

## G<sub>2</sub>NDS 호스트의 선택적 내포 현상을 이용한 Dibromobenzene 이성질체의 분리

김진수 · 박지민\* · 이종협 · 김우식\*\*†

서울대학교 공과대학 화학생물공학부  
151-742 서울시 관악구 신림동 산 56-1  
\*서울과학고등학교  
110-530 서울시 종로구 혜화동 1-1  
\*\*경희대학교 공과대학 응용생물공학부  
446-701 경기도 용인시 기흥구 서천동 1  
(2007년 1월 9일 접수, 2007년 5월 15일 채택)

### Molecular Separation of Dibromobenzene Isomers by using Selective Guest Inclusion of G<sub>2</sub>NDS Host Framework

Jinsoo Kim, Jimin Park\*, Jongheop Yi and Woo-Sik Kim\*\*†

School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, San 56-1, Sillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea  
\*Seoul Science High School, 1-1 Hyehwa-dong, Jongno-gu, Seoul 110-530, Korea  
\*\*Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, 1, Seocheon-dong, Giheung-gu, Yongin, Gyeonggi 446-701, Korea  
(Received 9 January 2007; accepted 15 May 2007)

#### 요 약

본 연구에서는 G<sub>2</sub>[naphthalene disulfonate] 숙주 분자(host molecule)의 선택적 내포현상을 이용하여 구조적 이성질체인 1,2-dibromobenzene과 1,3-dibromobenzene을 분리하였다. 혼합 이성질체 용액에서 X<sub>1,3-DBB</sub>=0.3 이상 일 때, 숙주 분자는 1,3-dibromobenzene 손님 분자(guest molecule)에 대해 내포 선택도가 높았으나, X<sub>1,3-DBB</sub>=0.2 이하의 용액에서는 1,2-dibromobenzene 손님 분자에 대한 내포 선택도가 높았다. 이것은 용액의 조성에 따라 특정 이성질체가 숙주 분자 구조의 주형 역할을 하여 해당 분자에 대한 손님 분자로서의 내포 선택도를 결정하기 때문이다. 이러한 숙주 분자 구조에 대한 손님 분자의 주형 역할은 순수 이성질체 용액 및 혼합 이성질체 용액에서 생성된 내포 화합물의 X-ray 회절 분석 결과로부터 확인할 수 있었다. 한편, 열시차분석(DSC)에서 (1,3-dibromobenzene)-내포 화합물이(1,2-dibromobenzene)-내포 화합물 보다 안정하여 손님 분자를 숙주 분자로부터 유리시키는 더 많은 에너지를 요구하였다. 이러한 열적 안정성은 G<sub>2</sub>[naphthalene disulfonate] 숙주 분자가 더 넓은 농도 범위에서 1,3- dibromobenzene에 대해 선택도를 갖는 것과 부합하는 결과이다. 본 연구에서는 숙주 분자의 선택도와 내포 화합물의 열적 안정성과의 관련성을 도출해 냈으며, 열적 안정도 평가가 숙주분자의 선택적 내포 현상을 예측할 수 있는 수단으로 적용될 가능성을 확인할 수 있었다.

**Abstract** – Using the selective host-guest inclusion of G<sub>2</sub>[naphthalene disulfonate], the structural isomers of 1,2-dibromobenzene and 1,3-dibromobenzene were separated. As such, 1,3-dibromobenzene was selectively included as guest into the host framework in mixture isomers over 30% fraction of 1,3- dibromobenzene (X<sub>1,3-DBB</sub>=0.3) whereas 1,2-dibromobenzene as guest was selective to the inclusion below X<sub>1,3-DBB</sub>=0.3. This was due to the selectivity of host framework toward the guest molecules playing a role of template to the host framework. From the powder pattern XRD of inclusion compounds crystallized in pure isomer and mixture solutions, the template roles of guest molecules to the host framework were confirmed. Using the DSC, it was found that the more energy was required to release 1,3-dibromobenzene of guest from the host framework than 1,2-dibromobenzene due to the higher thermal stability. The thermal stability of the G<sub>2</sub>NDS-1,3-dibromobenzene inclusion compound was consistent with the high selectivity of 1,3-dibromobenzene to the host framework in broad range of fraction in the isomer mixture.

Key words: Selective Inclusion, Molecular Separation, Host Molecule, Guest Molecule, Thermal Stability

