하기 위한 용질크기의 빈 공간(동공)을 만드는데 필요한 에너지, 셋째 항은 용질-용매간의 쌍극자 및 쌍극자-유발쌍극자 상호작용, 마지막 두 항은 용질-용매간의 수소결합에 의한 상호작용에 해당한다. 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), δ_1 는 용매의 solubility parameter, π_1^* , π_2^* 는 각각 용매와 용질의 극성/편극성 지수, α_1 , $\alpha_{m,2}$ 는 각각 용매와 단량체 용질의 수소결합 주개 산도 지수, 그리고 β_1 , $\beta_{m,2}$ 는 각각 용매와 단량체 용질의 수소결합 받개 염기도 지수이다. P_0 , A , B , C 등은 회귀분석 계수들이다.

용질이 하나로 고정된 시스템의 용매효과(예를 들면 한 용질의 용매에 따른 용해도의 변화)를 규명하는 경우에는 식 (1)은 다음과 같이 간소화된다.

$$P = P_0 + A'\delta_1^2 + B'\pi_1^* + C'\alpha_1 + D'\beta_1 \quad (2)$$

(2)식에 근거하여 조사된 많은 시스템에 대해서 매우 좋은 선형적인 상관관계가 관찰되었으며, 결정된 계수들(A' , B' , C' , D')의 부호와 크기가 화학적인 기대치와 잘 부합하였다^{3,4}.

또한 용매가 고정된 시스템에서 많은 용질이 보여주는 성질 P 를 규명하는 경우에는 식 (1)은 식 (3)과 같이 간소화한다.

$$P = P_0 + A''V_2/100 + B''\pi_2^* + C''\alpha_{m,2} + D''\beta_{m,2} \quad (3)$$

상온에서 고체의 꼴로 존재하거나 액체이더라도 특이한 물성 때문에 극성도의 측정이 불가능한 용질의 경우는 경험적으로 일정한 규칙에 따라 계산으로 구할 수 있다⁵. 수소결합을 이룰 수 있는 용매를 용질로 사용할 경우에 용질로서의 α , β 값은, 이웃 분자와 수소결합으로 얽혀 있는 형태에 대해 정의된 용매로서의 값들과 다르며 단량체 형태로 존재한다는 의미에서 $\alpha_{m,2}$, $\beta_{m,2}$ 와 같이 표현한다. 이들도 경험적으로 얻어진 일정한 규칙에 따라 계산할 수 있다⁵.

(2)식과 (3)식은 반응속도, 용해도, 물과 옥탄올 사이의 용질 분배계수, 분광학적 흡수에너지, GC 및 LC에서의 용질 머무름 지수 등 광범위한 분야에 걸쳐 상관관계 및 화학적인 의미 해석면에서 매우 성공적인 성과를 거두었다³⁻⁵. 최근에 식 (2), (3)은 역상 액체크로마토그래피 시스템에도 매우 성공적으로 적용되었다⁶⁻¹¹. 이때 P 는 $\ln k'$ (용질 머무름 지수의 자연대수값)이 된다. 정상 액체크로마토그래피에 대해서 같은 종류의 연구는 시도된 바 없다. 단 정상 액체크로마토그래피에 쓰이는 순수용매들의 eluotropic strength 및 용질의 adsorption energy를 각각 용매와 용질의 극성도 지수들로 회귀분석한 연구는 보고된 바 있다¹¹.

이 연구의 목적은 선형 용매화에너지 비교법을 정상 액체크로마토그래피 시스템에 적용하기 위하여 선택용질들의 컬럼내 머무름 시간을 측정하고 이 자료들이 기존의 일반적 이론에 부합하는가 조사하며 경우에 따라 새로운 이론적 전개를 시도하는 것이다. 이러한 연구가 아직까지 이루어지지 못한데는 몇 가지 이유가 있다. 첫째, 선형 용매화에너지 비교연구법은 그 역사는 오래된 것이나, 주요대상 분야가 용해도, 반응속도, 분배상수, solvatochromism 등이었고, 크로마토그래피에의 응용은 최근에 와서야 이루어졌다. 둘째, 정상 크로마토그래피에서의 용질 머무름 메커니즘은 역상 크로마토그래피에서의 경우와는 달리 복잡하고 다양하여 연구하기가 까다

롭다. 즉 역상 크로마토그래피에서는 이동상의 성질이 용질 머무름에 결정적인 역할을 하지만 정상 크로마토그래피에서는 이동상과 정지상이 엇비슷한 정도를 기여하며 특히, 용질과 정지상 간의 특수한 화학작용이 큰 변수로서 작용한다. 셋째, 정상 크로마토그래피 혼합용매의 극성도 지수 측정은 이의 측정에 익숙한 기존 연구자들의 관심분야가 아니었으며, 크로마토그래피 전문가들은 선형 용매화에너지 비교연구법을 정상 크로마토그래피에 적용해 보고자 하여도 필요한 극성도 지수 자료를 구할 수 없었다. 정상 크로마토그래피 혼합용매의 극성도 지수 측정은 최근 Cheong¹² 등에 의한 연구에서 보고되었다. Hurtubise¹³ 등은 본 연구에서 사용한 용매제와 매우 유사한 용매제(2-propanol/heptane 및 ethyl acetate/heptane 용매제)에 대하여 1-naphthol과 1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthol 등 두 용질에 의한 최대흡수광의 진동수 차이를 측정, 보고하였으며 이는 용매의 수소결합 받게 염기도의 척도로 볼 수 있지만 Kamlet/Taft 극성도 지수 체계와는 다르므로 본 연구에서 활용하지는 않았다.

크로마토그래피에서의 용질 머무름 지수의 대수 값은(lnk') 용질-정지상간 상호작용에너지와 용질-이동상간 상호작용에너지의 차이에 해당하므로 선형 용매화에너지 관계는 다음과 같다⁷.

$$\ln k' = \ln k'_0 + M(\delta_m^2 - \delta_s^2)V_2/100 + S(\pi_m^* - \pi_m^*) + B(\alpha_s - \alpha_m)\beta_2 + A(\beta_s - \beta_m)\alpha_2 \quad (4)$$

식 (4)에서 첨자 *s*는 정지상을 *m*은 이동상을 의미하고 lnk'₀'는 절편, *M*, *S*, *B*, *A*는 양의 값을 갖는 회귀분석 계수이다. 한 일정한 컬럼 및 고정된 이동상을 사용하는 시스템을 고려하면 식 (4)는 식 (5)와 같이 간소화한다.

$$\ln k' = I + mV_2/100 + s\pi_m^* + b\beta_2 + a\alpha_2 \quad (5)$$

I, *m*, *s*, *b*, *a*는 lnk'₀대 용질 극성도 지수간의 다중회귀 분석계수들이다. 한 일정한 컬럼과 고정된 용질을 고려하고 이동상의 조성을 변화시켜 용질 머무름 지수를 측정하는 경우의 선형 용매화에너지 관계식은 다음과 같다.

$$\ln k' = I' + m'\delta_m^2 + s'\pi_m^* + b'\alpha_m + a'\beta_m \quad (6)$$

식 (5), (6)의 유도에서는 정지상의 극성도는 어떠한 경우에도 변화가 없음을 가정하고 있다. 역상 액체크로마토그래피의 경우에는 식 (5)의 유용성이 이미 잘 입증되어 있다⁶⁻¹⁰. 식 (6)의 경우에 대한 연구는 미흡한 상태다. 정상 액체크로마토그래피의 경우에는 식 (5), (6) 어느 것에 의한 연구도 보고된 바 없다.

