

일산화탄소가 포함된 에탄올 수용액의 광화학 반응

金希貞 · 李炯澈 · 朴煥鍊*

전남대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 12. 1 접수)

Photochemical Reaction of Aqueous Ethanol in the Presence of CO

Hee-Jeong Kim, Hyeong-Chul Lee, and Hyoung-Ryun Park*

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received December 1, 1993)

요 약. 아르곤과 일산화탄소가 포화된 에탄올 수용액의 광화학 반응을 184.9 nm의 자외선을 이용하여 연구하였다. 아르곤이 포화된 $1 \times 10^{-2} M$ 의 에탄올 수용액에서는 acetaldehyde와 2,3-butanediol만이 얻어졌으나, 일산화탄소가 포화된 용액의 광반응에서는 이들 두 가지 생성물 이외에 carbonylation 및 carboxylation 반응이 진행되어 α -hydroxypropionaldehyde, formaldehyde, glyoxal, formic acid, oxalic acid, glyoxylic acid 등이 생성되었다. 그러나 에탄올의 농도가 증가한 용액의 광반응에서는 일산화탄소의 존재유무에 관계없이 carbonylation과 carboxylation 반응은 관찰되지 않았다. 반응의 결과 얻어진 각 생성물들에 대한 initial quantum yield의 값들을 결정하였으며, 산소가 제거된 에탄올 수용액의 광반응에서 얻은 결과와 비교하여 가능한 반응메카니즘을 제시하였다.

ABSTRACT. The photochemical reaction of aqueous ethanol saturated with argon and carbon monoxide has been investigated using 184.9 nm UV light. The photochemical reaction of $1 \times 10^{-2} M$ aqueous ethanol saturated with argon results in the formation on the acetaldehyde and 2,3-butanediol. The irradiation of the solution saturated with carbon monoxide causes the formation of carbonylation and carboxylation products such as α -hydroxypropionaldehyde, formaldehyde, glyoxal, formic acid, oxalic acid and glyoxylic acid in addition to above two products. But in the case of concentrated ethanol solutions, the irradiation did not give carbonylation and carboxylation products. The initial quantum yields of the products were determined and probable mechanisms for the reaction were presented on the basis of product analysis.

서 론

산업사회의 발전과 더불어 에너지원으로써 석탄, 석유, 천연가스 등 화석연료가 많이 사용되고 있으며, 그 연소과정에서 니트로산화물, 황산화물, 탄소산화물 등이 발생되고 있다. 이러한 기체들은 대부분 대기오염을 심화시키는 물질들으로써, 특히 독성이 강한 일산화탄소는 대기권에서 산화되어 지구 온난화 현상을 일으키는 이산화탄소로 변화되거나 또는 오존층까지 이동하여 오존층을 파괴시키는 등 환경문제를 야기시키고 있다. 따라서 일산화탄소를 제거하

기 위한 기술의 개발이 필요하고, 그러한 방법 중의 하나로 비교적 반응을 간단히 처리할 수 있는 광화학적 방법을 이용하여 일산화탄소를 산화시키는 방법이 보고되었으나¹⁻⁴, 반응의 결과 이산화탄소가 발생되므로 환경적인 측면에서 큰 도움을 주지 못하였다. 그러나 Holian 등⁵에 의해 일산화탄소가 수소원자와 결합하여 CHO 라디칼을 형성한다는 것과 이 라디칼의 존재가 März 등⁶에 의해 ESR Spectroscopy를 통해 증명된 후 Arai⁷와 다른 연구자들은^{8,9} 기체상태에서, 그리고 Getoff 등은¹⁰⁻¹⁴ 액체상태에서

일산화탄소의 환원반응에 대해 연구하였다. 그러나 이러한 연구들은 방사선인 감마선의 조사에 의한 것으로서 이 방법을 이용하기 위해서는 부피가 크고 여러 안전 시설이 필요한 방사선 조사 장치를 이용해야 하는 어려움이 있어, 본인은 자외선($\lambda=184.9$ nm)을 이용한 광화학적 방법으로 수용성 일산화탄소의 광화학 반응에 대한 결과를 반응메카니즘과 더불어 발표하였다¹⁵. 또한 환원반응의 결과 생성된 CHO 라디칼의 반응성은 이 라디칼이 수화된 상태보다는 훨씬 더 큰 반응성을 가지며, 이 라디칼은 다른 물질의 존재하에서 carbonylation 반응이 가능하다는 것을 보고하였다¹⁶.

