

방향족 디아조늄염의 광분해에 관한 연구

이 형 관 · 오 성 상* · 정 진 성**
부산공업대학교 인쇄공학과, *신구전문대학 인쇄과,
**시립인천전문대학 교양학부

A Study on Photolysis of Aromatic Diazonium Salt

H.Y.Lee · S.S.Oh* · J.S.Jung**

Dept.of Graphic Arts Engineering, Busan National University of Technology.

* Dept. of Graphic Arts, SinGu Junior College

**Dept.of general education, Municipal Inchun junior College

Abstract

Irradiation of aromatic diazonium salts resulted in an efficient elimination of nitrogen, yielding substitution products. This paper was not only studies about photolysis of aromatic diazonium with double salts but also coexistence of ion and radical when they was photolysis. Photolysis of aromatic diazonium was depend on excite wave length therefore photolysis products out put different absorption intensity each other. We also confirmed coexistence of ion and radical when they was accomplished photolysis. In case of BD, there are ion decomposition process about 90 percentage, decreased ion decomposition process the other side radical's it was becomeing increased according to excite of short-wave length.

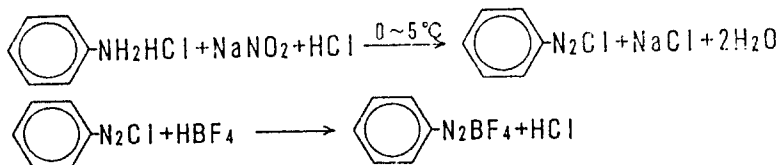
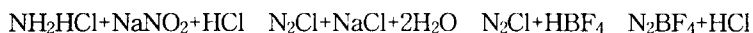
1. 서 론

Film이나 감광지등 화상재료 분야에서 널리 이용되고 있는 방향족디아조늄염은 광조사에 의해 라디칼이 생성되고 질소를 방출함으로써 분해된다는 것은 널리 알려져있다.¹⁾ 일반적으로 디아조화합물은 건조상태에서 불안정하여 자연분해나 폭발을 일으킬 위험성이 있어 ZnCl₂, HBF₄, SO₃Cl등과의 복염을 취해 안정화 시킨다.²⁾⁻⁶⁾

본 연구에서는 안정한 방향족 디아조늄염을 합성한 후, 분광광원의 파장을 변화시켜 조사하여 방향족 디아조늄염의 광분해에 대해 고찰하고, Radical보조제를 첨가해서 광분해에 의한 생성물과 전자spectrum의 변화 및 발광spectrum을 관측하여 디아조늄염의 광분해시 라디칼과 이온의 공존성에 대해 고찰하였다.

2. 실 험

본 실험에 사용한 시료는 Saunder⁷⁾와 Zollinger⁸⁾의 합성방법에 따라 JUNSEI 특급시약을 정제없이 그대로 사용하여 Scheme 1과 같이 합성하였다. Anilinehydrochloride(0.1 mol)을 5%의 염산용액에 용해하고 0°C 부근으로 냉각한 후 교반하면서 아질산 나트륨(0.1mol)을 온도가 올라가지 않도록 서서히 적하시키고 30분간 그대로 교반하여 디아조화 시킨다. 이 용액에 HBF₄(0.05 mol)를 가해 방치하여 벤젠디아조늄염(이하 BD)의 결정을 석출시킨 후 여과하여 Methanol에서 3회 정제한 후 냉암소에서 자연건조하여 수율 약 90%의 반응결과물을 얻었다. p-클로로벤젠디아조늄(이하 CBD)도 같은 방법으로 합성하였다.



Scheme 1. Syntheses of Aromatic Diazonium Salt

시료에 대한 광조사는 Xenon lamp광을 분광형광광도계 MPF-2A형(일본 히다치)에 의해 단

색화하였고, 진공중에서 시료에 광조사하여 전자Spectrum의 변화를 자기분광광도계 200-20형 (일본 히다치)을 이용해서 관측하고, 광분해 생성물의 분리를 Gaschromatograph GC-4C형으로 행했다. 용매로 에탄올을 이용하고, 시료는 물로 냉각하면서 측정하였다.

또 Radical 보조제로 1,1-phenyl-2-pycrylhydrazil (DPPH), I₂, CBr₄를 합성한 시료에 첨가해 사용하였다. 발광 Spectrum은 Fig.1 에 나타난 광학계로 에테르와 에탄올을 동비율로 혼합하여 용매로 사용하고, 77K온도에서 측정했다.

