

암모니아-하이포클로라이트-티몰 반응

—반응생성물에 관한 연구 제2보—

李 元 植
(化學教育科)

서 론

Ammonia-thymol 반응의 반응생성물에 관한 보문(이, 1976)에서 필자는 그 주성분이 indophenol의 이성질체들임을 밝힌 바 있다. 즉, 크로마토그래피와 흡광 분광법 등을 이용하여 ammonia-thymol 반응생성물을 검토한 결과 4-7성분 중 주성분으로 짐작되는 4성분이 각각 methyl, isopropyl 및 hydroxy기의 위치만을 달리하는 Phenyl indophenols임을 알 수 있었다. 반응 생성물이 여러 가지로 분리되는 것으로 보아 이들의 분자구조는 더 많은 종류로 존재할 것이 예상된다. 따라서 본 연구에서는 반응 조건, 특히 가열 처리를 달리하여 될수 있는 대로 많은 성분을 분리한 것을 가지고 주성분 분자의 구조를 더 자세히 추궁해 보기로 하였다.

Ammonia-thymol 반응은 본래 강물에 들어 있는 미량 암모니아를 정량하는 분석법으로 발전되어온 반응이며, Roskam and Langen(1964)과 Lee(1970)가 발전시킨 이 반응의 산화제로는 sodiumhypochlorite가 가장 효과적이다. 이 산화제를 사용하는 방법에는 Roskam and Langen(1964)과 필자(1970) 외에도 Rossum(1963), Tetlow(1964), Kaplin(1963), Newell(1964), Demitt(1963), Richards(1964) 등의 실험이 있다. 이밖에도 Acuna(1962)는 Chlorine을, Datsko(1963), Knnov(1966) 등은 sodiumhypobromide를 사용하였다.

Thymol과 hypochlorite를 ammonia와 반응시키는 방법과 그 반응 생성물에 관한 연구 가운데서 필자가 시도한 방법(이, 1976; Lee, 1970)을 재검토하고, 반응 물질 처리 과정을 달리함으로써 나타나는 결과와 또, 먼저 한 연구에서 실험하지 않았던 3가지 성분 물질을 새로 검토하기로 하였다.

반응전 가열과 반응후 방치, 반응전 방치와 반응후 가열 및 반응전 가열과 반응후 가열 등, 가열에 의한 반응 생성물의 차이점을 주로 알아보기 위한 실험을 실시하기로 하고 TLC에 의하여 분리되어 나온 orange brown band(G)와 yellow band(D,H)들이 이 반응 생성물의 주성분인 purple band (A,B,C,D,E,F 등)와 구조상 큰 차이점이 있는지, 아니면 indophenol isomer와는 관계없는 분해 생성물들인지를 알아보았다.

반응의 최적조건 결정 또는 많은 시료를 얻기 위한 반응량의 확대, 그리고 이 생성물을 TLC로 분리한 다음 각 성분에 관하여 uv, visible, ir등의 spectral data를 검토하는 등의 실험과정은 가열조건의 변화 이외에는 모두 전 보문(이, 1976)에서의 방법과 마찬가지로 방법을 택하였다.

실 험

APPARATUS & REAGENTS: 이 실험에 사용한 instruments나 reagents는 먼저 보문(이, 1976)에서 사용한 것과 같다.

REACTION & PROCEDURE: 염화암모늄에 thymol을 넣고 sodiumhypochlorite로 산화시켜 green-blue계통의 coloration을 일으킨 다음, 반응 생성물을 ether로 추출하고, TLC로 분리한 각 성분 band를 spectral analysis로 판별하는 main procedure는 먼저 보문에서의 방법과 같으나, 다음과 같이 가열처리에 차이를 두고 실험하였다.