본 연구에서는 에탄올-물 혼합용액에 일산화탄소를 포화시킨 후, 184.9 nm의 전공자외선을 조사시켜 에탄올의 carbonylation 및 carboxylation 반응을 유도하고, 에탄올-물 혼합용액의 농도조정에 따른 생성물의 변화를 일산화탄소가 포함되지 않는 경우와 더불어 고찰하여 그 반응메카니즘을 규명하고자 한다.

실 험

광원과 과량측정. 실험에 이용한 광원은 184.9 nm와 254.7 nm의 두 가지 단색광을 발생시키는 Osram HNS 12/oz low pressure Hg lamp를 사용하였다. Lamp로부터 발생되어지는 두 단색광은 일산화탄소에 의하여 전혀 흡수되지 않으며¹⁵, 184.9 nm의 자외선만이 에탄올과 물에 의해 각각 $17.8 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ 과 $0.032 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ 흡광계수를 가지며 흡수된다고 알려져 있다¹⁷. 따라서 실험에 이용된 184.9 nm 빛의 Intensity는 에탄올 광량측정법 [$Q(H_2)=0.40$ at $20^\circ C$]^{18,19}으로부터 측정하였으며, 그 결과 $20^\circ C$ 에서 $3.97 \times 10^{17} kv \cdot ml^{-1} \cdot min^{-1}$ 의 I_0 값이 얻어졌다.

시약 및 실험방법. 실험에 사용한 에탄올과 1-pentanol은 Merck제 특급시약을 그 이외의 다른 시약들은 Aldrich제 특급시약을 그대로 사용하였다. 에탄올-물 혼합용액은 Barnstead Nanopure II deionization System에서 증류한 물을 사용하여 1×10^{-2} 에서 $10 M$ 로 농도 변화시켜 제조하였다. 각 혼합용액들은 석영반응용기에 $150 ml$ 씩 취하여 일산

화탄소 또는 용액 중에 녹아 있는 산소를 제거하기 위하여 아르곤을 1시간씩 통과시켜 포화시킨 다음, $20^\circ C$ 에서 184.9 nm의 빛을 조사시켜 광반응시켰다.

생성물의 분석. 광반응의 결과 생성된 생성물들은 GC, GC-MASS, spectrophotometric method, paper chromatography 및 titration method 등을 이용해 분석하였다. 기체크로마토그래피에 의한 분석은 Varian Model 3700(Stabilwax DA capillary column $50 m \times 0.25 \mu m$, 1-pentanol as internal standard substance)을 이용하여 분리한 다음 GC-MASS를 통해 확인한 시약들과의 retention time을 비교하여 재확인하고 검량선을 만들어 정량분석에 이용하였다. 생성물의 Mass spectra는 Varian saturn GC-MS system(EI method)을 이용하여 측정하였다 [product; m/z (rel. intensity), acetaldehyde; 29(100), 42(3), 43(9), 44(50), 2,3-butanediol; 43(28), 45(100), 5(10), 57(7), 73(82), 90(3), α -hydroxypropionaldehyde; 27(40), 28(100), 29(70), 45(20), 74(23), formaldehyde; 28(10), 29(100), 30(35), glyoxal; 28(13), 29(100), 30(28), 31(70), 58(12)]. 소량의 Formaldehyde는 Hanz에 의해 발표된²⁰ spectrophotometric method를 이용하여 분석하였다. Carboxylic acids는 에탄올-물-암모니아의 부피비가 39:13:2인 용액에 0.03%의 thymol blue를 포함한 전개용액에서 paper chromatography를 통해 확인한 다음²¹ (formic acid, glyoxylic acid, oxalic acid의 R_f 값은 각각 0.65, 0.21, 0.12), $10^{-2} M$ NaOH 용액으로 생성된 전체 유기산의 양을 결정하였다.