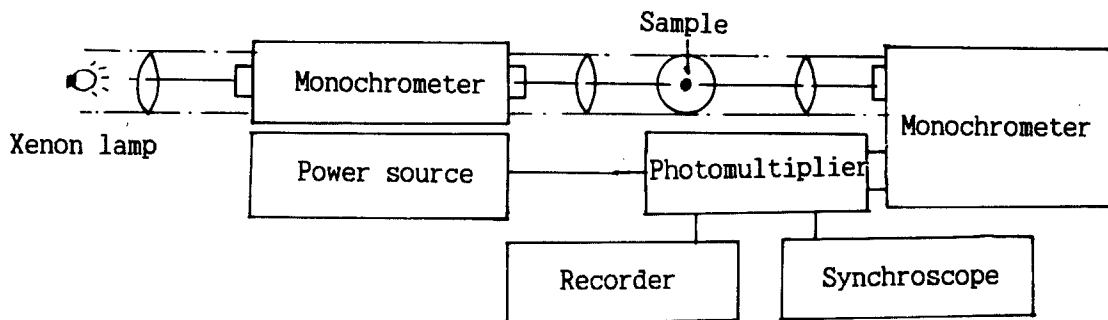


Fig. 1 Experimental set-up for measuring emitting spectra

3. 결과 및 고찰

3-1. 전자 Spectrum과 발광 Spectrum

Fig. 2, 3은 BD의 320 및 250nm광의 조사에 따른 전자Spectrum의 변화를 나타 낸 것이다. 조사광량이 증가함에 따라 BD의 300 및 260nm의 흡수대는 감소하고, 270 및 220nm에 새로운 흡수대가 생성하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 생성 흡수Spectrum은 Phenetol이라고 귀속 할 수 있으며, 등흡수점이 존재하므로 이 부분이 주생성물의 것임을 추측 할 수 있다. 또한 Phenetol의 새로운 흡수대의 흡수강도는 여기과장에 따라 다르게 나타나며 320nm의 광조사쪽 이 250nm의 광조사쪽보다 크게 관측되므로 광분해생성물은 조사과장에 의존하고 있음을 알 수 있다.

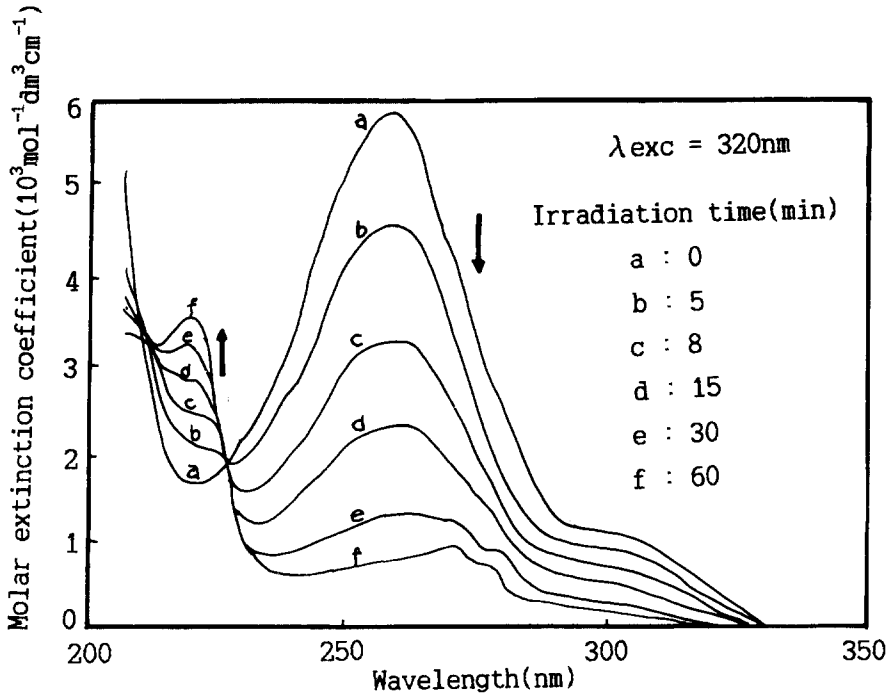


Fig. 2 Electronic absorption spectra of BD in 320nm

Fig. 4는 BD의 310nm광의 여기에 따른 발광Spectrum을 나타 낸 것이다. 430 및 400nm부근에 발광대가 관측되며, Spectrum scan을 반복하면 430nm의 발광은 감소하고, 400nm의 발광은 증가한다. 이것은 430nm 발광대 감소는 BD의 발광에 의한 것이고 400nm의 발광의 증대는 분해생성물인 Phenetol에 의한 것으로 추측된다.

CBD에 대해서도 280nm의 광조사에 의한 전자Spectrum변화와 발광Spectrum의 결과를 Fig. 5, 6에 나타내었다. Fig. 5에서는 조사광량이 증가할수록 280nm에서의 감광기 소실에 의한 흡수대의 감소와 230nm에서 분해생성물인 p-Chloro-Phenetol의 생성물 증가를 볼수 있다.