- | | | | |
|-------|---------------|------------|-------------|
| T-1-1 | 반응후 방치 | → ether 추출 | → 자연 방치후 분리 |
| -2 | 반응후 방치 | → ether 추출 | → 가열 방치후 분리 |
| T-2-1 | 반응과 동시에 가열 | → ether 추출 | → 자연 방치후 분리 |
| -2 | 반응과 동시에 가열 | → ether 추출 | → 가열 방치후 분리 |
| T-3-1 | 반응후 방치 | → ether 추출 | → 자연 방치후 분리 |
| -2 | 반응후 방치 | → ether 추출 | → 가열 방치후 분리 |
| T-4-1 | 5°C에서 반응후 방치 | → ether 추출 | → 자연 방치후 분리 |
| -2 | 5°C에서 반응후 방치 | → ether 추출 | → 가열 방치후 분리 |
| T-5-1 | 5°C에서 반응 3분후 | → ether 추출 | → 자연 방치후 분리 |
| -2 | 5°C에서 반응 3분후 | → ether 추출 | → 가열 방치후 분리 |
| T-6-1 | 5°C에서 반응 8분후 | → ether 추출 | → 자연 방치후 분리 |
| -2 | 5°C에서 반응 8분후 | → ether 추출 | → 가열 방치후 분리 |
| T-7-1 | 5°C에서 반응 13분후 | → ether 추출 | → 자연 방치후 분리 |
| -2 | 5°C에서 반응 13분후 | → ether 추출 | → 가열 방치후 분리 |

TLC에 의한 분리법, visible 및 ir등 spectral measurement, CHN analyzer에 의한 원소 분석 및 Chemical test등은 먼저 보문(이, 1976)에서의 방법과 같다.

결과 및 고찰

반응 생성물을 TLC로 분리한 결과 Fig. 1 및 Table 1, 2와 같은 표를 얻었다.

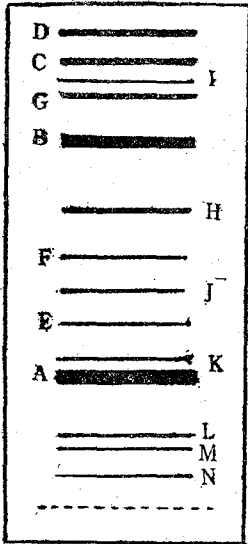


Fig. 1. Chromatogram of the reaction products

Rf치의 순서는 D>C>I>G>B>H>F>J>E>K>A>L>M>N이며, 가열 처리의 차이에 따라 주로 H-N에 해당하는 새로운 band의 전부 또는 일부의 생성을 볼 수가 있다.

Table. 1. Rf-ranges and colors of all separated components of the reaction products

(Color : Solid)

Band	Rf-range	Color	Band	Rf-range	Color
A	0.22-0.28	purple	H	0.53-0.58	yellow
B	0.65-0.75	purple	I	0.80-0.83	yellow
C	0.82-0.88	purple	J	0.40	yellow
D	0.89-0.92	yellow	K	0.28	brown purple
E	0.30-0.38	purple	L	0.12	purple
F	0.45-0.50	purple	M	0.10	purple
G	0.75-0.80	orange brown	N	0.05	purple

Table. 2. Color intensities of all separated components of the reaction products.

(vs: very strong, s: strong, m: medium vw: very weak, w: weak)

	T-1		T-2		T-3		T-4		T-5		T-6		T-7	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
A	vs	vs	vs	vs	vs	vs	vs	vs	s	s	vs	vs	vs	vs
B	s	vs	s	vs	s	vs	vs	vs	s	s	s	vs	s	vs
C	m	s	m	s	m	m	m	m			m	m	w	w
D	m	s	m	s	s	m	m	m						
E	w	w	vw	vw	vw	vw	vw	vw	w	w	vw	vw	w	vw
F		w	vw	vw	vw	vw	vw	vw			vw	vw	vw	vw
G		s	m	m	m	s	w	m			vw	w	w	w
H		m		vw		m	m	m						
I		vw	vw	vw			vw	vw						
J		w												
K		w												
L		w		vw	vw	vw								
M		m					vw	vw	vw		vw	vw	vw	vw
N		m		vw			vw	vw					vw	vw

일반적으로, '반응후 자연 방치' 때보다는 '반응후 가열 방치' 때 더 많은 band가 출현하는데 비하여, 반응전 가열은 별로 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.