실 험

시약 및 용매. 용질로 쓴 시약들은 Aldrich사 일급시약을 정제없이 사용하였다. 크로마토그래피 용매로는 Fihser사의 HPLC용 hexane과 2-propanol, ethyl acetate를 한번 membrane filter로 거른 후 정제없이 사용하였다.

실험장치. 액체크로마토그래피에 사용한 실험장치는 영인 HPLC9500 시스템으로서 M910 펌프와 M710 UV/VIS absorbance detector, Rheodyne 7125 injector(10 μl loop), D520B computing integrator로 구성된 것을 사용하였다. HPLC 컬럼은 250×4.6 mm, 5 μm 규격인 Nucleosil silica column(Alltech Associates, U.S.A.)을 사용하였다. 컬럼 외부에 water jacket를 설치하고 RCS-20 저온항온조(Lauda, Germany)의 물을 순환시켜 25.0±0.1℃로 유지하였다.

실 험. Ethyl acetate/hexane계와 2-propanol/hexane계의 두 가지 정상 액체크로마토그래피 용매제를 선정하였다. 용매의 조성을 변화시키면서 각 조성에 대해서 일련의 용질들의 머무름 지수를 측정하였는데 ethyl acetate/hexane계에 대해서는 ethyl acetate(EA) 부피비로 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5인 조성에 대해 실험하였고 2-propanol/hexane계에 대하여는 2-propanol(IPA) 부피비로 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2인 조성에 대하여 실험하였다. 이와 같은 용매 조성범위는 여러 용질의 머무름 시간의 측정에 있어서 어느 정도 정확성을 기할 수 있을 정도로 긴 머무름 시간을 갖는 조건에서 정해진 것이다. 용질은 2-propanol에 녹여 만든 용액의 형태로 주입하였고, 컬럼의 void volume를 결정하기 위해 injection에 의한 용매 peak를 사용하거나 peak가 불분명할 때는 CCl₄를 주입하여 관찰되는 CCl₄ peak를 이용하였다. 용매의 유속은 1.0

ml/min으로 유지하였다. 용질은 한 번에 한 가지씩 순서대로 주입하여 머무름 시간을 관찰하였다. 한 용매에 대한 실험이 완료되면 2-propanol을 흘려주어 컬럼을 세척한 후 다음 용매로 30분 이상 통과시키고 새 용매가 컬럼내 포화되게 한 다음 그 용매에 대한 실험을 시작하였다. 용질의 용량인자 k' (capacity factor, 머무름 지수)은 다음과 같이 계산하였다.

$$k' = (t_R - t_0)/t_0 \quad (7)$$

t_R 는 용질의 머무름 시간, t_0 는 용매의 머무름 시간이다.

결과 및 고찰

측정된 용질 용량인자(k')의 대수의 값은 두 가지 방법으로 취급하였다. 첫째는 각 용매조성에 대하여 $\ln k'$ 대 용질 극성도 지수간의 다중회귀 분석(식 5 참조)이고 둘째는 한 용질에 대하여 $\ln k'$ 대 용매 극성도 지수간의 다중회귀 분석(식 6 참조)이다. 첫째 범주에 관련하여 용질의 극성도 지수가 필요하며

Table 1. Solute polarity parameters

Solute	$V_2/100$	π_2^*	α_2	β_2
Propiophenone	0.788	0.88	0	0.49
Benzylacetone	0.984	1.22	0.04	0.58
4-bromophenol	0.669	0.79	0.69	0.23
Perylene	1.415	1.00	0	0.30
Triphenylene	1.227	0.90	0	0.25
2,3-benzofluorene	1.222	0.76	0	0.26
2,2'-biquinoline	1.642	1.84	0	1.28
Hydrocinnamionitrile	0.786	1.29	0	0.41
Phenol	0.536	0.72	0.61	0.33
Acetophenone	0.690	0.90	0	0.49
Benzylbenzoate	1.139	1.32	0	0.50
1,3-dinitrobenzene	0.771	1.06	0	0.55
Acridine	0.996	1.02	0	0.64
3-chloroaniline	0.652	0.78	0.20	0.40
Aniline	0.562	0.73	0.16	0.50
3-phenyl-1-propanol	0.830	0.956	0.33	0.55
<i>m</i> -nitroaniline	0.702	1.15	0.39	0.46
<i>p</i> -nitroaniline	0.702	1.25	0.47	0.48
Benzamide	0.676	0.94	0.49	0.75
<i>N,N</i> -dimethylbenzylamine	0.855	0.75	0	0.67
Benzoic acid	0.650	0.74	0.75	0.40
3-bromophenylacetic acid	0.881	1.39	0.67	0.45

Table 1에 요약되어 있다. Table 1 중에 마지막 네 용질은 실리카 컬럼에서 잘 용출하지 않아 용량인자(k') 자료는 거의 측정할 수 없었다. 둘째 범주에 관련하여 용매의 극성도 지수가 필요하며 이 자료는 Table 2 및 3에 수록하였다.

$\ln k'$ 대 용질 극성도 지수간의 회귀분석. 고정된 용매 조성에 대하여 얻은 여러 용질의 용량인자(머무름 지수)의 대수값과 용질의 극성도 지수간의 회귀분석 결과는 Table 4에 요약되어 있다. Table 4를 살펴보면 각 용매조성에서 전반적으로 상관관계가 좋지 않음을 알 수 있다. 상관계수가 0.9 이상인 경우는 2-propanol/hexane 용매계 중에서 2-propanol의 부피비가 0.05인 경우 하나 뿐이고 그 이외에는 모두 0.9 이하이다. 2-Propanol/hexane계의 상관관계가 ethylacetate/hexane계의 그것보다 우수한 경

Table 2. Solvent polarity parameters of the ethyl acetate/hexane system

ϕ^a	π^*	α	β	$\delta^2/100^b$
0.01	-0.378	0	0.161	0.531
0.02	-0.015	0	0.271	0.534
0.05	0.057	0	0.368	0.542
0.1	0.151	0	0.443	0.555
0.2	0.246	0	0.486	0.582
0.3	0.308	0	0.503	0.608
0.4	0.357	0	0.509	0.634
0.5	0.394	0	0.525	0.661

^aVolume fraction of ethyl acetate; ^bCalculated based on δ^2 data of pure solvents assuming a linear relationship between δ^2 of mixed solvents and ϕ .

Table 3. Solvent polarity parameters of the 2-propanol/hexane system

ϕ^a	π^*	α	β	$\delta^2/100^b$
0.01	-0.408	0.080	0.350	0.537
0.02	-0.941	0.160	0.429	0.545
0.05	0.175	0.410	0.705	0.568
0.07	0.040	0.567	0.781	0.584
0.10	0.074	0.802	0.895	0.608
0.15	0.111	0.812	0.952	0.648
0.20	0.147	0.823	1.009	0.687

^aVolume fraction of ethyl acetate; ^bCalculated based on δ^2 data of pure solvents assuming a linear relationship between δ^2 of mixed solvents and ϕ .