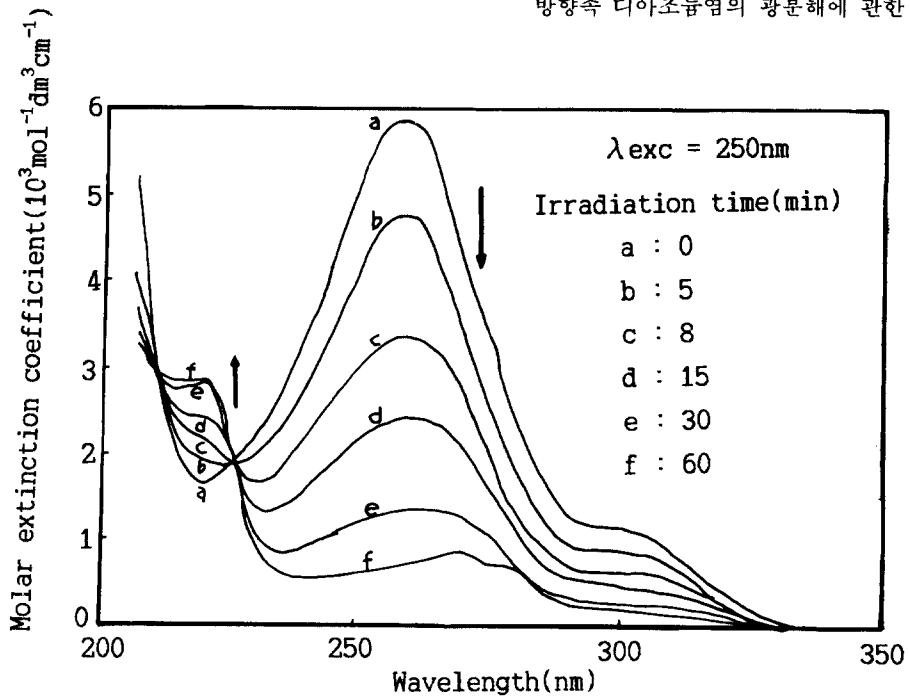


Fig. 3 Electronic absorption spectra of BD in 250nm

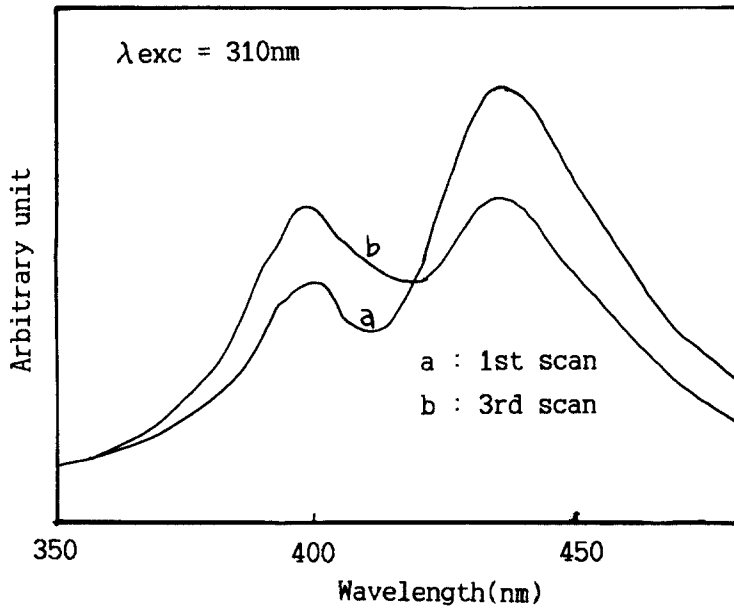


Fig. 4 Emission spectra of BD in 310nm

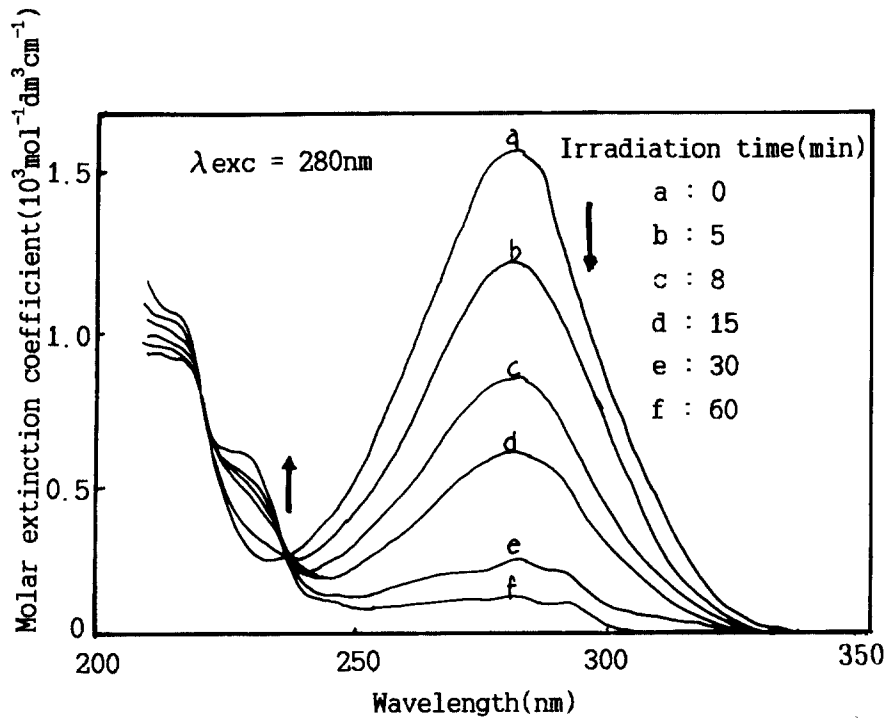


Fig. 5 Electronic absorption spectra of CBD in 280nm

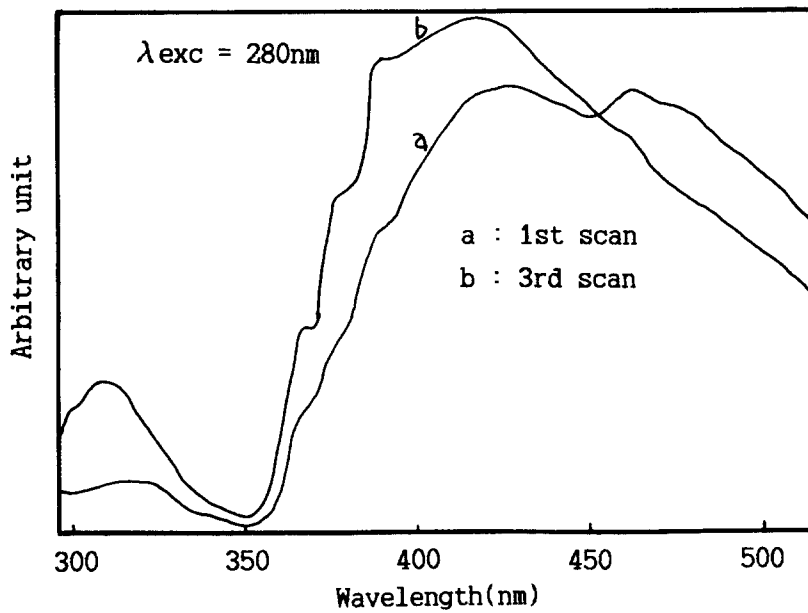


Fig. 6 Emission spectra of CBD in 280nm

Fig. 6은 280nm에서의 발광spectrum으로 280nm에서의 BD의 경우(Fig.4)와 똑같이 420nm와 460nm에서 발광대가 관측되는데, Spectrum scan의 반복에 의해 460nm는 감소하고 420nm는 증가함을 알수있다. 이것은 420nm에서는 분해반응 생성물인 p-Chloro-Phenetol이 생성되어 발광강도가 점점 증가하고 있다고 추측할수 있으며 460nm부근에 CBD의 발광대가 존재하여 감광기의 소실에 의한것으로 사려된다.

3-3. Radical보조제 첨가

디아조늄염의 광분해에는 radical구조와 이온구조가 공존하고 공존성을 고찰하기 위해 radical보조제를 시료에 첨가하여, 전자spectrum의 변화를 관측하였다.

Fig. 7, 8은 BD에 DPPH를 첨가한 경우의 결과를 나타낸 것으로서 광량이 증가함에 따라 500nm이상의 DPPH의 흡수대는 감소하고, 380nm부근 및 300nm이하에서는 진동구조를 가진 흡수대가 생성한다. 380nm의 흡수대는 DPPH단독의 광조사에서도 나타난다. 300nm이하에 생성된 Peak는 광분해반응에 의하여 생성된 Phenetol로 귀속이 가능하며, 그 외의 피크는 Gaschromatograph의 시험결과에서 하나의 화학종으로 유추되어진다. 또, 단파장측에서의 변화는 조사과장에 의해서 서로 다르게 나타나고, 양쪽 모두 60분 정도 지나면 등흡수점을 이탈하여, 2차반응이 일어나고 있음을 나타내고 있다.