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: wskim@khu.ac.kr

## 1. 서 론

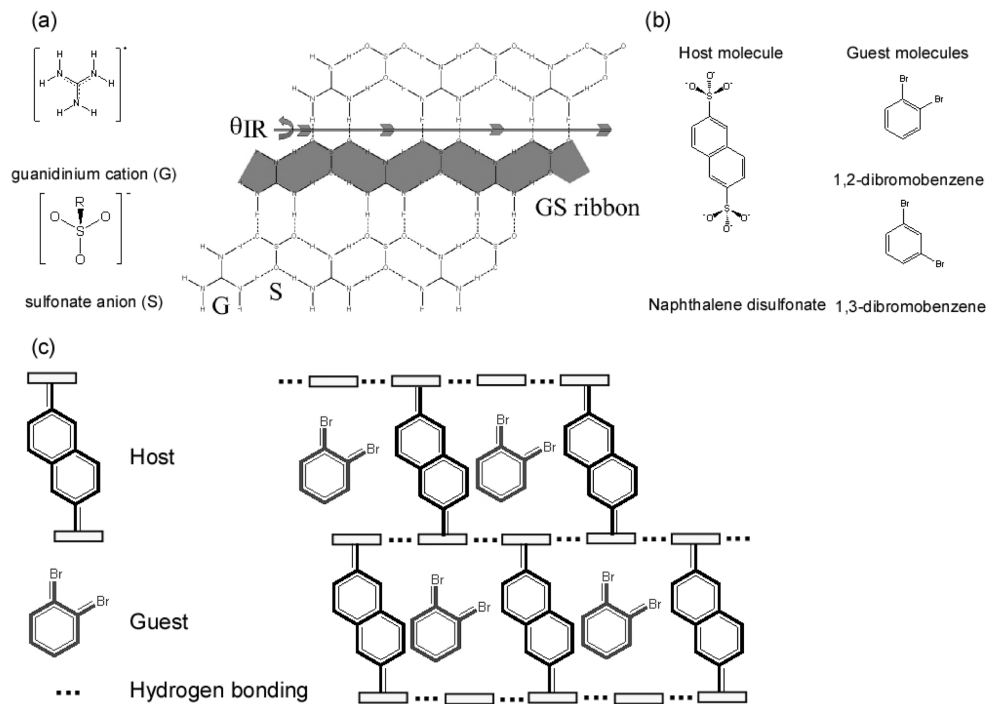
물리적 성질이 비슷한 이성질체의 정밀 분리는 액-액 추출, 선택적 흡착, 혹은 분별 증류 같은 물리-화학적 성질의 차이를 이용한 기존의 분리 기술로는 어려움이 많다[1]. 따라서, 최근 숙주-손님 분자 내포 화합물(host-guest inclusion compound)을 이용한 새로운 개념의 분리 기술이 연구되고 있다[2-5]. 이 기술은 숙주 분자와 손님 분자 사이의 분자 인식(molecular recognition) 현상을 이용하여, 이성질체 혼합물 용액에서 숙주 분자가 특정한 손님 분자를 인식하여 선택적으로 내포하여 화합물을 만듦으로서 이성질체를 분자 분리하는 것이다. 제올라이트 분자체(molecular sieve)[6, 7], 분자각인 고분자(molecular imprint polymer)[8-10]와 같이 1차 결합으로 이루어진 숙주(host)의 경우 손님 분자 골격이 강하게 고정되어 있어 설계된 손님 분자 이외에 다른 손님분자의 내포에 적용하기가 어려우며 내포 과정에 매우 느린 확산(diffusion) 과정을 거쳐야하는 단점이 있다. 한편, 2차 결합(수소 결합 혹은 반데르 발스 힘)으로 이루어진 숙주의 경우 손님 분자의 모양에 따라 숙주 구조가 유연하게 변형될 수 있어 비교적 여러 손님 분자의 선택적 내포에 적용할 수 있다. 또한 용액중에서 내포 화합물을 형성하는 과정이 숙주와 손님 분자간 자기 조립에 의한 결정화 과정으로 이루어지므로 손님 분자의 내포가 비교적 빨리 진행되며 또한 내포 화합물로부터 손님 분자를 쉽게 추출해 낼 수 있다.

초기에 urea, tri-thymotide(TOT), cyclodextrins, calixarene 등의 숙주 분자가 손님 분자와의 분자간의 비 공유 결합성 인력을 이용하여 라세믹 혼합물을 분리하려는 시도가 있었으나, 광학 이성질체 수율이 50%를 넘지 못하는 등 분리에는 그다지 효과적이지 못했다[11-15]. 최근에는 diol, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, cholic acid, binaphthyl-2-2'-dicarboxylic acid 등의 새로운 숙주 분자들이 보고되고 있으며, 이들 숙주 분자들은 이전 숙주 분자에 비해서 분

리 효과가 있는 것으로 확인되었다[16-20]. 그러나, 이들은 손님 분자와의 수소 결합성 분자 인력을 이용하여 구조적 이성질체를 분리하려고 했기 때문에, 수소 결합을 이룰 수 있는 기능기(NH<sub>2</sub>, OH, NO<sub>2</sub>- 등)가 없는 손님 분자에는 적용할 수가 없었으며, 숙주 분자 구조를 개조하기 힘들다는 단점을 지니고 있었다. 반면, Ward 그룹에서 제안한 guanidinium organosulfonate는 xylene이나 trimethylbenzene과 같이 수소 결합성 기능기가 없는 손님 분자 분리도 가능하다고 알려져 있을 뿐만 아니라[22] 숙주 분자도 붙어 있는 organic 기의 치환을 통하여 손쉽게 구조를 변형시킬 수 있다. 또한, 3차원 구조로 되어 있기 때문에 2차원 구조로 되어 있는 숙주 분자(urea, TOT, cyclodextrin)들보다 이성질체 혼합물에 대한 분자 선택도가 높을 것으로 예상된다.

