Journal of the Korean Chemical Society
1997, *Vol. 41, No. 5*
Printed in the Republic of Korea

메탄올수용액에서 암모니아의 광분해반응

朴炯鍊* · 吳秋河 · 成娥暎 · 金希貞 · 吳宗勳
전남대학교 자연과학대학 화학과
(1997. 3. 3 접수)

Photolysis of Ammonia in Aqueous Methanol

Hyoung-Ryun Park*, Chu-Ha Oh, A-Young Sung, Hee-Jeong Kim, and Jonghoon Oh
Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received March 3, 1997)

요 약. 산소가 제거된 메탄올수용액에서 암모니아의 광화학반응을 25 ℃에서 184.9 nm의 자외선을 이용하여 연구하였다. 메탄올과 암모니아의 몰분율이 각각 0.10, 5×10^{-4}인 수용액의 빛 조사에서 아미노화반응이 진행되어 메톡시아민, 헥사민, 1,1-디메틸히드라진, 디메틸아민, 포름아미드 그리고 소량의 에틸렌디아민 등이 생성되었다. 또한 이러한 생성물 이외에 포름알데히드, 에틸렌글리콜 및 글리옥살 등의 카르보닐화합물들과 히드라진도 함께 생성되었다. 반응의 결과 얻어진 각 생성물들에 대한 초기 양자수득율을 결정하였으며, 이들 값으로부터 메탄올과 암모니아가 혼합된 수용액의 광반응에 대한 가능한 반응메카니즘을 제시하였다.

ABSTRACT. The photochemical reaction of ammonia in deoxygenated aqueous methanol has been investigated at 25 ℃ using 184.9 nm UV light. Amination was carried out by irradiating the solution of reaction mixture, and the formation of methoxyamine, hexamine, 1,1-dimethylhydrazine, dimethylamine, formamide, and a small amount of ethylenediamine was observed. In addition to these, carbonyl compounds such as formaldehyde, ethyleneglycol, glyoxal, and hydrazine were also produced. The initial quantum yields of the products were determined and probable mechanisms for the photochemical reaction were presented on the basis of product analysis.

서 론

암모니아는 비료나 질소가 함유된 화합물의 합성에 중요한 출발물질로써 많은 양이 생산되고 있다. 그러나 암모니아의 심한 악취는 환경오염을 초래하고 있으며, 우리 주위에서 발생되는 많은 양의 쓰레기에서도 역시 다량의 암모니아가 발생하고 있다. 국토가 좁은 우리 나라에서의 쓰레기 처리 방법은 한계가 있는 매립의 방법에서 소각의 방법으로 변화될 수 밖에 없고, 이 방법 또한 연소과정에서 암모니아나 질소산화물, 황산화물 그리고 탄소산화물 등의 대기오염물질이 대량으로 방출될 것이라고 판단된다. 따라서 대기오염물질인 암모니아를 제거하고 동시에 산업에서 다시 이용할 수 있는 원자재로 변화시킬 수 있는 기술의 개발이 필요하며, 그러한 방법 중의 하나로 비교적 반응을 간단히 처리할 수 있는 광화학적 방법이 이용될 수 있다. Burtt 등은 1957년에 알파선을 이용하여 기체상 암모니아의 광분해반응을 연구하였는데, 반응의 결과 $\dot{N}H_2$와 H라디칼 그리고 NH_2^+와 NH_3^+ 이온 등이 생성되어진다고 보고하였다.[1] 그 이후, 빛이나 방사선을 이용한 암모니아의 분해반응에 대한 많은 연구가 진행되어졌으며, 근래에 이르러서는 ArF레이저를 이용한 기체상 암모니아의 광화학반응이 주로 발표되어 있다.[2-9] 그러나 보고된 대부분의 반응들은 기체상에서의 반응들로써 암모니아 수용액의 광화학반응에 대한 연구 결과는 거의 보고되어 있지 않은 실정이다. 하지만 최근에 우리는 진공자외선(λ=184.9 nm)을 이용하여 암모니아 수용액의 광분해반응을 연구하였으며, 광반응의 결과 아미노라디칼의 ($\dot{N}H_2$ 라디칼) 이합체화반응에 의해 히드라진이 주로 생성되어진다는 사실

을 메카니즘과 함께 보고하였다.[10] 따라서 암모니아의 광반응으로부터 생성된 아미노라디칼은 유기물질의 존재하에서 아미노화반응을 진행시킬 수 있을 것이라고 판단된다.