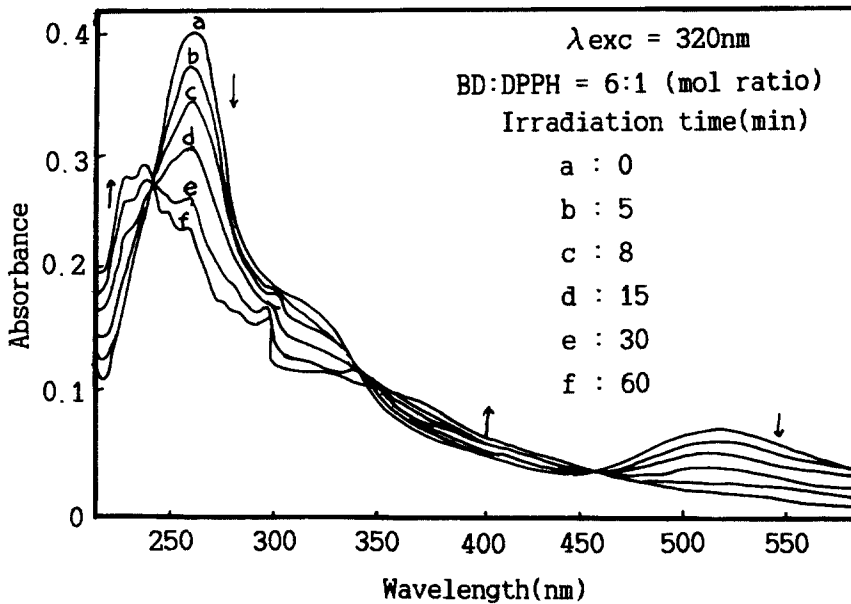


Fig. 7 Electronic absorption spectra of BD/DPPH system in 320nm

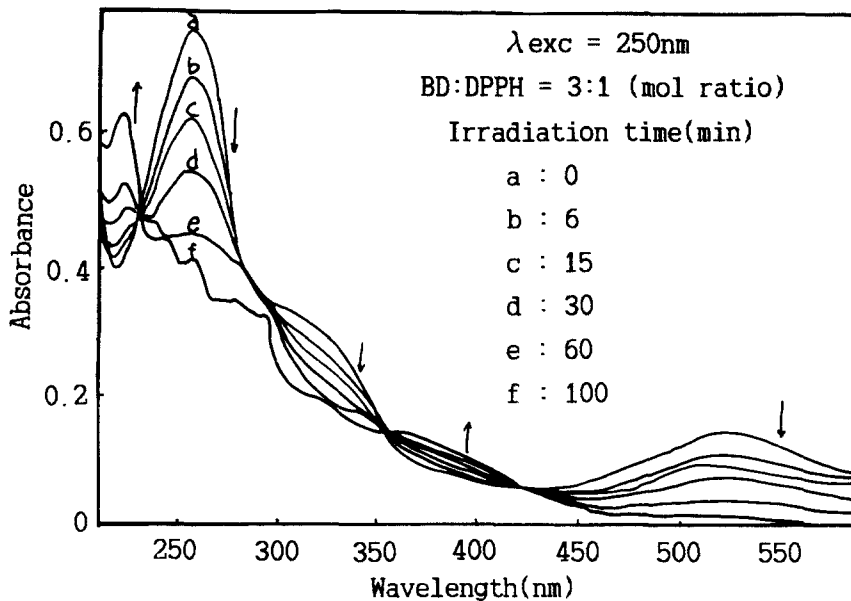


Fig. 8 Electronic absorption spectra of BD/DPPH system in 250nm

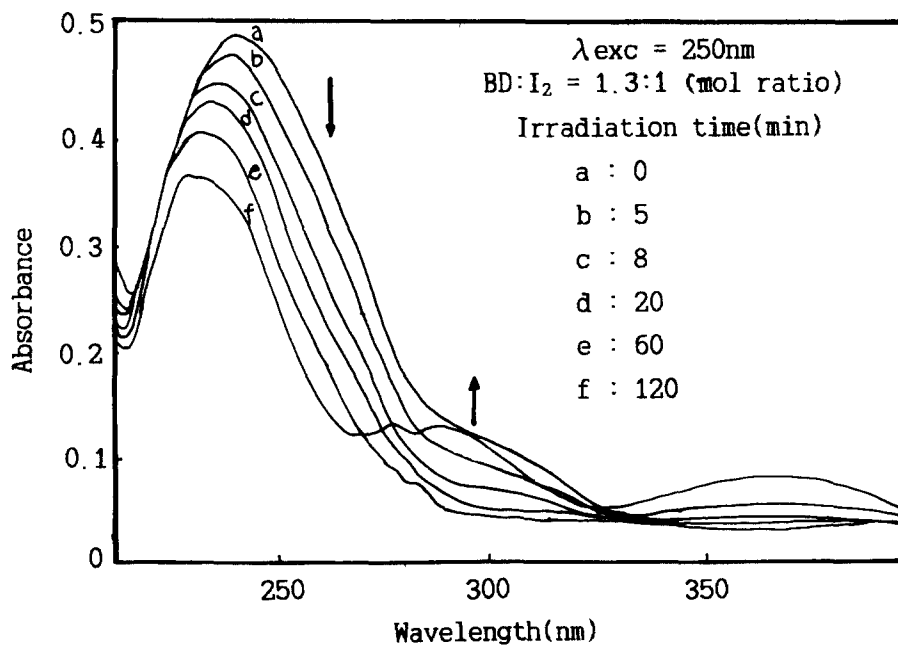


Fig. 9 Electronic absorption spectra of BD/I₂ system in 320nm

Fig. 9, 10은 각각 I_2 , CBr_4 를 첨가하고, 250nm의 광을 조사한 경우의 전자spectrum의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 9, 10에서 나타난 결과와 같이 Radical 보조제를 첨가한 경우는 Phenetol의 생성이 관측되었고, I_2 를 첨가한 경우에는 60분 정도 암실방치를 하여두면 2차반응이 일어나는 것을 본 실험에서 알 수 있었다.

