

## 역상 액체 크로마토그래피에서 페놀 일치환체들의 머무름에 미치는 치환기들의 영향

金堉柱\* · 李寅鎬<sup>†</sup> · 李大云<sup>‡</sup>

럭키 중앙연구소 분석센터  
<sup>†</sup>대전대학교 이과대학 화학과  
<sup>‡</sup>연세대학교 이과대학 화학과  
(1994. 3. 26 접수)

## Effect of Substituted Groups on the Retention of Monosubstituted Phenols in Reversed-Phase Liquid Chromatography

Hoon-Joo Kim\*, In-Ho Lee<sup>†</sup>, and Dai Woon Lee<sup>‡</sup>

R & D Center, Analytical Science, Lucky LTD., Science Town, Daejeon 305-343, Korea

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Daejeon University, Daejeon 300-716, Korea

<sup>‡</sup>Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received March 26, 1994)

**요약.** C<sub>18</sub> 및 Phenyl 컬럼에서 메탄올-물 및 아세토니트릴-물 혼합액을 이동상으로 하여 21종의 페놀 일치환체들의 머무름을 조사하여 치환기가 머무름에 미치는 영향을 알아보았다. 아미노페놀을 제외한 모든 시료의 머무름은 Phenyl 컬럼보다 C<sub>18</sub> 컬럼에서 더 컸으며, 두 이동상에 대해서는 물의 부피퍼센트가 같을 때 메탄올계에서 더 컸다. 일반적으로 일치환 페놀류의 파라 이성질체는 메타 이성질체보다 빨리 용리되었고, 오르토와 메타 이성질체 사이에서는 용리순서가 치환기의 극성에 따라 다르게 나타났다. 페놀 일치환체들의 머무름은 시료와 미반응된 실란올과의 상호작용의 영향을 받는데 이러한 미반응된 실란올의 영향은 치환기의 hydrogen bonding acceptor basicity( $\beta$ )가 클수록 크게 나타났고 Phenyl 컬럼보다 C<sub>18</sub> 컬럼에서 이들의 영향이 크게 나타났다. 시료의 van der Waals volume(VWV)과  $\beta$ 값을 함께 고려한 파라미터( $1.01VWV/100-1.84\beta$ )와 시료의 머무름( $\log k'$ )과는 좋은 직선관계가 있다. 따라서 C<sub>18</sub> 및 Phenyl 컬럼에서 페놀 일치환체들의 머무름은 시료의 ( $1.01VWV/100-1.84\beta$ )값으로 쉽게 예측할 수 있음을 알았다.

**ABSTRACT.** The retention data of twenty one monosubstituted phenols in the eluent systems containing 30~70% of methanol or acetonitrile as organic modifiers, on C<sub>18</sub> and Phenyl columns were collected to investigate the effect of the substituted groups on the retention of phenols. The capacity factors of the solutes except amino phenols are greater on C<sub>18</sub> than on Phenyl column. And all the solutes have shown greater capacity factors in methanol-water than that in acetonitrile-water as a mobile phase. Generally the elution order between meta and para isomers of monosubstituted phenols is consistent ( $\rho < m$ ) regardless of the polarity of the substituted group. But the elution order between ortho and meta isomers of phenol varies with regard to the polarity of the substituted group. The retention of the monosubstituted phenols has been influenced by the interaction between the solute and unreacted silanol of columns as well as the interaction between the solute and C<sub>18</sub> or phenyl group of columns. And then, the effect of unreacted silanol on the retention of the monosubstituted phenols is greater on C<sub>18</sub> than on Phenyl column. And the greater hydrogen bonding acceptor basicity( $\beta$ ) of the substituted group is, the greater this effect is. The relationship between the retention of the monosubstituted phenols and their parameters such as van der Waals volume(VWV) and hydrogen bonding acceptor basicity( $\beta$ ) has been investigated.

The good linearity has been observed in the plot  $\log k' vs. (1.01VWV/100-1.84\beta)$ . In consequence, the retention of the monosubstituted phenols on  $C_{18}$  and Phenyl columns can be easily predicted by the parameter  $(1.01VWV/100-1.84\beta)$ .

## 서 론

중화학공업의 발전에 따라 페놀의 이용은 날로 증가되고 있다. 페놀은 플라스틱, 약품, 염색계통에서 특히 많이 사용되어지고 있는데 이러한 공업제품의 제조시에 유출되는 페놀 유도체들은 독성이 심하여 이들의 분리-정량은 중요한 과제이다. 역상 액체 크로마토그래피법은 최근에 페놀류의 분석에도 널리 이용되어지고 있는데, Schabron<sup>2</sup>과 Ogan<sup>3</sup>은 알킬페놀을, Tseng<sup>4</sup>은 히드록시페놀을 분석한 바 있다. 역상 액체 크로마토그래피에서 시료와 정지상간의 상호작용은 결합정지상의 제조시 결합이 일어난 작용기와의 작용만을 고려하여 왔는데, 일부 논문에서 미반응된 실란올과의 작용도 고려해야 한다고 주장하고 있다. 지금까지 알려진 바로는 미반응된 실란올이 시료의 머무름에 미치는 정도는 시료의 극성이 클수록 크게 나타나며<sup>5-7</sup>,  $C_{18}$  컬럼과 Phenyl 컬럼 중에서는  $C_{18}$  컬럼에서 이들의 영향이 더 크다고 보고되었다<sup>8</sup>.