본 연구에서는 용액 중의 산소가 제거된 메탄올-암모니아수용액에 184.9 nm의 진공자외선을 조사시켜 메탄올 수용액에서 암모니아의 아미노화반응이나 카르보닐화반응으로의 광화학적 변환을 고찰하고, 생성된 생성물들의 정량적인 결과로부터 메탄올 수용액에서 암모니아의 광화학반응에 대한 반응메카니즘을 규명하고자 한다.

실 험

광원과 광량측정. 실험에 이용한 광원은 184.9 nm와 253.7 nm의 두 가지 단색광을 발생시키는 Osram HNS 12/oz low pressure Hg lamp를 사용하였다. 광화학반응에 이용된 반응용기는 pyrex로, 빛이 조사되는 부분은 석영관을 이용해 pencile형인 lamp를 넣을 수 있도록 제작하여 사용하였다. 실험에 이용된 184.9 nm의 광량은 에탄올 광량측정법 [$Q(H_2)$= 0.40 at 25 ℃][11,12]을 이용하였는데, 25 ℃에서 2.33×10^{17} quanta·$ml^{-1}\cdot min^{-1}$의 광량이 발생되어졌으며, 광원의 광량은 실험이 진행되는 동안 거의 일정하게 유지되었다.

시약 및 실험방법. 실험에 사용한 메탄올과 1-pentanol은 Merck제 특급시약을, 그리고 암모니아수와 다른 시약들은 Aldrich제 특급시약을 그대로 사용하였다. 암모니아-메탄올 수용액은 Barnstead Nanopure II deionization System에서 증류한 물을 사용하여 제조하였으며, 먼저 암모니아, 메탄올 및 물에 각각 아르곤을 1시간씩 통과시켜 각 화합물속에 존재하는 산소를 제거한 다음, 농도변화된 암모니아와 메탄올의 농도를 기체크로마토그래피와 분광광도법을 이용하여 다시 결정한 후, 즉시 암모니아와 메탄올의 몰분율이 각각 0.10과 5×10^{-4}인 수용액을 제조하였다. 따라서 방금 제조된 혼합용액 80 mL를 즉시 반응용기에 취하여 다시 약 3분 정도 아르곤을 통과시킨 다음, 25 ℃에서 184.9 nm의 빛을 조사시켜 광반응시켰다.

생성물의 분석. 생성물의 Mass spectra는 빛조사된 용액들을 rotary vaccum evaporator를 이용하여 농축시킨 다음, Varian saturn GC-MS system(DB-5 capillary column 50 m×0.25 μm EI method)을 사용하여 측정하였다[product; m/z(rel. intensity), hexamine; 42(25), 58(10), 85(12), 111(20), 140(100), formaldehyde; 28(10), 29(100), 30(35), ethyleneglycol; 29(20), 31(100), 33(30), 43(10), glyoxal; 28(13), 29(100), 30(28), 31(70), 58(12), 1,1-dimethylhydrazine; 28(30), 30(30), 42(100), 45(80), 60(75), dimethylamine; 15(20), 18(35), 28(30), 44(100), 45(80), formamide; 27(12), 29(30), 45(100), ethylenediamine; 18(20), 30(100), 43 (13), 60(8)]. 따라서 GC-MS를 통해 확인된 생성물들은 Varian Model 3700 기체크로마토그래피(Stabilwax DA capillary column 50 m×0.25 μm, 1-pentanol as internal standard substance)를 이용하여 시판되는 시약들과의 retention time을 비교하여 재확인하였으며, 내부표준물질로 1-pentanol을 사용한 검량선을 이용해 정량분석하였다. 포름알데하이드와 글리옥살 그리고 히드라진은 각각 Nasch[13], Banks[14] 및 Watt[15] 등에 의해 발표된 분광광도법을 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

