

Ammonia-Thymol 반응 생성물에 관한 연구*

李 元 植

요 약

크로마토그래피와 흡광 분광법 등을 이용하여 암모니아-티몰반응 생성물을 검토하였다. 몇가지 조건하에서 TLC에 의하여 반응 생성물을 분리한 결과 4-7개의 성분을 얻을 수 있었다.

흡광 분광법 등에서 얻은 데이터로부터 각 성분 물질의 분자 구조를 알아 본 결과 그중 4가지는 indophenol의 이성질체들로 생각되었다.

ABSTRACT.

The reaction products of ammonia-thymol have been investigated by employing chromatographic and spectroscopic methods. 4-7 components were obtained from the reaction products by chromatographic separation under various conditions.

The molecular structures of the components were determined from their spectral data. The 4 among the 7 components seemed to be isomers of an indophenol, i.e., 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) indophenol and 3-methyl-6-isopropyl-(6'-methyl-3'-isopropyl-2'-hydroxy)-phenyl indophenol.

서 론

Phenol 계통의 시약과 적당한 산화제를 사용하여 미량의 ammonia를 정량하는 방법은 Rossum and Villarruz⁽¹⁾, Richards and Kletsch⁽²⁾ 등에 의하여 시도되어 왔으며, thymol 과 hypochlorite를 사용하는 방법은 Roskam과 Langen⁽³⁾에 의하여 보고된바 있다. 그 후 저자는 thymolhypochlorite 방법을 개량하여 새로운 정량법을 정립하였고, 그 방법을 한강에 들어 있는 미량 암모니아 정량에 성공적으로 적용할 수 있었다⁽⁴⁾.

그러나 이 반응이 나타내는 coloration과 그 반응생성물에 관하여는 아직 연구된바 없으므로, 본 연구에서는 이 반응의 조건과 반응생성물에 관하여 규명해 보기로 하였다. 먼저, 반응의 최적조건을 결정하고, 될수 있는 대로 많은 시료를 얻기 위하여 미량 검출반응인 본 반응의 반응량을 대규모로 확대시켰다. 그리고 이 생성물을 TLC로 분리한 다음, 각 성

* 本論文은 1974年度 서울대학교 學術財團 研究費에 의한 研究 結果 報告임.

분에 관한 화학실험의 결과와 visible, UV, ir등의 spectral data를 검토하였다. 더 확실한 증거를 얻기 위하여 원소분석, nmr spectrum도 검토하였으나 시료량의 제한과 측정용 기기의 제약 때문에 극히 일부의 sample에만 적용할 수 있었다. 이들의 data로부터 thymol-hypochlorite와 ammonia의 반응생성물의 분자구조식을 추정하였다.

실 험

APPARATUS. TLC분리를 위하여 manual assembly apparatus를 이용하였으며, spectral measurements등을 위하여는 다음 instrument를 이용하였다.

635D Varian UV-Visible Spectrophotometer

SP 1000 IR Spectrometer PYE UNICAM

CHN Analyzer, F & M Scientific Corporation Model 180.

Varian HA-100 nmr

REAGENT. 몇 가지 용매를 제외한 대부분의 시약들은 analytical pure grade (Merck's)를 사용하였다.

REACTION. 염화암모늄에 thymol을 넣고 NaClO로 산화시키면 green-blue 계통의 coloration이 일어난다. 즉, 10^{-3} - 10^{-4} M NH_4Cl 500ml에 1 - 10^{-1} M NaOH 25ml를 가하고 1분간 저어준다. 여기에 NaClO 10-1ml를 가하여 3분동안 저어주면 반응이 일어난다. 최대량의 반응생성물질을 얻는 조건을 찾기 위하여 다음과 같은 test를 하였다.

Test (1). NH_4Cl 의 농도를 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} M등으로 변화시켜 색깔의 짙으기를 비교하였다.

Test (2). 먼저 보문⁽⁵⁾ 때에 사용한 ice bath와 Mn^{++} 촉매의 영향을 알아보기 위하여 각각 다른 농도의 NH_4Cl 로 실험하여 보았다.

Test (3). NaOH의 농도를 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , 1, 2, 5, 10M에 이르는 여러 종류를 사용하여 실험하고, 각각의 흡광도를 측정하여 비교하였다.

이상의 test결과, 최적조건의 반응으로 다음의 procedure를 택하였다.