본 연구는 역상 액체 크로마토그래피법을 이용하여 페놀류를 체계적으로 분리-분석하기 위한 시도 중의 하나로서, 정지상은 흔히 쓰이는 결합정지상인  $C_{18}$ 과 Phenyl에 국한하고 이동상은 메탄올-물 및 아세트니트릴-물의 혼합액을 선정하여 21종의 페놀 일치환체들의 머무름 거동을 조사하였다. 페놀 일치환체들의 머무름 차이를 해석하여 이들의 분리-분석의 기초자료를 얻고자 하였으며, 두 컬럼의 미반응된 실란올과 시료와의 상호작용을 규명하고자 두 컬럼에서 페놀 일치환체들의 머무름을 비교 검토하였다. 또한 조사한 머무름 값들을 이용하여 페놀 일치환체들의 머무름을 예측할 수 있는 파라미터를 찾고자 하였다.

비교적 최근에 알려진 방향족 화합물들의 머무름을 예측하기 위한 파라미터들을 보면 다음과 같다. Kennedy<sup>9</sup>은 triatomic additivity로써 동족계열의 방향족 화합물의 머무름을, Kaliszan<sup>10</sup>들은 최대 잉여 전자 차이(maximal excess electronic charge difference),  $\Delta$ 로써 벤젠 일치환체들의 머무름을, Carr

들<sup>11</sup>은 Solvatochromic 파라미터로써 벤젠 일치환체들의 머무름을, 또한 Lee<sup>12</sup>은 시료의 극성도와 분자량을 함께 고려한 파라미터로써 벤젠 일치환체들의 머무름을 예측한 바 있다.

본 연구에서는 위에서 언급한 파라미터들을 참고하여 페놀 일치환체들의 머무름을  $C_{18}$  및 Phenyl 컬럼에서 동시에 예측할 수 있는 공통된 파라미터를 찾고자 한다.

## 실 험

**측정기기 및 실험기구.** 본 연구에서 사용된 기기는 Waters Associates Liquid Chromatograph로서 펌프는 M-45 Solvent Delivery System, 검출기는 M-440 Absorbance Detector, 주입기는 M-U6K Universal Injector이며, 적분계는 Shmadzu사의 Cromatopac CR-6A를 사용하였다. 시료의 검출파장은 254 nm, 감도는 0.05AUFS이다.

**시 료.** 본 연구에 사용된 페놀 일치환체들은 일급 또는 특급시약으로 단순정제 및 재결정을 하여 사용하였다. 시료는 흡광도에 따라 그 농도가  $5.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-4} M$ 의 영역범위에 있도록 페놀 일치환체들을 순수한 메탄올에 녹여서 제조하였다. 시료를 컬럼에 주입할 때는 먼저 시료여과기구(sample clarification kit)를 사용하여 고형 미립자를 제거한 후, Hamilton제 미량 실린지를 사용하여 각 시료를 10  $\mu$ 씩 주입하였다.

**이동상.** HPLC용 메탄올과 아세트니트릴(Merck제)을 HPLC용 물에 부피비로 혼합하여 사용하였다. 모든 이동상은 0.5  $\mu$ m의 Millipore 여과지로 여과한 후, 초음파 세척기로 20분간 진동시켜 이동상속에 용존되어 있는 기포를 제거하였고, 혼합용액일 경우 평형상태의 유지를 위하여 1시간 정도 방치한 후 사용하였다.

**정지상.** Waters Associates 제품인  $\mu$ -Bondapak  $C_{18}$  컬럼(30 cm  $\times$  3.9 mm I.D.)과 Phenyl 컬럼(30 cm  $\times$  3.9 mm I.D.)으로 충전제의 기본물질은  $\mu$ -Porasil이며, 이 표면에 옥타데실실란(ODS) 또는 phe-

nyl기를 화학적으로 결합시킨 것으로 입자크기는 10  $\mu\text{m}$ 이다.

**시료의 용량인자( $k'$ )의 측정.** 각 시료의 용량인자는 두 컬럼, 두 용매계에서 얻은 크로마토그램으로부터 계산하였다.

### 결과 및 고찰

**$C_{18}$  및 Phenyl 컬럼에서의 페놀 일치환체들의 용량인자( $k'$ )값의 비교.**  $C_{18}$  및 Phenyl 컬럼에서 페놀 일치환체들의  $k'$ 값들을 두 용매계에서 구한 결과는 Table 1과 2와 같다. Br이 치환된 페놀은 분석시간이 너무 길고 같은 할로젠 계통의 Cl이 치환된 페놀과 머무름 거동이 크게 다르지 않을 것이므로  $C_{18}$  컬럼에서 메탄올 30%(v/v)와 아세토니트릴 30%(v/v)인 경우에는 용량인자값을 구하지 않았다.