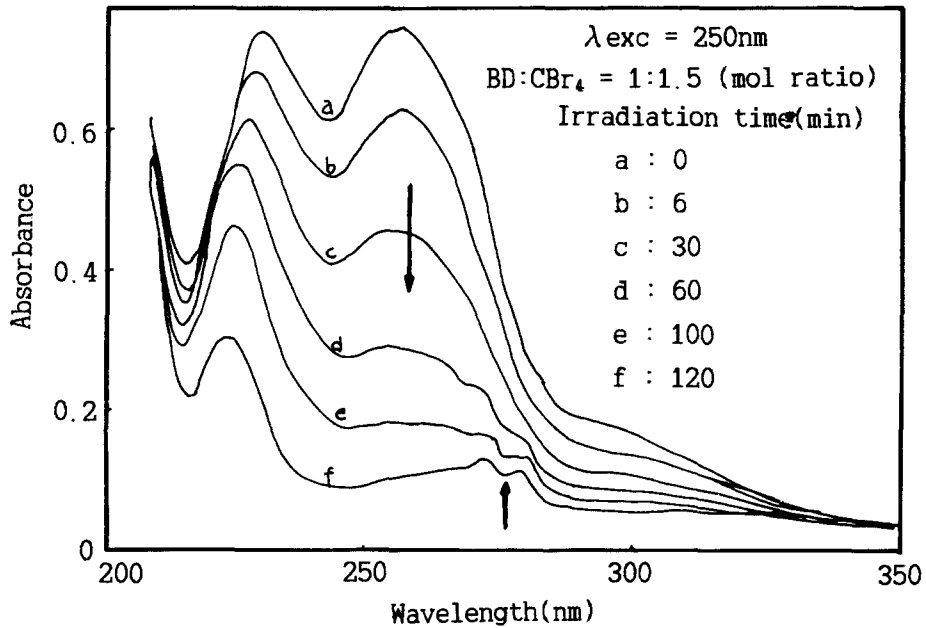


Fig. 10 Electronic absorption spectra of BD/CBr₄ system in 250nm

3-4. Gaschromatograph

광분해생성물의 생성비율을 정량적으로 비교하기 위해서 광조사후의 광분해생성물을 Gaschromatograph를 이용하여 분리하였으며, 그 결과를 Fig. 11, 12에 나타내었고, 상대수율에 대한 결과를 Table 1에 정리하였다.