PROCEDURE (1). 10^{-3} M NH_4Cl 500ml에 10^{-1} M NaOH 25ml를 가하고 1분간 저어준 다음, 0.24M thymol(in acetone) 10ml를 가하고 30초동안 저어 준다. 여기에 NaClO 10ml를 가하여 3분동안 저어 준다. 잠시 후 이 용액을 가열하여 3/4정도의 부피로 농축시킨다.

PROCEDURE (2). Procedure (1)과 같으나 반응 후 용액을 가열하지 않고 1시간 가량 방치한다.

SEPARATION by TLC. Procedure (1)에서 얻은 반응용액을 separatory funnel에 넣고 ether로 추출한 다음, 물로 3번 씻었다. water layer에 분리된 물질들을 다시 ether로 추출하고 물로 씻은 다음, 그 ether layer를 먼저 추출한 ether layer와 합하였다. 이 용액을 40

-60°C의 water bath에서 가열하여 ether를 증발시키고, 남은 물질에 0.5ml가량의 methanol을 넣어 용해시킨 다음, TLC에 의하여 분리하였다. 전개액으로는 hexane과 Benzene(0.1% methanol)을 사용하였으며, hexane에 의한 1차 전개후, benzene(0.1% methanol)에 의한 2차 전개로 전개시켰다. Procedure (2)에서 얻은 반응 용액으로도 마찬가지로 실험을 하였다.

한편, 용매에 대한 분배차를 알기 위하여 ether layer에 들어 있는 것만을 가지고 위와 같은 실험을 하였다. 그리고 각각의 chromatogram을 비교하였다.

TLC에 의하여 분리된 반응생성물들을 band별로 각각 재분리 하였고, 재분리한 band들을 각각 methanol로 용출시켰다.

VISIBLE and UV ABSORPTION. Band A,B,C,D,E,F,G 중 극히 미량인 E,F를 제외 한 나머지 물질의 methanol 용액을 가지고 visible 및 ir absorption spectra를 조사하였다.

또, 분리된 물질들을 ether, alcohol뿐만 아니라 chloroform, methylethylketone등의 용매에도 용해시켜 보았다.

ir ABSORPTION. 비교적 양이 많은 성분인 band B와 A를 가지고 ir absorption spectrum을 조사하였다. 20회 반응시킨후, 분리한 band를 모아가지고 KBr disk sample을 만들어 조사하였다.

ELEMENTAL ANALYSIS and nmr ABSORPTION. 20회 이상 실험하여 분리한 band를 모아, 그 중에서 비교적 양이 많은 B에 관하여 원소분석과 nmr spectrum을 조사하였다.

CHEMICAL TESTS. Band D, E, F를 제외한 모든 band를 가지고 다음과 같은 test를 하였다. 즉, 각 물질의 methanol 용액에 진한 염산을 떨어뜨리고 water bath에서 가열하여 색깔의 변화를 관찰하였다. 이것을 계속 가열하여 농축시킨 다음, TLC에 의하여 황색성분을 분리시키고, 이것에 브롬을 떨어뜨려 첨가반응을 test하였다.

결과 및 토론

본 반응에서 NH₄Cl의 농도가 10⁻²M 보다 크면 반응이 잘 일어나지 않았으며, 또 10⁻⁴M 보다 작으면 시료회수의 양이 적으므로 10⁻³M 정도의 농도 때가 가장 적당하였다. Ice bath와 Mn⁺⁺ 촉매는 10⁻⁴M 이상의 NH₄Cl 농도에서는 영향을 주지 않았으며, 10⁻³M에서는 생략하여도 지장이 없었다.

NaOH의 농도변화는 visible radiation의 absorbance에 차이를 나타내었다(Table 1).

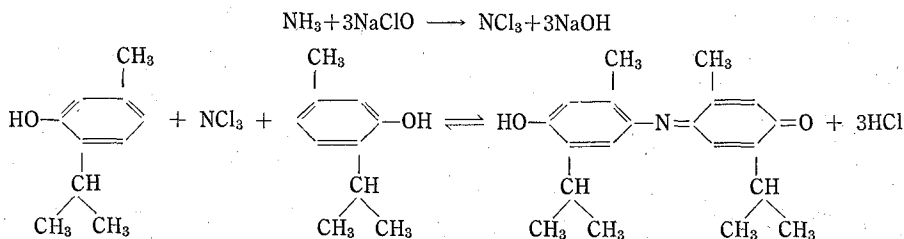
Table. 1. Effect of concentrations of sodiumhydroxide (10⁻⁵M NH₄Cl)

moles (NaOH)	10	5	2	1	10 ⁻¹
As (at 665nm)	0.005	0.011	0.023	0.041	0.138

moles (NaOH)	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
As (at 665nm)	0.078	0.063	0.054	0.051	0.049

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이, NaOH 농도가 $10^{-1}M$ 인 때 absorbance값이 가장크고 (at λ max=665), 이보다 더 진하거나 묽으면 그 값이 작아진다. 따라서 0.1M NaOH를 사용하는 것이 가장 좋다는 것을 알 수 있다.