메탄올과 암모니아의 몰분율이 각각 0.10, 5×10^{-4}인 수용액에 184.9 nm의 빛을 조사시켜 광반응시킨 결과 포름알데히드, 에칠렌글리콜 및 글리옥살 등의 카르보닐화합물화합물과 메톡시아민, 헥사민, 1,1-디메칠히드라진, 디메칠아민, 포름아미드 그리고 소량의 에칠렌디아민과 히드라진 등이 생성되었다. 이들 생성물들은 *Fig.* 1 및 2에서 보여주는 것처럼 조사된 빛의 intensity가 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 경향성을 보여주지 않고 있다. 이러한 현상은 생성물들이 계속된 빛의 조사에 의하여 다시 광분해되거나 재생성되는 이차적인 광반응들이 일어나기 때문이라고 판단된다. 따라서 각 생성물들의 초기양자수득율 (initial quantum yield)을 계산하였으며 그 결과를 *Table* 1에 나타내었다.

순수한 액체상 메탄올의 광분해반응은 Sonntag에 의해 연구되었으며, 184.9 nm의 빛 흡수에 의해 전자적으로 들뜬 메탄올은 수소와 $CH_3\dot{O}$ 라디칼(75% 이상), 수소와 $\dot{C}H_2OH$ 라디칼(13% 이상), HCHO와 수소분자(6.5%) 그리고 $\dot{O}H$와 $\dot{C}H_3$ 라디칼(5.5%)로 분해되며, 메탄올만이 존재하는 액체상에서 $CH_3\dot{O}$ 라디칼은 다시 메탄올과 매우 빠르게 반응하여 $\dot{C}H_2$-

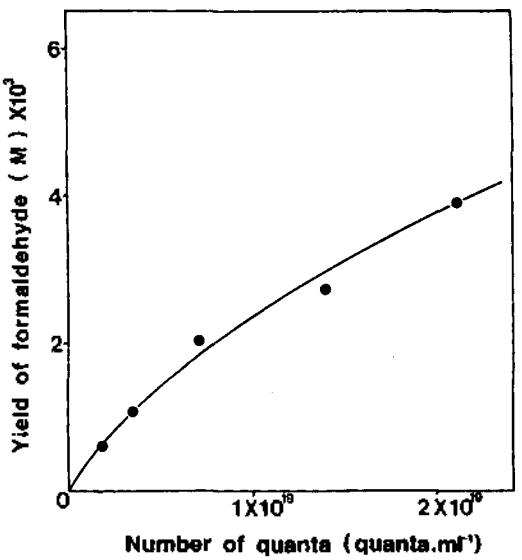


Fig. 1. Yield of formaldehyde after irradiation of ammonia in deoxygenated aqueous methanol at 25 ℃ (X_{MeOH}=0.10 and $X_{ammonia}=5\times10^{-4}$) as a function of the number of quanta.

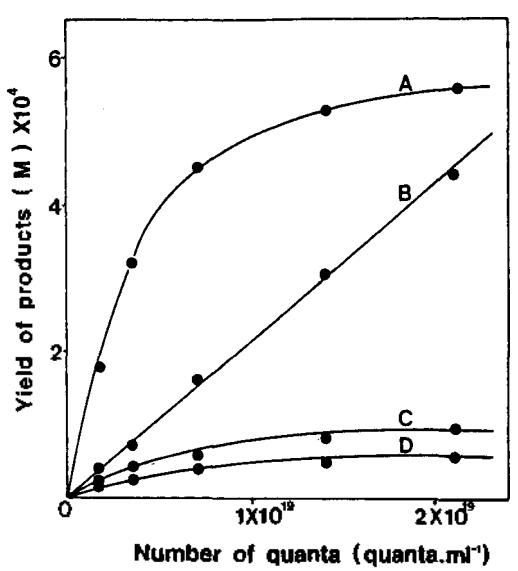


Fig. 2. Yield of products after irradiation of ammonia in deoxygenated aqueous methanol at 25 ℃ (X_{MeOH}=0.10 and $X_{ammonia}=5\times10^{-4}$) as a function of the number of quanta; A: methoxyamine, B: ethyleneglycol, C: dimethylhydrazine, D: dimethylamine.