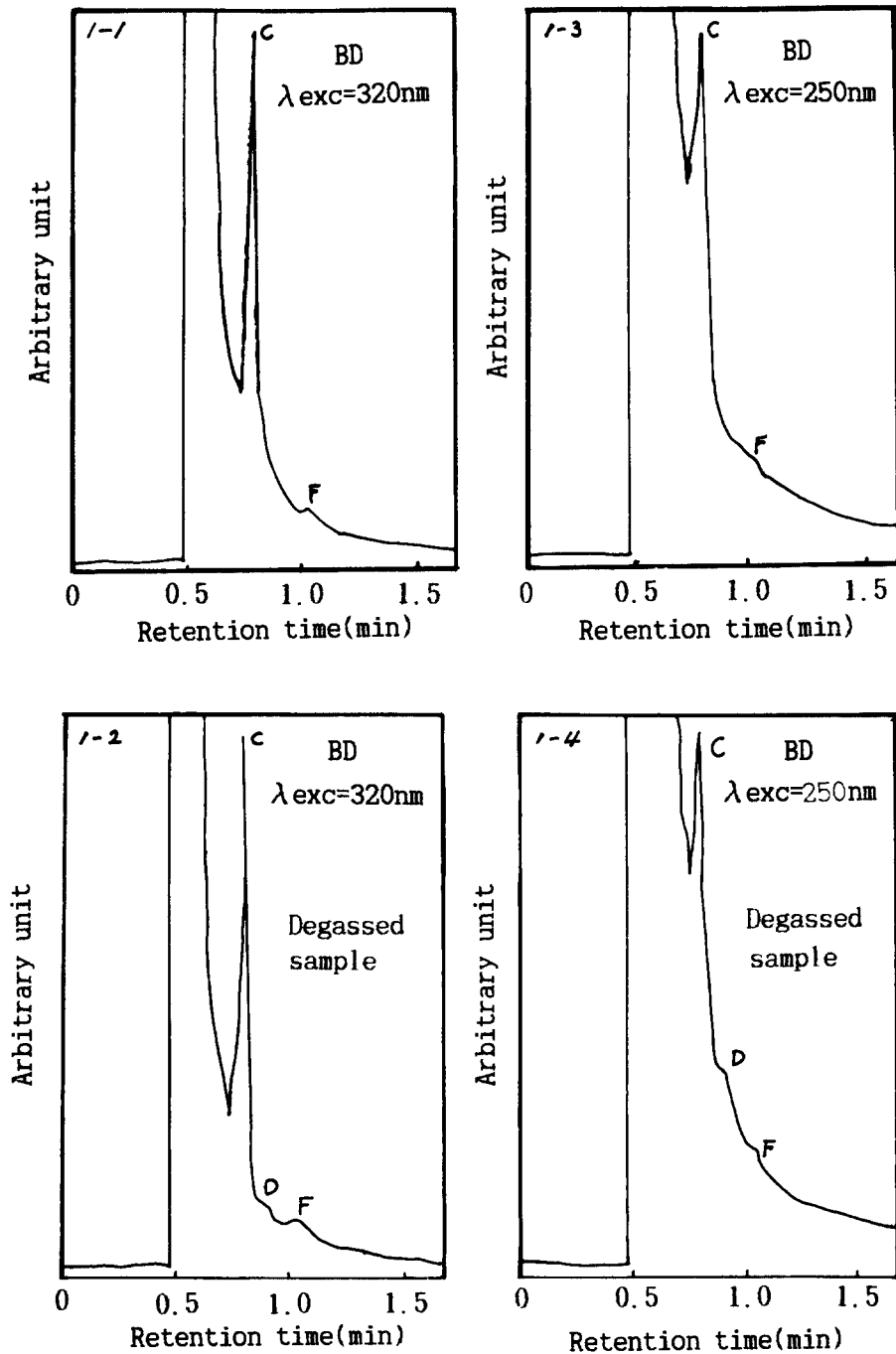


Fig 11. Gas chromatogram of BD/DPPH system after irradiation

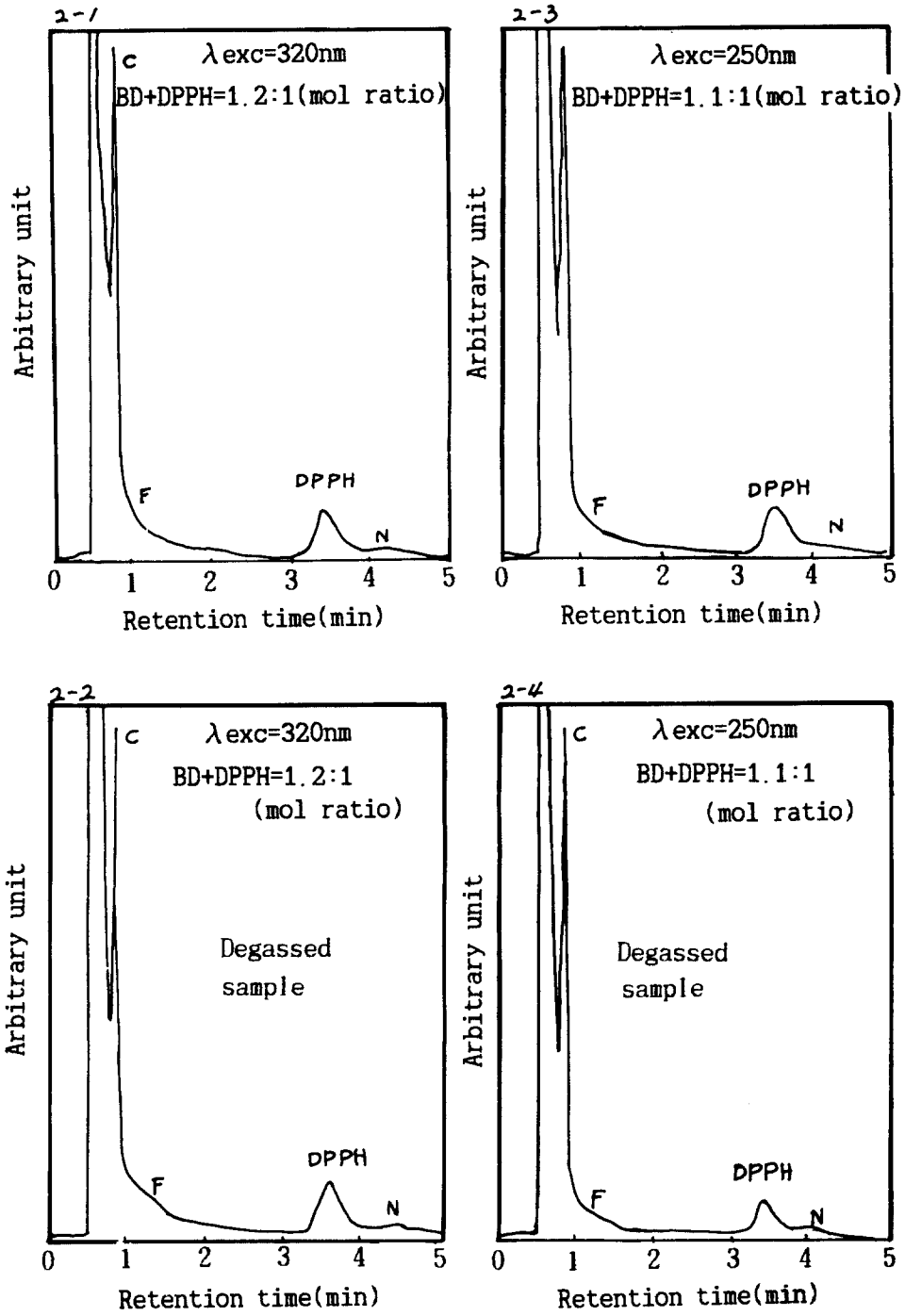


Fig 12. Gas chromatogram of BD irradiation

Table 1. Relative yields of photo decomposition products

No	Exp. condition	λ exc (nm)	Sample	Yield (%)																
				A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N			
1-1	air	320	BD			98.0	0		2.0											
1-2	vacuum					95.5	1.5		3.0											
1-3	air	250				96.3	0		3.7											
1-4	vacuum					88.4	6.5		5.1											
2-1	air	320	BD + DPPH			95.8			0.4								3.8			
2-2	vacuum					92.0			3.3										4.7	
2-3	air	250				96.4			0.5										3.1	
2-4	vacuum					95.8			0.9										3.3	
3-1	air	320	BD + I ₂			95.6	1.3		1.9		0.8			0.4						
3-2	vacuum					91.0	6.9		1.4		0.4				0.3					
3-3	air	250				88.0	8.4		2.1		1.5				0					
3-4	vacuum					83.1	14.0		2.2		0.7				0					
4-1	air	320	BD + CBr ₄			77.3	0	19.5	0	2.9	0	0		0	0.3		0	0		
4-2	vacuum					54.5	5.1	39.1	0.7	0	0.4	0		0.1	0.1				0	0
4-3	air	250				54.6	0	38.9	0	5.4	0	0		0	1.1				0	0
4-4	vacuum					33.2	0	62.8	2.3	0	0	0.5		0.4	0.4				0.2	0.2

BD단독의 경우, 공기중에서 조사한 시료(1-1, 1-3)에서는 2종류의 화합물 C와 F가 생성하고, 진공상태에서 조사한 시료(1-2, 1-4)에서는 새로운 화합물 D가 생성하고 있다. 화합물 C는 Phenetol이고, 진공중에서 조사한 시료에 있어서 비율이 감소하는 것으로 부터 이온구조의 생성을 알 수 있고 화합물 D는 DPPH를 첨가한 경우에는 나타나지 않는 것에서 radical구조가 생성됨을 알 수 있다. 