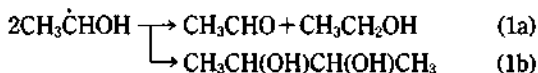
결과 및 고찰

일산화탄소가 포화된 ($20^\circ C$ 물에서 $1.02 \times 10^{-3} M$ 의 용해도²²) $1 \times 10^{-2} M$ 에탄올-물 혼합용액에 184.9 nm의 빛을 조사시켜 광반응시킨 결과, 소량의 glyoxylic acid, formic acid 및 oxalic acid 등의 carboxylic acids와 더불어 acetaldehyde, 2,3-butanediol, α -hydroxypropionaldehyde, formaldehyde 및 glyoxal이 주생성물로 얻어졌으며, 이들 생성물들은 Fig. 1에서 보여주는 것처럼 조사된 빛의 intensity가 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 경향성을 보여주지 않고 있다. 이러한 현상은 생성물들이 계속된 빛의

조사에 의하여 다시 광분해되거나 재생성되는 back reaction이 일어나기 때문이라고 판단된다. 또한 아르곤이 포화된 동일한 농도조성의 에탄올-물 혼합 용액의 광반응에서는 acetaldehyde와 2,3-butanediol만이 주생성물로 얻어졌으며, 이들 생성물들의 initial quantum yield를 다른 농도조성의 에탄올-물 혼합용액의 광반응에 대한 결과와 더불어 Table 1에 종합하였다. 에탄올의 함량이 높은 (10 and 1M) 에탄올 수용액의 광반응에서는 일산화탄소의 존재 유무에 관계없이 acetaldehyde와 2,3-butanediol이

소량의 formaldehyde와 함께 생성물로 얻어졌으며, 동일한 농도조성의 에탄올 수용액에서 세 가지 생성물의 initial quantum yield는 거의 비슷한 값으로 계산되었다. 이는 184.9 nm에서 에탄올과 물의 흡광계수값들로부터 에탄올과 물에 의하여 흡수되는 빛의 분율을 계산해 보면 10 및 1M의 에탄올 수용액에서는 조사된 빛의 거의 대부분이 에탄올에 의해 흡수되어짐을 알 수 있으며 따라서 에탄올의 광분해가 주로 진행되고 그 결과 이들 생성물들이 생성되리라고 생각된다.

순수한 액체상태에서 에탄올의 광분해 반응은 Sonntag에 의해 연구되었으며, 에탄올의 OH 사이 결합의 해리가 88% 이상 진행되고, 그 결과 수소원자와 $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{O}}$ 라디칼이 생성되어지며, 이 라디칼은 매우 빠르게 다시 에탄올과 반응하여 CH_3CHOH 라디칼로 변화된다고 보고하였다¹⁷. 따라서 acetaldehyde와 2,3-butanediol의 생성은 주로 다음과 같은 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ 라디칼의 dimerization이나 또는 disproportionation에 기인한 것으로 해석된다.



소량의 formaldehyde의 생성도 일산화탄소가 포함된 경우와 포함하지 않은 경우에 대한 initial quantum yield가 매우 비슷함을 비교해 볼 때 일산화탄소에 의한 carbonylation process의 결과라기 보다는 오히려 에탄올의 직접적인 광분해에 의한 결과라고 판단된다. 10 M 에탄올 수용액의 광반응에 비하여 1 M의 에탄올 수용액에서 이들 생성물들이 더 적은 initial quantum yield를 갖는 것은 용액 중의 에탄