각 band의 색깔은 주성분으로 예상되는 A,B를 비롯하여 대부분이 purple color이며, 이 밖에 4개는 yellow, 1개는 orange brown이다. 그리고 한 반응 생성물은 최고 14개의 band

로 분리될 수 있다. 가열 처리로 인하여 새로 얻어진 분리 생성물 가운데서 3개가 yellow color이며, 또 먼저 실험때와는 달리 이 실험에서는 orange brown band(G)가 뚜렷이 분리될 수 있었다.

5°C(냉장고 속 반응)에서 반응시켜 얻은 생성물은 반응후의 가열 처리 여하에 별 영향을 받지 않는다. 또한 D band가 나타나지 않으며 그 대신 Rf값이 낮은 약한 band(주로 M,N)가 나타난다. 이 점을 제외하고는 다른 A-G의 band의 분포와 대체로 일치한다. 한편, 반응 시간의 장단에도 큰 영향은 받지 않으나 다만 시간이 짧은 때에 오히려 yellow components (D,H,I)가 나타나는 것을 볼 수 있다.

먼저 보문(이,1976)에서 측정된 A-D를 제외한 미측정(E,F) 및 미확정(G), 그리고 새로 생성된 band들(H~N)의 visible 및 uv radiation absorption λ_{max} 값은 Table 3과 같다.

Table. 3. Visible and UV absorption maxima of all separated components.

(solvent : methanol)

Band	Visible λ_{max}	UVmax	Band	Visible λ_{max}	UVmax
E	522	209.6	J	511	214.5(278)
F	523	210.5(273.5)	K	530	218.5(279)
G	514	206.5 213	L	533	212.5(276.8)
H	518	208 210.5(273)	M	532	209 (276.3)
I	519	210 (330)	N	528	210 (273.5)

이번에는 확실하게 분리된 orange brown band(G)와 미해결이던 yellow band(D) 및 새로 생성된 yellow band중에서 가장 뚜렷한 것(H)을 대상으로 ir spectrum을 조사하여, 이들이 purple color의 component와 어떻게 다른지를 조사하였다. 각 ir spectrum은 Fig. 2~4와 같다.

Visible absorption λ_{max} 값은 E,F 및 K~N이 서로 유사하며, G 및 H~J와 구별된다. UV absorption의 λ_{max} 값은 모두 210 내외로 서로 비슷할 뿐만 아니라, 대부분이 276 내외의 값도 함께 갖는다. 이것으로 보아 A~D때와 마찬가지로 나머지 대부분도 $\pi \rightarrow \pi^*$ transition substance임을 짐작할 수 있다.

대부분이 purple color성분들임에 비하여 orange brown(G), 특히 yellow components(D,H) 등은 그 분자가 특이하게 다를 것으로 예상하였으나, 본 실험의 결과 그렇지 않다는 것을 알 수 있다. 즉, G,D,H 모두 공통의 spectrum pattern(1100, 1390, 1425, 1585, 2850, 3450등)을 가질 뿐만 아니라, 먼저 보문에서 밝힌 A 또는 B의 pattern과 별 차이가 없다. 따라서 가열 방치 생성물에서 생겨나는 purple color 이외의 생성물들도 이들과 마찬가지로 indophenol의 isomer들임이 분명하며, 그 분해 생성물들(산화물 등)은 아니라는 것을 알 수 있다. 이 사실을 더욱 확실하게 뒷받침해 주는 것은 CHN analyzer에 의한 원소 분석 및 chemical test의 결과이다.