OH 라디칼로 변화된다고 보고하였다.[16] 따라서 포름알데하이드와 에칠렌글리콜의 생성은 주로 다음과 같은 $\dot{C}H_2OH$ 라디칼의 불균등분해반응이나 또는 이

Table 1. Initial quantum yield (Q_i) of the products after irradiation (λ=184.9 nm) of ammonia in deoxygenated aqueous methanol at 25 ℃(X_{MeOH}=0.10 and $X_{ammonia}=5\times10^{-4}$)

Product	*Initial quantum yield* (Q_i)
Formaldehyde	1.91×10^{-1}
Ethyleneglycol	1.08×10^{-2}
Glyoxal	5.19×10^{-4}
Hydrazine	6.32×10^{-6}
Methoxyamine	6.02×10^{-2}
Hexamine	1.42×10^{-3}
1,1-Dimethylhydrazine	1.20×10^{-2}
Dimethylamine	7.53×10^{-3}
Formamide	3.91×10^{-6}
Ethylenediamine	$<10^{-6}$

합체화반응에 기인한 것으로 해석된다.

$$2\dot{C}H_2OH \rightarrow CH_3OH + HCHO \quad (1a)$$
$$2\dot{C}H_2OH \rightarrow (CH_2OH)_2 \quad (1b)$$

그러나 *Table* 1에 나타난 바와 같이 포름알데하이드의 초기양자수득율은 에칠렌글리콜의 초기양자수득율보다도 약 10배 정도 더 많이 생성되어짐을 보여주고 있다. 이러한 결과는 $CH_3\dot{O}$ 라디칼이 매우 빠르게 $\dot{C}H_2OH$ 라디칼로 변화되고 또한 동시에 생성된 수소라디칼이 다시 메탄올을 공격하여 $\dot{C}H_2OH$ 라디칼을 재생성하는 등, 전체적으로 메탄올의 광분해로부터 약 160% 정도의 $\dot{C}H_2OH$ 라디칼이 생성되어지기 때문에, 전자적으로 들뜬 메탄올로부터 소량의 포름알데하이드가 직접생성되는데 (약 6.5%) 기인하였다기 보다는, 오히려 포름알데하이드를 생성하는 $\dot{C}H_2OH$ 라디칼의 불균등분해반응이 이합체화반응보다도 더 빠르게 진행되기 때문이라고 판단된다.

메탄올-암모니아 수용액에서 메탄올, 암모니아, 그리고 물은 253.7 nm의 빛은 전혀 흡수하지 않으며 184.9 nm의 빛은 각각 7 $M^{-1}cm^{-1}$, 500 $M^{-1}cm^{-1}$ 그리고 0.032 $M^{-1}cm^{-1}$의 몰흡광계수를 가지며 흡수한다고 알려져 있다.[16,10,17] 따라서 메탄올 이외에 암모니아와 물역시 184.9 nm의 빛을 흡수하여 광분해되어지며, 몰흡광계수를 이용해 계산한 결과 메탄올과 암모니아의 몰분율이 각각 0.10, 5×10^{-4}인 혼합용액에서 조사된 빛의 약 73%는 메탄올에 의해 그리고 약 26%는 암모니아에 의해서 흡수되어짐을 알 수 있었다. 암모니아수용액은 184.9 nm의 빛을 흡수