또, 화합물 D에서 250nm광을 조사한 경우가 생성비율이 크게 나타나 radical구조의 여기과장 의존성이 관찰된다. I₂를 첨가한 경우에도 주 생성물은 Phenetol이지만 진공중에서 단파장광을 조사함에 따라 생성비율이 감소하고, 역으로 피크 D의 비율은 증가하고 있다. 피크 D의 Life time은 요드벤젠과 일치하기 때문에 이것은 라디칼구조에 의해 요드벤젠의 생성비율이 증가하기 때문이라 생각된다. 피크 A는 진공상태에서 단파장광을 조사함에 따라 생성비율이 감소하기 때문에, 이온구조에서 생성한다고 생각되지만, 역으로 피크 C는 생성비율이 증가하고 있는데 이는 Brome benzene도 함유하고 있기 때문에 라디칼구조에 의한 Brome benzene의 생성비율이 증가하기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

1. Anilinehydrochloride로 부터 방향족 디아조늄염을 합성하여 광분해와 이온, 라디칼의 공존

성에 대해 고찰한 결과 BD와 CBD에 광을 조사함에 따라 감광기 소실에 의한 흡수대(BD는 300nm, 260nm CBD는 280nm)의 감소와 BD의 경우 광분해 생성물 Phenetol에 의한 새로운 흡수대의 생성(270nm, 220nm)과 CBD의 경우 광분해 생성물 p-Chlorophenetol에 의한 흡수대 생성(230nm)을 관찰하였다. 또한 광분해 생성물의 흡수강도가 여기파장에 따라 다르게 나타나 디아조늄염의 광분해는 여기파장에 의존하고 있음을 알았다.

2. Radical보조제를 첨가해서 광분해에 의한 생성물의 전자Spectrum 변화 및 발광Spectrum을 관측하여 디아조늄염의 광분해시 라디칼과 이온의 공존성에 대해 고찰한 결과 이온분해과정과 라디칼분해과정이 공존하고, BD의 경우에는 90%정도는 이온분해과정에 있지만, 단파장광의 여기에 따른 이온분해과정은 감소하고, 라디칼분해과정이 증가함을 알 수 있었다.

Reference

1. 赤堀四郎, "解説有機化學" pp. 296-305, 共立出版, 東京(1956)
2. 3M USP 2714066
3. Polychrom USP 3050502
4. Azoplate USP 3277074, 3311605, 3406159
5. コグツク 特開昭 54-30121
6. ヘキスト 特開平 2-3049
7. K.H.Saunders, "The Aromatic Diazo Compounds." E. Arnold & Co., London(1949)
8. H.Zollinger. "Diazo and Azo Compounds." Interscience Publishers, New York(1961)