Scheme 1에서 보는 바와 같이 guanidinium organosulfonate(GS) 숙주 분자는 guanidinium 양이온에 있는 NH<sub>2</sub> 기와 organosulfonate 음이온에 있는 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 기들이 수소 결합으로 연결되어 2차원 GS 판(sheet)을 형성하고[21], sulfonate 기의 황(sulfur) 원자에 organic 분자가 GS 판에 직각 방향으로 세워짐으로서 3차원 입체 구조를 형성하게 된다. 황 원자와 결합된 organic 분자는 GS 판 사이를 지지하는 기둥(pillar) 역할을 한다. 여기서 organic 분자가 naphthalene 기인 경우 양 끝에 sulfonate 기와 결합하여 숙주 분자를 형성하므로 이를 guanidinium naphthalene disulfonate[G<sub>2</sub>NDS]라 한다. 숙주 분자의 손님 분자에 대한 분자 인식도는 organic 기의 모양과 크기에 따라 달라지며, GS 숙주 분자는 이 sulfonate에 있는 organic 기를 변형시켜 숙주 분자의 특성을 조절할 수 있다.

실제로 G<sub>2</sub>NDS 숙주 분자가 손님 분자의 크기 모양에 따라 다양한 형태의 숙주 분자 골격을 형성하여 혼합 용액에서 특정 손님 분자에 대한 내포 선택성을 나타내는 특성을 이용하여 이성질체 분리 연구가 수행된 적이 있다. 예로서, *o*-xylene에 대해 G<sub>2</sub>NDS가 continuous brick structure의 골격을 통해 내포 화합물(inclusion



Scheme 1. (a) Schematic representations of guanidinium organosulfonate host (top view) (b) G<sub>2</sub>NDS host and dibromobenzene isomers (1,2-DBB and 1,3-DBB) (c) Schematic representations of the 1D pores occupied by guest molecules.

compound)을 형성하는 반면, *p*-xylene에 대해서는 discrete bilayer structure의 골격을 통해 내포 화합물을 형성하였다. 이와 같이 서로 다른 골격 구조(frame architecture)로 인하여 두 이성질체간의 분자 분리가 거의 100%에 달하였다[22]. 본 연구에서는 이러한 G<sub>2</sub>NDS 숙주 분자의 분자 인식 능력이 유사한 구조를 가진 dibromobenzene [23-24] 이성질체 분자 분리에도 유효한지 조사하였고, 형성된 단일 내포화합물들의 열적 안정도 평가를 통해 숙주 분자의 선택적 분리 현상을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. G<sub>2</sub>[naphthalene disulfonate](G<sub>2</sub>NDS) 합성

2,6-naphthalene disulfonic acid disodium(97%, sigma-aldrich, USA) 166.1 g(0.5 mol)을 70~80 °C 증류수에 녹인 뒤, 이 용액에 124.9 g(0.6 mol)의 barium chloride(99.9%, sigma-aldrich, USA)를 증류수에 녹인 용액을 넣고 24시간 동안 반응시켜 2,6-barium naphthalene disulfonate(BaNDS, 고품형)를 합성하였다. 반응 후 생성된 BaNDS 현탁액을 거름 종이를 이용하여 고체만 수거한 뒤 60 °C 이하의 진공 오븐에서 완전히 건조하여 BaNDS 분말을 얻었다. BaNDS 분말 127.0 g(0.3 mol)을 증류수에 현탁시킨 뒤, 황산(95~98%, sigma-aldrich, USA)용액 39.2 g(0.4 mol)을 서서히 주입하여 10시간 동안 반응시켜 2,6-naphthalene disulfonic acid를 합성하였다. 합성 후, 거름종이를 이용하여 용액 내 불용성 잔여 고체는 제거하였으며, 여과된 용액은 로타리 증발기를 이용하여 완전 건조하여 고품형 2,6-naphthalene disulfonic acid를 얻었다. 고품형 2,6-naphthalene disulfonic acid를 아세톤에 용해시키고 이 용액에 guanidinium tetrafluoroborate [G(BF<sub>4</sub>)] 43.1 g(0.3 mol)을 아세톤에 용해시킨 용액을 서서히 주입하여 G<sub>2</sub>NDS를 합성하였다. 분말 형태의 G<sub>2</sub>NDS를 거름 종이를 이용하여 분리하였다. 이 분말은 아세톤용액 내 합성 과정에서 아세톤이 분자를 손님 분자로 내포하고 있으므로 진공 오븐에서 2~3일 정도 건조하면 apo-G<sub>2</sub>NDS를 최종적으로 얻었다. 본 합성 과정에서 사용되는 G(BF<sub>4</sub>)는 guanidine carbonate(99%, Sigma-Aldrich, USA) 염 22.5g(0.5 mol)을 tetrafluoroboric acid solution(48 wt.% in H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, USA) 용액 45.72 g(0.5 mol)과 반응시켜 합성하였다. 즉, 두 반응물을 섞고 한 시간 정도 반응시킨 후, 반응 용액을 로타리 증발기를 이용하여 용매를 건조시켜 G(BF<sub>4</sub>) 분말을 얻었다.

### 2-2. 내포 화합물들의 결정 성장

1,2-DBB와 1,3-DBB를 일정 비율로 혼합한 이성질체 용액 1 ml를 1회용 시험관에 넣은 뒤, 순수 메탄올 0.1 ml를 이용하여 이성질체 용액과 섞이지 않고 용액 위에 메탄올 층을 형성되게 서서히 주입하였다. 그 위에 메탄올에 G<sub>2</sub>NDS 숙주 분자를 녹인 용액(1 ml)을 기존의 층과 섞이지 않게 매우 천천히 넣어주었다. 여기서 이성질체 용액과 숙주 분자 용액 층 사이의 순수 메탄올 층은 손님 분자와 숙주 분자의 결합이 서서히 일어나게 하는 확산층 역할을 하였다. 확산층 내에서 손님 분자와 숙주 분자의 결합에 의해 숙주-손님 내포 화합물 결정의 생성 및 성장이 일어났다.