Table 4. Regression results of correlation of $\ln k'$ vs. solute polarity parameters^a

System	ϕ^b	F^c	m^d	s^d	a^d	b^d	r^d	n^d
EA/HX	0.01	1.582 (1.177)	-4.041 (1.079)	3.680 (1.129)	-	2.023 (1.368)	0.8228	15
	0.02	1.416 (1.222)	-3.719 (1.111)	3.098 (1.124)	-	2.354 (1.349)	0.8030	17
	0.05	1.237 (1.168)	-3.364 (1.062)	2.447 (1.074)	-	1.611 (1.289)	0.7661	17
	0.10	0.458 (1.058)	-3.105 (0.970)	2.365 (0.930)	-	1.505 (1.136)	0.7807	18
	0.20	0.426 (0.995)	-2.384 (0.821)	1.774 (0.788)	-	1.122 (0.962)	0.7471	18
	0.30	-0.507 (1.063)	-2.261 (0.975)	1.537 (0.935)	-	1.399 (1.101)	0.6937	19
	0.40	-0.813 (1.118)	-2.100 (1.027)	1.356 (0.984)	-	1.333 (1.159)	0.6517	19
	0.50	-1.129 (1.057)	-1.941 (0.970)	1.207 (0.930)	-	1.179 (1.095)	0.6388	19
IPA/HX	0.01	1.071 (1.055)	-3.903 (0.951)	0.883 (1.422)	3.102 (1.144)	2.195 (1.491)	0.8953	17
	0.02	0.843 (0.942)	-3.856 (0.849)	0.994 (1.269)	2.439 (1.021)	1.857 (1.331)	0.8994	17
	0.05	0.163 (0.893)	-4.047 (0.815)	1.493 (1.068)	2.251 (0.916)	1.888 (1.115)	0.9084	19
	0.07	0.211 (0.873)	-3.941 (0.797)	1.346 (1.045)	1.480 (0.896)	1.762 (1.090)	0.8924	19
	0.10	0.328 (0.905)	-3.478 (0.815)	0.783 (1.219)	0.298 (0.980)	1.617 (1.278)	0.8378	17
	0.15	0.078 (0.993)	-3.389 (0.906)	0.739 (1.188)	0.579 (1.019)	1.793 (1.240)	0.8104	19
	0.20	-0.141 (0.875)	-3.402 (0.799)	0.968 (1.048)	0.140 (0.898)	1.563 (1.093)	0.8251	19

^aBased on equation (5); ^bVolume fraction of more polar solvent; ^cCorrelation coefficient; ^dNumber of data points; ^eStandard deviations are given in parentheses; ^fEA; ethyl acetate, IPA; 2-propanol, HX; hexane.

향을 보이는데 이것은 2-propanol/hexane 용매제에서 ethyl acetate/hexane제와 비교하여 하나 많은 수의 독립변수로 다중회귀분석했기 때문으로 사료된다. Ethyl acetate/hexane 용매는 α 값이 0으로 정의되므로 용질의 β 와의 작용이 없으므로 용질 β 를 다중회귀분석 독립변수에서 제외한 것이다.

가장 좋은 상관관계를 보여주는 2-propanol의 부피비가 0.05인 용매에 대하여 회귀분석한 결과를 이용하여 계산한 $\ln k'$ 값과 실험에서 구한 $\ln k'$ 값간의 상관정도를 Fig. 1에 도시하였다. 비교 목적으로 ethyl acetate의 부피비가 0.1인 용매에서의 회귀분석을 이용한 계산치 $\ln k'$ 와 측정치 $\ln k'$ 의 상관정도를

보여주는 그림을 Fig. 2에 나타내었다. 이와 같이 상관계수가 보통 0.95 이상인 액상 액체크로마토그래피의 선형 용매화에너지 비교연구⁶⁻¹⁰와 달리 정상 액체크로마토그래피의 선형 용매화에너지 비교 회귀분석의 상관계수가 낮은 것은 정상 액체크로마토그래피의 상대적 복잡성이 반영된 결과로 본다. 즉 식 (4)에서 식 (5)로(또는 식 (6)으로) 넘어가는 과정에서 세운 가정이 정상 액체크로마토그래피에서는 적합하지 않음을 의미한다. 역상 액체크로마토그래피에서는 이동상의 조성 변화에 따라서 정지상의 극성도는 거의 변화하지 않는다고 가정하는 것이 무리가 아니다¹⁴⁻²⁰. 역상 액체크로마토그래피의 정

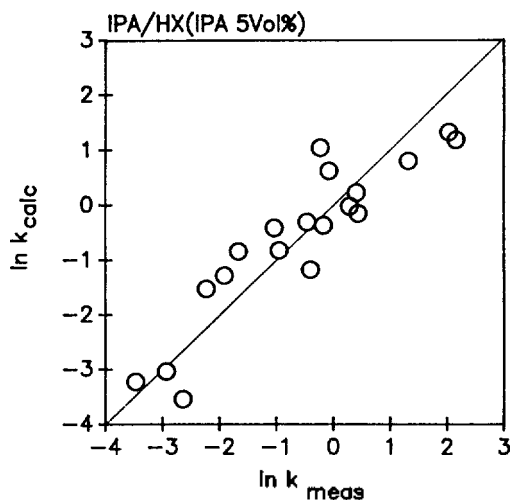


Fig. 1. Correlation of calculated $\ln k'$ against measured $\ln k'$ for the retention data collected in the eluent composed of 5 volume % 2-propanol and 95% hexane.

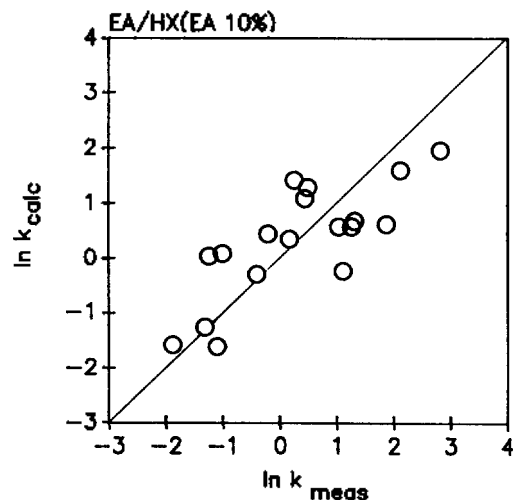


Fig. 2. Correlation of calculated $\ln k'$ against measured $\ln k'$ for the retention data collected in the eluent composed of 10 volume % ethyl acetate and 90% hexane.

지상은 긴 사슬(C18)을 가진 리간드와 그 리간드에 함침한 이동상으로 구성되며 이것은 제법 두꺼운 층을 이루어 하나의 완전한 상으로 볼 수 있고, 함침한 이동상은 주로 이동상 중 더 비극성인 용매성분으로 되어 있어서 정지상은 전체적으로 이동상보다 극성도가 낮게 유지되며 정지상의 극성도는 이동상의 조성 변화에도 큰 영향을 받지 않고 거의 일정한 수준으로 유지된다.