예상되는 반응식은 다음과 같다.



반응생성물을 TLC에 의하여 분리한 결과는 Fig. 1 및 Table 2와 같다.

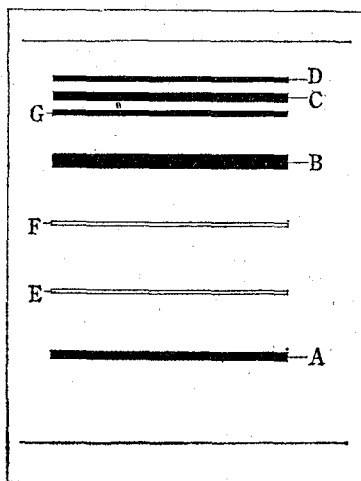


Fig. 1. Chromatogram of reaction products

Table 2. Rf-values of reaction products.

Band	Rf-values
A	0.28
B	0.74
C	0.88
D	0.92
E	0.44
F	0.59
G	0.84

반응계에 열을 가하였거나 가하지 않았거나에 관계없이 비슷한 chromatogram을 나타내었다. 다만 ether로 추출할 때 water layer에 들어있는 성분을 합친것에서는 A-G의 band가 분리되었지만, water layer 것을 합치지 않은 것에서는 A, B, C, D만이 분리되었다. Rf치의 순서는 $D > C > G > B > F > E > A$ 이며, B band의 성분의 양이 많았다. 그러나 E, F, 는 너무 미량이므로, 확인이 어려운 때가 많았다.

TLC 분리에 의하여 이 반응의 반응생성물은 한 가지 주생성물을 비롯하여 4-7 가지의

물질들이 생겨나는 것을 알 수 있다.

Purple color의 물질들은 ether, alcohol, chloroform, methylethylketone 등의 용매속에서 bathochromic shift를 일으킨다.

각 band의 색깔과 visible 및 UV radiation absorption λ_{max} 값은 Table 3과 같다.

Table. 3. Visible and UV absorption

Band	Band color (solid)	Visible λ_{max}	UV λ_{max}
A	purple	536	205
B	purple	536	212
C	purple	518	208
D	yellow	450	206
E	(pale) purple	—	—
F	(pale) purple	—	—
G	orange brown	496	195

7개의 band 중, 5개(A, B, C, E, F)는 purple color이고, 1개는 yellow(D), 나머지 한개는 orange brown(G)이다.

Visible radiation absorption λ_{max} 값은 A, B가 서로 같고 C도 비슷한데 D와 G만이 다르다. UV radiation absorption의 λ_{max} 값은 A, B, C, D가 모두 205-212의 범위 안에 있으며, G만이 다르다. 이것으로 보아 A, B, C, D는 비슷한 구조의 $\pi \rightarrow \pi^*$ transition substance 임을