### 2-3. 내포 화합물의 특성 분석

성장된 내포 화합물의 결정을 고-액 분리하여 내포 화합물에 포함되어 있는 손님 분자의 양을 수소 핵자기 공명(proton NMR, high

resolution NMR spectrometer, AVANCE 600 FT-NMR(600 MHz))을 이용하여 분석하였고, 결정 구조는 X-ray 회절 분석(X-ray diffraction analysis, Rigaku Corp., D-MAX 2500-PC) 장치를 이용했다. 또한, 열 중량 분석기(TGA(Perkin Dimer, PC-DSC71 TGA-7), 시차 열 분석기(DSC(DSC Q100))를 이용하여 내포 화합물의 열적 특성을 분석하였다.

G<sub>2</sub>NDS 1H NMR(600 MHz, [d<sub>6</sub>] DMSO, 25 °C); δ=8.120(s, 2H), 7.898(d, J=2H), 7.696(d=2H), 7.009(s, 12H)).

1,2-dibromobenzene(600 MHz, [d<sub>6</sub>] DMSO, 25 °C); δ=7.770(q, J=2H), 7.332(q, J=2H)).

1,3-dibromobenzene(600 MHz, [d<sub>6</sub>] DMSO, 25 °C); δ=7.809(s, 1H), 7.572(q, J=2H), 7.268(t, J=1H)).

## 3. 결과 및 토론

먼저 dibromobenzene의 개별 이성질체와 G<sub>2</sub>NDS 숙주 분자의 내포 화합물 형성에 대한 연구를 수행하였다. 1,3-DBB와 1,2-DBB가 숙주 분자에 내포되어 G<sub>2</sub>NDS·0.6(1,3-DBB)과 G<sub>2</sub>NDS·2.6(1,2-DBB)를 형성하였으며, 수소 핵 자기 공명(proton NMR) 분석을 통하여 G<sub>2</sub>NDS·0.6(1,3-DBB)의 경우 숙주 분자와 손님 분자의 비가 1:0.6, G<sub>2</sub>NDS·2.6(1,2-DBB)의 경우 1:2.6의 비율로 내포 화합물을 구성하는 것을 알 수 있었다. 또한, X-선 회절(XRD)을 통해 각 순수 이성질체 내포 화합물의 결정 구조를 비교 분석하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 두 내포 화합물은 서로 다른 결정 구조를 가지며 이것은 각 이성질체가 내포 화합물 형성 시 동일한 숙주 분자의 골격에 대해 서로 다른 주형 역할을 하였기 때문이다[25]. 내포 화합물들이 두 이성질체 손님 분자에 따라 서로 다른 결정 구조를 형성할 경우, 혼합 이성질체 용액 내에 내포 화합물 구조의 주형 역할을 하는 손님 분자가 상대적으로 높은 내포 선택성을 가지게 된다. 즉, 혼합 이성질체 용액에서 특정 이성질체가 주도적으로 내포 화합물의 주형 역할을 하는 경우 숙주 분자 골격에 가장 적합한 손님 분자로 인식되어 높은 내포 선택도를 가지는 반면 다른 이성질체는 선택적으로 낮은 손님 분자로 인식된다. 이러한 선택적 내포로 인하여 이성질체의 분자 분리가 일어나게 된다. 한편, 두 이성질체가 유사한 숙주 분자 골격을 형성하거나 두 이성질체 모두에게 호환되

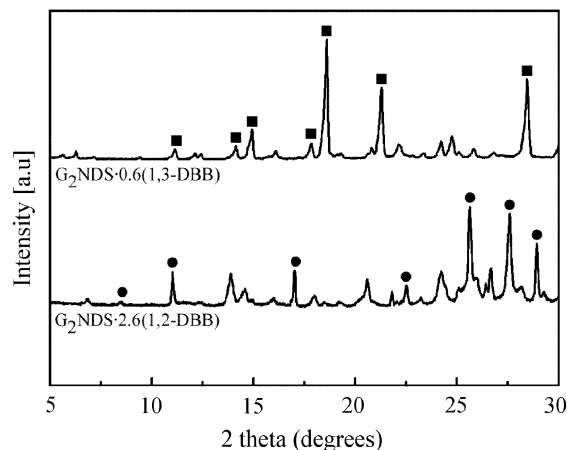


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of inclusion compounds structured with each dibromobenzene (G<sub>2</sub>NDS·2.6(1,2-DBB) and G<sub>2</sub>NDS·0.6(1,3-DBB)).