Table 1과 2에서 아미노페놀을 제외하고는 모두  $C_{18}$ 에서의  $k'$ 값들이 Phenyl 컬럼보다 큼을 알 수 있다. 이것은 벤젠 일치환체들에 대해서 두 컬럼에서  $k'$ 값들을 비교한 결과<sup>12</sup>와 일치한다. 이로부터 Phenyl 컬럼에서 시료와 정지상의 상호작용은 컬럼의 phenyl기와 시료가 공통으로 지니고 있는 phenyl 기간의  $\pi$ - $\pi$  상호작용보다는 시료 전부분과의 비극성-비극성 상호작용이 더 우세하다는 것을 알 수 있다<sup>12</sup>. 왜냐하면 비극성-비극성 상호작용은, 비극성이 큰 알킬 사슬을 지니고 있는  $C_{18}$ 에서 비극성이 크지 않은 phenyl기를 지니고 있는 Phenyl 컬럼보다 더 크기 때문이다.

아미노 페놀만은 아미노 벤젠의 경우<sup>12</sup>와 마찬가지로 Phenyl 컬럼에서의  $k'$ 값이  $C_{18}$ 보다 더 큰데 이것은 아미노기의 수소원자와 phenyl기의  $\pi$  전자와의 수소결합<sup>13</sup> 때문인 것으로 생각된다.

Table 1. Capacity factors ( $k'$ ) and relative retention ( $\alpha$ ) of monosubstituted phenols on  $C_{18}$  and Phenyl columns in  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  solvents

	30% MeOH				50% MeOH				70% MeOH			
	$C_{18}$		Phenyl		$C_{18}$		Phenyl		$C_{18}$		Phenyl	
	$k'$	$\alpha$	$k'$	$\alpha$	$k'$	$\alpha$	$k'$	$\alpha$	$k'$	$\alpha$	$k'$	$\alpha$
<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	4.53	0.95	2.47	0.89	1.22	1.01	0.89	0.94	0.32	1.05	0.26	1.01
<i>m</i> -	4.75	1.00	2.77	1.00	1.21	1.00	0.95	1.00	0.31	1.00	0.26	1.00
<i>p</i> -	3.49	0.73	2.23	0.81	0.92	0.76	0.75	0.79	0.24	0.77	0.22	0.84
<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	9.33	1.23	4.42	1.17	2.73	1.60	1.54	1.24	0.65	1.41	0.44	1.33
<i>m</i> -	7.55	1.00	3.77	1.00	1.70	1.00	1.24	1.00	0.46	1.00	0.33	1.00
<i>p</i> -	6.33	0.84	3.55	0.94	1.59	0.93	1.15	0.93	0.42	0.91	0.31	0.95
<i>o</i> -CHO	8.53	2.53	4.02	1.80	2.10	2.46	1.33	1.85	0.52	2.28	0.39	1.88
<i>m</i> -	3.37	1.00	2.23	1.00	0.85	1.00	0.72	1.00	0.23	1.00	0.21	1.00
<i>p</i> -	3.00	0.89	2.09	0.94	0.76	0.90	0.65	0.90	0.20	0.98	0.19	0.92
<i>o</i> -NH <sub>2</sub>	1.45	2.38	3.61	2.56	0.81	2.61	1.83	2.65	0.36	2.60	0.45	2.37
<i>m</i> -	0.61	1.00	1.41	1.00	0.31	1.00	0.69	1.00	0.14	1.00	0.19	1.00
<i>p</i> -	0.90	1.48	0.96	0.68	0.37	1.19	0.43	0.62	0.16	1.16	0.18	0.94
<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	8.27	1.03	3.66	1.03	2.22	1.08	1.19	1.02	0.51	1.11	0.32	1.05
<i>m</i> -	8.06	1.00	3.55	1.00	2.06	1.00	1.17	1.00	0.46	1.00	0.31	1.00
<i>p</i> -	8.03	0.99	3.52	0.99	2.06	0.99	1.16	0.99	0.46	0.99	0.29	0.95
<i>o</i> -Cl	9.85	0.63	4.50	0.76	2.33	0.69	1.27	0.80	0.49	0.74	0.34	0.89
<i>m</i> -	15.7	1.00	5.92	1.00	3.36	1.00	1.59	1.00	0.66	1.00	0.38	1.00
<i>p</i> -	14.4	0.92	5.64	0.95	3.15	0.94	1.53	0.96	0.61	0.93	0.37	0.97
<i>o</i> -Br	-	-	5.44	0.76	2.84	0.68	1.51	0.79	0.55	0.76	0.38	0.89
<i>m</i> -	-	-	7.14	1.00	4.20	1.00	1.92	1.00	0.73	1.00	0.42	1.00
<i>p</i> -	-	-	6.91	0.97	4.05	0.97	1.83	0.95	0.70	0.97	0.42	1.00

Table 2. Capacity factors ( $k'$ ) and relative retention ( $\alpha$ ) of monosubstituted phenols on  $C_{18}$  and Phenyl columns in  $CH_3OH-H_2O$  solvents