하여 수소와 $\dot{N}H_2$ 라디칼로 변화되어지며 $\dot{N}H_2$ 라디칼의 이합체반응에 의해 히드라진이 주로 생성되어진다고 알려져 있다.[10] 그러나 히드라진의 초기양자수득율은 *Table* 1에 나타낸 바와 같이 10^{-6} 정도로 굉장히 작은 값을 가지고 있다. 이러한 결과는 $\dot{N}H_2$ 라디칼이 이합체화반응을 일으키기 보다는 오히려 반응용액 중에 존재하는 암모니아나 메탄올 또는 빛 흡수에 의해 생성된 1차라디칼들과 더욱 빠르게 반응하기 때문이라고 해석할 수 있다. 특히, 메톡시아민이 히드라진보다도 훨씬 더 많이 생성되어졌다는 결과는 이러한 해석을 지지해 주고 있는 것으로써, $\dot{N}H_2$ 라디칼은 이합체화반응이 일어나기 보다는 $CH_3\dot{O}$ 라디칼과 더욱 우세하게 반응한다는 사실을 의미한다.

$CH_3\dot{O}$라디칼은 순수한 메탄올수용액에서 메탄올과 매우 빠르게 반응하여 $\dot{C}H_2OH$라디칼로 모두 변화된다고 알려져 있으나, $\dot{N}H_2$라디칼의 존재에서는 다음과 같은 경쟁반응에 의해 $\dot{C}H_2OH$라디칼로의 변화가 상당히 억제되리라고 예측된다. 그러나 $CH_3\dot{O}$ 라디칼에 의해 생성되는 메톡시아민의 초기양자수득율에 비하여 $\dot{C}H_2OH$라디칼에 의해 생성되는 포름알데하이드와 에칠렌글리콜의 초기양자수득율의 합이 훨씬 크다는 사실은 반응 (2)와 (3)의 경쟁반응에서 $CH_3\dot{O}$라디칼이 반응 (3)에 의해 일부 변화되기는 하지만, 주어진 농도조건에서는 메톡시라디칼이 $\dot{C}H_2OH$라디칼로의 변화되는 반응 (2)가 반응 (3)보다는 그래도 더욱 우세하게 진행됨을 나타낸다.

$$CH_3\dot{O} + CH_3OH \longrightarrow CH_3OH + \dot{C}H_2OH \quad (2)$$

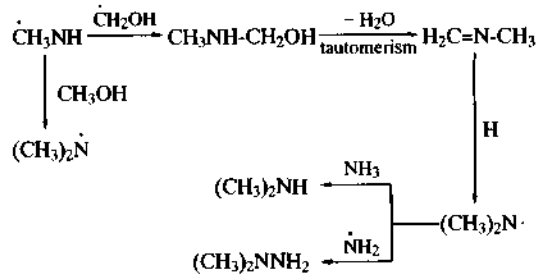
$$CH_3\dot{O} + NH_2 \longrightarrow CH_3ONH_2 \quad (3)$$

메톡시라디칼이외에 메탄올의 광분해로부터 생성되는 $\dot{C}H_2OH$ 라디칼 역시 $\dot{N}H_2$라디칼과 결합하여 메탄올아민을 생성할 것이라 예상된다. 하지만 메탄올아민은 불안정하여 반응식 (4)에 나타낸 바와 같이 아민-이민 토토머화반응(tautomerism)에 의하여 이민(imine)으로 변화되고,[18] 반응용액의 광반응에서 생성된 수소라디칼의 공격에 의해 $CH_3\dot{N}H$과 $\dot{C}H_2NH_2$ 라디칼을 생성하리라고 기대된다.

$$HOCH_2NH_2 \xrightarrow[\text{tautomerism}]{-H_2O} H_2C{=}NH \xrightarrow{H} CH_3\dot{N}H \quad (4a)$$