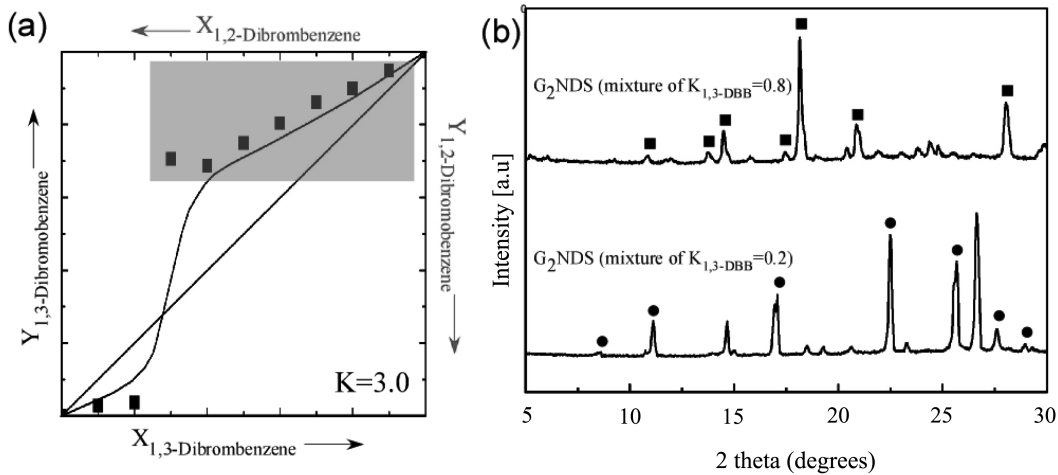


Fig. 2. (a) Selective inclusion of dibromobenzene isomers (1,2-DBB and 1,3-DBB) by G<sub>2</sub>NDS host molecule (b) X-ray diffraction patterns of G<sub>2</sub>NDS inclusion compounds formed in the mixture of 1,2-DBB and 1,3-DBB (■: Characteristic peaks of G<sub>2</sub>NDS·0.6 (1,3-DBB) XRD pattern. ●: Characteristic peaks of G<sub>2</sub>NDS·2.6 (1,2-DBB) XRD pattern).

는 골격을 형성하는 경우 내포 화합물은 서로 비슷한 결정 구조를 가지며, 두 이성질체에 대한 내포 선택도는 유사하여 분자 분리의 효과가 매우 낮게 나타난다[22].

Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 G<sub>2</sub>NDS 숙주 분자를 이용하여 1,2-DBB와 1,3-DBB 이성질체에 대한 분자 분리를 시도하였다. 두 이성질체 혼합 용액의 조성이 변화함에 따라 내포 화합물에 선택된 손님 분자로서의 두 이성질체의 조성이 변화하였다. 즉, 손님 분자에 대한 숙주 분자의 선호도는 1,3-DBB의 농도가 20%(X<sub>1,3-DBB</sub>=0.2) 이하인 경우 1,2-DBB가 높았다. 이것은 용액에서의 1,2-DBB의 조성이 우세하여 이 이성질체가 내포 화합물의 숙주 분자 골격의 주형 역할을 하여 내포 선택도가 높은 것으로 판단된다. 반면, 1,3-DBB가 30%(X<sub>1,3-DBB</sub>=0.3) 이상에서는 1,3-DBB에 대한 내포 선택도가 높게 나타났다. 이것은 숙주 분자 골격이 1,3-DBB에 의해 형성된 가능성을 암시하는 것이다. 여기서 한가지 관심있는 것은 X<sub>1,3-DBB</sub>=0.3에서 1,2-DBB의 조성이 1,3-DBB 조성 보다 높음에도 불구하고 숙주 분자의 골격이 1,3-DBB에 의해 결정되었다는 점이다.

일반적으로 이성분계 혼합 용액에 숙주 분자에 의한 손님 분자의 선택적 내포는 다음 식 (1)과 같은 선택 계수(selective coefficient, K<sub>A:B</sub>)를 이용하여 정량적으로 나타낼 수 있다.

$$K_{A:B} = (K_{A:B})^{-1} = \frac{Y_A}{Y_B} \times \frac{X_B}{X_A} (X_A + X_B = 1) \quad (1)$$

식 (1)에서 X<sub>A</sub>와 X<sub>B</sub>는 혼합 용액에 있는 각 손님 분자들의 몰 분율(mole fraction)을, 그리고 Y<sub>A</sub>와 Y<sub>B</sub>는 내포 화합물 안에 내포되어 있는 손님 분자들의 몰 분율(mole fraction)을 의미한다. 여기서, 선택 계수가 1보다 크면 숙주 분자가 A 손님 분자에 대한 선택도가 B 손님 분자 보다 높으며, 선택 계수가 1보다 작으면 반대의 선택도를 의미한다. 선택 계수가 1인 경우는 숙주 분자의 선택도가 없어 분리 효과가 없음을 의미한다.

X<sub>1,3-DBB</sub>=0.3 이상의 혼합 용액 농도에서는 1,3-DBB의 선택 계수가 3.0로, X<sub>1,3-DBB</sub>=0.2 이하에서는 1,2-DBB 선택 계수가 3.2(1,3-DBB 선택 계수=0.3)으로 나타나 숙주 분자의 주형이 결정된 상태에서 손님 분자 선택성은 두 이성질체에 대해 유사하게 나타났다.