정상 액체크로마토그래피에서의 정지상의 범주를 정의하기는 매우 까다롭다. Snyder²¹ 등은 용질의 머무름은 본질적으로 정지상의 활성 흡착자리에 대한 용질 및 이동상의 흡착 상호작용에너지 차이에 의하여 결정되며 그외 다른 요인들은 대체적으로 상쇄된다고 하였는데, 이 개념은 정지상의 정의를 확실하게 하는 것을 요구하지 않는다. 본 연구에서는 용질 머무름을 용질-이동상 및 용질-정지상간의 상호작용의 세기로 설명하므로 분명한 정지상의 정의가 필요하다. 이동상이 직접 실리카 표면과 접촉한다. 실리카 표면에는 부분적으로 매우 극성이 큰 silanol 반응기가 분포되어 있다. 이 silanol 반응기에는 이동상 중 극성이 큰 용매 성분이 선택적으로 흡착될 것이다. 표면의 다른 부분도 어느 정도 극성도를 지니므로 이동상 중 극성이 큰 용매 성분이 우선적

으로 표면에 흡착될 것이다. 선택적으로 실리카 표면에 흡착되는 용매층과 실리카 표면 자체가 함께 정지상을 이룬다고 보아야 할 것인데, 이동상의 조성변화에 따라서 흡착되는 용매층의 조성이 어떻게 변화할 것인지 또 용질에 따라 모양과 크기가 다른데 이 용질이 정지상과 어떻게 작용할 것인지, 정지상의 두께를 어떻게 잡을 것인지 등 관점에 따라 달라질 수 있는 변수가 많다.

Table 4에서 각 회귀분석 계수의 부호를 살펴보면 m 값은 음의 값, s , a , b 값은 모두 양의 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 역상 액체크로마토그래피의 경우에 보고된 결과(m 은 양수, s , a , b 는 음수)와 비교해서 정반대이다. 식 (4)를 참고하여 정상 액체크로마토그래피에서는 역상 액체크로마토그래피에서와는 정반대로 다음과 같은 것이 성립함을 알 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta(\delta^2) &= \delta_s^2 - \delta_m^2, & m &= -M\Delta(\delta^2) < 0, & \delta_s^2 &> \delta_m^2 \\ \Delta\pi^* &= \pi_s^* - \pi_m^* & s &= S\Delta\pi^* > 0, & \pi_s^* &> \pi_m^* \\ \Delta\beta &= \beta_s - \beta_m & a &= A\Delta\beta > 0, & \beta_s &> \beta_m \\ \Delta\alpha &= \alpha_s - \alpha_m & b &= B\Delta\alpha > 0, & \alpha_s &> \alpha_m \end{aligned}$$

즉 정지상에서의 모든 극성도가 이동상에서의 그것보다 크다는 것을 의미한다. δ^2 을 제외한 다른 극성도가 이동상에서보다 정지상에서 크다는 것은 정

상 액체크로마토그래피의 정의가 바로 그것임을 고려하면 쉽게 이해할 수 있다. 정지상의 δ^2 이 이동상의 δ^2 보다 크다는 것은 정지상에서의 δ^2 이 의미하는 바를 잘 이해해야 설명할 수 있다. 어느 상의 δ^2 은 그 상에 한 용질을 수용할 때 그 상에서 깨어지는 용매간 결합에너지의 크기, 즉 동공 생성에너지의 크기와 직접적인 관계가 있으며 용매의 δ^2 과 용질의 크기와의 곱이 바로 동공 생성에너지가 된다. 용질이 이동상에서 정지상 표면으로 전이하여 흡착할 때 정지상에서는 이미 흡착되었던 극성 용매분자가 축출되는 과정이 병행된다. 그 극성 용매분자는 정지상과 이루던 강한 극성 상호작용을 잃으며 축출되는

용매분자의 양은 흡착되는 용질의 크기에 비례할 것이므로 이때에 소실되는 정지상-극성 용매분자간의 극성 상호작용에너지가 고정상에서의 동공 생성 에너지로 작용하는 효과가 있을 것이다. 매우 극성이 큰 정지상 표면에 흡착된 극성용매를 축출하려면 큰 에너지가 소모될 것이므로 정지상의 동공 생성에너지는 극성이 낮은 이동상에서 용질이 존재할 자리를 마련하는데 필요한 동공 생성에너지보다 클 것이다.

Fig. 1과 2를 관찰하여 직선성에서 크게 벗어나는 용질들을 제외하고 다중회귀분석을 재시행하여 그 결과를 Table 5에 요약하였다. 2-Propanol/hexane 용매계에서는 propiophenone, perylene, phenol, p-

Table 5. Regression results of correlation of $\ln k'$ vs. solute polarity parameters excluding some outlier solutes^a

System	ϕ	I	m	s	a	b	r	n
EA/HX	0.01	1.348 (0.879)	-4.300 (0.781)	4.136 (0.822)	-	2.621 (1.171)	0.9348	11
	0.02	1.300 (0.723)	-4.031 (0.636)	3.484 (0.648)	-	2.315 (0.907)	0.9490	12
	0.05	1.335 (0.831)	-3.694 (0.730)	2.673 (0.744)	-	1.613 (1.042)	0.9147	12
	0.10	0.622 (0.813)	-3.377 (0.721)	2.673 (0.744)	-	1.607 (0.964)	0.9101	13
	0.20	-0.294 (0.646)	-2.629 (0.573)	1.894 (0.557)	-	1.159 (0.766)	0.6937	19
	0.30	-0.348 (1.000)	-2.419 (0.9871)	1.532 (0.962)	-	1.789 (1.117)	0.8148	14
	0.40	-0.625 (1.081)	-2.268 (0.960)	1.335 (0.933)	-	1.706 (1.208)	0.7753	14
	0.50	-0.996 (1.001)	-2.094 (0.988)	1.215 (0.963)	-	1.542 (1.118)	0.7724	14
IPA/HX	0.01	1.897 (0.942)	-4.641 (0.928)	0.279 (1.216)	3.552 (1.005)	3.267 (1.311)	0.9347	14
	0.02	1.623 (0.910)	-4.659 (0.797)	0.474 (1.044)	2.800 (0.941)	2.933 (1.126)	0.9431	14
	0.05	1.224 (0.658)	-4.696 (0.650)	0.487 (0.815)	2.015 (0.719)	3.071 (0.810)	0.9603	15
	0.07	1.208 (0.707)	-4.556 (0.698)	0.475 (0.875)	1.306 (0.772)	2.777 (0.870)	0.9453	15
	0.10	1.097 (0.750)	-4.281 (0.738)	0.274 (0.967)	0.663 (0.971)	2.686 (1.043)	0.9206	14
	0.15	1.241 (0.791)	-3.958 (0.782)	-0.417 (0.979)	0.318 (0.864)	2.995 (0.974)	0.9101	15
	0.20	0.867 (0.713)	-3.929 (0.705)	-0.007 (0.883)	-0.088 (0.779)	2.608 (0.878)	0.9127	15

^aSee footnotes of Table 4.