	30% MeCN				50% MeCN				70% MeCN			
	$C_{18}$		Phenyl		$C_{18}$		Phenyl		$C_{18}$		Phenyl	
	$k'$	$\alpha$	$k'$	$\alpha$	$k'$	$\alpha$	$k'$	$\alpha$	$k'$	$\alpha$	$k'$	$\alpha$
<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	2.81	1.23	1.71	1.04	1.14	1.39	0.79	1.23	0.56	1.17	0.40	1.11
<i>m</i> -	2.29	1.00	1.64	1.00	0.82	1.00	0.64	1.00	0.47	1.00	0.36	1.00
<i>p</i> -	1.75	0.76	1.26	0.77	0.67	0.82	0.52	0.82	0.45	0.94	0.35	0.96
<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	5.80	1.51	3.28	1.26	1.84	1.55	1.00	1.40	0.83	1.56	0.52	1.37
<i>m</i> -	3.83	1.00	2.61	1.00	1.19	1.00	0.83	1.00	0.53	1.00	0.38	1.00
<i>p</i> -	3.50	0.91	2.37	0.91	1.09	0.91	0.76	0.92	0.53	0.99	0.38	1.00
<i>o</i> -CHO	4.31	2.93	3.31	2.67	1.39	2.42	1.00	2.05	0.79	2.45	0.52	1.58
<i>m</i> -	1.47	1.00	1.24	1.00	0.58	1.00	0.49	1.00	0.32	1.00	0.33	1.00
<i>p</i> -	1.15	0.78	0.96	0.77	0.51	0.89	0.43	0.88	0.30	0.94	0.30	0.90
<i>o</i> -NH <sub>2</sub>	4.51	8.35	3.19	6.02	1.10	3.44	0.88	2.00	0.60	2.54	0.48	1.26
<i>m</i> -	0.54	1.00	0.53	1.00	0.32	1.00	0.44	1.00	0.24	1.00	0.38	1.00
<i>p</i> -	0.35	0.65	0.38	0.72	0.25	0.78	0.31	0.71	0.24	1.00	0.31	0.82
<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	4.23	1.12	2.49	1.10	1.34	1.10	0.98	1.09	0.65	1.09	0.44	1.04
<i>m</i> -	3.77	1.00	2.27	1.00	1.22	1.00	0.90	1.00	0.59	1.00	0.42	1.00
<i>p</i> -	3.56	0.94	2.25	0.99	1.15	0.94	0.88	0.98	0.58	0.98	0.41	0.97
<i>o</i> -Cl	4.55	0.75	2.89	0.84	1.31	0.84	0.96	0.86	0.63	0.94	0.44	0.96
<i>m</i> -	6.05	1.00	3.43	1.00	1.56	1.00	1.11	1.00	0.67	1.00	0.46	1.00
<i>p</i> -	5.74	0.95	3.39	0.99	1.46	0.94	1.03	0.93	0.65	0.97	0.45	0.99
<i>o</i> -Br	-	-	3.45	0.80	1.53	0.89	1.04	0.90	0.65	0.92	0.46	0.94
<i>m</i> -	-	-	4.31	1.00	1.72	1.00	1.16	1.00	0.71	1.00	0.49	1.00
<i>p</i> -	-	-	4.14	0.96	1.64	0.95	1.11	0.96	0.70	0.99	0.48	0.98

각 시료의 용리순서( $k'$ 값의 증가순서)를 살펴보면, 메타나 파라 이성질체는  $NH_2 < CHO < OCH_3 < NO_2 < CH_3 < Cl < Br$ 로서 두 이성질체가 같은 용리순서를 갖는데, 이동상과 수소결합하기가 쉬운  $NH_2$ 나  $CHO$ 가 치환된 페놀은 빨리 용리되고 극성이 크지 않으면서 분자량이 큰 할로젠이나 소수성이 큰 메틸기가 치환된 페놀은 늦게 용리되었다. 메타나 파라 이성질체의 용리순서는 컬럼이나 이동상의 변화에 관계없이 위의 순서가 변하지 않았다. 한편 오르토 이성질체는  $C_{18}$ , 메탄올 50%에서  $NH_2 < CHO < OCH_3 < NO_2 < CH_3 < Cl < Br$ 의 용리순서를 보이는데 컬럼이나 이동상이 변함에 따라 위의 순서가 변하였다. 이것은 오르토 이성질체와 컬럼의 미반응된 실란올과의 상호작용 때문이라고 생각된다.

각 시료의 이성질체간의  $k'$ 값을 비교해 보면, 메

타와 파라 이성질체의 경우  $k'$ 값이 메타 이성질체가 파라 이성질체보다 크고 오르토와 메타 이성질체의 경우  $k'$ 값 크기순서가 시료에 따라 변한다. 즉 극성이 작고 분자내 수소결합이 가능한 할로페놀류는 오르토 이성질체의  $k'$ 값이 메타 이성질체보다 작는데, 이는 페놀의 OH기와 할로젠간의 분자내 수소결합이 일어나 이동상에 대한 이들의 용해도가 증가하여<sup>14,15</sup> 용리가 빨리 일어나기 때문이라고 생각된다. 극성이 큰 치환기가 치환된 페놀은 오르토 이성질체의  $k'$ 값이 메타보다 더 큰데 이는 오르토 이성질체와 컬럼의 미반응된 실란올과의 상호작용 때문이라고 생각된다. 메타 이성질체의  $k'$ 이 파라 이성질체보다 더 큰 이유는 아직 확실히 설명하기 어렵다.