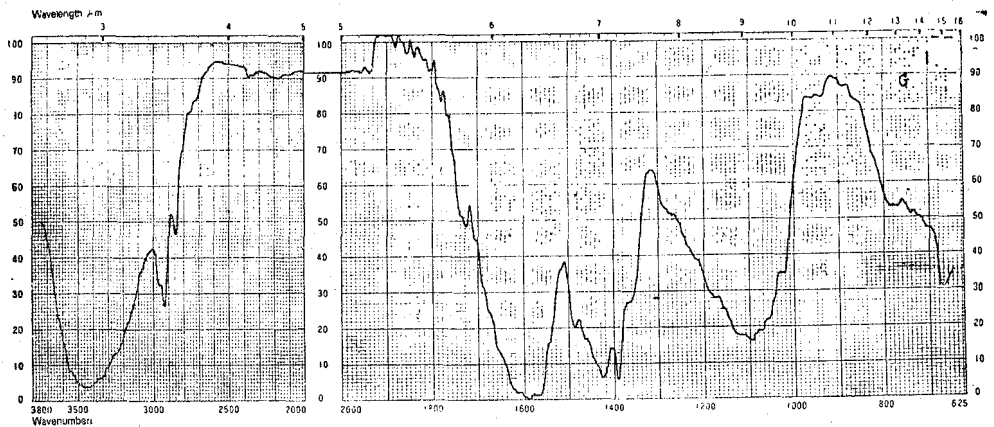


Fig. 2. Infrared absorption spectrum of G

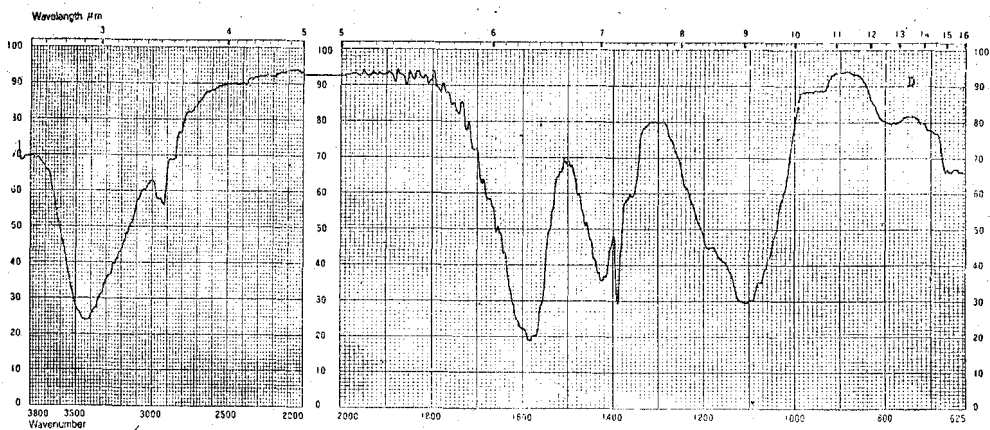


Fig. 3. Infrared absorption spectrum of D

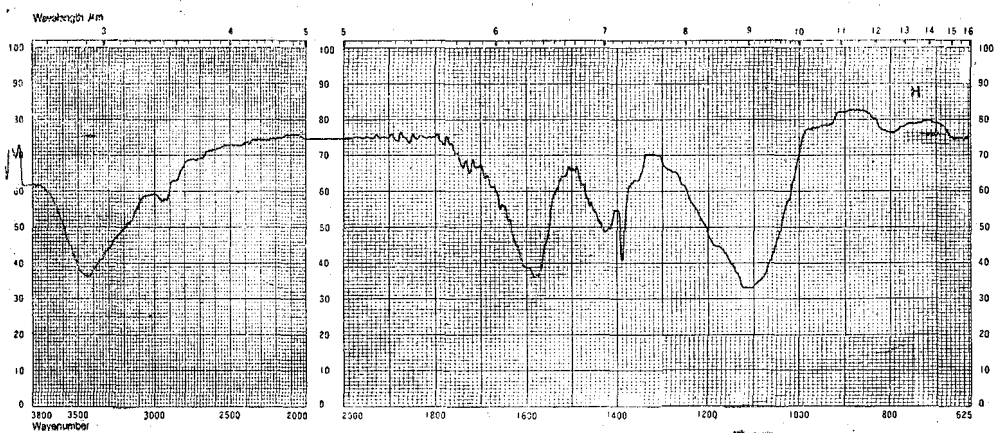


Fig. 4. Infrared absorption spectrum of H

Table 4. Elemental analysis of G, D and H

(%)