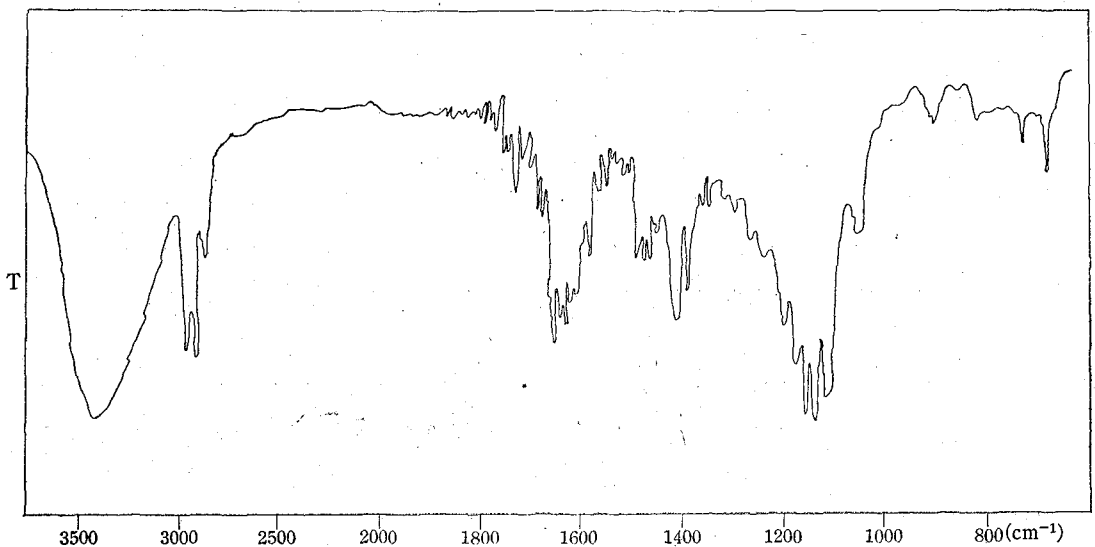


Fig. 2. Infrared absorption spectrum of B.

집작할 수 있다. band G는 항상 일정하게 분리되지 않았으며, 그 λ_{max} 값으로 보아 순물질이 아닐지도 모른다.

본 반응의 주성분으로 예측되는 band B와 A의 ir absorption spectrum은 Fig. 2 및 Fig. 3과 같다.

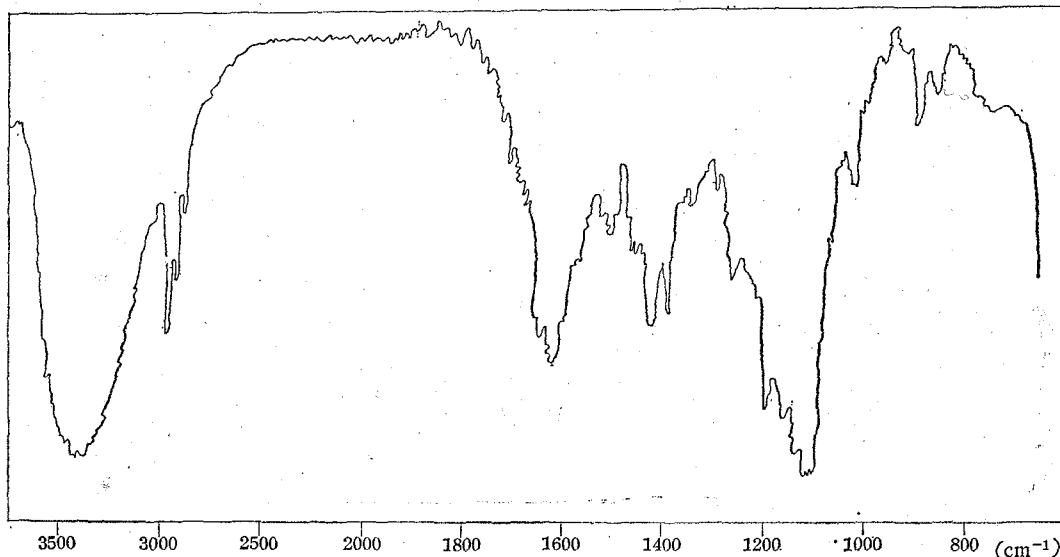


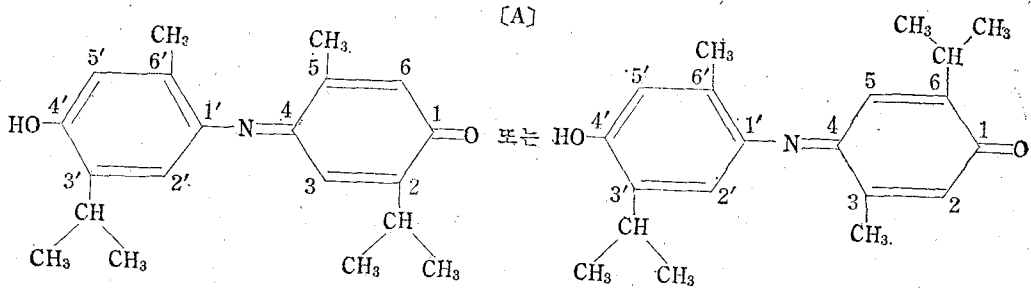
Fig. 3. Infrared absorption spectrum of A.

ir absorption spectrum에서 알 수 있는 바와같이 A와 B는 거의 비슷한 지문을 나타내고 있다. 다만 1470cm^{-1} 를 중심으로 하는 부근과 $900\text{-}650\text{cm}^{-1}$ 사이의 약한 흡수의 위치만이 주로 다를 뿐이다.