$C_{18}$  및 Phenyl 컬럼의 미반응된 실란올이 시료 머무름에 미치는 영향.  $C_{18}$  및 Phenyl 컬럼에서

메타 이성질체를 기준으로 하는 각 이성질체의 머무름비값( $\alpha$ )은 각 이성질체의 용량인자를 메타 이성질체의 용량인자로 나누어 계산하였으며, 그 값을 Table 1과 2에 나타내었다.

상대적인 머무름 값을 계산한 이유는 오르토, 메타 및 파라 위치에 치환된 치환기에 따라 이성질체간의 미반응된 실란올과의 상호작용 정도가 다를 것이라고 예상되기 때문이다. 즉 페놀의 오르토 위치에 극성인 치환기가 치환되면 메타 위치에 치환될 때보다 실란올과 시료가 수소결합할 수 있는 부분이 증가되는 정도가 더 클 것으로 예상되기 때문이다. 그러므로 미반응된 실란올이 시료의 머무름에 미치는 영향은 이 오르토와 메타 이성질체간의 상대적 머무름으로 표시하면 쉽게 나타내리라 예상된다. 파라와 메타 이성질체는 모두 실란올과 수소결합할 수 있는 부분이 분산되어 있으므로 실란올과 상호작용의 차이는 거의 없다. Tseng도 dinitrobenzene 이성질체들의 머무름 거동을 설명하면서 오르토 이성질체가 메타 이성질체보다 정지상에 더 오래 머무르는 것을 미반응된 실란올과 오르토 이성질체간의 상호작용이 더 크기 때문이라고 설명하였다<sup>4</sup>.

따라서 오르토와 메타의 상대적 머무름 값을 이용하여 머무름에 미치는 실란올의 영향을 조사하였다. Table 1과 2에서 알 수 있듯이  $\alpha(p/m)$  값은 시료와 컬럼에 따라 크게 변하지 않고 거의 일정한 값을 갖는다. 한편  $\alpha(o/m)$  값은 할로페놀류를 제외하고는 1보다 큰 값을 가지며 컬럼과 시료에 따라 값의 차이가 크게 나타났다. 할로페놀류의  $\alpha(o/m)$

값이 1보다 작은 것은 위에서 설명한 바와 같이 할로페놀류의 분자내 수소결합 때문인 것으로 생각된다. 한편 다른 치환기가 치환된 시료의  $\alpha(o/m)$  값은 시료의 극성도와 컬럼에 따라 변화하는데, 이러한 현상은 미반응된 실란올과 시료와의 상호작용을 고려함으로써 다음과 같이 설명할 수 있다. 극성이 큰 시료일수록 미반응된 실란올의 영향이 크다고<sup>6,8</sup> 알려져 있으므로 먼저 70%(v/v) 유기용매에서 시료의 극성도( $P'$ )와  $\alpha(o/m)$  사이의 관계를 Fig. 1에 나타냈다. 여기서  $\text{OCH}_3$ 가 치환된 페놀은 입체장애를 고려하여 그림에서 제외시켰다. 가로축의  $P'$ 은 Snyder가 제시한 시료의 극성도와 벤젠 일치환체의 용량인자값의 직선관계로부터 구한 극성도( $P'$ )<sup>12</sup>로서 Table 3에 그 값을 나타내었다. Fig. 1에서  $\alpha(o/m)$  값은 두 컬럼에서 시료의  $P'$ 가 커질수록 증가함을 알 수 있는데 이것은 극성이 큰 시료일수록 미반응된 실란올의 영향이 크다고 알려진 사실<sup>6,8</sup>과 잘 일치한다. 같은 시료에 대해서  $\alpha(o/m)$  값이  $\text{C}_{18}$  컬럼에서 Phenyl 컬럼보다 더 크다는 사실은 미반응된 실란올이 시료의 머무름에 미치는 영향이  $\text{C}_{18}$ 에서 더 크다는 것을 의미한다. 두 컬럼에서의  $\alpha(o/m)$  값 차이는 극성이 큰 치환기가 치환된 페놀류일수록 더 커진다.  $\alpha(o/m)$  값과  $P'$ 의 관계는 위의 현상을 정성적으로 설명할 수 있지만 정량적인 설명은 불가능하였다.

따라서  $P'$  대신에  $\beta$ 라는 파라미터를 사용하여  $\alpha$

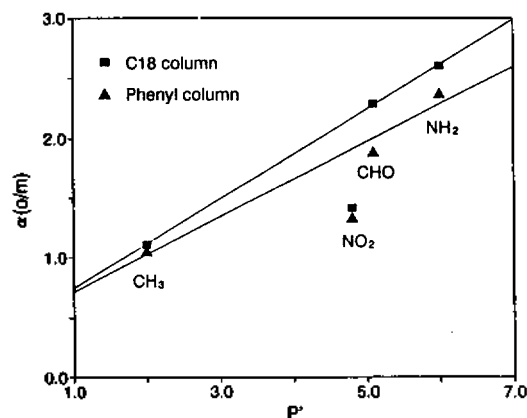


Fig. 1.  $\alpha(o/m)$  vs.  $P'$  in 70% MeOH.