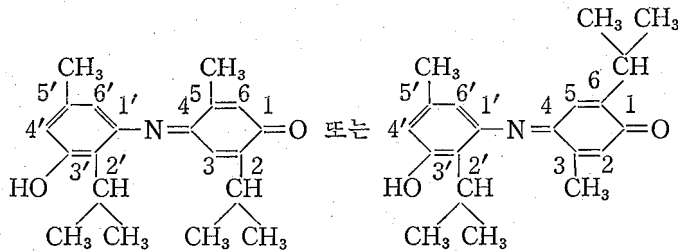
	C	H	O	N
G	77.36	8.11	9.08	4.45
D	76.98	8.07	10.42	4.53
H	77.10	8.09	10.29	4.52

C:H:O:N ≃ 20 : 25 : 2 : 1 (M. Wt. ~310)

즉, 각 분자에 질소가 1원자 들어 있는 A,B때와 비슷할 뿐만 아니라, chemical test 즉, HCl에 의한 분해 생성물에 대한 quinoid 확인 실험도 비슷한 반응 결과를 나타내어 indo-phenol molecule임을 확신케 하여준다.

또한 이들 indophenol isomer들은 종류는 많으나 모두 대단히 안정한 분자들이라는 것도 알 수 있다.

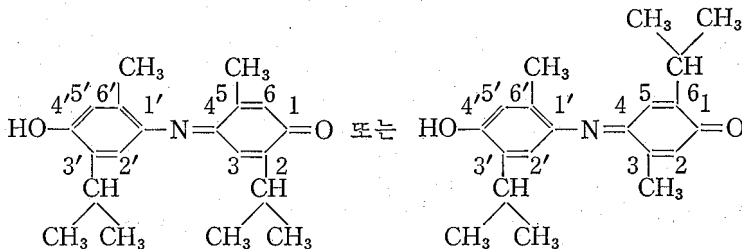
NMR 기타 방법에 의한 각 성분 하나하나의 확실한 구조 결정은 시료의 제한때문에 불가능하였지만, 위의 사실들로 미루어 A와 B의 구조를 측정하였던 4가지 구조(이, 1976) 외에도 최소한 다음 2가지 구조의 isomer가 존재하리라고 생각된다.



5-methyl-2-isopropyl-(5'-methyl-2'-isopropyl-3'-hydroxy)-phenyl indophenol

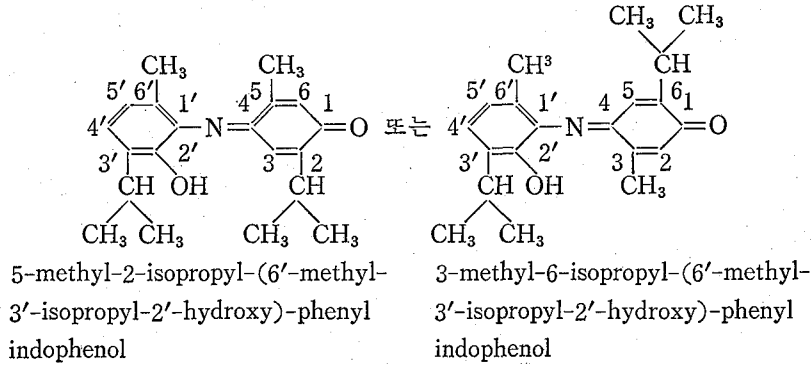
3-methyl-6-isopropyl-(5'-methyl-2'-isopropyl-3'-hydroxy)-phenyl indophenol

따라서 purple color인 A,B 뿐만 아니라 색깔이 다른 G,D,H 등도 각각 위의 2가지와 아래 4가지, 즉, 6가지 구조의 어느 하나임이 분명하다.