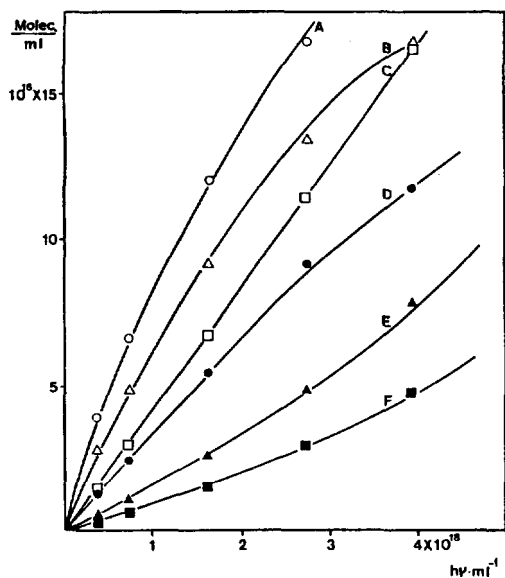


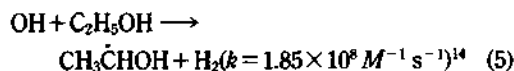
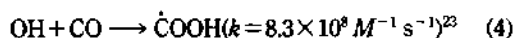
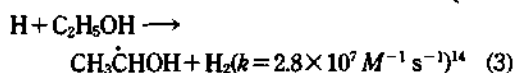
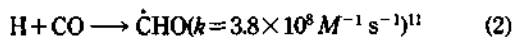
Fig. 1. Formation of products (A; acetaldehyde, B; 2,3-butanediol, C; formaldehyde, D; α -hydroxypropionaldehyde, E; glyoxal, F; carboxylic acids) from $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ aqueous ethanol saturated with CO as a function of the number of quanta.

Table 1. Initial quantum yield (Q_i) of the products by irradiation ($\lambda=184.9 \text{ nm}$) of aqueous ethanol (10, 1 and $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) in the absence and presence of CO

Product	$10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		$1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		$10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	
	Ar	CO	Ar	CO	Ar	CO
Acetaldehyde	0.49	0.51	0.37	0.38	0.190	0.140
2,3-butanediol	0.31	0.30	0.23	0.23	0.110	0.082
α -hydroxypropionaldehyde	—	—	—	trace	—	0.034
Formaldehyde	0.013	0.015	0.006	0.008	—	0.042
Glyoxal	—	—	—	—	—	0.017
Carboxylic acids	—	—	—	—	—	0.010

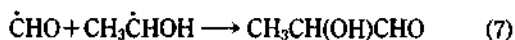
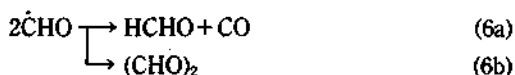
올의 농도가 감소함에 따라 생성된 수소원자가 에탄올보다는 물이나 다른 수소원자와 경쟁적으로 더 많이 반응하기 때문이라고 해석된다. 또한 Table 1에 나타낸 바와 같이 에탄올 수용액의 광반응에서 acetaldehyde가 2,3-butanediol보다도 훨씬 더 큰 initial quantum yield를 가지며 생성되고 있음을 보여주고 있다. 이러한 결과는 (1) 식의 반응에서 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ 라디칼이 acetaldehyde가 생성되는 disproportionation process가 dimerization process보다 더 빨리 진행되어짐을 의미한다.

일산화탄소가 포화되어 있지 않는 $1 \times 10^{-2} M$ 에탄올 수용액의 광반응에 있어서는 acetaldehyde, 2,3-butanediol만이 생성되었지만, 일산화탄소의 존재에서는 이들 생성물 이외에 formaldehyde, α -hydroxypropionaldehyde, glyoxal, glyoxylic acid, formic acid 및 oxalic acid 등이 생성되었다. 이는 일산화탄소에 의해 carbonylation 및 carboxylation 반응이 진행됨을 의미하는 것으로, 에탄올과 물의 몰함량계수로부터 계산한 결과에 의하면 이 농도조성에서는 조사된 빛의 약 75%가 물에 의해서 흡수되어지고 있다. 따라서 에탄올의 광분해보다는 오히려 물의 광분해가 주로 일어날 것으로 판단되며, 물의 광분해에 의해 생성된 H 및 OH 라디칼들은 용액 중에 존재하는 일산화탄소나 에탄올과 다음과 같이 경쟁적으로 반응하여 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$, $\dot{\text{C}}\text{HO}$, $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ 라디칼을 생성할 것이라고 판단된다.