Table 3. Physical constants of Benzenes and Phenols

Substituted group	VWV <sup>a</sup>	$\beta^b$	$P'^c$
$\text{OCH}_3$	70.75	0.32	3.7
$\text{NO}_2$	70.68	0.25	4.8
CHO	69.05	0.44	5.1
$\text{NH}_2$	64.42	0.63	6.0
$\text{CH}_3$	67.55	0.11	2.0
Cl	65.88	0.07	2.3
Br	69.00	0.06	2.7

<sup>a</sup>VWV: Van der Waals volumes of monosubstituted phenols ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ), from ref. 19, <sup>b</sup> $\beta$ : Hydrogen Bonding acceptor basicity of monosubstituted benzenes, from ref. 11 and 17, <sup>c</sup> $P'$ : Polarity of monosubstituted benzenes, from ref. 12.

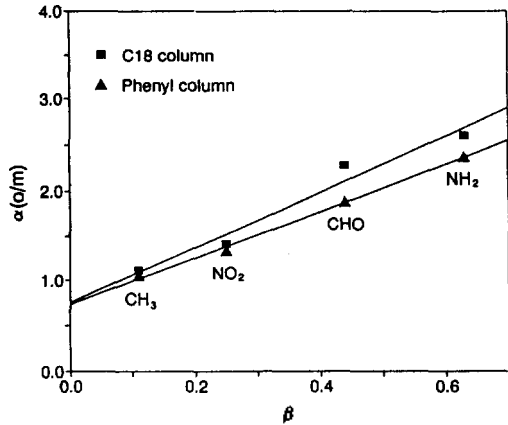


Fig. 2.  $\alpha(a/m)$  vs.  $\beta$  in 70% MeOH.

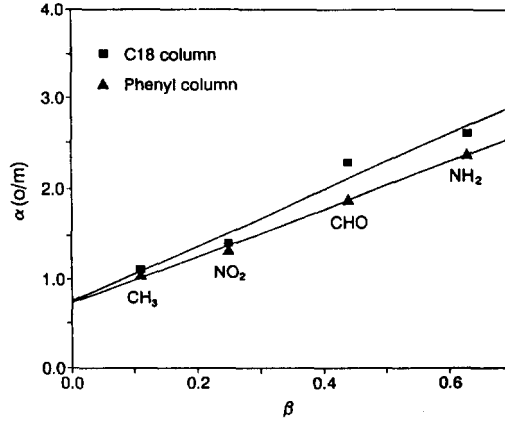


Fig. 4.  $\alpha(a/m)$  vs.  $\beta$  in 50% MeOH.

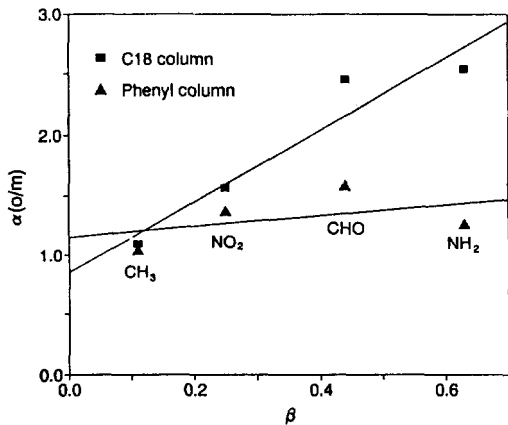


Fig. 3.  $\alpha(a/m)$  vs.  $\beta$  in 70% MeCN.

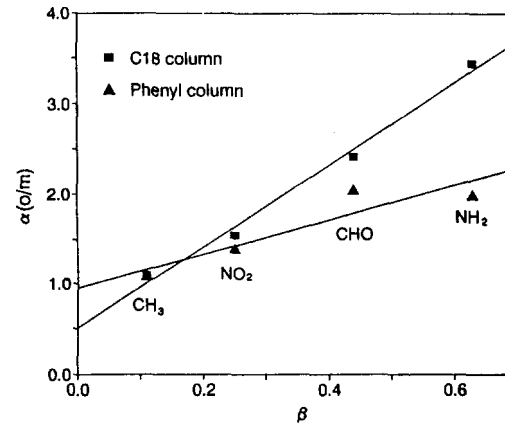


Fig. 5.  $\alpha(a/m)$  vs.  $\beta$  in 50% MeCN.