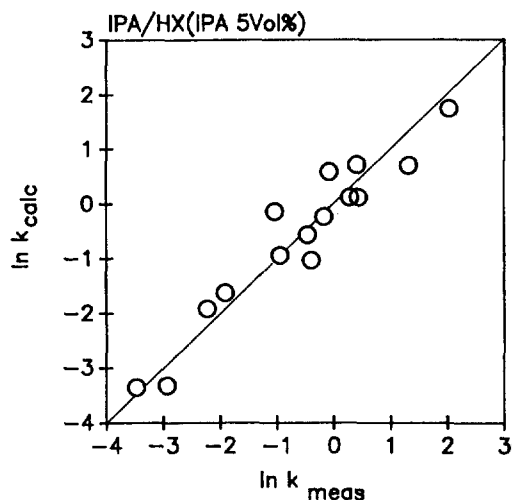


Fig. 3. Correlation of calculated $\ln k'$ against measured $\ln k'$ using retention data collected in the eluent of 5 volume % 2-propanol and 95% hexane excluding four outlier solutes-propiphenone, perylene, phenol, and p-nitroaniline.

nitroaniline 등 4개의 용질을, 그리고 ethyl acetate/hexane 용매계에서는 propiophenone, phenol, benzyl benzoate, acridine, 3-phenyl-1-propanol 등 5개의 용질을 제외하였다. 상관관계가 상당히 개선된 것을 볼 수 있으며 한 예로 2-propanol의 부피비가 0.05인 용매에 대한 계산치 및 실측치 $\ln k'$ 간의 상관관계를 Fig. 3에 도시하였다.

다음 단계로는 $\ln k'$ 대 용질 극성도 지수간 다중 회귀분석에서 얻어지는 회귀계수(regression coefficients)가 이동상 용매의 조성에 따라 어떻게 변화하는가를 살펴보았다. 물론 이들 회귀계수들의 신뢰도가 낮으므로 이동상 용매 조성변화에 따른 세부적인 변화경향의 해석은 무의미하고 전체적인 경향만을 고찰해야 하며 그 경향에 대한 정성적인 설명만을 시도하였다. Table 4에 근거하여 각 회귀계수 l, m, s, a, b 의 극성용매 부피비(ϕ)에 따른 변화경향을 Fig. 4(ethyl acetate/hexane 용매계) 및 Fig. 5(2-propanol/hexane 용매계)에 도시하였다. 크게 벗어나는 용질들을 제외하고 회귀분석한 자료인 Table 5에 근거한 그래프를 그려보아도(이 논문에서 실지 않은) 변화양상면에서는 Fig. 4, 5와 차이를 보이지 않는다. 즉 ϕ 에 따른 변화경향과 변화 폭은 거의 변하지 않고 다만 전체적으로 상하로 약간 수직이

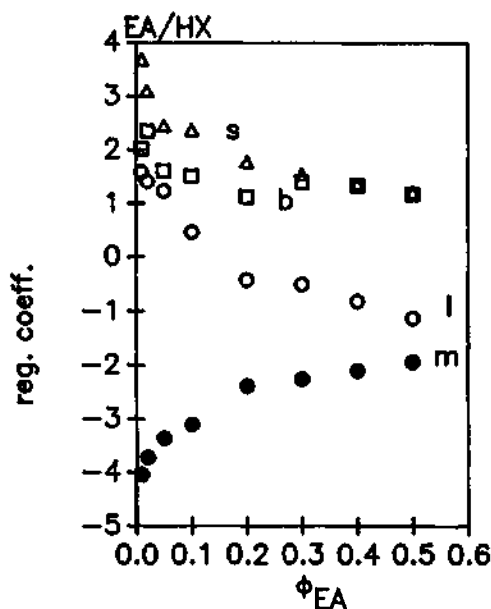


Fig. 4. Variation trends of regression coefficients with respect to volume fraction of ethyl acetate for the regression of $\ln k'$ collected in ethyl acetate/hexane solvents vs. solute polarity parameters. See text for explanation of $s, b, l,$ and m .

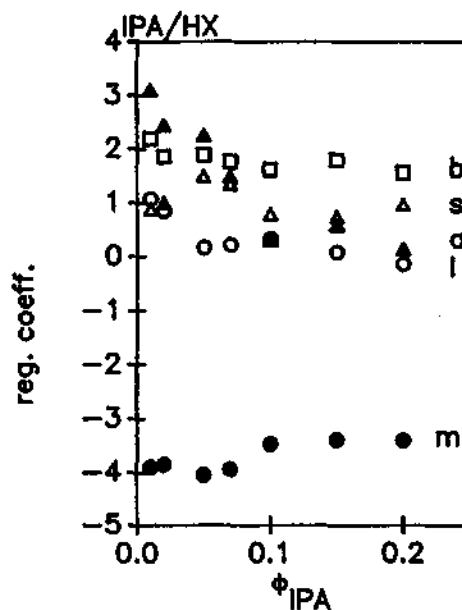


Fig. 5. Variation trends of regression coefficients with respect to volume fraction of 2-propanol for the regression of $\ln k'$ collected in 2-propanol/hexane solvents vs. solute polarity parameters. See text for explanation of $b, s, a, l,$ and m .

동하는 꼴이 된다. Ethyl acetate/hexane 용매제(Fig. 4)에서는 ϕ 의 증가에 따라 $s(\Delta\pi^*)$ 를 나타냄)는 뚜렷하게 감소하고 $m(\Delta\delta^2)$ 을 나타냄)은 뚜렷하게 그 절대값이 감소하는 경향이며 $b(\Delta\alpha)$ 를 나타냄)는 전체적으로 약간 감소하는 경향을 보인다. 2-Propanol/hexane 용매제에서는 ϕ 의 증가에 따라 $a(\Delta\beta)$ 를 나타냄)는 뚜렷하게 감소하고 m 은 뚜렷하게 그 절대값이 감소하는 경향을 보이고 b 는 전체적으로 약간 감소하며 s 는 애매하여 그 경향을 말하기 힘들지만 다른 경우를 참고하여 역시 감소하는 경향일 것이라고 사료된다. 전반적으로 ϕ 의 증가에 따라 m 은 증가(절대값이 감소)하고 s, a, b 는 감소하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 우리가 실험한 이동상의 조성 범위에서는 정지상의 각 극성도가 이동상의 그것보다 크며 그 극성도 차이는 이동상 중 극성용매의 조성이 증가하면서 감소하는 경향을 보인다는 일반적인 결론을 내릴 수 있게 해준다. ϕ 의 증가에 따라 $\delta_m^2, \pi_m^2, \alpha_m, \beta_m$ 등은 당연히 증가하므로 $\delta_s^2, \pi_s^*, \alpha_s, \beta_s$ 등은 거의 변하지 않거나 완만하게 증가한다는 의미인데, 아마도 정지상의 극성도도 완만하게 증가한다고 보는 것이 옳을 것이다.

lnk'대 용매 극성도 지수간의 회귀분석. 고정된 용질에 대하여 그 용질의 용량인자의 대수값과 여러 다른 용매조성의 이동상의 극성도 지수간의 다중회귀분석을 수행하였는데 그 결과를 보면 상관계수의 값은 보통 0.99를 상회하는 좋은 값을 보였지만 화학적인 기대치에 전혀 맞지 않는 회귀분석계수들을 증으로써 무의미하다는 결론에 도달하여 그 결과를 표로 수록하지 않았다. 회귀분석계수들의 값이 화학적 직관에 맞지 않고 그 가변도(variance)가 수백 %에까지 이르는 이른바 가변도 증폭현상(variance explosion)의 발생은 회귀분석에 쓰인 독립변수간에 좋은 직선상관성이 있을 때 일어나는 현상이다. 예로 ethyl acetate/hexane 용매제는 고려된 용매조성범위에서 용매의 π^* 와 δ^2 의 직선상관성 상관계수가 0.963이고, π^* 와 β 간의 상관계수가 0.880이며, 2-propanol/hexane 용매제는 용매의 π^* 와 δ 간의 상관계수가 0.988, π^* 와 β 간의 상관계수는 0.952, 그리고 π^* 와 α 간의 상관계수는 0.942로서 모두 상당히 강한 직선상관성을 보여주고 있다. 식 (6)에 의한 다중회귀분석상의 또다른 문제점은 정상 액체크로마토그래피용 혼합용매의 δ^2 에 대한 자료가 보고되어 있지