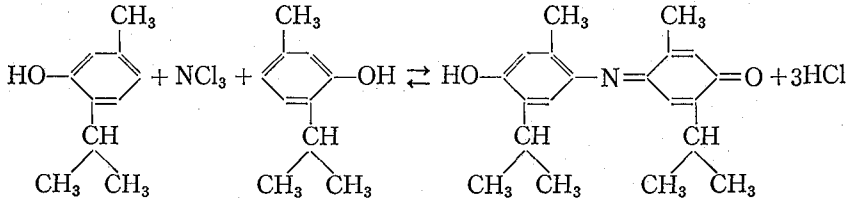
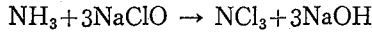


5-methyl-2-isopropyl-(6'-methyl-3'-isopropyl-4'-hydroxy)-phenyl indophenol

3-methyl-6-isopropyl-(6'-methyl-3'-isopropyl-4'-hydroxy)-phenyl indophenol



이들 반응식은 다음과 같이 예상되었었다(Roskan and Langen, 1964).



이 반응식을 받아들인다면 7~14개나 되는 성분이 모두 indophenol isomer이고, 조각난 분자들이 전혀 없다고는 단정할 수 없다. 이 문제는 각 성분 하나를 대량으로 끈기있게 모아, 보다 광범위한 연구를 계속하여야만 규명될 수 있을 것이다. 그러나 이 반응 자체가 미량 coloration reaction이고 여러가지 충분한 실험을 하기 위한 14개 Sample을 얻으려면 막대한 시약과 막대한 시일이 필요하다는 애로를 극복하여야만 하는 난점을 안고 있다.

References

- 이원식 1976, 서울대학교 사대논총, 13: 161-8
 Acuna, M. S. I., (1962), C.A. 57, 14431g; Rev. Obras Sanit. Nacion (Buenos Aires) 25, 209-17 (1961)
 Datsko, V.G., and V.T., Kaplin, (1963), C.A. 58, 9957d; Sovren. Metody Analize Prirodn. Vod., Akad. Nauk. SSSR 1962, 118-22
 Demmit, T.F., (1963), U. S. At. Energy Comm. HW-79296
 Kaplin, V.T., and N.G., Fesenko, (1963), C.A., 52, 9957b; Sovren, Metody Analize Prirodn. Vod., Akad. Nauk. SSSR 123-126
 Knnov, V.A., (1966), C.A. 60 3203h; Tr. Inst. Okeanol., Akad. Nauk. SSSR 79, 11-12

(1963) Russ

Richards, F.A., and R.A., Kletsch, (1964), Recent Res. Field Hydrosphere, Atmosphere
Nucl. Geochem.

Roskam and Langen, (1964), Anal. Chem. Acta. 30: 56-9

Rossum, J.R., and P.A., Villarruz, (1963), J. Am. Water Works Assoc. 55: 657-658

Newell, B., and G., Dal Point. (1964), Nature 201: 36-37

Tetlow, J.A., and A.L., Wilson, (1964), Analyst 89: 453-465

Lee, W. S. (1970), Nonmunjip (Grad. School of Educ., S.N.U.) 7: 71-74

Studies on the Reaction Products of
Ammonia —Hypochlorite —Thymol—(II)

Lee Won Sick
(Department of Chemistry)

ABSTRACT

Four major components separated from the reaction product of ammonia-hypochlorite-thymol were seemed to be isomers of an indophenol, ie., 5-methyl-2-isopropyl-(6'-methyl-3'-isopropyl-4'-hydroxy)-phenyl indophenol, 3-methyl-6-isopropyl-(6'-methyl-3'-isopropyl-4'-hydroxy)-phenyl indophenol, 5-methyl-2-isopropyl-(6'-methyl-3'-isopropyl-2'-hydroxy)-phenyl indophenol and 3-methyl-6-isopropyl-(6'-methyl-3'-isopropyl-2'-hydroxy)-phenyl indophenol. In the present work, two more possible structures, 5-methyl-2-isopropyl-(5'-methyl-2'-isopropyl-3'-hydroxy)-phenyl indophenol and 3-methyl-6-isopropyl-(5'-methyl-2'-isopropyl-3'-hydroxy)-phenyl indophenol were established from the work of analysis of spectral data and chromatographic characteristics of ammonia-hypochlorite-thymol reaction products.