( $\alpha/m$ )와의 관계를 조사하여 보았다.  $\beta$ 는 solvatochromic 파라미터의 일종으로서 hydrogen bonding acceptor basicity를 나타내는 수치이다<sup>16-18</sup>. 즉 시료의  $\beta$ 값이 크면 수소결합시 H-acceptor로서 크게 작용할 수 있다는 것을 표시한다. Fig. 2~5는 여러 이동상 조건에서  $\beta$ 값과  $\alpha(o/m)$  사이의 관계를 조사한 결과이다. 두 컬럼에서 치환기의  $\beta$ 값이 클수록  $\alpha(o/m)$ 값이 직선적으로 증가함을 알 수 있으며, 같은 시료에 대해서는 C<sub>18</sub> 컬럼에서  $\alpha(o/m)$ 값이 Phenyl 컬럼보다 더 크다. 두 컬럼에서  $\alpha(o/m)$ 값의 차이는  $\beta$ 값이 큰 치환기가 치환된 페놀일수록 더 크게 나타남을 알 수 있다. 즉 실란올과 수소결합하기 어려운 CH<sub>3</sub>와 같은 치환기가 치환된 페놀은  $\alpha(o/m)$ 값의 차이가 거의 없고, 실란올과 수소결합을 용이하게

할 수 있는 NO<sub>2</sub>, CHO, NH<sub>2</sub>로 갈수록 즉  $\beta$ 값이 증가할수록 이 값의 차이가 점차 커지는 것을 알 수 있다.  $\beta$ 값과  $\alpha(o/m)$ 값 사이에 좋은 직선관계가 있다는 사실로부터 미반응된 실란올이 시료의 머무름에 미치는 영향은 적어도 페놀 일치환체에 대해서는 시료의  $\beta$ 값이 클수록 크게 나타난다고 생각할 수 있다.

**페놀 일치환체들의 물리적 파라미터와 용량인자 ( $k'$ )와의 상관관계.** 일반적으로 역상 액체 크로마토그래피에서 시료에 비극성 부분이 많으면 정지상과의 분산인력 같은 상호작용이 크게 되어 정지상에 오래 머무르게 된다. 시료의 비극성을 나타내는 파라미터는 molar 부피같은 시료의 크기에 관계되는 파라미터들이다<sup>11</sup>. 한편 시료의 극성이 크면 미반응

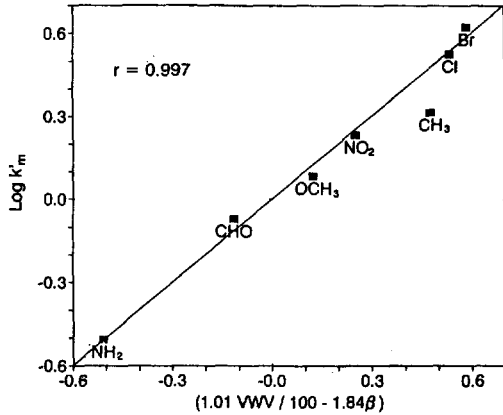


Fig. 6.  $\text{Log } k'_m$  vs.  $(1.01\text{VWV}/100 - 1.84\beta)$  on  $\text{C}_{18}$  column in 50% MeOH.

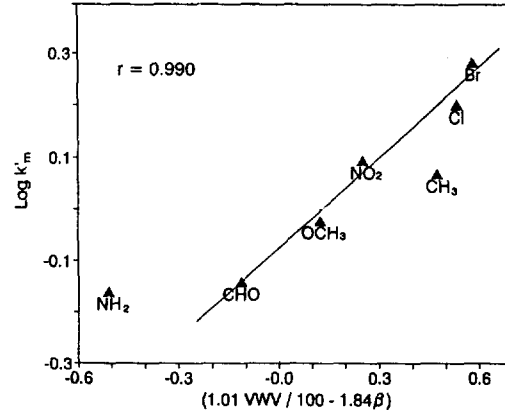


Fig. 8.  $\text{Log } k'_m$  vs.  $(1.01\text{VWV}/100 - 1.84\beta)$  on Phenyl column in 50% MeOH.

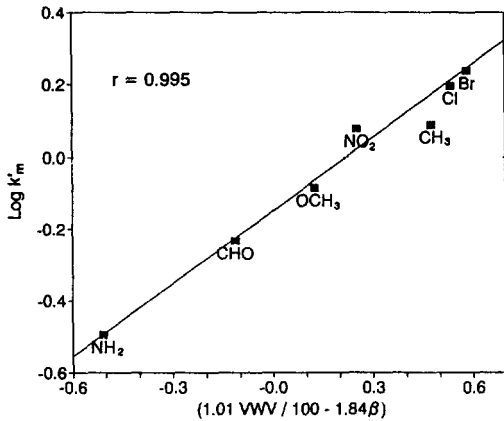


Fig. 7.  $\text{Log } k'_m$  vs.  $(1.01\text{VWV}/100 - 1.84\beta)$  on  $\text{C}_{18}$  column in 50% MeCN.

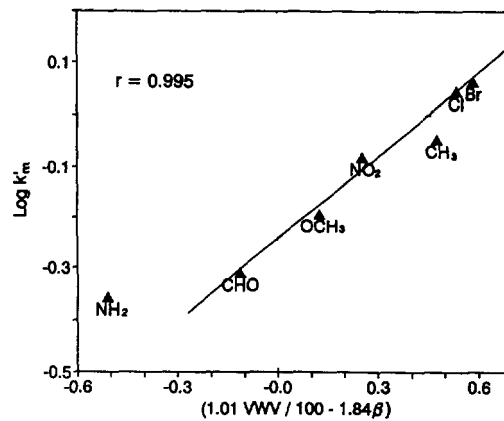


Fig. 9.  $\text{Log } k'_m$  vs.  $(1.01\text{VWV}/100 - 1.84\beta)$  on Phenyl column in 50% MeCN.