Table 6. Regression results of correlation of $\ln k'$ vs. π^* of the eluent for the ethyl acetate/hexane system^a

Solute	f'	s'	r^b	n'	r_o^d
Propiophenone	0.145(0.108)	-6.638(0.448)	0.9865	8	0.9185
Benzyl acetone	1.608(0.123)	-8.465(0.513)	0.9892	8	0.9206
4-bromophenol	2.297(0.127)	-10.709(0.528)	0.9928	8	0.9289
Perylene	-0.559(0.050)	-4.388(0.210)	0.9932	8	0.9735
Triphenylene	-0.831(0.052)	-4.029(0.216)	0.9914	8	0.9851
2,3-benzofluorene	-1.229(0.043)	-4.098(0.179)	0.9943	8	0.9482
2,2'-biquinoline	1.304(0.214)	-9.286(0.890)	0.9735	8	0.8928
Hydrocinnamionitrile	1.824(0.086)	-8.923(0.356)	0.9952	8	0.9300
Phenol	2.020(0.138)	-10.382(0.575)	0.9909	8	0.9239
Acetophenone	0.984(0.103)	-7.090(0.427)	0.9893	8	0.9217
Benzyl benzoate	-0.185(0.120)	-6.475(0.498)	0.9827	8	0.9297
1,3-chloroaniline	2.220(0.056)	-8.658(0.233)	0.9978	8	0.9616
3-chloroaniline	2.556(0.109)	-9.098(0.453)	0.9926	8	0.9391
Acridine	2.637(0.144)	-8.775(0.598)	0.9863	8	0.9100
Aniline	2.601(0.100)	-8.400(0.417)	0.9927	8	0.9369
o-nitroaniline	2.316(0.039)	-9.147(0.164)	0.9990	8	0.9564
3-phenyl-1-propanol	3.492(0.105)	-9.890(0.408)	0.9958	7	0.9325
m-nitroaniline	3.616(0.095)	-10.734(0.371)	0.9970	7	0.9524
p-nitroaniline	4.582(1.171)	-12.259(0.566)	0.9968	5	0.9705

^aRegression equation; $\ln k' = f' + s'\pi^*$; ^bCorrelation coefficient; ^cNumber of data points; ^dCorrelation coefficient for regression of $\ln k'$ vs. ϕ ; ^eStandard deviations are given in parentheses.

않아서 용매 조성의 변화에 따라 δ^2 이 직선적으로 변한다는 가정하에 계산한 δ^2 값을 사용하였다는 것이다. 다중회귀분석에서 독립변수간에 강한 직선상관성이 있음에도 불구하고 화학적 의미에 부합하는 결과를 얻으려면 각 독립변수의 측정신뢰도가 매우 높아야 한다. δ^2 은 이론적으로 확실하지 않은 가정에 의한 계산치이고 π^* 의 경우 0.03~0.05, α 및 β 의 경우 0.05~0.10 정도의 측정오차가 일반적으로 인정되므로¹⁻⁵ 이들 자료로부터 화학적으로 의미있는 회귀분석 결과는 기대할 수 없다. 이러한 문제는 다른 관점에서 보면 오히려 유리한 일면도 있다. 모든 독립변수간에 강한 직선상관성이 있다면 다중회귀분석이 아니라 대표적인 한 가지 독립변수만을 선택하여 회귀분석을 할 수 있고 이 회귀분석 결과를 이용한 용질의 체류시간 예측이라는 훨씬 간편한 방법을 제공하게 되는 것이다. 우리는 용매의 극성도 중에서 가장 신뢰도가 높은 π^* 를 대표적인 독립변수로 선택하여 회귀분석을 시행하고 그 결과를 Table 6과 7에 요약하였다. Snyder^{22,23}는 역상 액체크로마토그래피에서 한 용질의 머무름 지수의 대수값은 이동상 중 극성용매의 조성 부피비(ϕ)와 대체적으로 직선적 관계가 있음을 주장하였는데 이것을 정상

액체크로마토그래피에 적용하여 비교조사할 목적으로 $\ln k'$ 대 ϕ 의 회귀분석을 수행하였고 그 상관계수들을 참고로 Table 6과 7에 수록하였다.

Table 6과 7에서 보듯이 $\ln k'$ 대 π^* 의 상관계수가 $\ln k'$ 대 ϕ 의 상관계수보다 전반적으로 우수한 것을 알 수 있다. 직선상관성은 2-propanol/hexane 용매계의 경우보다 ethyl acetate/hexane 용매계의 경우에서 더 두드러진다. 몇 개의 선택된 용질(2,3-benzofluorene, phenol, 1,3-dinitrobenzene, 3-phenyl-1-propanol)에 대하여 ethyl acetate의 조성부피비 및 π^* 에 따른 $\ln k'$ 의 변화경향과 2-propanol의 조성부피비 및 π^* 에 따른 $\ln k'$ 의 변화경향을 각각 Fig. 6, 7, 8, 그리고 9에 도시하였다. 2-Propanol/hexane 용매계의 경우 세 개의 대표적인 비극성 용질, 즉 perylene, triphenylene, 그리고 2,3-benzofluorene의 상관계수가 대단히 낮은 값을 주는 이유는 이들 크기가 큰 비극성 용질들의 체류시간은 전반적으로 매우 작아서 그 측정오차가 상대적으로 크며 머무름 시간의 ϕ 에 따른 변화경향이 전혀 불규칙적이기 때문이다(Fig. 8, 9 참조). 대체적으로는 $\ln k'$ 과 π^* 사이에 다른 용매조성에서의 용질 머무름 지수 예측의 목적으로 충분히 활용될 수 있는 좋은 직선상관성이

Table 7. Regression results of correlation of $\ln k'$ vs. π^* of the eluent for the 2-propanol/hexane system^a

Solute	r	s'	r	n	r_0
Propiophenone	-1.588(0.038)	-4.457(0.499)	0.9700	7	0.9300
Benzyl acetone	-0.673(0.068)	-6.358(0.877)	0.9555	7	0.9069
4-bromophenol	-2.526(0.049)	-15.009(0.636)	0.8338	7	0.8030
Perylene	-2.624(0.467)	8.496(5.958)	0.5377	7	0.6209
Triphenylene	-2.697(0.083)	-2.054(1.061)	0.6536	7	0.5476
2,3-benzofluorene	-3.122(0.113)	-1.247(1.440)	0.3608	7	0.3018
2,2'-biquinoline	-1.712(0.053)	-5.356(0.677)	0.9622	7	0.9160
Hydrocinnamonnitrile	-0.207(0.053)	-6.901(0.688)	0.9760	7	0.9380
Phenol	2.238(0.125)	-16.675(1.599)	0.9778	7	0.9432
Acetophenone	-0.868(0.031)	-4.985(0.407)	0.9837	7	0.9548
Benzyl benzoate	-2.179(0.062)	-5.048(0.801)	0.9424	7	0.9304
1,3-chloroaniline	0.082(0.047)	-6.507(0.601)	0.9793	7	0.9481
3-chloroaniline	0.888(0.096)	-8.347(1.235)	0.9494	7	0.9033
Acridine	-0.024(0.094)	-7.281(1.203)	0.9379	7	0.8841
Aniline	0.916(0.060)	-6.996(0.774)	0.9707	7	0.9300
<i>o</i> -nitroaniline	0.712(0.049)	-11.507(0.624)	0.9927	7	0.9726
3-phenyl-1-propanol	0.953(0.160)	-16.262(2.049)	0.9625	7	0.9179
<i>m</i> -nitroaniline	1.821(0.097)	-12.646(1.246)	0.9766	7	0.9426

^aSee footnotes of Table 6.