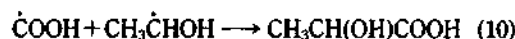
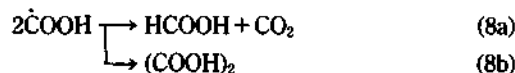


일산화탄소와 OH 라디칼과의 기체상 반응에서 CO_2 와 수소원자가 생성된다고 알려져 있으나, 이들의 속도상수가 1.2×10^8 및 $1.33 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$ 으로^{24,25} $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ 가 생성될 때의 속도상수 $8.3 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$ 보다 적은 것으로 보아 액체상 반응에서는 $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ 의 생성이 훨씬 우세할 것으로 판단된다. 생성된 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$, $\dot{\text{C}}\text{HO}$ 라디칼들은 용액 중에 존재하는 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}$

HOH 라디칼과의 반응이나 또는 $\dot{\text{C}}\text{HO}$, $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ 라디칼과의 반응을 통하여 formaldehyde, glyoxal, α -hydroxypropionaldehyde 등의 carbonyl 화합물이 생성된다고 생각된다. 특히 일산화탄소가 존재하지 않는 경우에는 formaldehyde나 glyoxal이 전혀 검출되지 않음에 비하여 일산화탄소의 존재에서 이들 생성물들이 비교적 큰 양자수율을 가지며 검출된다는 사실은 $\dot{\text{C}}\text{HO}$ 라디칼의 생성을 뒷받침해 주고 있다.



(6) 식에 의해 나타낸 바와 같이 $\dot{\text{C}}\text{HO}$ 라디칼 사이의 반응의 결과 생성된 formaldehyde와 glyoxal의 initial quantum yield를 보면 formaldehyde가 더 큰 값을 가지며 생성되고 있다. 따라서 이 반응 역시 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ 라디칼의 반응과 마찬가지로 disproportionation process가 더 우세하게 진행됨을 알 수 있다. Formic acid, oxalic acid, glyoxylic acid 및 α -hydroxypropionic acid 등의 carboxylic acids도 (6) 식에 의해 생성된 $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ 라디칼과 다른 라디칼과의 반응에 의해 다음과 같이 생성되리라 생각된다.



그러나 반응의 결과 α -hydroxypropionic acid는 거의 검출되지 않았으며, 생성된 전체 carboxylic acids의 initial quantum yield도 0.01로써 aldehyde의 생성에 비해 매우 적은 값이 얻어졌다. 이는 물의 광분해에서 생성된 OH 라디칼이 CO와 결합하여 $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ 라디칼을 생성하기 보다는 에탄올과 결합해 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ 라디칼을 더 많이 생성하기 때문이라고 생각된다. 따라서 적게 생성된 $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ 라디칼들이 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ 보다는 입체적 장애를 적게 받는 $\dot{\text{C}}\text{HO}$ 나 $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ 라디칼들과 더 쉽게 반응하기 때문에 α -hydroxypropionic acid의 생성이 어려워

지는 것으로 해석된다. 이는 속도상수를 이용해 계산한 반응가능성의 값들로부터 얻은 결과와도 일치하고 있다.