된 실란올과의 상호작용도 있으나 일반적으로 이동상과의 상호작용이 커서 머무름이 작아지게 된다. 본 연구에서는 비극성 파라미터로서 van der Waals 부피(VWV)와 극성 파라미터로서  $\beta$ 값을 이용하여 머무름과의 상관관계를 조사하였다. 여기서 VWV는 Bondi<sup>19</sup>가 제안한 방법으로 구하여  $\beta$ 값과 함께 Table 3에 그 값을 나타내었다. Fig. 6에  $\text{C}_{18}$  컬럼에서 메탄올 50%(v/v)를 사용하였을 때, VWV와  $\beta$ 값을 함께 고려한 파라미터  $(1.01\text{VWV}/100 - 1.84\beta)$ 와 시료의 용량인자와의 상관관계를 나타내었다. 여기서 1.01과 1.84의 상수값은 직선관계를 나타내는 조건에 해당하는 상수값으로 Fig. 7~9에서도 Fig. 6에서 구한 이 상수값을 그대로 사용하였다. Fig. 6에서는 메타

이성질체에 대해서만 표시하였는데 파라 이성질체의 경우도 비슷하였다. 시료중에서 cresol(- $\text{CH}_3$ )은 직선관계에서 많이 벗어나므로 제외시켰는데 이렇게 cresol이 직선관계에서 많이 벗어나는 것은  $\text{CH}_3$ 가 다른 치환기에 비해서 수소결합상 H-acceptor로서 작용하기 어렵기 때문이다. Cresol을 제외시켰을 때 상관계수( $r$ )가 0.997로서 좋은 직선관계를 나타냈다. Fig. 7은  $\text{C}_{18}$  컬럼에서 아세토니트릴 50%(v/v)를 사용하여 상관관계를 조사한 결과인데, 상관계수가 0.995로서 메탄올 50%(v/v) 경우와 비슷한 결과를 얻었다. 또한 Phenyl 컬럼의 경우 Fig. 8과 9에 나타내었다. 아미노페놀과 cresol을 제외시켰을 때 상관계수가 메탄올 50%(v/v)에서 0.990, 아

세토니트릴 50%(v/v)에서 0.995로서 C<sub>18</sub>에서와 마찬가지로 좋은 직선관계를 나타냈다. C<sub>18</sub>에서와는 다르게 아미노 페놀이 직선관계에서 많이 벗어났는데 이것은 위에서 언급했듯이 NH<sub>2</sub>의 H와 정지상의 phenyl기의  $\pi$  전자 사이의 수소결합이 일어나기<sup>13</sup> 때문이라고 생각한다. Fig. 6~9에서 시료의 VWV과  $\beta$ 값을 사용하여 두 컬럼에서 시료의 머무름을 쉽게 예측할 수 있음을 알았다.

이 논문은 1992년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대학 육성)과제 학술연구조성비에 의하여 연구된 것으로 재단에 감사드립니다.

#### 인 용 문 헌

1. Realini, P. A. *J. Chromatogr. Sci.* **1981**, *19*, 124.
2. Schabron, J. F.; Hurtubise, R. J.; Silver, H. F. *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1911.
3. Organ, K.; Katz, E. *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 160.
4. Tseng, P. K.; Rogers, L. R. *J. Chromatogr. Sci.* **1978**, *16*, 438.
5. Karger, B. L.; Gant, J. R.; Hartkopf, A.; Weiner, P. H. *J. Chromatogr.* **1976**, *128*, 65.
6. Colin, H.; Kratulovic, A.; Guiochon, G. *J. Chromatogr.* **1983**, *255*, 295.
7. Berendsen, G. E.; Leo de Galan; Pikaart, K. A. *J. Liquid Chromatogr.* **1980**, *3*, 1437.
8. Thus, J. L. G.; Kraak, J. C. *J. Chromatogr.* **1985**, *320*, 271.
9. Ho, C. N.; Karlesky, D. L.; Kennedy, J. R.; Warner, I. M. *J. Liquid Chromatogr.* **1986**, *9*, 1.
10. Kaliszen, R.; Osmialowski, K. *J. Chromatogr.* **1986**, *352*, 141.
11. Sadec, P. C.; Carr, P. W.; Taft, R. W.; Kamlet, M. J. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2971.
12. Lee, D. W.; Choi, T. W.; Kim, H. J.; Jung, Y. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1987**, *31*(1), 55.
13. Whetsel, K. B.; Lady, J. H. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1569.
14. Hermann, R. B. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2754.
15. Amidon, G. L.; Yalkowsky, S. H.; Leung, S. *J. Pharm. Sci.* **1974**, *63*, 1858.
16. Kamlet, M. J.; Abbound, J. M.; Abraham, M. H.; Taft, R. W. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877.
17. Taft, R. W.; Kamlet, M. J. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4557.
18. Taft, R. W.; Abraham, M. H.; Famini, G. R.; Dohertry, R. W. *J. Pharm. Sci.* **1985**, *74*, 807.
19. Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.