생성물질의 분자구조는 반응물질들의 성질로 보아 thymol과 thymol의 quinoid form이 질소를 중심으로 결합한 indophenol 형으로 예상되는데, 두 ir spectrum에서도 이 예상이 맞는 것을 알 수 있다. 즉 thymol분자의 골격인 aromatic 1,2,4 substitution에 약간의 차이가 있을 뿐이며, 그 밖에는 A,B 모두 hydroxy, methyl, isopropyl 등의 강한 특성 흡수와, 그리고 이 반응생성물의 특징이라고 할 수 있는 $\text{C}=\text{N}-\text{C}(1645\text{cm}^{-1})$ 및 quinone conjugation (1635cm^{-1}) 등을 찾아볼 수 있다.

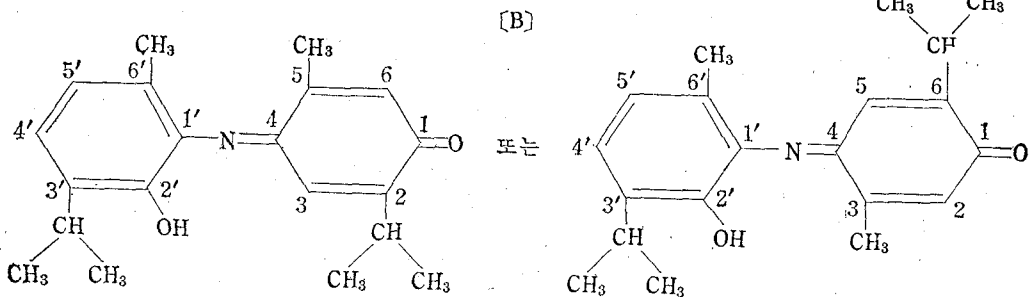
A와 B는 앞에서 지적한 바와 같이 $1470\text{cm}^{-1}(1480, 1470, 1460)$ 부근과 $900\text{-}650\text{cm}^{-1}$ 에서 차이가 난다. 즉 B에는 1470cm^{-1} 부근에 중 정도의 흡수가 있는데 A에는 없다. 그리고 B가 890cm^{-1} 외에 660cm^{-1} 과 680cm^{-1} 에 약한 흡수가 있는 것과는 달리 A는 890cm^{-1} 과 850cm^{-1} 에 약한 흡수가 있다. 이상은 A가 thymol의 1,2,4 aromatic substitution form을 그대로 유지하는데 비하여 B는 1,2,3 vicinal structure로 바뀐 때문이라고 생각된다. 따라서 A가 para substitution product인 것에 비하여 B는 ortho substitution product임이 분명

하다. 그러므로 A와 B는 각각 다음과 같은 구조로 추정된다.



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

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

4개의 구조식 가운데서 A와 B가 각각 para 치환체와 ortho 치환체의 어느 한가지 짝이라면 나머지 두 가지는 C,D 또는 E,F,G 성분 중의 어느 두 가지일 것이다.

이상의 구조들은 chemical test의 결과로도 잘 설명된다. 즉, HCl에 의하여 분해되어 quinone 계통의 황색물질이 생겨났고, 이것을 TLC에 의하여 분리한 다음, 브롬으로 test 하였을때 addition reaction이 일어났으므로, 분자의 일부가 quinoid form임에 틀림없다.

생성물 B에 관한 원소분석의 결과는 이 반응생성물의 분자에 질소가 1원자 들어있는 것을 암시해 주었다. 그러나 B 하나만의 nmr spectrum에서 찾아본 hydrogen은 위의 구조식의 차이점을 찾아내는데 도움이 되지 못하였다.

이상의 제 사실을 종합하면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다. 즉, Ammonia와 thymol-hypochlorite의 반응생성물은 조건에 따라 4-7개 생성되며, 그 중 4가지는 indophenol form의 isomer들로 인정된다. 이 물질들의 구조를 더욱 확실히 하기 위하여는 많은 양의 sample을 얻어서 원소분석, 분자량 측정, 몰흡광계수 및 nmr absorption에 관하여 자세히 연구할

필요가 있다. 한편 나머지 성분들에 관한 계속적인 연구도 흥미로울 것이다.

Reference

- (1) Rossum and Villarruz, J. Am. Water Works Assoc., 55, 657-8(1963)
- (2) Richards and Kletsch, Recent Res. Field Hydrosphere, Atmosphere Nucl. Geochem. (1964).
- (3) Roskam and Langen Anal. Chem. Acta. 30. 56-9(1964).
- (4) Won Sick Lee, Nonmoonjip (Grad. School of Ed. S.N.U. 7, 71-74(1970).
- (5) Won Sick Lee, op. cit., p-73.

(師範大學 化學教育科)