Fig. 2(b)는 X<sub>1,3-DBB</sub>=0.2와 X<sub>1,3-DBB</sub>=0.8에서 성장시킨 각 G<sub>2</sub>NDS 내포 화합물들의 X-선 회절 분석(XRD) 결과를 나타낸다. XRD 결과에서 알 수 있듯이 1,2-DBB 농후 혼합 용액(X<sub>1,3-DBB</sub>=0.2)에서 형성된 내포 화합물(G<sub>2</sub>NDS·(1,2-DBB))과 내포 화합물과 동일한 XRD 회절 무늬를 보였고, 1,3-DBB 농후 혼합 용액(X<sub>1,3-DBB</sub>=0.8)에서 형성된 내포 화합물은 G<sub>2</sub>NDS·(1,3-DBB)와 같은 회절 무늬를 보였다. 이 결과로부터 이성질체 혼합 용액에서는 선택도가 높은 손님분자가 주형으로 작용하여 결정 구조를 결정하며, 각 이성질체의 조성에 따라 주형 역할이 변하는 것을 유추할 수 있었다. 이것은 조성변화에 따라 손님 분자의 선택적 내포의 변화와도 일치하는 결과이다.

이성질체 혼합 용액에서 이성질체의 내포 선택성은 이성질체 손님 분자에 의한 내포 화합물의 주형 선택성에 직접 의존하며 이것은 각 손님 분자에 의한 내포 화합물의 결정 구조 안정성과 밀접하게 연관되어 있다고 판단된다. 내포 화합물의 결정 구조 안정을 평가하기 위하여 열 중량 및 시차 열 분석(TGA 및 DSC)을 수행하였다. 즉, 구조적으로 안정된 내포 화합물의 숙주 분자 골격으로부터 손님 분자를 유리해 내기 위해서 보다 많은 에너지가 요구되므로 각 이성질체 내포 화합물의 열 중량 및 시차 열 분석을 통해 결정 구조 안정성을 비교 평가할 수 있게 된다[20, 26].

Fig. 3(a)에서 G<sub>2</sub>NDS·2.6(1,2-DBB)와 G<sub>2</sub>NDS·0.6(1,3-DBB) 내포 화합물들에 대한 열 중량분석(TGA) 결과가 나타나있다. G<sub>2</sub>NDS·2.6(1,2-DBB)의 onset temperature(T<sub>onset</sub>)는 93.3 °C로서 이 온도에서부터 내포 화합물 내 손님 분자(1,2-DBB)의 유리로 인하여 질량 감소가 나타나기 시작하여 147.1 °C에 이르기 까지 62.5%의 질량 감소가 일어났다. 한편, G<sub>2</sub>NDS·(1,3-DBB)는 155.6 °C(T<sub>onset</sub>)부터 질량 감소가 시작되어 147.1 °C까지 28.0%의 질량 감소가 일어났다. 여기서, 각 내포 화합물이 300 °C 이상에서 나타나는 질량 감소는 숙주 분자의 열분해에 기인한 것이다. G<sub>2</sub>NDS·0.6(1,3-DBB) 결정 구조가 손님 분자의 유리를 위해 G<sub>2</sub>NDS·2.6(1,2-DBB) 결정 구조 보다 높은 온도를 요구하였으며 이를 통해 더 안정된 결정 구조임을 추측해 하였다.

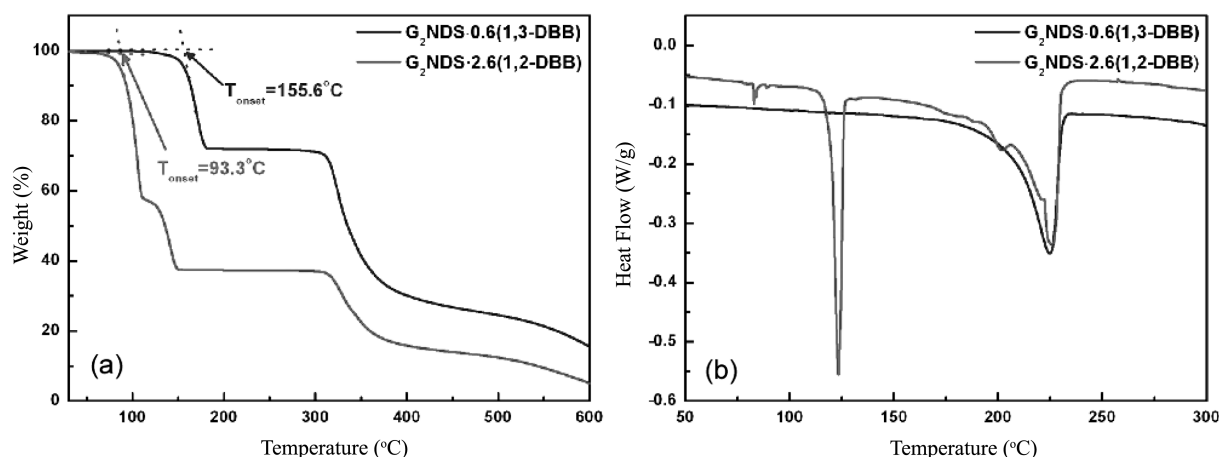


Fig. 3. Thermal analysis of the G<sub>2</sub>NDS inclusion compounds (a) TGA and (b) DSC analysis of G<sub>2</sub>NDS·2.6(1,2-DBB) and G<sub>2</sub>NDS·0.6(1,3-DBB) inclusion compounds.

한편, 손님 분자의 유리로 인한 내포 화합물의 질량 감소로부터 계산된 각 내포화합물의 숙주 분자와 손님 분자의 몰비는 G<sub>2</sub>NDS·2.6(1,2-DBB)의 경우 1:2.8이었고, G<sub>2</sub>NDS·0.6(1,3-DBB)는 1:0.6의 비율로 나타났고, 이것은 앞에서 언급한 수소 핵 자기 공명(proton NMR) 결과와 거의 일치했다.