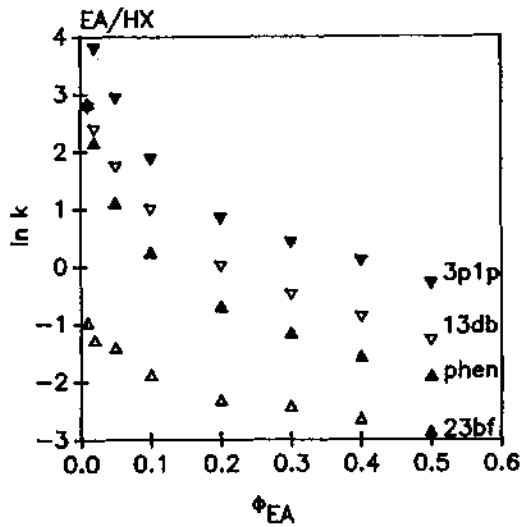


Fig. 6. Plots of $\ln k'$ of some selected solutes vs. volume fraction of ethyl acetate for the ethyl acetate/hexane solvent system. (Abbreviations) 3p1p: 3-phenyl-1-propanol, 13db: 1,3-dinitrobenzene, phen: phenol, 23bf: 2,3-benzofluorene.

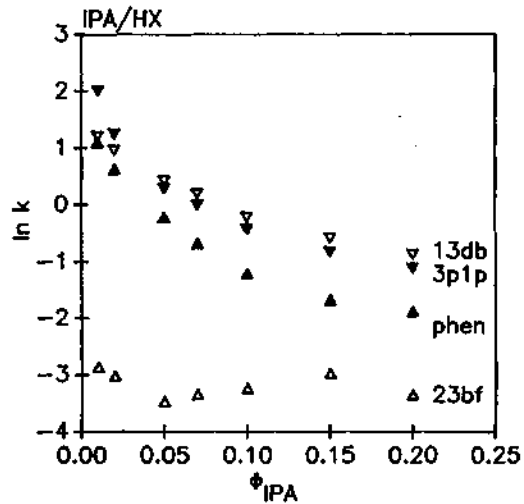


Fig. 8. Plots of $\ln k'$ of some selected solutes vs. volume fraction of 2-propanol for the 2-propanol/hexane system. See Fig. 6 for abbreviations.

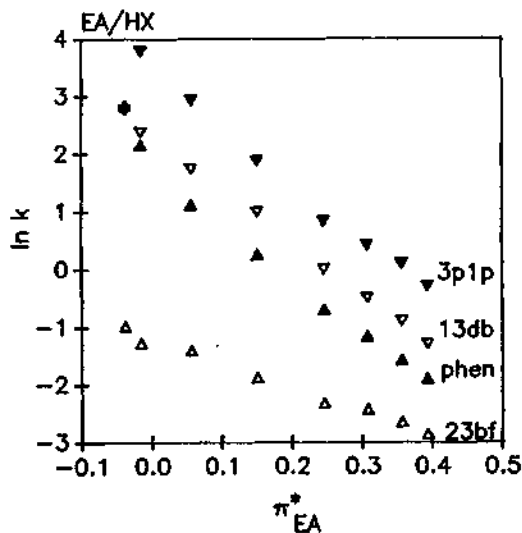


Fig. 7. Plots of $\ln k'$ of some selected solutes vs. π^* of eluent for the ethyl acetate/hexane system. See Fig. 6 for abbreviations.

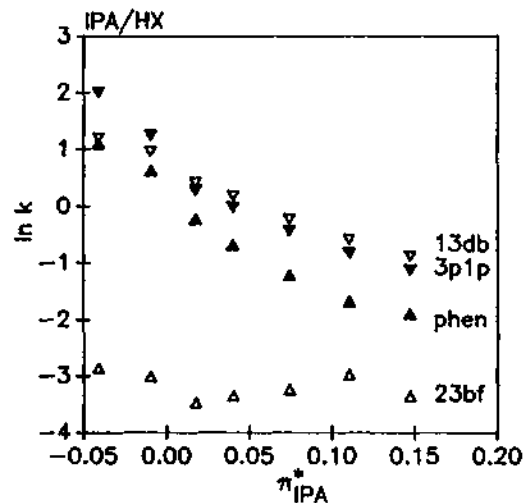


Fig. 9. Plots of $\ln k'$ of some selected solutes vs. π^* of eluent for the 2-propanol/hexane system. See Fig. 6 for abbreviations.

관찰되었다. 그러나 용질에 따라서는 특히 2-propanol/hexane 용매계의 경우에 직선성에서 뚜렷이 벗어나는 곡선적인 양상을 보이기도 하며 이 경우에는 2차 이상의 회귀식을 활용하여야 좋은 머무름 예측을

할 수 있을 것이다.

$\ln k'$ 에 용매 π^* 간의 회귀분석에서 π^* 의 회귀계수는 분석대상인 용질의 극성도에 대한 정보를 가지고 있다. 용매의 π^* 와 다른 극성도 지수간에 좋은 직선상관성을 가지므로 π^* 의 회귀계수는 용질의 모든 극성도의 정보를 포괄적으로 가지고 있다고 보아야 한다. 즉 ethyl acetate/hexane의 경우에는 용질의

크기 ($V_2/100$), 용질의 쌍극자 및 분산력에 의한 작용능력(π^*), 그리고 용질의 수소결합 주개 능력(α)의 정보를 2-propanol/hexane의 경우에는 위의 세 가지에 추가적으로 용질의 수소결합 받개 능력(β)의 정보를 가질 것이다. 극히 정성적이지만 용매 π^* 에 대한 회귀계수와 용질 극성도 지수간에 다중회귀분석을 해보면 π^* 회귀계수에 기여하는 각 용질 극성도의 기여도를 추정해 볼 수 있을 것이다. Ethyl acetate/hexane 용매계에 대해서는 다음 결과를 얻었다.

$$s' = -5.647(\pm 1.021) + 4.919(\pm 0.973)V_2/100 - 6.006(\pm 0.898)\pi^* - 5.424(\pm 1.097)\alpha_2$$

$$r = 0.9419, n = 18 \quad (8)$$

만약 s' 대 π_2^* 만의 회귀분석을 할 경우는 상관계수는 0.2066이다. 2-Propanol/hexane 용매계에 대해서는 다음 결과를 얻었다.