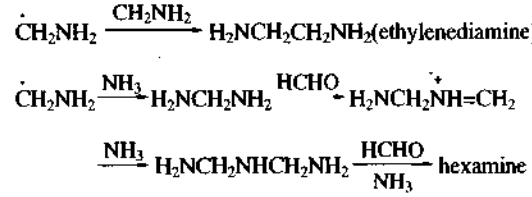
$$H_2C{=}NH \xrightarrow{H} \dot{C}H_2NH_2 \quad (4b)$$

반응식 (4a)에 의해 생성된 $CH_3\dot{N}H$라디칼은 *Scheme* 1에 나타낸 바와 같이 $\dot{C}H_2OH$라디칼과 결합하고, 이 화합물 역시 아민-이민 토토머화반응(tautomerism)에 의하여 이민(imine)으로 변화된 후, 반응용액의 광반응에서 생성된 수소라디칼의 공격에 의해 $(CH_3)_2\dot{N}$ 라디칼을 생성하리라고 예측된다. 디메칠아민, 1,1-디메칠히드라진, 핵사민 그리고 소량의 에칠렌디아민의 생성은 이러한 생각을 지지해 주는 결과로써, 이들 생성물들의 생성은 CH_3NH와 CH_2OH 라디칼 사이의 결합에 의해 설명할 수 있다.



Scheme 1.

$CH_3\dot{N}H$라디칼 이외에 반응식 (4b)에서 생성된 $\dot{C}H_2NH_2$라디칼 또한 반응용액 중에 존재하는 화학종들과 반응하여 아미노화합물을 생성하리라고 판단된다. 특히 에칠렌디아민과 핵사민의 생성은 *Scheme* 2에 나타낸 것처럼 $\dot{C}H_2NH_2$라디칼의 반응에 기인한다고 해석할 수 있다. $\dot{C}H_2NH_2$라디칼은 이합체화반응에 의해 에칠렌디아민을 생성하며, 또한 용액 중의 암모니아를 공격하여 디아미노메탄을 생성하리라고 예측된다. 특히, 디아미노메탄은 암모니아가 포함된 포름알데하이드용액에서 *Scheme* 2에 나타낸 것처럼 핵사민으로 변화된다고 알려져 있다.[19] 그러나 핵사민이 에칠렌디아민보다 훨씬 더 많이 생성되어졌다는 결과는 $\dot{C}H_2NH_2$라디칼이 이합체화반응을 일으키기 보다는 암모니아와 반응하여 디아미노메탄을 형성하는 반응이 더욱 우세하게 진행된다는 것을 의미한다.



Scheme 2.

포름아미드와 글리옥살의 생성은 광생성물인 포름알데하이드의 2차분해로부터 설명할 수 있다. 암모니아-메탄올수용액의 광화학반응에서 가장 많이 생성된 포름알데하이드는 수소나 $\dot{O}H$라디칼들의 공격에 의해 매우 빠르게 분해되어 $\dot{C}HO$라디칼을 생성한다고 알려져 있다.[20] 그 결과, 생성된 $\dot{C}HO$라디칼들은 반응식 (5)에 나타낸 바와 같이 불균등분해반응이나 이합체화반응에 의해 다시 포름알데하이드로 변화되거나 글리옥살을 생성한다고 판단된다. 또한 포름아미드의 생성은 $\dot{C}HO$라디칼이 암모니아의 광분해에 의해 생성된 $\dot{N}H_2$라디칼들과 반응하기 때문이라고 해석된다.

$$2\,\dot{C}HO \longrightarrow HCHO + CO \qquad (5a)$$

$$\dot{C}HO \longrightarrow (CHO)_2 \qquad (5b)$$

$$\dot{C}HO + \dot{N}H_2 \longrightarrow NH_2CHO \qquad (6)$$

그러나 반응의 결과 생성된 포름아미드와 글리옥살은 매우 작은 초기양자수득율이 얻어졌으며 이는 이들 생성물들이 암모니아-메탄올 수용액의 직접적인 광화학반응에서 생성되었다기 보다는 광생성물 중의 하나인 포름알데하이드의 2차 광반응에 의해 생성되어졌다는 해석을 지지해 주고 있는 결과이다.