손님 분자가 유리될 때 필요한 에너지는 내포 화합물의 구조에 따라 변화했다. 즉, Fig. 3(b)에서 보는 바와 같이 G<sub>2</sub>NDS·0.6(1,3-DBB)의 경우 손님 분자(1,3-DBB)를 유리시키기 위해 504.7 J/g-guest의 에너지가 요구된 반면, G<sub>2</sub>NDS·2.6(1,2-DBB)의 경우 손님 분자(1,2-DBB)의 유리를 위해 458.4 J/g-guest의 에너지를 필요로 했다. 이 열 시차 분석을 통해서도 G<sub>2</sub>NDS·0.6(1,3-DBB) 내포 화합물이 보다 안정된 결정 구조를 가지고 있음을 알 수 있으며 이것은 혼합 용액에서 1,3-DBB가 보다 넓은 농도 범위에서 G<sub>2</sub>NDS 숙주 분자의 골격의 주형 역할을 한 결과를 뒷받침한다고 할 수 있다. 여기서 한가지 언급할 점은 위의 열분석에서 측정된 에너지는 내포 화합물 내 손님 분자와 숙주분자간 2차 결합을 끊는데 필요한 에너지뿐만 아니라 손님 분자가 이탈하기 위해 숙주 분자 골격의 변형에 소요되는 에너지도 포함된 것이다.

#### 4. 결 론

G<sub>2</sub>NDS 숙주 분자의 1,2- 및 1,3-DBB 이성질체에 대한 선택도(selectivity)를 이용하여 이성질체 혼합 용액으로부터 순수 이성질체를 분자 분리할 수 있음을 알 수 있었다. DBB 이성질체 혼합용액에서 각 이성질체에 대한 숙주 분자의 내포 선택성은 혼합 용액의 조성에 따라 변화했다. X<sub>1,3-DBB</sub>=0.2 이하의 조성에서는 1,2-DBB가 우선적으로 내포되었으며, X<sub>1,3-DBB</sub>=0.3 이상의 조성에서는 1,3-DBB가 내포 선택성을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 현상을 X-ray 회절 분석 결과와 비교하면, 혼합용액 내에서 숙주 분자의 주형으로 작용하는 손님 분자가 더 높은 선택을 갖는다는 것을 하며 알 수 있었다.

숙주 분자의 선택도는 내포 화합물 구조의 안정성에 기인한 것으로 열 분석을 통해 확인하였다. 즉, 열 중량(TGA) 및 시차 열 분석(DSC) 결과 G<sub>2</sub>NDS·0.6(1,3-DBB)가 G<sub>2</sub>NDS·2.6(1,2-DBB)보다 더 높은 온도에서 손님 분자의 유리가 일어나며 더 많은 에너지를 요

구하는 것으로 나타났다. 이러한 열 안정성 결과는 G<sub>2</sub>NDS·0.6(1,3-DBB)가 G<sub>2</sub>NDS·2.6(1,2-DBB)보다 손님 분자를 구조적으로 안정하게 내포하고 있음을 의미한다. 내포 화합물의 열 안정성으로 인하여 1,3-DBB가 1,2-DBB보다 넓은 영역에서 G<sub>2</sub>NDS 숙주 분자의 주형으로 작용하는 것으로 판단된다.

이 연구로부터 내포 화합물의 열 안정성이 숙주 분자의 선택적 분리 효과와 관련된다는 사실을 유추 할 수 있었고, 이러한 관련성은 내포 화합물의 안정도 평가가 선택적 내포 현상을 예측하는 수단으로 사용될 가능성을 보여준다.

#### 감 사

본 연구는 한국과학재단의 지원 하 해외공동연구(과제 번호: M017-2003-000-20116-0) 사업으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

#### 참고문헌

- Toda, F., Aoki, S., Sugio, Y. and Hachiya, T., "Inclusion Compounds of Cyclotrimeratrylene (2,3,7,8,12,13-Hexamethoxy-5,10-dihydro-15H-tribenzo[*a,d,g*]cyclononene) with Chlorinated Guests," *Supra. Chem.*, **16**(3), 181-183(2004).
- Toda, F., Tanaka, K., Tagami, Y. and Mak, T., "Inclusion Properties of N,N,N',N'-tetraisompropyloxamide and Crystal Structure of Its 1:1 Complex with 1-methylnaphthalene," *Chem. Lett.*, **14**(2), 195-198 (1985).
- Toda, F., "Isolation and Optical Resolution of Materials Utilizing Inclusion Crystallization," *Top. Curr. Chem.*, **140**, 43-69(1987).
- Goldberg, I., Stein, Z., Tanaka, K. and Toda, F. J., "Separation of Phenol and Cresols by Crystalline Complexation with 1,1-Di(*p*-hydroxyphenyl)cyclohexane, and Crystal Structure Analyses of the Complexes," *J. Inclusion Phenom.*, **6**(1), 15-30(1988).
- Tanaka, K. and Toda, F. J., "Preparation of Optically Pure 2,3-Epoxycyclohexanones," *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **24**, 1513-1514 (1983).
- Baksh, M. S. A., Kikkinides, E. S. and Yang, R. T., "Lithium Type X Zeolite as a Superior Sorbent for Air Separation," *Separ.*