결 론

에탄올이나 물의 광분해로부터 생성되는 수소원자나 OH 라디칼들은 용액 중에 존재하는 일산화탄소나 다른 화학종들과 경쟁반응을 일으키고, 일산화탄소와의 결합을 통해서 생성되는 $\dot{C}HO$ 및 $\dot{C}OOH$ 라디칼은 에탄올 수용액의 농도에 의존하여 물은 용액에서 ($1 \times 10^{-2} M$) 주로 생성되었다. 따라서 carbonylation 및 carboxylation 반응은 $1 \times 10^{-2} M$ 의 에탄올 수용액에서 주로 관찰되었으며, 반응의 결과 α -hydroxypropionaldehyde를 포함하여 formaldehyde, glyoxal, formic acid, oxalic acid 등의 carbonyl 및 carboxyl 화합물들이 acetaldehyde나 2,3-butanediol 등과 더불어 생성되었다. 또한 생성된 $\dot{C}HO$ 및 $CH_3\dot{C}OH$ 라디칼들은 본 실험의 조건에서 dimerization process보다는 disproportionation process가 더 빨리 진행됨을 알 수 있었다.

본 연구는 전남대학교 학술진흥재단(92년)의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 실험결과를 토론히 주신 오스트리아 비엔나대학교 N. Getoff 교수께 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Steinbach, F. *Nature* 1952, 215, 152.
- Schwab, G.; Noller, H.; Steinbach, F.; Venugopalan, M. *Nature* 1962, 193, 774.
- Nagarjunan, T. S.; Calvert, J. G. *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 17.
- Amigues, D.; Teichner, S. J. *Discuss. Faraday Soc.* 1966, 41, 362.
- Holian, J.; Scholes, G.; Weiss, J. J. *Nature* 1961, 193, 1386.
- Marz, R.; Chachaty, C. *J. Chem. Phys.* 1961, 58, 527.
- Arai, H.; Nagai, S.; Hatada, M. *Z. für Phys. Chem.* 1981, 126, 187.
- Zecchina, A.; Spoto, G.; Garrone, E.; Boiss, A. *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 2582~2587, 2587~2591, 2575~2581.
- Charles, F.; Hanrahan, R. J. *Radiat. Phys. Chem.* 1985, 24, No. 5, 475~479, 511~516.
- Seitner, D.; Getoff, N. *Z. für Phys. Chem.* 1969, (NF), 66, 22.
- Getoff, N.; Lehmann, H. P. *Radiat. Phys. Chem.* 1970, 2, 91.
- Park, H. R.; Lugovoi, Y. M.; Getoff, N. *Radiat. Phys. Chem.* 1989, 33, No. 6, 473.
- Park, H. R.; Lugovoi, Y. M.; Nikiforov, A.; Getoff, N. *Radiat. Phys. Chem.* 1991, 37, No. 3, 469.
- Park, H. R.; Getoff, N. *Z. für Naturforschung* 1992, 47a, 985.
- Park, H. R.; Getoff, N. *Z. für Naturforschung* 1988, 43a, 430.
- Park, H. R.; Getoff, N. *J. Photochem.* 1988, 43, 155.
- von Sonntag, C. *Z. Phys. Chem.* 1970, 69, 292.
- Getoff, N.; Schenck, C. O. *Photochem. Photobiol.* 1968, 8, 167.
- Getoff, N. *Monatsheft Chemie.* 1968, 99, 136.
- Nasch, T. *Biochem. Journal* 1958, 55, 418.
- Hartray, R. D.; Lowson, G. J. *J. Chromatography* 1962, 7, 69.
- Landolt-Börnstein, II Band, 2 Teil, Bandteil b, S. 1962, 1-159, Springer Verlag: Berlin, Göttingen, Heidelberg.
- Raef, Y.; Swallow, A. J. *Trans Faraday Soc.* 1963, 59, 1631.
- Davis, D. D.; Fischer, S.; Schiff, R. *J. Chem. Phys.* 1974, 61, 2013.
- Dzantiev, B. G.; Ermakov, A. N.; Zhitomirsky, B. M.; Klimov, Y. P.; Popov, V. N. *Radiat. Phys. Chem.* 1985, 26, No. 5, 559.