$$s' = -6.965(\pm 5.431) + 13.846(\pm 12.554)V_2/100 - 4.390(\pm 9.301)\pi^* - 8.432(\pm 5.859)\alpha_2 - 12.200(\pm 10.731)\beta_2$$

$$r = 0.5487, n = 14 \quad (9)$$

이때 s' 대 π_2^* 만의 회귀분석을 할 경우의 상관계수는 0.2094이다. 2-Propanol/hexane 용매계에 대한 회귀분석의 상관계수가 낮은 것은 무의미한 결과물 중 세 개의 비극성 용질(perylene, triphenylene, 2,3-benzofluorene)을 제외하고 회귀분석한 것이 영향을 준 것으로 사료된다. 2-Propanol/hexane 용매계의 경우는 회귀계수의 신뢰성이 매우 낮기는 하지만, 정성적으로 두 용매계에서 용질의 크기(동공 생성 에너지와 관련)에 대한 회귀계수는 양수이고, 기타 회귀계수는 음수인 것을 볼 수 있다. 물론 $\ln k'$ 대 용질 극성도 지수간 회귀분석의 독립변수로서 π^* 대신 $\Delta\pi^*$ 를 사용하여 구한 s' 를 이용하여 s' 대 용질 극성도 지수간의 회귀분석을 하면 동공 생성 에너지에 관련된 항의 회귀계수는 음의 값을 갖고 기타 용질-용매 극성 상호작용에너지에 관련된 항들의 회귀계수는 양의 값을 갖게되며 앞 절에서 살펴본 $\ln k'$ 대 용질 극성도 지수간의 회귀분석 결과와 부합되는 결과를 얻을 것이다. 우리는 앞에서 ϕ 의 증가와 더불어 π^* 는 증가하고 $\Delta\pi^*$ 는 감소한다는 것을 본 바 있다. 이 연구에서 얻은 $\Delta\pi^*$ 값들은 신뢰도가

낮아 그와 같은 연구를 수행하기엔 적절하지 않아 보류하였다. 정성적으로는 용질의 각 특성 극성도가 가상적인 전체 용질 극성도에 각기 어느 정도의 기여도를 가지고 있음을 말할 수 있겠다.

결 론

정상 액체크로마토그래피에서의 $\ln k'$ 대 용질 극성도 지수간의 다중회귀분석 결과는 이미 알려진 역상 액체크로마토그래피의 결과와 비교하여 여러 다른 점이 발견되었다. 우선 정상 액체크로마토그래피의 메카니즘 상의 복잡성으로 인하여 회귀분석의 상관계수는 낮은 경향을 보였다. 또한 역상 액체크로마토그래피의 경우와는 정반대로 동공 생성에너지와 관련된 항의 회귀계수는 음의 값을, 기타 용질-용매 극성 상호작용에너지와 관련된 항들의 회귀계수는 양의 값을 보였다. 이들 회귀계수들의 ϕ 에 따른 변화양상을 고려하여 정상 액체크로마토그래피에서는 정지상의 각 극성도가 이동상의 그것보다 크며 그 극성도 차이는 ϕ 가 증가하면서 감소하는 경향을 보인다는 결론을 얻었다.

$\ln k'$ 대 용매 극성도 지수간의 회귀분석은 독립변수(용매의 각 극성도)간의 강한 직선상관성 때문에 화학적으로 의미있는 결과를 얻을 수 없었으나, 오히려 단 한 가지의 독립변수(용매의 π^*)를 이용하여 용질 머무름 지수를 예측하는 간편한 방법의 제안을 가능하게 하였다. $\ln k'$ 대 π^* 의 직선상관성이 $\ln k'$ 대 ϕ 의 직선상관성보다 우수하다는 결과를 얻었다.

정상 액체크로마토그래피에서 식 (5) 및 식 (6)의 보다 완전한 회귀분석 응용을 실현하는 선형 용매 화에너지 비교법 연구를 위해서는 우선보다 많은 특성적 용질을 선별 사용하는 것이 요망되며 또한 용매 극성도 지수간의 직선상관성이 적은 용매계를 선정하고 보다 넓은 용매 조성범위와 보다 많은 조성에서 용질의 머무름 지수를 측정할 수 있는, 바꿔 말하면 용질의 머무름이 충분히 길고 ϕ 에 따른 변화가 충분한 시스템을 찾는 것이 중요한 것으로 사료된다.

이 연구는 1992년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비 및 1993년도 한국과학재단의 특정기초과제지원 연구비에 의하여

지원되었음.

인 용 문 헌

1. Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M.; Taft, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6027.
2. Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M.; Taft, R. W. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1981**, *13*, 485.
3. Taft, R. W.; Abboud, J. L. M.; Kamlet, M. J.; Abraham, M. H. *J. Soln. Chem.* **1985**, *14*, 153.
4. Kamlet, M. J.; Taft, R. W. *Acta Chem. Scandinavia* **1985**, *38B*, 611.
5. Kamlet, M. J.; Doherty, R. M.; Abraham, M. H.; Marcus, Y.; Taft, R. W. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5244.
6. Sadek, P. C.; Carr, P. W.; Doherty, R. M.; Kamlet, M. J.; Taft, R. W.; Abraham, M. H. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2971.
7. Carr, P. W.; Doherty, R. M.; Kamlet, M. J.; Taft, R. W.; Melander, W.; Horvath, C. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2674.
8. Park, J. H.; Carr, P. W.; Abraham, M. H.; Taft, R. W.; Doherty, R. M.; Kamlet, M. J. *Chromatographic* **1988**, *25*, 373.
9. Park, J. H.; Jang, M. D.; Kim, S. T. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1990**, *11*, 297.
10. Park, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1990**, *11*, 568.
11. Park, J. H.; Carr, P. W. *J. Chromatogr.* **1989**, *465*, 123.
12. Cheong, W. J.; Kim, I. K.; Park, B. B. *J. Korean Chem. Soc.* **1993**, *37*.
13. Olsen, L. D.; Hurtubise, R. J. *J. Liq. Chromatogr.* **1991**, *14*, 1837.
14. Scott, R. P. W.; Kucera, P. *J. Chromatogr.* **1977**, *142*, 213.
15. McCormick, R. M.; Karger, B. L. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 2249.
16. Slaats, E. H.; Markovski, W.; Fekete, J.; Poppe, H. *J. Chromatogr.* **1981**, *207*, 299.
17. Yonker, C. R.; Zwier, T. A.; Burke, M. F. *J. Chromatogr.* **1982**, *241*, 257.
18. Yonker, C. R.; Zwier, T. A.; Burke, M. F. *J. Chromatogr.* **1982**, *241*, 269.
19. Petrovic, S. M.; Lomic, S.; Sefer, I. *J. Chromatogr.* **1985**, *348*, 49.
20. Cheong, W. J.; Carr, P. W.; *J. Chromatogr.* **1990**, *499*, 373.
21. Snyder, L. R.; Poppe, H. *J. Chromatogr.* **1980**, *184*, 363.
22. Snyder, L. R.; Dolan, J. W.; Gant, J. R. *J. Chromatogr.* **1979**, *165*, 3.
23. Dolan, J. W.; Gant, J. R.; Snyder, L. R. *J. Chromatogr.* **1979**, *165*, 31.