- Sci. Technol.*, **27**, 277-294(1992).
7. Van Dun, J. J. I., Mortier, W. J. and Uytterhoeven, J. B., "Influence of the Temperature and the Adsorption of Benzene on the Location of K, Ca and Sr in Y-Type Zeolites," *ZEOLITES*, **5**(4), 257-260(1985).
  8. Baggiani, C., Giraudi, G. and Vanni, A., "A Molecular Imprinted Polymer with Recognition Properties towards the Carcinogenic Mycotoxin Ochratoxin A," *Bioseparation*, **10**(6), 289-394(2004).
  9. Dmitrienko, S. G., Irkha, V. V., Kuznetsova, A. Y. and Zolotov, Y. A., "Use of Molecular Imprinted Polymers for the Separation and Preconcentration of Organic Compounds," *J. Anal. Chem.*, **59**(9), 808-817(2005).
  10. Jin, Y., Wang, D. and Row, K. H., "Separation Characteristics of Mixed-Template Imprinted Polymer," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(4), 413-419(2004).
  11. Nekrasova, V. A. and Shuikin, N. I., "The Separation of the Complexes of Urea with N-alkane," *Russ. Chem. Bull.*, **12**(1), 168-169(1963).
  12. Chebotareva, N., Bomans, P. H. H., Frederk, P. M., Sommerdijk, N. A. J. M. and Sijbesma, R. P., "Morphological Control and Molecular Recognition by Bis-Urea Hydrogen Bonding in Micelles of Amphiphilic Tri-Block Copolymers," *Chem. Commun.*, **39**, 4967-4969(2005).
  13. Arad-Yelin, R., Green, B. S., Knossow, M. and Tsoucaris, G., "Chiral Discrimination in Crystalline Tri-o-thymode Clathrate Inclusion Complexes. Chemical and Crystallographic Studies," *J. Am. Chem. Soc.*, **105**(14), 4561(1983).
  14. Kościelski, T., Sybilska, D. and Jurczak, J., "Separation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Pinene into Enantiomers in Gas-Liquid Chromatography Systems via  $\alpha$ -Cyclodextrin Inclusion Complexes," *J. Chromatogr. A*, **280**, 131-134(1983).
  15. Suh, J., Kim, I., Chang, S., Kim, B., Ryu, J. and Park, J., "Separation of Positional Isomers on a Calix[4]arene-Methylsiloxane Polymer as Stationary Phase in Capillary GC," *Bull. Korea Chem. Soc.*, **22**(4), 409-412(2001).
  16. Caira, M. R., Horne, A., Nassimbeni, L. R. and Toda, F., "Inclusion and Separation of Picoline Isomers by a Diol Host Compound," *J. Mater. Chem.*, **7**(10), 2145-2149(1997).
  17. Caira, M. R., Nassimbeni, L. R., Toda, F. and Vujovic, D., "Inclusion of Aminobenzonitrile Isomers by a Diol Host Compound: Structure and Selectivity," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(39), 9367-9372(2000).
  18. Caira, M. R., Horne, A., Nassimbeni, L., Okuda, K. and Toda, F., "Selective Inclusion of Phenylenediamine Isomers by 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)Cyclohexane," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **6**, 1063-1067(1995).
  19. Toda, F., Aoki, S., Sugio, Y. and Hachiya, T., "Separation of *m*- and *p*-Ethylphenols, and of 2,4- and 2,5-Dimethylphenols by Inclusion Complexation with 1,1-Bis(*p*-hydroxyphenyl)Cyclohexane as Host Compound," *Supra. Chem.*, **16**(3), 181-183(2004).
  20. Beketov, K., Weber, E., Seidel, J., Köhnke, K., Makhkamov, K. and Bakhtiyar, "Temperature-controlled Selectivity of Isomeric Guest Inclusion: Enclathration and Release of Xylenes by 1,1'-Binaphthyl-2,2-dicarboxylic acid," *Chem. Commun.*, **1**, 91-92(1999).
  21. Swift, J. A., Pivovar, A. M., Reynolds, A. M. and Ward, M. D., "Template-Directed Architectural Isomerism of Open Molecular Frameworks: Engineering of Crystalline Clathrates," *J. Am. Chem. Soc.*, **120**(24), 5887-5894(1998).
  22. Pivover, A. M., Holman, K. T. and Ward, M. D., "Shape-Selective Separation of Molecular Isomers with Tunable Hydrogen-Bonded Host Frameworks," *Chem. Mater.*, **13**(9), 3018-3031(2001).
  23. Cheng, X., Zhu, S., Qiao, X., Yan, P. and Zhou, Q., "A General Synthetic Route to Chiral Dihydroxy-9-9'-Spirobifluorenes," *Tetrahedron*, **62**(34), 8077-8082(2006).
  24. Rivas, F. M., Riaz, U. and Diver, S. T., "Synthesis of Chiral *N,N'*-Disubstituted 1,2-Benzendiamines from *o*-Dibromobenzene," *Tetrahedron: Asymmetry*, **11**(8), 1703-1707(2000).
  25. Ward, M. D. and Pivovar, A. M., "Organic Host-guest Molecular Assemblies," *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*, **4**, 581-586(1999).
  26. Caira, M. R., Nassimbeni, L. R., Toda, F. and Vujovic, D., "Inclusion of Aminobenzonitrile Isomers by a Diol Host Compound: Structure and Selectivity," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(39), 9367-9372(2000).