빛의 세기가 아주 커지면 계속되는 빛의 조사에 의하여 광생성물들 역시 광분해되어 많은 이차라디칼들이 생성되어지고, 이들 이차라디칼들의 결합에 의한 또 다른 메카니즘이 앞에서 제안한 메탄올과 암모니아가 혼합된 혼합용액의 초기 광반응메카니즘에 첨가 될 수 있으리라고 판단된다.

결 론

암모니아-메탄올 수용액의 광화학반응에서 생성된 $\dot{C}H_2OH$ 라디칼들은 이합체화반응보다도 불균등분해반응이 더 빠르게 진행됨을 확인할 수 있었다. 특히 메탄올의 광분해에서 생성된 $CH_3\dot{O}$라디칼들은 아미노라디칼이 존재하는 경우에는 모두 $\dot{C}H_2OH$ 라디칼로 변화되지 않았으며, 또한 생성된 $\dot{N}H_2$라디칼들은 본 실험조건에서 그들 라디칼들 사이의 반응보다는 메탄올 수용액의 광화학반응에서 주로 생성되는 $CH_3\dot{O}$와 $\dot{C}H_2OH$ 라디칼들과 더욱 우세하게 반응하였다. $CH_3\dot{O}$와 $\dot{N}H_2$라디칼의 결합은 메톡시아민의 생성에 그리고 $\dot{C}H_2OH$와 $\dot{N}H_2$라디칼의 결합은 메탄올아민을 형성한 다음, 아민-이민 토토머화반응(tautomerism)에 의하여 이민(imine)으로 변화된 후, 헥사민, 1,1-디메칠히드라진, 디메칠아민 그리고 에칠렌디아민등 아미노화합물의 생성에 관여함을 알 수 있었다.

본 연구는 전남대학교 학술진흥재단(1995년)의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Burtt, B. P.; Zahlan, A. B. *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 846.
2. McNesby, J. R.; Tanaka, I.; Okabe, H. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 605.
3. Haak, H. K.; Stuhl, F. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2201.
4. Ni, T.; Yu, S.; Ma, X.; Kong, F. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 413.
5. Kenner, R. D.; Rohrer, F.; Stuhl, F. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 2036.
6. Kenner, R. D.; Browarzik, R. K.; Stuhl, F. *Chem. Phys.* **1988**, *121*, 457.
7. Ogura, K.; Migita, C. T.; Yamada, T. *Nippon Kagaku Kaishi* **1989**, *5*, 56.
8. Beach, D. B.; Jasinski, J. M. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3019.
9. Ogura, K.; Migita, C. T.; Nakayama, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* **1990**, *86*, 2565.
10. Park, H. R.; Kim, H. J.; Sung, A. Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, *17*, 798.
11. Getoff,N.; Schenck, C. O. *Photochem. Photobiol.* **1968**, *8*, 167.
12. Getoff, N. *Monatsheft Chemie.* **1968**, *99*, 136.
13. Nasch, T. *Biochem. Journal* **1958**, *55*, 418.
14. Banks, T. *Anal. Chemie* **1955**, *27*, 1348.
15. Watt, G. W; Chrisp, J. D. *Anal. Chem.* **1952**, *24*, 2006.
16. Sonntag, C. *Z. Phys. Chem.* **1970**, *69*, 292.
17. Weeks, J. L.; Meaburn, G. M. A. C.; Gordon, S. *Radiat. Res.* **1963**, *19*, 559.
18. Morrison, R. T.; Boyd, R. N. *Organic Chemistry*; Allyn and Bacon, Inc.: Boston, U. S. A., 1973; p 858.
19. Ollis, W. D.; Braton, S. D. In *Comprehensive Organic Chemistry, The Synthesis and Reactions of Organic Compounds*; Pergamon Press: Oxford, U. K., 1979; Vol. 2, 90.
20. Park, H. R.; Getoff, N. *J. Photochem.* **1988**, *43*, 155.